ポリグリセリン脂肪酸エステルの可溶化・乳化特性

Emulsification and solubilization characteristics of Polyglycerol Fatty Acid Esters

樋口 智則

太陽化学株式会社
インターフェイスソリューション事業部
〒510-0844
三重県四日市市宝町 1-3

Tomonori HIGUCHI
INTERFACE SOLUTION DIVISION,
TAIYO KAGAKU CO., LTD
1-3 Takaramachi, Yokkaichi, Mie 510-844, Japan

論文要旨：界面活性剤を用いた可溶化・乳化は様々な分野で用いられているが、目的とする可溶化物や乳化物を得る為には、使用する界面活性剤の種類と添加量の選択や調製方法が重要となる。本稿では界面活性剤として食品や化粧品用途で幅広く利用されている非イオン界面活性剤「ポリグリセリン脂肪酸エステル (PGFE)」の可溶化・乳化特性について解説した。

PGFE は分子構造の設計自由度が高く、広範囲な HLB の分子設計が可能である。また、水和力が強い為温度や塩、多価アルコール等の共存物質の影響を受けにくい。さらに、水中でも油中でも臨界ミセル濃度が低く疎媒性を有する界面活性剤であるという事が知られており、興味深い特性を持つ。この PGFE の構造と特徴を活かした応用例について最近の研究動向を交えつつ述べた。

Abstract: Although solubilizing and emulsifying technologies using surfactants are generally used in various industries by recognizing their high practicalities, not only to determine the right types and dosage of surfactants, but to select optimizing preparation methods should be a prerequisite for a desirable target formulation. This review explains emulsifying and solubilizing properties of non-ionic surfactant “Polyglycerol Fatty Acid Esters (PGFE)”, which has been widely used in countless food and cosmetic applications.

With higher flexibility in designing molecular structures, diverse molecules of PGFE can be designed and built while covering a wide range of HLB. In addition, PGFE is less affected by temperature or coexisting ingredients such as salt and polyols on the strength of its powerful hydration force. It is also well-known for having an intriguing property, which can effectively form self-assembly owing to its low CMC (Critical Micelle Concentration) level both in water and oil. In this review, we introduce application guidance with the latest research trends while focusing on the structural characteristic and specific properties of PGFE.

Key words: polyglycerol fatty acid esters, solubilization, emulsification, cmc, self-assembly

1 はじめに

界面活性剤を用いた乳化・可溶化の技術は実用性が高く、様々な分野で用いられているが、目的とする可溶化物や乳化物を得るためには使用する界面活性剤の種類とその使用方法の選択が重要である。界面活性剤は、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、

非イオン界面活性剤など様々な種類があるが、本稿では非イオン界面活性剤であるポリグリセリン脂肪酸エステル (PGFE) の乳化・可溶化特性及びその応用例について紹介する。

PGFE は、親水基がポリグリセリン、疎水基が脂肪酸である多価アルコール系の非イオン界面活性剤で、日本の食品添加物としても使用されている安全性の高い界面活性剤である。ポリグリセリンの重合度、脂肪酸鎖長、そしてエステル化度を変えることにより親水性－親油性

連絡者：樋口 智則
E-mail : thiguchi@taiyokagaku.co.jp

バランス (HLB) を自由に調整できるため、可溶化・乳化といった界面活性能だけでなく様々な機能を有しており、油脂の結晶コントロールや澱粉・蛋白の改質などの食品改質剤として幅広く利用されている¹⁾。また、安全性や皮膚への低刺激性だけでなく、優れた洗浄力を有することから、シャンプー^{2, 3)}やクレンジング⁴⁻⁶⁾などにも利用されており、更に環境や安全志向の高まりもあって幅広い分野でその利用が増加する傾向にある。

PGFE は、水和力が強い為に温度や塩、多価アルコール等の共存物質の影響を受けにくいという特性があり、様々な剤型に配合しやすい。また、水及び油何れの系においても臨界ミセル濃度が低く疎媒性を有する界面活性剤であり、自己組織体を形成しやすい事が知られている。本稿では、PGFE のユニークな可溶化特性や、自己組織体の形成しやすさを利用した乳化方法、調製した可溶化・乳化物の安定性の高さ等、PGFE の特徴を活かした応用例について、最近の研究動向を交えつつ紹介する。

2 ポリグリセリン脂肪酸エステルの構造

親水部となるポリグリセリンには、様々な製造方法があるが、一般的にはグリセリンを不活性ガス中のアルカリ触媒存在下 150~300℃で反応する脱水重合法により得ることができる⁷⁾。ポリグリセリンには重合度分布があり、高重合度のものでは、直鎖や分岐状のものだけでなく分子内で脱水縮合した環状体も多量に含まれるが (Fig. 1A)、通常の脱水縮合とは異なる製造方法により、極端に環状体の含有量を少なくしたポリグリセリンや、特定の重合度を主成分とした高純度なポリグリセリンを製造出来る事が知られている⁷⁾。PGFE は、脂肪酸種やエステル化度、ポリグリセリンの重合度だけではなく、その骨格も選択できるため、更に分子構造の設計自由度が高い界面活性剤であると言える (Fig. 1B)。

3 ポリグリセリン脂肪酸エステルを用いた可溶化特性

可溶化とは、水 (または油) 中に形成する界面活性剤の自己組織体へ油 (または水) を溶解させた現象である。熱力学的に安定な一液相で外観は透明であり、可溶化量は組成・温度などの条件により決まる。特に多量に可溶化されたものはマイクロエマルジョンと呼ばれている。

球状ミセルへの可溶化は、被可溶化物の極性により、可溶化位置が異なる事が知られており⁸⁾、例えば、炭化水素などの非極性物質はミセルのコア部分に可溶化され、コアシェル型という。一方、長鎖アルコールなどの極性基を持つ物質は、その極性基を界面活性剤の親水部側に、疎水基をミセルの内部に向けて、界面活性剤分子間に可溶化され、パリセード型という。また、極性の強

Fig. 1 ポリグリセリン脂肪酸エステルの構造

Fig. 2 ポリグリセリン脂肪酸エステルの可溶化特性

い有機化合物などはミセル親水部表面に吸着するように可溶化される。ここで、親水性を高める為に、ポリグリセリン骨格において、環状物が少なくなるよう合成して調製した PGFE (界面活性剤濃度 0.5%) の可溶化について紹介する。スクワラン (コア部位へ可溶化)、エチルヘキサン酸セチル (パリセード部位へ可溶化)、ベンジルアセテート (親水基近傍へ可溶化) の 3 種類の被可溶化物質の可溶化特性を検討した結果、スクワランの場合、アルキル鎖の長い C18 のデカグリセリンエステルで最大可溶化量が多い傾向にあった (Fig. 2)。これは、アルキル鎖長が長いほど、可溶化部位であるコア部体積が大きくなるためと考えられる。次に、ベンジルアセテートの場合、アルキル鎖長は C12, 14 のデカグリセリンエステルで最大可溶化量が多い傾向にあった。親水基近傍に可溶化されるため、親水部の構造が影響していると推測される。エチルヘキサン酸セチルの場合は、コア部位可溶化型と同様にアルキル鎖長が長い C18 のデカ

グリセリンエステルで最大可溶化量が大きい結果となった。また、同じアルキル鎖長のデカグリセリンエステルにおいて、分子内で脱水縮合した環状体の多いPGFEは可溶化量が小さい結果となり、親水基の構造も大きな影響がある事を確認した。

次に、PGFEを用いた可溶化で興味深い効果について紹介する。化粧品などで使用される可溶化型（例えば化粧水など）は、香料や保湿目的で配合される油などの非水溶性成分を界面活性剤などで可溶化させており、これらにはPOE系非イオン界面活性剤が使用される事が多いが、パラベン類などの防腐成分をミセル中に封じ込め、防腐力を損なわれることが知られている⁹⁾。しかし、PGFEとしては、アルキル鎖長がC14のデカグリセリンエステルを用いた可溶化系で、防腐力を損ないにくいといった傾向が確認されている（Table 1）。これは親水基近傍型の可溶化モデルとなり、防腐成分をミセルの奥に封じ込める事が無いためではないかと考えられる。

3・1 可溶化物の安定性

界面活性剤の性質は温度や共存成分によって変化するため、ある条件（組成や温度など）で可溶化や乳化系が破壊されることがある。そこで、PGFEを用いた可溶化系において、塩及び熱による影響を調べた（Fig. 3）。結果、スクワランの可溶化系において、PGFEを用いた可溶化水溶液はいずれも良好な状態を保っていたが、POE系界面活性剤では、硫酸Mgの添加や加温（50℃）すると、白濁して可溶化不良が起こった。これは、PGFEによる可溶化系が、POE系非イオン界面活性剤と比べて塩や温度などの影響を受けにくく、耐塩、耐熱性のある

Fig. 3 可溶化水溶液の耐塩・耐熱性

事を示している。これら違いについては、界面活性剤の曇点現象で説明する事が出来る。

一般にPOE系非イオン界面活性剤は温度の上昇とともに脱水和が起こり、親水性から親油性へと変化する。これは、POE鎖と水の水素結合が切れることに加え、POE鎖のコンフォメーションが変化し、親水鎖全体の極性が減少するためと考えられている¹⁰⁾。温度上昇による親水性の減少で起こる典型的な例が曇点現象である。PGFEにも曇点現象は存在するが、その挙動はPOE系非イオン界面活性剤とは大きく異なる事が知られている。POE系非イオン界面活性剤ではHLBの増加に伴い曇点は単調に上昇するが、PGFEでは、HLBのわずかな変化で曇点は急激に上昇する。従って親水性のPGFEでは、一般的に曇点現象は観察されない。これは、PGFEの溶存状態に対する温度の影響が少ないことを示している¹¹⁾。

曇点現象は、温度だけではなく塩や多価アルコールなどの共存成分によっても引き起こされる事が知られてい

Table 1 プロピルパラベンを可溶化した系での防腐効力試験

プロピルパラベン (0.1%) +モノミリスチン酸デカグリセリル (1%)	初期値	7日目	14日目	21日目
大腸菌	6.7×10^7	<10	<10	<10
黄色ブドウ球菌	8.0×10^7	<10	<10	<10
クロコウジカビ	4.0×10^3	6.0×10	<10	<10

プロピルパラベン (0.1%) +ポリソルベート80 (1%)	初期値	7日目	14日目	21日目
大腸菌	2.0×10^7	6.1×10^2	<10	<10
黄色ブドウ球菌	7.5×10^7	6.0×10^4	2.6×10^3	<10
クロコウジカビ	4.9×10^5	2.2×10^5	2.1×10^5	1.6×10^5

プロピルパラベン (0.1%) +PEG-60水添ヒマシ油 (1%)	初期値	7日目	14日目	21日目
大腸菌	2.0×10^7	1.4×10^5	6.1×10^3	3.3×10^3
黄色ブドウ球菌	7.5×10^7	2.6×10^6	5.1×10^5	3.4×10^4
クロコウジカビ	4.9×10^5	1.4×10^5	6.0×10^4	2.4×10^5

る^{12, 13)}が、これら共存成分の影響も POE 系界面活性剤と比べ、PGFE は影響が小さい傾向となることを確認している¹⁴⁾。

つまり、Fig. 3 の現象は、POE 系非イオン界面活性剤は温度上昇や他共存成分によって親水性から親油性へと移行したが、PGFE はそれらの影響が少なく、親油性へと移行し難かったためと考えることができる。

3・2 両連続型マイクロエマルジョンや水の可溶化

PGFE を用いた両連続型マイクロエマルジョンの例としては、特定の PGFE を用いて結晶性のある難溶性物質を安定に且つ多量に可溶化できる事が知られている¹⁵⁾。そこでは、両連続構造体を更に水に希釈する事で微細なミセルを調製し、難溶性物質の皮膚透過性を向上させることで、肌の保湿性やハリといった肌状態の変化にも有用な効果があったと報告されている。

また、オイルへの水の可溶化といった逆ミセル形成の実用例について紹介する。2 種の PGFE を併用する事で油性成分に多量の水を可溶化させることができるが、これは濡れた手でも高い洗浄力がある耐水性クレンジングオイルへの応用として報告されている⁵⁾。

4 ポリグリセリン脂肪酸エステルを用いた乳化特性

乳化とは、均一に溶解しない二つの液体の一方が他の液体中に微細な液滴となって分散した系であり、生成物を乳化物（エマルジョン）と呼び、O/W 型、W/O 型など様々な種類がある。乳化物は本質的に不安定であり、時間の経過と共にその状態は変化し、最終的には分離する性質を有する。このような性質を有することから、乳化物は熱力学的に非平衡（不安定）な系であると定義され、熱力学的平衡（安定）系である可溶化とは全く異なる。一般的に乳化の型は界面活性剤の HLB により決定され、HLB 値の高いものは O/W 型、低いものは W/O 型の調製に適しているが、これは一次的な選択の指標に過ぎず、実際には油の種類や界面活性剤の溶存挙動を変化させるような成分の添加などにより、選択すべき界面活性剤は異なってくる。O/W 乳化については、親水性乳化剤と親油性乳化剤を組み合わせた混合 HLB が、油の所用 HLB と同じになることで、安定な乳化物が得られることが知られている¹⁶⁾。

乳化物の崩壊は、クリーミング・凝集・合一という素過程を経て進行する。クリーミングを防止するためには界面活性剤の種類や乳化方法を最適化して乳化物の液滴の大きさを微細化することが、凝集を防止するためには液滴表面の表面電位を大きくして静電斥力を働かせることが有効である。一方で、合一を防止するためには、界面活性剤を最適化して油水界面の界面張力を最小にする

だけでなく、界面膜を強固にすることが望ましい。乳化処理の方法としては、大きく分けて攪拌・せん断などの強力な機械力を利用した物理的方法、ならびに界面活性剤の特性を活かした化学的方法に大別され、乳化においてはこれらのバランスを考慮することが重要である。

乳化の化学的方法は幾つか報告されており、O/W 型では転相温度（PIT）乳化法や転相（PIC）乳化法、D 相乳化法、液晶乳化法、 α ゲル乳化法などが、W/O 型では粘土鉱物を利用した方法や、アミノ酸ゲル乳化法などの様々な乳化方法が知られている。

PIT 乳化法は、乳化物の安定化に大きく寄与する微細な乳化物の調製方法として知られ、POE 系界面活性剤の HLB の温度依存性を巧みに利用した方法である。PIT より高い温度では W/O 型に、PIT 近傍では界面活性剤吸着相の平均曲率がゼロとなる D 相の状態となり、このときの油水界面の界面張力もほぼゼロとなるため、攪拌によって極めて微細な乳化物を調製することができる。ただし、この乳化物は不安定であり、時間の経過とともに急速に合一するため、急冷する事で、安定な O/W 型の乳化物となる¹⁷⁾。

4・1 PGFE の特徴を活かした乳化法

PGFE は、温度による HLB の変化が小さく、転相温度が出現する HLB の範囲も狭いため、PIT 乳化法は適さないと考えられる。ここでは、PGFE の界面活性剤の自己組織体を形成しやすいという特徴（水、油ともに CMC が低く疎媒性がある¹⁸⁾）を活かした PIC 乳化による微細な乳化物調製の例を紹介する¹⁹⁾。エステル化度が異なる各種オレイン酸デカグリセリル（5%）を油相（エチルヘキサン酸セチル）に添加溶解し、プロペラ攪拌下で水相を徐々に加えて乳化し、攪拌冷却して O/W 型乳化物を調製した結果、ジエステル体を中心にその前後の範囲では乳化粒子径の小さい乳化物を得た。そこで、乳化過程における溶存状態の変化を調べるために疑似 3 成分系の相図を作成した（Fig. 4）。20wt% の各種オレイン酸デカグリセリルを含んだエチルヘキサン酸セチル中（A-B 軸上）に水を添加して行った時（頂点 C 方向）の溶存状態の変化を見ている。乳化粒子径の細かい乳化物が生成する範囲においては、水の添加に伴い可溶化（逆ミセル油溶液）相、液晶相、O/D ゲル相を経て O/W 型乳化物を形成している。このような油水界面張力が低くなる状態を経ているため、乳化粒子径が細くなったものと考えられる。従って、PIC 乳化法は PGFE を用いた乳化物の調製には適していると考えられる。エチルヘキサン酸セチル以外の油でも、流動パラフィンなど極性の低い油も同様に微細な乳化物の調製が可能であるが、極性の高いシリコンオイルなどでは、微細な乳化物を

Fig. 4 擬似3成分相図による乳化過程の検討¹⁹⁾

調製することはできない。また、PGFEを用いた乳化は、先の可溶化でも紹介した通り、共存成分や温度による影響を受けにくい為、耐塩や耐熱性がある乳化物を調製することができる。

PGFEを用いたD相乳化は、親水性の高いPGFEを多価アルコール水溶液に溶解させ、そこに徐々に油相を添加していき、高粘性の透明なゲルエマルジョンを調製し⁴⁾、これを水で希釈することで微細な乳化物を得ることができる。このゲルエマルジョンは、化粧品分野にてO/D型のクレンジングジェルとして利用でき、また希釈した乳化物は乳液や入浴剤などで利用されている。

また、油水界面の界面膜の弾性を高めることによって液滴の合一を防止できる α ゲル乳化法は、陽イオン性界面活性剤と高級アルコールを用いた方法が一般的に知られているが、PGFEを用いても α ゲル乳化をすることができる。

α ゲルとは、ラメラゲル相が複雑に絡み合ったゲルネットワーク構造を成し、その結果エマルジョンを安定化させている、複相から成るコロイド形態である。ラメラ相中の α ゲルは、六方晶に配列された結晶構造を形成し、原料由来の結晶とは異なる融点を持つ半透明な半結晶体であり、六方晶を形成する分子のアルキル鎖は全ての結合がトランス配位となっている。そのため、 α ゲルの二重膜は、ラメラ液晶の二重膜と比較すると界面膜強度は約4倍になるといわれており、これが液滴の合一防止に大きな効果を発揮している。 α ゲルは、 α 結晶とは根本的に異なり、各アルキル鎖が軸を中心に回転の自由度を持つ非特異性のアルキル鎖充填状態であると考えられており、油を両親媒性物質のアルキル鎖側で囲まれた液体油相として存在する為、さまざまな油を乳化させる事ができる事が知られている。

ここでPGFEの α ゲル形成確認の検討例について紹介する。 α ゲル形成確認は、外観観察、示差走査熱量分析(DSC)、X線散乱測定により判断した。サンプルは、

A DSC測定

B X線散乱測定

Fig. 5 ポリグリセリン脂肪酸エステル α ゲル形成確認

界面活性剤20%と水80%をスクリー管に計量し、85°Cで加熱溶解した後1分間攪拌、その後放冷し調製した。測定は、DSC解析(株式会社リガク社製、Thermo Plus XRD-DSC II)、X線散乱測定(Anton Paar社製、SAXSess camera)を用いて実施した。結果、外観は全体が均一な白色ペースト状であり、またDSC解析の結果はFig. 5Aの通りで、ステアリン酸ポリグリセリル(C18-PG)は49°Cに、ステアリン酸グリセリル(C18-MG)は62°Cに吸熱ピークが観察されたが、これらの混合製剤はそれらとは異なる66°Cに吸熱ピークが観察された。次いで、先の混合製剤のX線散乱測定の結果をFig. 5Bに示す。小角散乱領域に見られる鋭いピークは長周期構造の形成を示し、ピーク比が $q_1:q_2=1:2$ であったことからラメラ構造であることが示唆された。また、広角領域に q 値=15.1($d_{\text{sub}}=0.41$ nm)の鋭い単一ピークが観察されたことから、固体状態の疎水鎖が六方晶に配列していることが示唆された。

これらの結果より、PGFEにて α ゲルが形成されることが確認された。

α ゲルを形成する界面活性剤が油に可溶しやすいものは α ゲル構造の崩壊につながると考えられるがPGFEは水中、油中共に単分散飽和溶解度が低く、低濃度から界面活性能を発揮するため α ゲル構造を形成しやすいだけでなく、経時安定性に優れるという特徴がある²⁰⁾。

α ゲル乳化物は、ラメラ構造由来の保湿性だけでなく、さまざまな利点がある。 α ゲルは静置状態において、粘性よりも弾性を強く発現し、明瞭な降伏点があり、せん断により強い粘度低下を示す為、伸びの良い乳化物が調製できる。また、 α ゲル構造体が少量であっても、これら物質は一般的に使用される O/W 型界面活性剤と比較すると、より大きく親油性である。したがって、これら α ゲル乳化物は皮膚表面への付着性が高く、塗布膜の持続性も期待できる。

他、PGFE は W/O 型乳化物の調製にも良く利用され、特に乳化力の高い縮合リシノレイン酸ポリグリセリルは、高内相比乳化できる素材として知られている。分散相容積の大きな乳化物の調製も応用価値の高い技術であり、食品分野においては低脂肪 W/O クリームとして、化粧品分野では高内水相を活用し、油性感が無くさっぱりとした感触で汗でも流れない等の耐水性や持続性を付与させた W/O 型リキッドファンデーションなどで利用されている。

5 おわりに

本稿では、PGFE の可溶化・乳化特性について、PGFE の特徴を活かした実例をもとに紹介した。PGFE は可溶化・乳化といった機能以外にも様々な界面科学的な機能を有しており、幅広く利用されている。また、低刺激で保湿性も高く、なめらかで心地よい肌感触を演出する素材として大変興味深い素材である。近年では、植物由来の素材であり、生分解性を有する PGFE は、環境に優しい素材としても注目されている。今後も安心・安全で環境に優しい素材の応用技術を追求して利用価値を高めていくことは原料メーカーの責務であると考えている。本稿が、みなさまの研究・製品開発の一助になれば幸いである。

文 献

- 加藤友治, 食品化工技術, **19**, 81-90 (1999).
(Kato, T. *Jpn. Soc. Food Eng.* **19**, 81 (1999))
- 内田一仁, 高瀬嘉彦, *Fragrance Journal* **30** (6), 129-134 (2002).
(Uchida, K.; Takase, Y. *Fragrance J.* **30** (6), 129 (2002))
- 樋口智則, 渡邊充, 福原寛史, *Fragrance Journal* **45** (3), 58-62 (2017).
(Higuchi, T.; Watanabe, M.; Fukuhara, H. *Fragrance J.* **45** (3), 58 (2017))
- 岩永哲朗, 内田一仁, *Fragrance Journal* **31** (12), 106-112 (2003).
(Iwanaga, T.; Uchida, K. *Fragrance J.* **31** (12), 106 (2003))
- 岩永哲朗, 内田一仁, 竹内伸之, 阿部能久, *J. Soc. Cosmet. Jpn.* **39**, 186-194 (2005).
(Iwanaga, T.; Uchida, K.; Takeuchi, N.; Abe, T. *J. Soc. Cosmet. Jpn.* **39**, 186 (2005))
- Kamata, M. *et al. J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.* **46**, 93-100 (2012).
- 松下和男, 塩山浩, ポリグリセリン脂肪酸エステル of 現状, 油化学 **35**, 71-79 (1986).
(Matsushita, K.; Shioyama, H. *J. Jpn. Oil Chem. Soc.* **35**, 71 (1986))
- 坂本一民ら “『化粧品科学へのいざない』シリーズ 第2巻”, 薬事日報社, p.120 (2018).
(Invitation to Cosmetogy [2]. Sakamoto, K. *et al.* eds. Yakuji Nipposha Co. Ltd., (2018))
- 特許 4099112
(Japan Pat. 4099112)
- Karlstrom, G. *J. Phys. Chem.* **89**, 4962-4964 (1985).
- Kunieda, H.; Akahane, A.; Feng, J.; Ishitobi, M. *J. Colloid Interface Sci.* **245**, 365-370 (2002).
- Iwanaga, T.; Kunieda, H. *J. Colloid Interface Sci.* **227**, 349-355 (2000).
- 鷺谷広道, 池田由美子, 大郷保治, 油化学 **33**, 156-161 (1984).
(Sagitani, H.; Ikeda, Y.; Osato, Y. *J. Jpn. Oil Chem. Soc.* **33**, 156 (1986))
- 熊澤史貴, 高橋宏輝, 川合文志, 第53回日本油化学会年会 発表講演要旨集 2E-17 (2014).
(Kumazawa, F. *et al.* The 53th Annual Meeting of the Japan Oil Chemists' Society, Sapporo, Abstract 2E-17 (2014))
- Fukuhara, H. *et al. J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.* **42**, 297-304 (2008).
- The HLB System. ICI Americans Inc., Wilmington, Delaware p. 19 (1984).
- Kunieda, H.; Shinoda, K. *J. Colloid Interface Sci.* **107**, 107-136 (1985).
- Hashimoto, S. *et al. Material Technology* **20**, 255-261 (2002).
- 岩永哲郎, 高橋宏輝, 新・化粧品開発のための美容理論, 処方 / 製剤, 機能評価の実際 第5章, 技術教育出版, pp.76-86 (2014).
(Iwanaga, T. *et al. in Beauty Theory and Recipe for Cosmetics*. Chap. 5. Gijutsukyokushuppan Co. Ltd., Tokyo (2014))
- 山下裕司, 樋口智則, 平尾哲二, 最新・化粧品開発のための美容理論, 処方 / 製剤, 機能評価の実際 第36章, 技術教育出版, pp. 392-403 (2014).
(Yamashita, Y. *et al. in Beauty Theory and Recipe for Cosmetics*. Chap. 36. Gijutsukyokushuppan Co. Ltd., Tokyo (2014))