

X線回折によるナノサイズ水粒子の挙動解析

井上 慎介
Shinsuke Inoue

田端 友紀
Yuki Tabata

平野 明良
Akiyoshi Hirano

概要

ナノ構造を有する特殊膜から放湿される微細水粒子を肌に適応すると保湿効果が長時間持続する結果が得られている。そこで、高輝度放射光を用いて微細水粒子が肌の角層に浸透する際の挙動を分析した結果について報告する。

1. はじめに

近年、住宅の気密化、エアコンや暖房の使用による低湿度化などの生活環境の変化や人口の高齢化が進むのに伴い、室内の乾燥は通年の問題となっている。特に、エアコンの効いた部屋では、乾燥皮膚が課題となり、皮膚病を悪化させる場合もある。例えば、老人性乾皮症、アトピー性皮膚炎、尋常性乾癬などの皮膚疾患があげられる。

また、室内の乾燥は美容という観点でも注目されている。美しくあることは女性にとって永遠のニーズの一つであり、近年は女性だけでなく、若い年代を中心に、男性の美への関心も高まっており、肌を美しく保つために肌を保湿することの重要性が強く認識されている。

肌の乾燥を防ぐための対策として、スチーム式、ミスト式、超音波式のような各方式の加湿器や保湿器が使われている。これらは放出される水分の平均粒径がマイクロオーダーであることが多く、それ故に室内が過剰な湿度になって結露を発生させたり、熱的不快感を引き起こしたりするなどの問題もみられる。

我々はナノ構造を有する特殊膜が数nm以下の微細水粒子を生成・放湿できること、放湿した水粒子が肌状態の改善に高い効果を発揮することを突き止めたことから、美容機器として開発を進めることを考えている。

本研究では、SPring-8の高輝度な放射光を用いて、微細水粒子の肌角層内浸透挙動を詳細に解析することで、加湿する水粒子の大きさが肌の角層の構造や機能に与える影響を明らかにすることを試みた結果について報告する。

2. 微細水粒子が皮膚に与える影響

2.1 微細水粒子の大きさ

ナノ構造を有する特殊膜に空気中の水蒸気を吸着させ、膜にエネルギーを与えることで、マイナスイオンに代表される帯電微粒子イオンやスチームと比べ、非常に微細な1.4nm程度の大きさの水粒子を生成・放湿させることができる(図1)¹⁾²⁾。

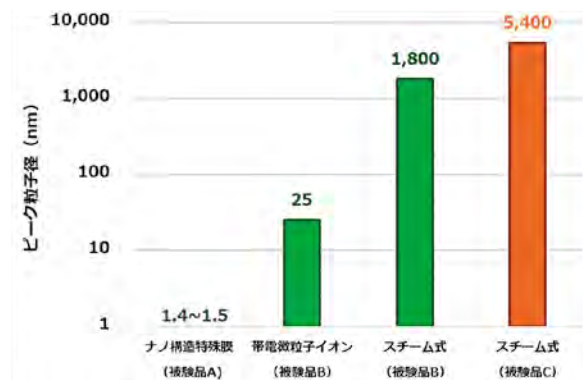


図1 水粒子の大きさ比較

2.2 保湿効果

本研究に先立ち、女性17名に対し、保湿効果検証実験を行った結果、微細水粒子は120分後の比較において肌の角層水分量が高いこと(図2)、更に女性4名に対し計測期間を延長した結果、スチームと比較して、角層水分量が360分保持されるという、一般的に保湿で用いられている帯電微粒子イオンやスチーム方式では得られない現象を確認することができている(図3)²⁾。

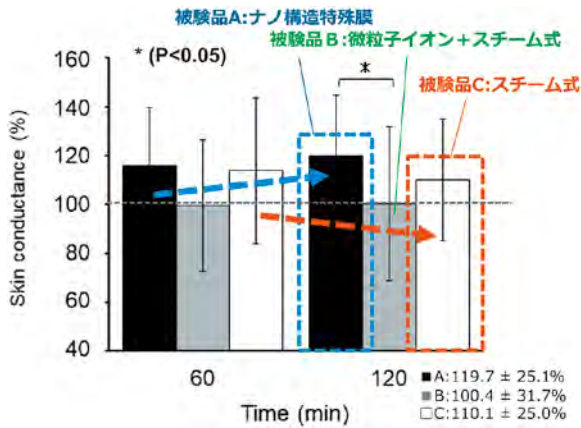


図2 角層水分量比較(120分後まで)

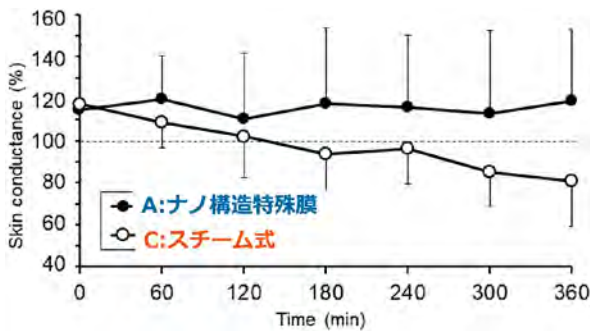


図3 角層水分量比較(360分後まで)

2.3 ヒト皮膚の構造

ヒト皮膚の最表層には厚さ約0.02mm程度の角層が存在し、皮膚バリア機能に対して重要な役割を發揮する。角層は主にケラチンを主成分とする角質細胞と、その周りを取り囲むセラミド、脂肪酸、コレステロールなどから成る細胞間脂質の領域から構成される(図4)。また、細胞間脂質は6nmと13nmの2種類の周期を持つラメラ構造を形成し、またラメラ内で側方にHexagonal(Hex)やOrthorhombic(Ort), Liquid相を形成する(図5)。

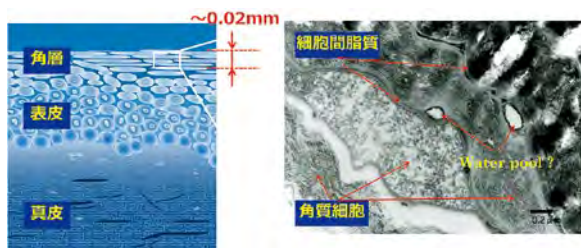


図4 ヒト皮膚の構造

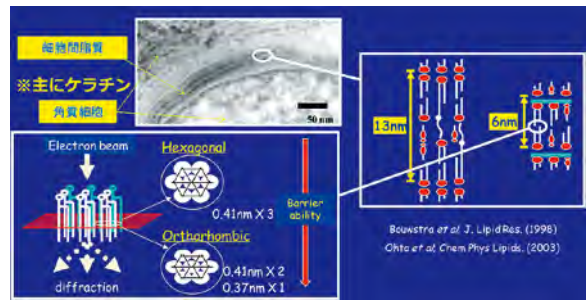


図5 ヒト皮膚の構造

2.4 微細水粒子による保湿効果の仮説

2.2項で示した現象が起きる要因として、水粒子の発生方式がマイナスイオンに代表される静電霧化式とは異なり、膜への吸脱着による発生であり、帯電していない水粒子を放湿できるため、皮膚の表面に電氣的に付着しづらいこと、放出された水粒子が皮膚角質細胞間隙(50nm)や皮脂膜(5-7nm)を通過して角質内に浸透できる大きさであることが考えられる。そこで、理研と高輝度光科学研究センター(JASRI)が運営する、太陽の100億倍もの明るさに達する放射光を使い、物質の原子・分子レベルでの形や機能を調べる研究施設であるSPring-8(BL03XU, BL40B2)で、X線回折により角層の細胞間脂質ラメラ構造及び角質細胞ケラチンの変化を観察することを試みた。

3. 実験方法

3.1 実験条件

X線のエネルギーを15keV、カメラ長を580mm程度、露光時間を10秒に設定し、検出器にはPilatus1M(BL03XU)もしくはPilatus2M(BL40B2)を用いて小広角同時解析を実施した。シート状の角層試料を入射X線に対して45°程度の角度になるように斜入射セル内に固定し、その表面側に加湿送水装置を連結、送水中及び送水停止後の角層構造の変化を時分割で測定した(図6)。



図6 X線回折装置

3.2 試料条件

ヒト胸部由来角層(BIOPREDIC社製)を,常温,ロータリーポンプ真空下で保管し,そのまま実験に用いた.試料の表裏の環境を自在に制御しつつ,同時にX線回折を取得できる試料保持装置(斜入射セル,特許番号:5904835号,図7)に角層試料を設置し,そこに水分を発生する装置を連結して,加湿及び乾燥過程の角層の微細構造の変化を解析した.尚,水の適用時間は全ての装置で同じとした.

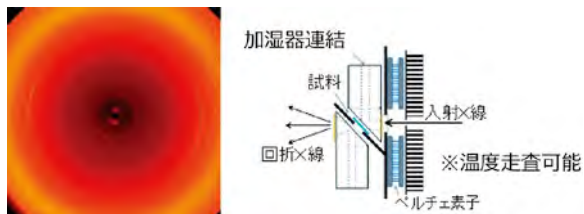


図7 試料保持装置

4. 結果

4.1 6nmラメラ間隔の時間変化

微細水粒子を適用した際の,細胞間脂質の6nmラメラの解析結果を図8に示す(データは120秒間隔で取得).適用直後からラメラ間隔が一気に広がり,その後はほぼ一定値を保持することが分かった.また送水装置停止後の乾燥過程では,一定時間ラメラ間隔を保持した後,徐々にラメラ間隔が狭まっていく様子が観察された.

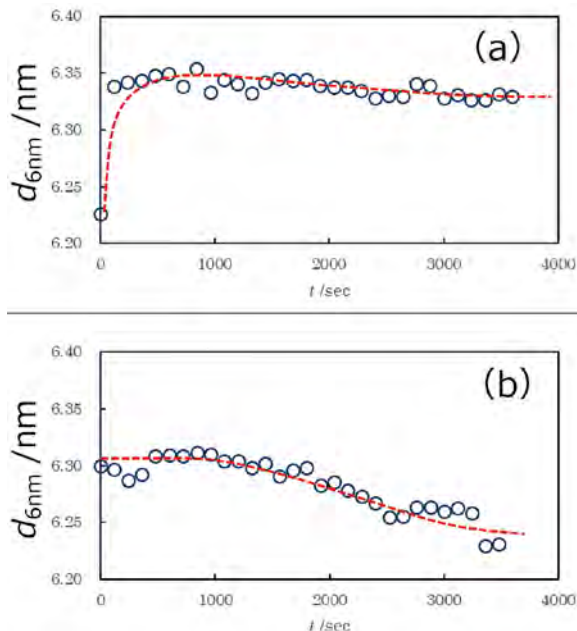


図8 微細水粒子適用中(a)とその後の乾燥過程(b)の6nmラメラ間隔の時間変化

4.2 ケラチン間隔の時間変化

同様に微細水粒子を適用した際の,ケラチン由来ピークの解析結果を図9に示す(データは120秒間隔で

取得).微細水粒子を適用しても急激にシフトすることはなく,時間経過と共に徐々にケラチン繊維間隔が広がっていく様子が確認された.従って,角層に付着した微細水粒子は,まず細胞間脂質と相互作用し角層全体に浸透した後,徐々に細胞内に取り込まれていくことが示唆された.

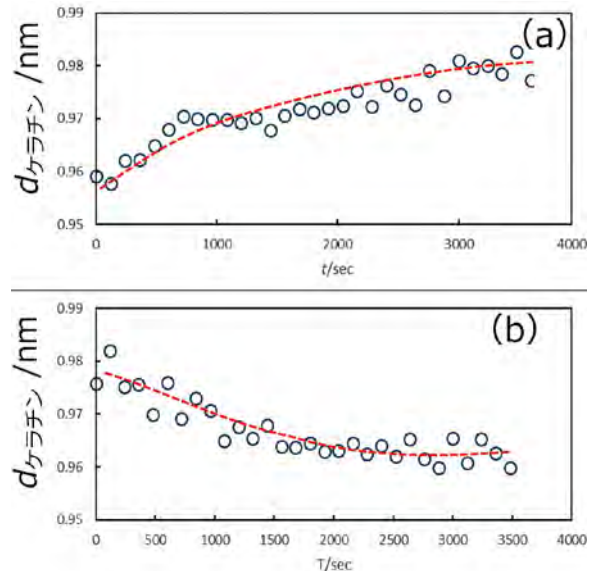


図9 微細水粒子適用中(a)とその後の乾燥過程(b)のケラチン間隔の時間変化

4.3 他の水発生方式との比較

次に水の角層内浸透挙動に対する水粒子サイズの違いを明らかにするため,水分子を放湿する気化式及び数ミクロンの水粒子を放湿する超音波式加湿送水装置を用いて同様の実験を実施した.細胞間脂質の側方配列の格子定数の変化率を指標として,加湿過程の時間変化を比較したところ,微細水粒子適用時の変化が最も大きく(図10),時定数を算出したところ,気化式で930秒,超音波式で205秒であるのに対し,微細水粒子が175秒と小さい結果となった.

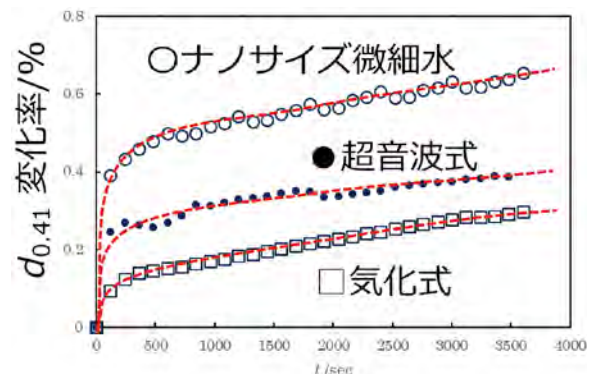


図10 角層細胞間脂質側方配列構造由来散乱ピークのピーク位置の変化率

微細水粒子は空気中の水蒸気を供給源としており、給水を行う他の方式が1分間に数グラム以上の放湿量であるのに対し、微細水粒子は数10mg程度しか放湿しておらず、今回の結果は水の量には関係なく、大きさや水の相状態によって、角層内への取り込まれ方や角層内での存在様態が異なる可能性を示している。

5. まとめ

- ①微細水粒子は角層浸透後、直ちに細胞間脂質ラメラに作用し、その後徐々に角質細胞内部へ浸透していくことによる高い保湿効果が得られる可能性が明らかになった。
- ②微細水粒子の細胞間脂質領域への浸透速度は予想以上に速く、今後はもっと高い時間分解能で測定する。
- ③今回の実験により、X線回折が水粒子の挙動分析に非常に有効な手法であることが分かったため、今後は髪への浸透挙動や微細水粒子自身の電子構造解明に適応範囲を拡大して取り組みを進める。

6. おわりに

本研究を進めるにあたり、多大なご協力を賜りました関西学院大学の加藤先生、中沢先生をはじめ、社内外の関係者の方々に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 長門研吉 第37回エアロゾル科学・技術研究討論会 Aug. 2020
- 2) 井上慎介 第120回日本皮膚科学会総会 Jun. 2021:LS21-1
- 3) 西村直記 Skin Research & Technology. Volume25, Issue3, May 2019 : Pages 294-298

筆者



井上 慎介

イノベーションセンター
AIRの企画・開発・営業に従事



田端 友紀

イノベーションセンター
AIRの企画・開発に従事



平野 明良

イノベーションセンター
AIRの研究・開発に従事