

高濃度酸素湯による肌保湿性向上メカニズム

Improvement of Skin Moisture by Oxygen-Rich Micro-Bubble Bathing

勝山 美紗* ・ 奥本 佐登志* ・ 堤 恭子** ・ 関 太輔***
 Misa Katsuyama Satoshi Okumoto Kyoko Tsutsumi Taisuke Seki

高濃度酸素湯による肌保湿性向上効果のメカニズムを解明するため、セラミド2試薬の水分吸着率の経時変化をカールフィッシャー法で水分量を測定した結果、肌の保湿性は角質層の細胞間脂質に存在しているセラミドの水分吸着率と相関があることを明らかにした。さらに、フーリエ変換赤外分光分析と顕微レーザーラマン分光分析を行った結果から、酸素微細気泡がセラミド分子間水素結合を緩めて水分を吸着しやすくすることで保湿性を向上させているものと推定される。

To identify the mechanism by which skin moisture is improved, using a supersaturated oxygen bath, the measurement of temporal change in moisture absorption of type 2 ceramide reagent using Karl Fischer titration clarified the correlation between skin moisture retention and moisture absorption rate of the ceramide present in the inter-cell lipids of the stratum corneum.

The results of analyses using Fourier transfer infrared spectroscopy and micro-laser Raman spectroscopy also suggested that oxygen micro-bubbles loosen the hydrogen bonds between ceramide molecules to make moisture absorption easier, thus improving skin moisture retention.

1. ま え が き

入浴時の快適性向上のため、高濃度酸素湯を取り入れたシステムバスが製品化されている。これは、約18 μm 径の微細気泡と高溶存酸素水を供給するという二つの特徴をもっており、入浴効果の一つとして肌の保湿性向上がモニタ実験から明らかになっている(図1)。この効果は、微細気泡生成の過程で得られる高濃度酸素の加圧溶解による溶存酸素濃度の上昇に起因していることが検証されている^{1), 2)}。保湿性向上メカニズムとしては、角質細胞に対して溶存酸素濃度の高い水のほうが浸透しやすいことや、溶存酸素が角質内の天然保湿因子(以下、NMFと記す)と細胞間脂質に作用して水分保持能力を向上させることなどが考えられるが、明確な結論は得られていない¹⁾。

肌の水分保持機能には、肌表面の三つの角質層成分が関係していると考えられている。第一番目の成分はアミノ酸を主成分とする角質細胞中のNMFであり、吸湿性が高く水分保持力もある。第二番目の成分はセラミドを主成分とする細胞間脂質であり、水分保持力がある。第三番目の成分は、肌内部の水分が蒸発するのを防ぐ皮脂膜である³⁾。

これらのなかで角質層の水分の約80%はセラミドが、17~18%はNMFが、そして2~3%は皮脂が保持していると報告されている⁴⁾。

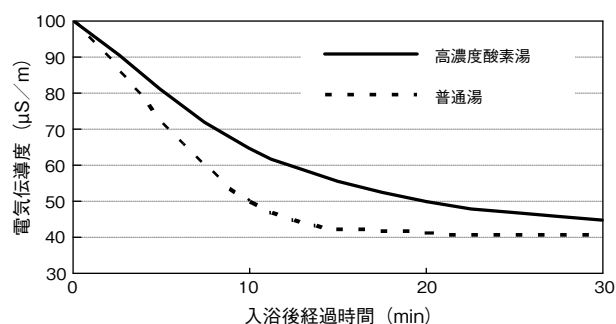


図1 電気伝導度による入浴後の角質層水分量推移

そこで本稿では、肌の保湿への寄与がもっとも大きいと考えられるセラミドに高濃度酸素湯がどのように作用するのかを調べるため、モデル実験から水分吸着の挙動や化学的構造変化を解析し、その結果をもとに推測される保湿効果の向上メカニズムについて報告する。

* パナソニック電工解析センター(株) Panasonic Electric Works Analysis Center Co., Ltd.

** 住建事業本部 住建総合技術・商品開発センター General Technology & Products Development Center, Building Products Manufacturing Business Unit

*** セキひふ科クリニック Seki Dermatological Clinic

2. 実験条件と評価方法

2.1 セラミド試薬の選定

肌の角質層には7種類のセラミドがあるが、そのなかでも保湿性が高いといわれているタイプ2のセラミド³⁾(高砂香料工業製: 以下, セラミド2と記す)を評価試薬として用いる。セラミド2の一般的な構造を図2に示す。

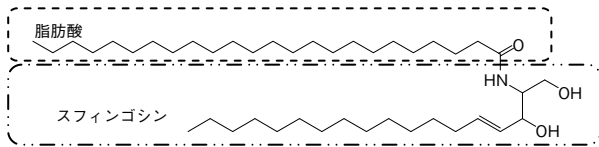


図2 セラミド2の一般的な構造

2.2 高濃度酸素湯の調製

42℃の湯を水槽に溜め、循環ポンプにおいて連続的に外気を取り込みながら、溶解タンク内で気液を加圧混合攪拌することで湯に空気を溶解させる。さらに、ノズルでキャビテーションを起こすことにより微細気泡を発生させる。湯温40℃, 酸素濃度7.4 mg/Lに調製したものを高濃度酸素湯とする。

また比較のため、42℃の湯を水槽に溜めた後に十分攪拌させ、湯温40℃, 酸素濃度6.6 mg/L (40℃における飽和酸素濃度)に調製したものを普通湯とする。

2.3 水分吸着率評価方法

セラミド2試薬約12 mgを高濃度酸素湯および普通湯約10 mLにそれぞれ浸水させ、10分後に吸引濾過して表面の水分を除去する。なお、この処理時間はモニタ実験での試験時間を参照して設定した。その後の吸着水分率の経時変化は、カールフィッシャー水分計(京都電子工業製)を用いて追跡する。浸水処理後の試薬質量に対する、130℃, 20分間の加熱で蒸発した水分量の比を吸着水分率として算出する。なお、浸水処理後のサンプリング時間は、0分(浸水処理直後), 10分, 20分, 30分, 40分とする。

2.4 化学構造変化の評価方法

高濃度酸素湯および普通湯にそれぞれ10分間浸水させた後、吸引濾過して表面の水分を除去したセラミド2の吸着水分について、フーリエ変換赤外分光(FT-IR)分析装置(Thermo electron製, Magna550)で測定する。試料は臭化カリウムで希釈し、測定は透過法で行う。

また、同様の試料について顕微レーザーラマン(以下, μ -LRと記す)分析装置(HORIBA JOBIN YVON社製, LabRAM HR-800UV)での測定も行い、セラミド2の分子間水素結合の経時変化を調べる。波長633 nmのHe-Neレーザーを用い、サンプリング時間は0分, 10分, 20分, 30分, 40分とする。

3. 結果と考察

3.1 水分吸着率測定

浸水処理したセラミド2の水分吸着率を3回測定した結果の平均値と標準偏差を図3に示す。浸水処理直後における水分吸着率は、高濃度酸素湯で処理した試料が普通湯で処理した試料の約1.4倍である。その後、30分経過するまで、高濃度酸素湯で処理した試料は水分吸着率が高い傾向がある。これは図1のモニタ実験による入浴後の肌(角質)の水分量変化と類似した傾向であり、肌の保湿性とセラミドの水分吸着率との関連性を示すものと考えられる。なお、牛脳由来の天然セラミドを用いた実験においても同様の傾向を示すことが報告されている⁵⁾。

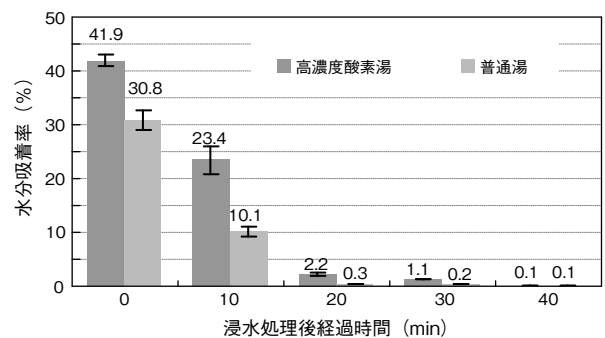


図3 水分吸着率測定結果

3.2 化学構造変化の追跡

浸水処理直後のFT-IRスペクトルを図4に示す。高濃度酸素湯処理した試料のほうが、水分を示すピーク(3300 cm^{-1} 付近, 1630 cm^{-1} 付近)がやや強く検出されている。

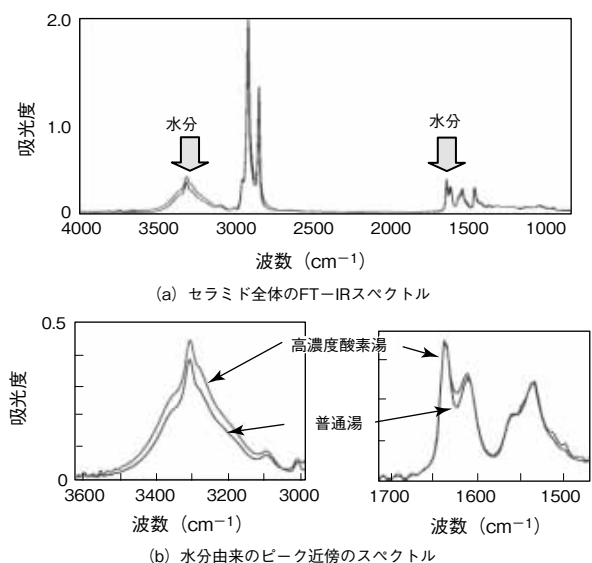


図4 浸水処理直後のFT-IRスペクトル

次に、 μ -LRスペクトルを図5に示す。また、セラミドの分子間水素結合を示すピーク(1638 cm^{-1})に着目し⁶⁾,

このピーク近傍の経時変化を図6に示す。

いずれの浸水処理においても、処理直後のセラミド分子間水素結合を示すピーク強度が弱くなっている。このことから、吸着した水分がセラミドの親水基と水素結合を形成することにより、セラミド分子間の水素結合が弱くなったものと考えられる。

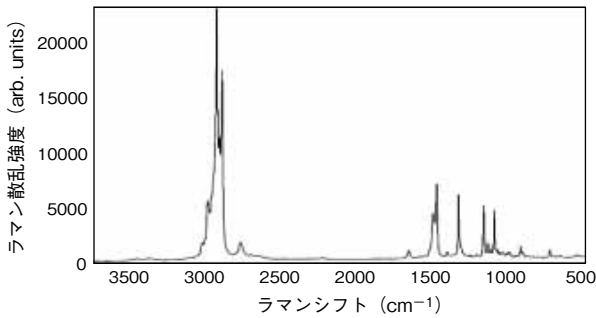
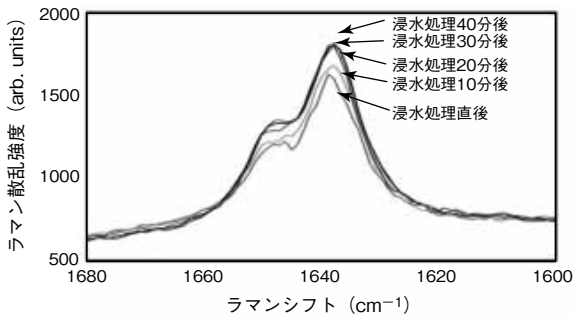
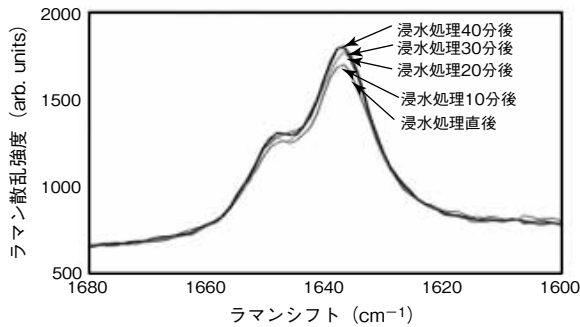


図5 μ-LRスペクトル



(a) 高濃度酸素湯処理



(b) 普通湯処理

図6 μ-LRスペクトルの経時変化

次に、この図を基に、浸水処理によって弱くなった分子間水素結合が経過時間とともに復元する様子を確認する。その復元割合は式(1)のピーク強度変化量比で表すことができる。

$$\text{ピーク強度変化量比} = \frac{P_0 - P_x}{P_{1535}} \quad (1)$$

なお、 P_0 は 1638 cm^{-1} ピーク強度における無処理セラミドのピーク強度、 P_x は 1638 cm^{-1} ピーク強度におけるサンプリング時間ごとのピーク強度、 P_{1535} は浸水処理による変化の少ない 1535 cm^{-1} のピーク強度を表す。

その結果を図7に示す。この図から、高濃度酸素湯処理したほうが普通湯処理に比べてピークの変化量が大きいことがわかる。これは、高濃度酸素湯により分子間水素結合が大きく緩み、セラミド間に水分が浸入していることを示唆している。

また40分経過後には、無処理のセラミドと同様のスペクトルとなっていることから、吸着水分がほぼなくなること示している。これは図3に示す水分吸着量の結果と一致している。

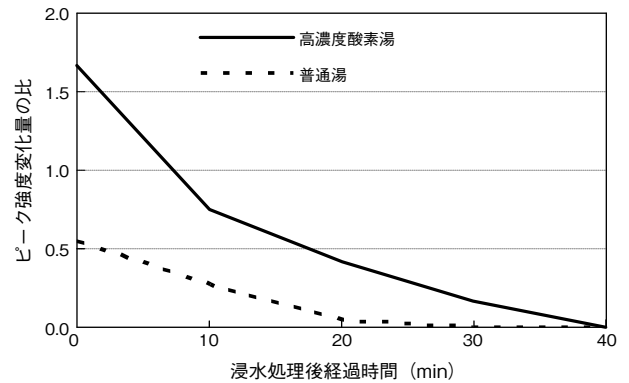


図7 分子間水素結合の復元の様子

3.3 酸素の効果

一般にセラミド2はスフィンゴシンと脂肪酸がアミド結合したものであり、分子内に親水基と疎水基を併せもつことで水分をサンドイッチ状に保持できる構造となっている。

高濃度酸素湯で処理したセラミド2の水分保持力が高い理由として以下のことが考えられる。図8に模式的に示すように、酸素や窒素が多い親水性部分は、セラミド分子間で水素結合を数箇所形成しており、これらの分子が会合することにより安定化する。この親水性部分は水を保持する性質があるが、疎水性を示す長い脂肪鎖によって水の接近が阻まれるものと考えられる。

一方、非極性の酸素分子は、セラミドの親水基の部分に入り込みやすい傾向にある。セラミド分子間水素結合距離は通常 0.2 nm 程度であるが、密度汎関数計算によると、たとえば親水基近傍に酸素分子が1個存在する場合、約2%とわずかながら伸びる⁵⁾。高濃度酸素湯による肌保湿性向上メカニズムとしては、多数の酸素分子がこのような作用を及ぼすことでセラミド分子間の空間が広がり、より多くの水分子を保持できる機構が考えられる。

なお本実験の場合は、セラミド試薬単体で実施しているため、ミセル構造をとることで水分保持していると推測される。実際の角質中では、セラミドが水分を親水基部分で挟んだ状態で層状に存在している。酸素分子によりセラミド間の水素結合が弱まり、この間により多くの水分を取り込んで保持することで角質水分量が上昇するものと推測される。このイメージを図9に示す。

*参考文献

- 1) 岩川 幹生, 岡田 直樹, 栗田 玲奈, 仲野 章生, 小川 麻子, 三木 慎一郎: 酸素富化微細気泡浴の人体への心理的・生理的影響, 松下電工技報, Vol. 53, No. 4, p. 34-40 (2005)
- 2) 岩川 幹生, 小川 麻子, 佐藤 康仁, 寺野 真明: 微細気泡浴の心理的・生理的效果, 松下電工技報, Vol. 52, No. 2, p. 19-24 (2004)
- 3) 服部 道広: スキンケアの科学, 裳華房, p. 19 (1997)
- 4) 吉木 伸子: 素肌美人になるためのスキンケア基本事典, 池田書店, p. 88 (2005)
- 5) 堤 恭子, 山口 重行, 勝山 美紗, 関 太輔: 高溶存酸素濃度の微細気泡浴による保湿効果の作用機序, 第75回日本温泉気候物理医学会総会・学術集会, p. 51 (2010)
- 6) 田中 丈幸, 田中 陽子, 土橋 慶輔, 大野 隆, 幡山 文一: ラマン分光法および密度汎関数法によるセラミドの構造研究, 分子構造総合討論会 2004 1D16

◆執筆者紹介



勝山 美紗

パナソニック電工解析センター(株)



奥本 佐登志

パナソニック電工解析センター(株)
理学博士



堤 恭子

住建総合技術・商品開発センター



関 太輔

セキひふ科クリニック
医学博士