

## 超高感度示差走査熱量計で新たに観測されたヒト皮膚角層の相転移の 小角・広角 X 線回折同時測定

### Simultaneous Small- and Wide-Angle X-Ray Diffraction Measurements on Phase Transitions Newly Observed with Ultra High-Sensitivity Differential Scanning Calorimeter in Human Stratum Corneum

沖 佳祐<sup>a</sup>, 八田 一郎<sup>b</sup>, 太田 昇<sup>c</sup>, 猿山 靖夫<sup>a</sup>, 八尾 晴彦<sup>a</sup>  
Keisuke Oki<sup>a</sup>, Ichiro Hatta<sup>b</sup>, Noboru Ohta<sup>c</sup>, Yasuo Saruyama<sup>a</sup>, Haruhiko Yao<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都工芸繊維大学, <sup>b</sup>(公財)名古屋産業科学研究所, <sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Kyoto Institute of Technology, <sup>b</sup>Nagoya Industrial Science Research Institute, <sup>c</sup>JASRI

ヒト皮膚角層の超高感度示差走査熱量測定で 1 回目の降温走査以降に観測される従来報告されていない相転移を明らかにするために、X 線小角・広角同時測定を行った。昇温時 30°C と降温時 13°C に現れる相転移は、長周期ラメラ構造の斜方相から六方相への相転移であることがわかった。また、昇温時に 8°C 付近と降温時に -2°C 付近に現れる相転移については、小角・広角 X 回折ともに該当する温度で回折像の変化は見られなかった。水分量が多いと 2 つの温度に分かれる 65°C 付近の相転移は、長周期ラメラ構造の六方相から液晶相への相転移と、短周期ラメラ構造の六方相から液晶相への相転移が重なったものであることがわかった。

**キーワード：** ヒト皮膚角層、ヘルスケア、細胞間脂質、小角・広角 X 線回折

#### 背景と研究目的：

我々はラメラ構造の相挙動と水分量の関係を詳細に調べるために、超高感度 DSC を用いて、ヒト皮膚角層の高分解能熱測定を行った[1]。その結果、従来報告されていない熱異常が昇温時 8°C、降温時 -2°C 付近に観測された。また、65°C 付近で起こる相転移は、水分量が 22 wt% 以下では 1 つの温度で起こるのに対し、水分量が 28 wt% 以上では 2 つの温度に分かれることがわかった。また、2 回目以降の昇温走査では 30°C、降温走査では 13°C に相転移による熱異常が再現性良く現れた。13°C の相転移は、降温走査や 2 回目以降の昇温走査における構造変化の詳細な報告がなく、同定できていない。そこで、本課題では、小角 X 線回折(SAXD)/広角 X 線回折(WAXD)同時測定によって、8°C と -2°C の相転移、水分量が多いと 2 つの温度に分かれる 65°C 付近の相転移、30°C と 13°C の相転移を明らかにすることを目的とした。

#### 実験：

ヒト皮膚角層(Biopredic International)は真空中で一晩程度乾燥させた後、湿度を約 60RH% に保った容器に入れて、目標の水分量 0~40wt% に到達するまで待ち、2mg 程度をキャピラリーに入れて密封した。これを BL40B2 既設の Instec 社 HCS302-01 ホットステージに入る試料セルを作製して温度走査した。水分量 0、20、40wt% の角層試料に対して、-20~120°C の範囲で温度走査しながら、昇温 1 回目、降温 1 回目、昇温 2 回目における SAXD/WAXD 同時測定を行った。温度は -20~80°C では 1.3°C/min、80~120°C では 3.3°C/min の速度で走査した。エネルギーは 15keV、カメラ長は 536mm で行った。検出器は IP(R-AXIS)を用い、露光時間 30s で、90s 間隔で連続測定を行った。

#### 結果および考察：

1 回目の降温走査以降に現れる、昇温時 30°C と降温時 13°C に現れる相転移については、図 1 に示すように、WAXD で斜方相の  $S=2.39\text{nm}^{-1}$  と  $2.67\text{nm}^{-1}$  の回折が昇温時 30°C 付近で消え、降温時 13°C 付近で現れることがわかった。また、図 2 に示すように、SAXD で長周期ラメラ構造の  $S=0.212\text{nm}^{-1}$  の 2 次と 3 次の回折の強度が、昇温時は 20°C 付近で弱く、降温時は 5°C 付近で強くなることがわかった。よって、この相転移は、長周期ラメラ構造の斜方相から六方相への相転移

であることがわかった。

1 回目の降温走査以降に現れる、昇温時に 8°C 付近と降温時に-2°C 付近に現れる相転移については、SAXD/WAXD とともに該当する温度で回折像の変化は見られなかった。

1 回目の降温走査以降に現れる、水分量が多いと 2 つの温度に分かれる 65°C 付近の相転移については、図 1 に示すように、WAXD で六方相の  $S=2.35 \text{ nm}^{-1}$  の回折が昇温時は 80°C 付近で消え、降温時は 70°C 付近で現れるが、強度の変化は昇温時は 75°C 付近、降温時は 65°C 付近で大きかった。また、図 2 に示すように、SAXD では  $S=0.141 \text{ nm}^{-1}$  と  $0.212 \text{ nm}^{-1}$  の長周期ラメラ構造のラメラの 2 次と 3 次の回折が昇温時は 75°C 付近で消え、降温時は 65°C 付近で現れた。また、水分量 40wt% では長周期ラメラ構造のラメラの 2 次の回折が強いため見えなかったが、水分量 20wt% では  $S=0.171 \text{ nm}^{-1}$  の短周期ラメラ構造のラメラの 1 次の回折が、昇温時は 75°C 付近で消え、降温時は 65°C 付近で現れた。よって、この相転移は、長周期ラメラ構造の六方相から液晶相への相転移と、短周期ラメラ構造の六方相から液晶相への相転移が重なったものであることがわかった。

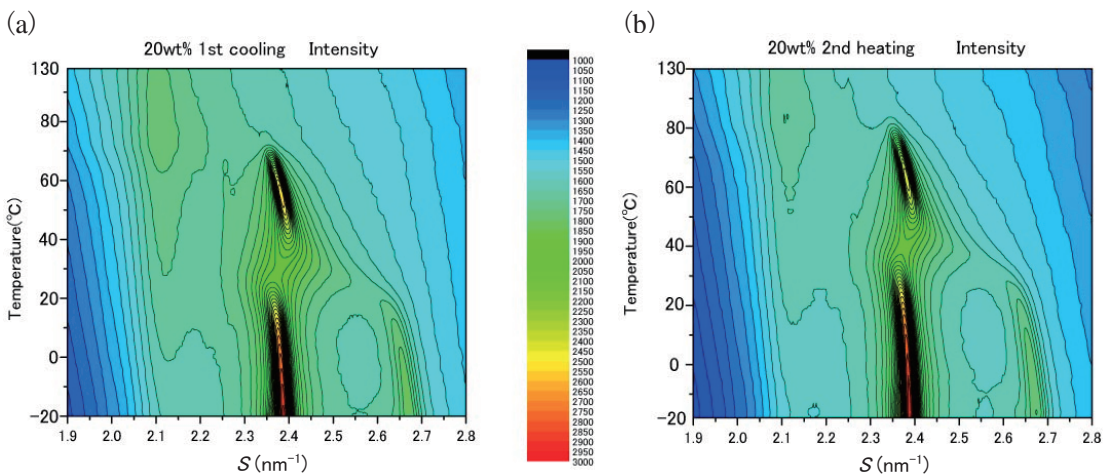


図 1. 水分量 20wt% のヒト皮膚角層における広角 X 線回折の強度の温度依存性。

(a)降温 1 回目及び(b)昇温 2 回目。

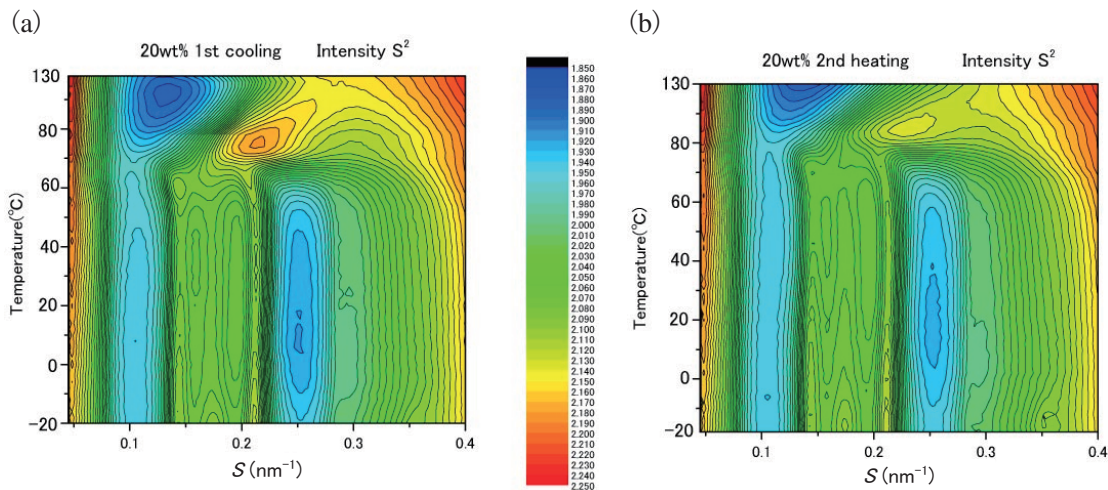


図 2. 水分量 20wt% のヒト皮膚角層における小角 X 線回折の強度の温度依存性。

(a)降温 1 回目及び(b)昇温 2 回目。

参考文献：

[1] 沖佳祐、大岡みゆき、八田一郎、猿山靖夫、八尾晴彦、第 47 回熱測定討論会講演予稿集、P28 (2011).