

ヒアルロン酸ナトリウムの保湿性

外 岡 憲 明

ヒアルロン酸ナトリウム（以下HAと略す）は水と強く親和し、粘稠なゲル状を形成することが知られている。

HAの吸・保湿試験を行ったところ、グリセリンやPCA-Na程の吸湿性はないが、保湿力にすぐれ、かつ柔軟で強い高分子成膜性を有し皮上に保水・保護膜を形成する。

HA配合化粧水を皮膚に塗布した場合は、すべり低抗を低下せしめ、経表皮水分透過も妨げない結果であった。

以上の結果をもとに、HA含有化粧水の使用試験を実施したところ、“皮膚のなめらかさ”“しっとり感”に顕著な差を認めた。

キーワード：ヒアルロン酸ナトリウム—保湿力—高分子成膜性—すべり抵抗低下効果—
“なめらかさ”

I. はじめに

化粧品には Humectant¹⁾と呼ばれる保湿機能を有する物質が配合されている。主としてグリセリン、ブチレングリコール等のポリオール類、ソルビトール等の糖類、生体高分子といわれるソルブルコラーゲン、ポリペプチド等である。

これらの吸湿量は相対湿度が上昇するにつれて増大する傾向にあるが、ソルビトールのようなものは80%以上の湿度で急激に吸湿性を示すものもある。化粧品の保湿効果を考えた場合、必要とされる効果は、吸湿量もさることながら、相対湿度が低い時には乾燥からの保護として、高い保湿力を、逆に高い湿度下に於いては、“べたつき”等の少ない、低い保湿力が願わしい。現在、用いられている Humectantには、この点が願わしいものが少ない。

ヒアルロン酸ナトリウム（以下HAと略す）はムコ多糖類の一種で、動物の結合織基質成分として広く分布し、組織内では水と強く親和して粘稠なゲル状をなし、細胞間或いは繊維間を埋める接合物質としてよく知られている。

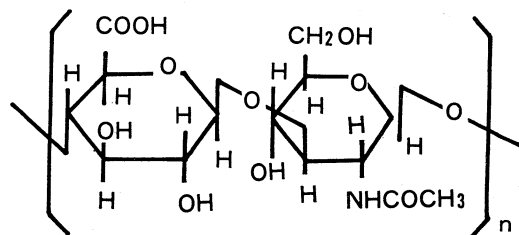


Fig. 1 Chemical Structure of Hyaluronic Acid

この物質の構造は Fig. 1 に示す通りであり、

- 1) 高分子量であることから、高分子成膜性を有すること。
- 2) —COONa, —OH 基を有することから、吸湿性、保湿性を有すること。
- 3) グルコシド基により、弾力性を有すること。
- 4) —CO·NH—基を有することから、皮膚との親和性を有すること。

が推定され、皮上に保水、保護膜を形成する可能性を有していることに着目し、化粧品保湿剤としての有用性の研究を実施した。

II. 実 験

1. 実験材料

- 1) ヒアルロン酸ナトリウム
ニワトリ鶏冠よりとり出した平均分子量80万（分布と

Noriaki TONOOKA, M. D.

ポーラ静岡研究所・製品研究部

〒420-91 静岡市弥生町648

昭和60年1月19日掲載決定

して63万～98万)のものを用いた。

2) 比較対照材料

以下の材料を比較対照品として用いた。高分子物はカッコ内に平均分子量を示す。

(1) 吸・保湿性試験

polypeptide (10,000), polyethyleneglycol (3,300) (PEG 4000), sodium pyrrolidone carboxylate (Na-PCA), glycerine, sorbitol, poly vinylpyrrolidone (40,000) (PVP), chondroitin sulfate (75,000), carboxy methyl cellulose (45,000) (CMC), soluble collagen (300,000)

(2) 結合水測定

polypeptide, Na-PCA, PVA, glycine, serine

(3) 高分子成膜性

PVP, CMC, soluble collagen, PVA

(4) 皮表すべり抵抗低下測定

polypeptide, PVP, chondroitin sulfate, soluble collagen

(5) 経表皮水分透過性測定

soluble collagen, Na-PCA, glycerine, sorbitol

2. 実験方法

1) 吸湿性試験

硫酸アンモニウム飽和水溶液を用いて、相対湿度80% (20℃) に調整したデシケーター中に、乾燥した各試料を直径3cmの評量ビンに1gを精秤したものを放置し、測定重量から吸湿量を求めた。

2) 保湿性試験

各試料1gに0.1gの水を加えたものを秤量ビン中に採取、精秤し、グリセリン-水にて調整したデシケーター(相対湿度0%, 28%, 45%, 80%)中に24時間放置し、測定重量の変動より、保湿量を求めた。

3) 結合水測定試験

各試料を相対湿度80%下に48時間放置し、吸湿した水の結合状態を調べた。測定方法は竹の内等の方法²⁾に従った。

(1) Primary Water (一次結合水)

試料を160℃, 3分間加熱し、残存している水分をカルフィッシャー法にて3回測定し、平均値を測定値とした。

(2) Secondary Water (二次結合水)

含水した試料を-40℃まで冷却し、5℃/分で昇温し、水の結合状態のちがいで、融解温度が異なることを利用した測定法を用いた。

測定装置は示差走熱熱量計(DSC)を用いモデルパターンを Fig. 2 に示す。

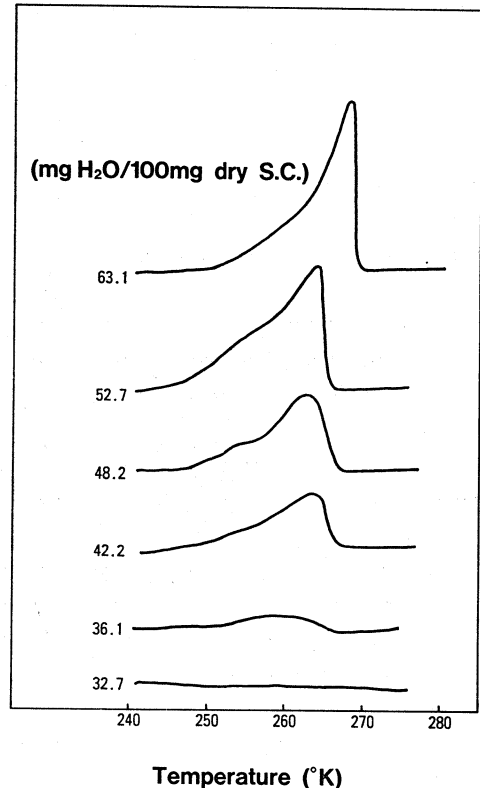


Fig. 2 DSC Model Pattern

含水量のちがう試料の融解熱量を求め、含水量に対して plotし、外挿した含水量を二次結合水として求めた。

3) 膜形成および被膜特性の試験

Table. 1 に示す化粧水ベース中に0.02%の水溶性高分

Table. 1 Formula of Facial Lotion

1,3 butylene glycol	2.0 wt%
polyethylene glycol 400	1.0
ethyl alcohol	8.0
succinic acid	0.018
sodium phosphatic, dibasic	0.06
methyl paraben	0.1
perfume	0.2
(moisturizer)	(0.1 10.0)
deionized water	make to 100.

子を溶解配合した化粧水を用い、この中に10×15cmの和紙を浸漬して、20℃一夜放置する。

和紙をとり出し、P₂O₅デシケータ中に減圧下4日間乾燥し、5×70mm(断面積0.5mm²)に切断したものを試料とした。

デシケータをグリセリン-水で30%、50%、80%の相対湿度となるよう調整し、試料を20℃、7日間この中に放置し、取り出して、引張試験機(東洋ボールドイン製テンシロンUT-MII型)に長さ50mmにセットし、引張速度20mm/分にて引張り、stress-strain 曲線を求め、和紙が破断される時点の応力、伸長度を求めた。測定は1試料10片のデータを取り、平均値を測定値とした。

4) 皮表平滑化の試験

HA等の水溶性高分子を被膜形成性の点から一定の分子量比となるよう配合した化粧水を用いた。化粧水ベースは Table. 1 に示す。

女性24名の腕内側部に毎日塗布し、2週間後の滑り抵抗の変化を測定した。方法は岡田等³⁾の開発した滑り抵抗測定装置を用い、24名のそれぞれの試料における抵抗最大値を平均して測定値とした。

5) 経表皮水分透過性試験

水溶性高分子は0.1%を、通常の保湿剤は10.0%を、Table. 1 に示す化粧水ベース中に配合し、女性の腕内側部に塗布した後の水分量を ACE Hygrometer (ACE 科学研究所製)を用いて、45分間測定した。

6) HA含有化粧水の使用試験

Table. 1 の化粧水ベース、及びこれにHA 0.05%配合した化粧水をダブルブラインドで対比較使用試験を行った。使用方法は通常の化粧水と同様の方法で、2種類の化粧水を一方をまず3日間、他方を次の3日間使用し、7日めは2種の比較使用を実施した。質問項目は“しっとり感”“なめらかさ”“べたつき”“よれ”の4項目を中心に、“総合評価”も加えた。

対象者は18~75才の118名をかたよりのない形で抽出した。

III. 結果及び考察

1. 吸・保湿性

吸湿性の短時間に於ける結果を Fig. 3 に示す。HAは60分まではNa-PCA, glycerine等よりも吸湿量が最も大きい。即ちHAは短期間に吸湿するスピードが大きいことを意味している。

長時間にわたる吸湿性の結果を Fig. 4 に示す。最も吸湿量の大きいものは、Na-PCA, glycerine であり、PEG 4000, PVA 等は吸湿量が少なく、HA, polypep-

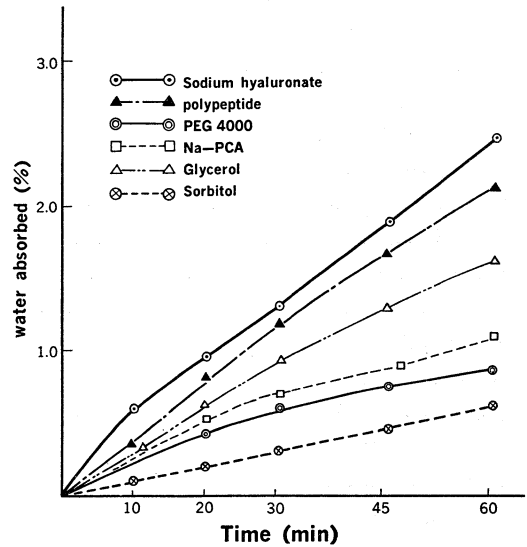


Fig. 3 Water Absorption (Short Time) Reprative Humidity 80% (20°C)

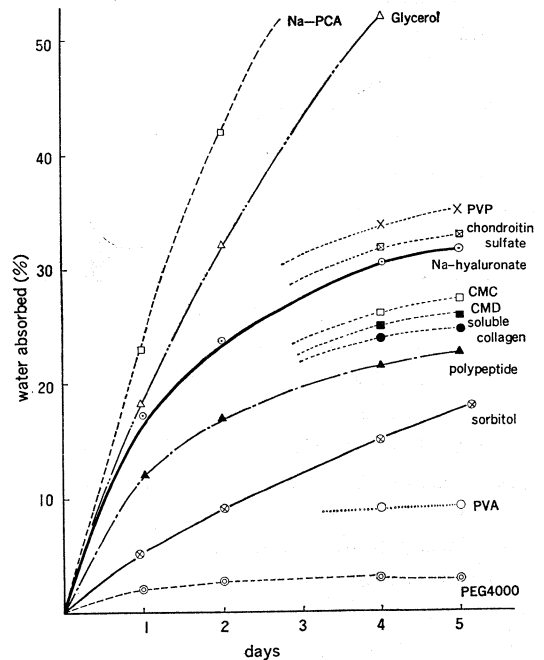


Fig. 4 Water Absorption on 80% Relative Humidity at 20°C, for a Long Time.

tide, soluble collagen 等は中程度の吸湿量である。

保湿力に関する結果を Fig. 5 に示す。Na-PCA, glycerine は既に水分を有しているにもかかわらず、湿

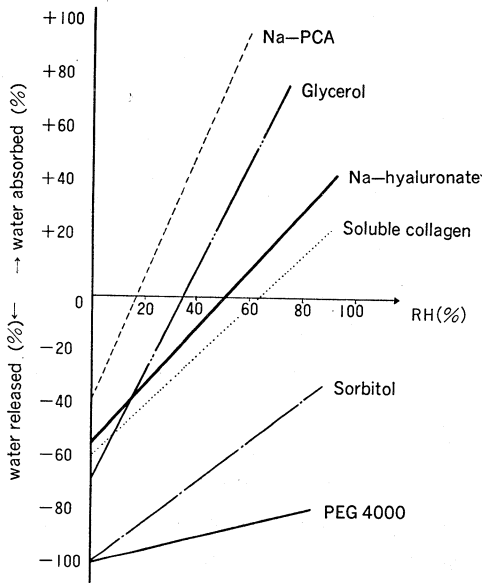


Fig. 5 Water Holding Property

度20~40%を境界として、吸湿、脱水をおこし、水分の変動量も大きい。PEG4000は傾きが小さいが、保水力に乏しくあらかじめ加えた水も離してしまう為、保湿剤として不適當である。HA, soluble collagen は変動傾きは同程度であり、Na-PCA 等程大きくなく、湿度の影響と比較的うけにくいと考えられる。

結合水に関しては、Table. 2 に示すように HA の含

水量は正常角層と同程度であり、一次結合水も同様である。大きく異なる点はHAが80%もの二次結合水を有していることである。二次結合水は自由水と異なり、HAと水和している為、外的環境の1つである湿度の変動に対して影響をうけにくい要因になっていると考えられる。Na-PCA はこのような水和水をほとんど有していない為、吸湿量は大きい、湿度の影響をうけやすいと判断される。又、竹の内等²⁾の研究によれば、老人性乾皮症の皮膚は二次結合水が極端に少ない事を示しており、皮膚ないしは保湿剤に、如何に二次結合水をもたせるかが課題となる。

2. 高分子成膜性

形成された被膜の特性結果を Fig. 6 (応力), Fig. 7 (伸長度) に示す。

HAは高分子無配合及び他の水溶性高分子配合のいずれよりも、強く伸長性に富んだフィルムを形成することを示している。又湿度に対しても、高湿度下ではより柔軟に、より強くなる傾向を有しており、皮表に適用した場合、保水性がありかつ柔軟でかつ強い保護膜を形成する可能性を有している。

3. 皮表すべり抵抗低下効果

皮表に化粧水として塗布した場合のすべり抵抗値を Fig. 8 に示す。

Soluble collagen 配合の場合はすべり抵抗値を上昇せしめ、chondroitin sulfate, polypeptide 等は control lotion と同程度なのに対し、HAは明らかなすべり抵抗

Table. 2 Hygroscopic Property

Substances	hygroscopicity	primary water	secondary water
	amount of water after 48hr at 80% RH		
Sodium Hyaluronate (MW:800,000)	23.4	6.76	80.8
Polypeptide (MW:8,000)	16.8	3.76	45*2
Polyvinylalcohol (MW:80,000~90,000)	16.9*1	1.22	—
PCA-1/2 Na	—	1.48	13.2
Glycine	1.5*1	0.98	—
Serine	5.5*1	1.57	—
Normal Stratum Corneum	22.4	5.00	38.2

unit : H₂O mg/dry sample 100mg
 ※1 : after 24hr at 98% RH
 ※2 : I.D.Kuntz : J.Am.Chem. Soc.,93. 514 (1971)

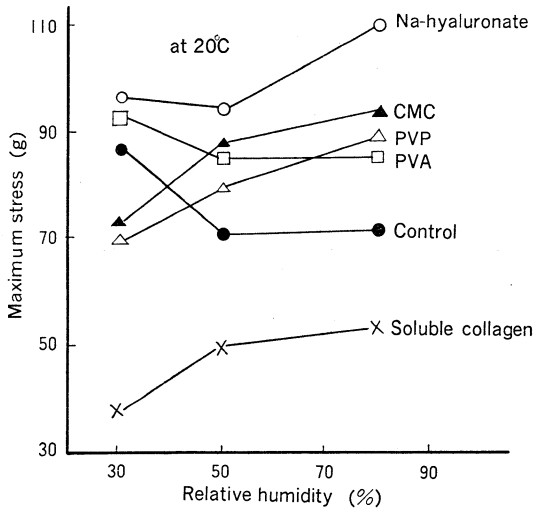


Fig. 6 Maximum Stress of Each polymer

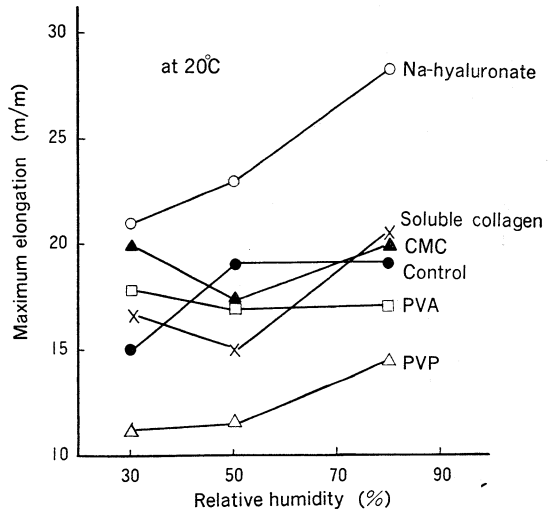


Fig. 7 Maximum Elongation of Each Polymer

低下効果を有している。

4. 経表皮水分透過性

Fig. 9 に経表皮水分透過性 (TWL) の結果を示す。

Na-PCA, glycerine は未処理に対して、低下せしめている。この原因は不明であるが、HAは皮表にフィルムを形成しているにもかかわらず、定常状態となった15分後は未処理と同等のTWL値であった。

すべり抵抗低下効果, TWL 値の2つの結果より, HA配合化粧水は皮表にフィルムを形成し, “なめらかさ” を与える可能性を有し, かつ形成されたフィルムは完全な閉塞膜ではなく, 水分の透過, 皮膚呼吸を妨げないものと考えられる。

5. HA配合化粧水の使用感触

1. ~ 4. 迄の物理化学的特性結果をもとに HA 0.05

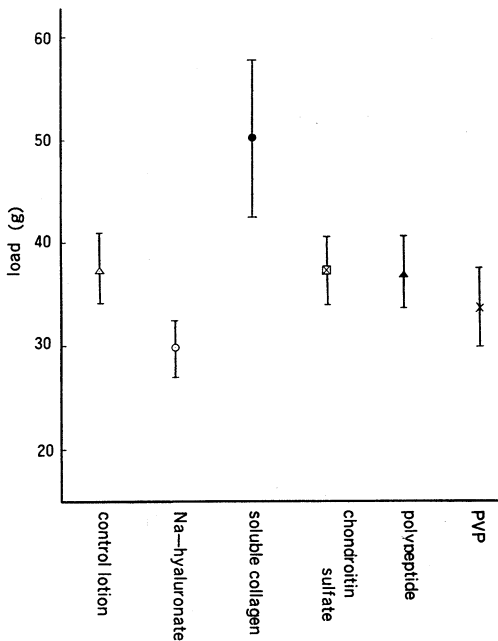


Fig. 8 Slip Resistance of Each Polymer

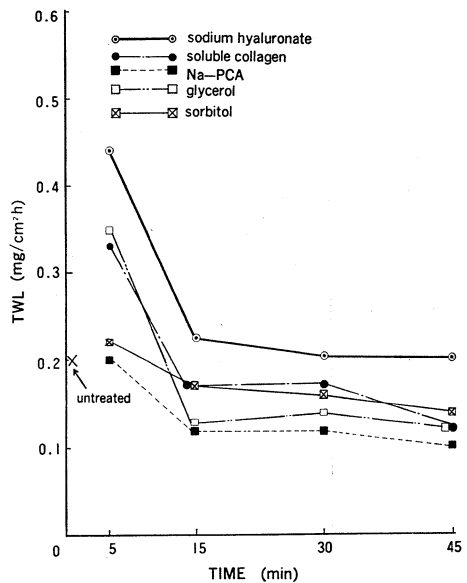


Fig. 9 Water Vapor Loss Through skin Surface (Relative Humidity 47%, 23°C)

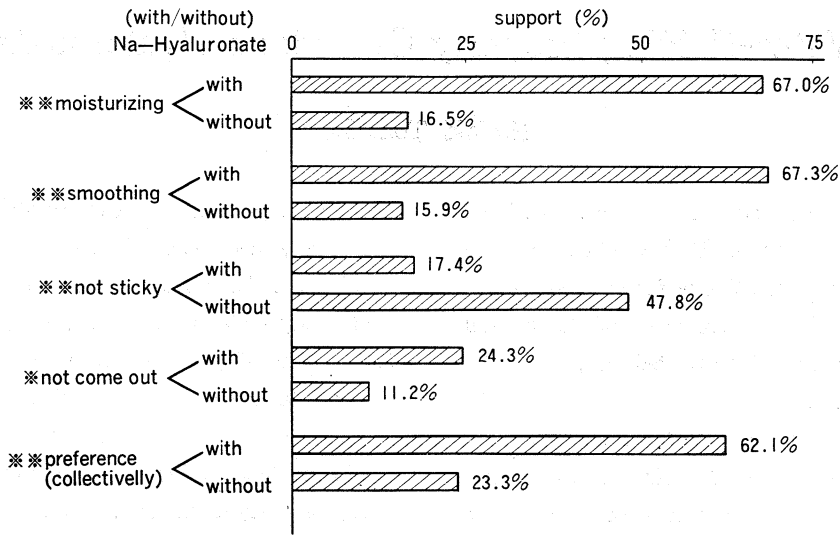


Fig. 10 Effectiveness of Sodium Hyaluronate Lotion in Consumer Test. Sign Test; Significance ※※ at P=0.01, ※ at P=0.05118 Women Completed the Test.

HA配合化粧水の使用試験の結果を Fig. 10 に示す。

HA配合化粧水は未配合の化粧水使用と比較して、明らかに好まれる結果を示しており、特に“しっとり感”“なめらかさ”に有意な差を得ており、高分子配合の場合にありがちな“よれ”についても、気にならない結果を得た。

IV. おわりに

以上、HAについて素材としての吸・保湿性、水合力、高分子成膜性についての特徴、及び皮表に於けるすべり抵抗低下効果、経表皮水分透過性についての特徴について述べた。

又、確認試験ともいうべき使用試験に於いても良好な結果を得ており、HAは皮表に水和された保水・保護膜を形成し、その使用感は従来にない“しっとり感”“なめらかさ”を与える、優れた化粧品用保湿剤と考えられ

る。

しかしながら、本稿では述べなかったが、HAのより有効な活用として、単独で保湿剤として用いるよりも、HAと他の保湿剤との組合せ、例えばHAと数種のアミノ酸との併用等が相互に長所を生かした保水膜の形成が期待でき、今後の大きな課題である。

V. 参考文献

1. 尾沢達也：保湿剤と皮膚保湿—最近の進歩，フレグランスジャーナル，14：43—54，1975.
2. 竹の内正紀，岡谷吉雄，鈴木啓之，田上八朗：病的角層の水和能とNMF成分，第9回日本研究皮膚科学会，講演要旨集，P123.
3. 岡田正紀，石田 忠，湯浅正治：肌の「はり」「すべり」測定のための機器開発とその応用，粧技誌，15：32—37，1981.

Water-Holding Property Of Sodium Hyaluronate

Noriaki Tonooka

From its chemical structure, it was speculated that sodium hyaluronate (HA) would have some interesting properties suitable for cosmetic applications. The physical properties of this natural polymer have been investigated by physicochemical techniques.

1. Water-absorbing and water-holding tests

HA was less water-absorbing than sodium pyrrolidone carboxylate and glycerine but more water-holding than glycerine and sorbitol. Accordingly, it was concluded that HA would be a more effective moisturizer than low-molecular water-holding agents now widely used in cosmetics.

2. Film strength and elasticity tests

Various films which were derived from water-soluble polymers such as HA, polyvinyl alcohol, and polypeptide tested by stretching apparatus.

Each sample gave complex result under each humidity condition. Of the samples tested, HA gave the highest values of strength and elasticity under all test conditions.

3. Surface slipping resistance tests

For detecting enhanced smoothness due to the application of water-soluble polymers on the slip resistance values were measured with the slip resistance instrument. Smoothing effect was clearly detected with HA but not with polypeptide or sodium chondroitin sulfate.

Further investigation had been out on its sensory effect in practical use on 353 subjects.

HA is a useful and desirable material in cosmetic field, particularly as a moisturizing agent with forming an elastic film water-held on skin surface.