

# 桜島溶岩のプラズマコーティング膜による金属アレルギー予防効果 に関する研究

金蔵 拓郎

鹿児島大学大学院医歯学総合研究科

〒890-8544 鹿児島市桜ヶ丘 8 丁目 35 番 1 号

TEL: 099-275-5388

takurok@m2.kufm.kagoshima-u.ac.jp

## 要旨

金属アレルギーは、金属が接触した部位に痒みや痛みを伴う紅斑・浮腫・水疱を生じる皮膚疾患で、患者はアクセサリーの着用を諦めざるを得ない。アレルギーの原因となる主な成分はニッケルで、その予防としてアクリル系の塗布があるが、樹脂アレルギーのリスクもあり、金属酸化物による無機コーティングが有効と考えられる。

本研究では、溶岩の成分からなる無機コーティング膜で金属ニッケルを被覆し、アレルギー症状に対する予防効果について検討した。溶岩コーティングによる金属成分の溶出抑制については、下地基材の表面粗さが影響することを懸念し、これを改善した溶岩コーティングの物性評価を行い、金属アレルギー予防効果についてはパッチテスト試験を行った。その結果、溶岩コーティングの表面からのニッケル成分は確認されなかった。パッチテストではニッケルアレルギー患者 3 名中 1 名でアレルギー症状の発現の予防効果を確認した。

## 1. 緒言

ニッケルアレルギーのある患者はピアス、イヤリング、ネックレスなどのアクセサリーを使用できず QOL（生活の質）が低下する。一般に金属アレルギーと称される病態は金属をアレルゲンとする接触皮膚炎である。金属アレルギーは、金属が接触した部位に痒みや痛みを伴う紅斑・浮腫・水疱を生じる皮膚疾患である。アレルギーの原因となる主な成分はニッケルで、金属パッチテストを施行した患者の約 10~20%が陽性反応を示す。接触皮膚炎の原因検索にはパッチテストが広く施行されており、本法ではジャパニーズスタンダードアレルゲンシリーズ (JSA) が用いられ、このシリーズにはニッケル、コバルト、クロム、水銀、金の 5 種類の金属が含まれる。全国のパッチテストの結果をまとめた調査研究によると、ニッケルの陽性率は 2016 年の統計で 24.8%と高率である<sup>(1)</sup>。ニッケルの陽性率は日本だけでなく欧米でも 20%を超えている。このような現状であるのでアレルギーを惹起しにくいアクセサリーの開発が望まれる。安価で市場に出回っているステンレスは、耐食性を向上させるためにニッケルが 6%以上

含有されており、また装飾性のためにニッケルめっきなども施されている。代替品として、チタンをコーティングしたものもあるが、価格が高く、素材が異なるため装飾性の色味が出ない。

そこで、本研究では、2020年に鹿児島県工業技術センターで、プラズマを用いて溶岩を金属にコーティングする技術が開発<sup>(2)</sup>された。この薄膜は、溶岩成分が転写された金属酸化物からなり、ニッケルが含まれず、化学的に安定なガラス質であるため、これを用いることによる金属アレルギー予防効果を確認した。

## 2. 実験方法

### 2.1 サンプル作製

金属アレルギー試験用のサンプルは、ニッケル薄板を皮膚テスト用パッチテープ（パッチテスター，リバテープ製薬株式会社製）で貼り付ける方法とし、ニッケル側面からの金属溶出を抑制するため、直径4mmの開口部を設けたテープで貼り合わせた形状とした。サンプル写真を写真1に示す。ニッケル薄板（株式会社ニラコ製）は、直径6mm×厚さ0.2mmに加工したものを扱い、これに次の処理を施した3種類を金属アレルギー用サンプルとした。

- ①未コーティング（コーティング処理していない）
  - ②溶岩コーティング（プラズマを用いた溶岩のコーティング）
  - ③市販コーティング（アクリル性コート剤／アレルギークリア，株式会社JBC）
- 溶岩コーティングは、スパッタリング装置（STV-6301，神港精機株式会社製）により、RF726W，4時間でニッケル薄板の全面にコーティングを行った。



写真1. 金属アレルギー用のサンプル

### 2.2 ニッケル薄板の前処理

溶岩コーティングの膜厚は1 $\mu$ m程度である。そのため、下地基材となるニッケル薄板の表面状態によっては十分にコーティングで被覆できない可能性がある。そこで、ニッケル薄板に無電解ニッケルめっきを施すこととした。ニッケルめっきは、テックス株式会社で行い、めっき厚さは5 $\mu$ m，10 $\mu$ mとした。また、めっき表面の観察は、フィールドエミッション走査型電子顕微鏡（FE-SEM／JSM-6330F，日本電子株式会社製）で行った。

### 2.3 溶岩コーティング膜の元素分析

試験的に人肌に5日間貼り付けた後、溶岩コーティングしたサンプルからニッケルの溶出や表面への拡散がないかを元素分析した。分析に用いた装置は、電子プローブマイクロアナライザ (EPMA/JXA-8230, 日本電子株式会社製), オージェ電子分光分析装置 (AES/JAMP-7810, 日本電子株式会社製) で行った。EPMA では定性分析 (WDS) と面分析 (Map/□100μm), AES では面分析 (Map/□200μm) を行った。

## 2.4 ヒト皮膚に対する刺激試験

金属アレルギー試験を行うにあたって、溶岩コーティング自体が皮膚に対して刺激性があっては好ましくない。そこで、簡易的なテストとして、ボランティアの被検者3名 (50代, 60代の男女) の協力をもらい、ペーパーディスク (アドバンテック製) に溶岩コーティングを施し、肌に直接貼り付けて刺激症状を確認した。サンプルは、直径10mmペーパーディスク (未処理), およびこれに溶岩コーティング (2条件/30分, 120分) を施したものとした。上腕 (二の腕) の内側に2枚ずつ貼り付け、24時間貼り続けた後、剥がして肌の経過観察をした。観察のタイミングは、貼り付けた日を初日 (Day 0) とし、剥がした日から1日目 (24時間後), 2日目 (48時間後), 3日目 (72時間後), 7日目 (1週間後) とした。

## 2.5 金属アレルギー試験

金属アレルギーが疑われる病歴のある患者18名に協力をもらい、①未コーティング, ②溶岩コーティング, ③市販コーティング, ④ワセリンでのパッチテストを行った。なお、本研究は鹿児島大学病院臨床研究倫理委員会の承認を得た上で実施した。

## 3. 結果

### 3.1 サンプル作製

スパッタリング装置による溶岩コーティングは、図1のようにハシゴ状にニッケル基材を取り付け、片面ずつ全面に溶岩コーティングを行った。当初、ジグの板材に貼り付ける固定方法でコーティングを行っていたが、その時はコーティングした後に剥がれてしまっていた。これはプラズマによりニッケル薄板の温度が高くなっていたためと思われる。そこで、図1のように、ハシゴ状の固定に改良し、温度上昇を抑えることで、溶岩コーティングの剥離を改善できた。図2にコーティング後のサンプル写真を示す。剥離等もな

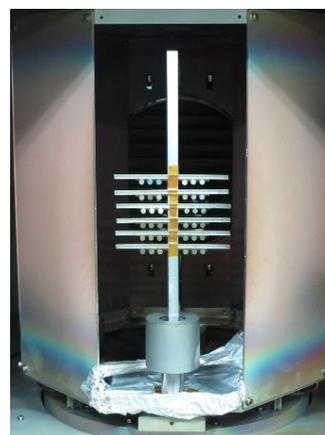


図1. ニッケル基材の固定状態

く、滑らかな表面状態になっているのが確認できる。市販コーティングは、液体を塗布するため、表面の状態が少し盛り上がった状態となっている。

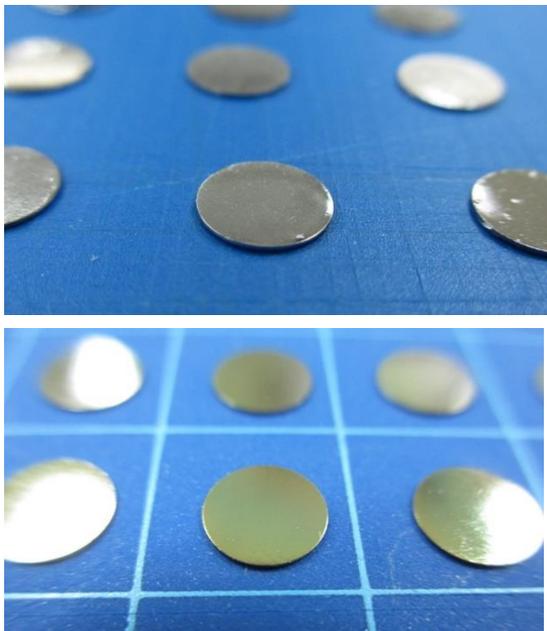


図2. コーティングしたサンプル (左: 市販コーティング, 右: 溶岩コーティング)

### 3.2 ニッケル薄板の前処理

図3に FE-SEM によるニッケル薄板の表面および側面の観察写真を示す。未処理の状態では  $10\mu\text{m}$  前後の空隙やクラックが見られるが、ニッケルめっきを  $5\mu\text{m}$ ,  $10\mu\text{m}$  と厚くするにつれ、表面の凹凸が滑らかになることが確認できた。そこで、下地基材の前処理としてニッケルめっき  $10\mu\text{m}$  を施すこととした。ただし、側面については数  $\mu\text{m}$  の空隙は残ったままであった。

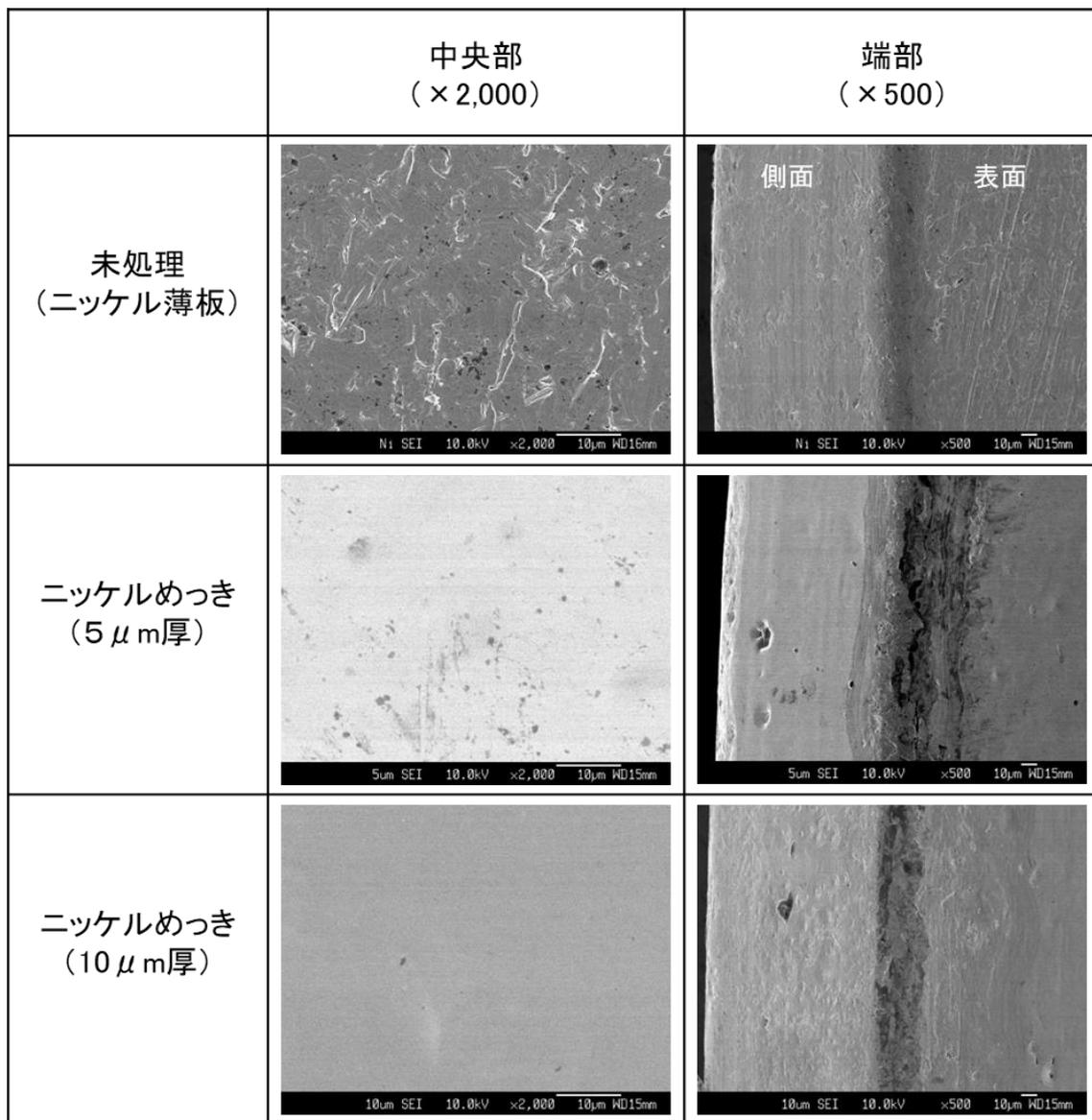


図3. ニッケル表面の電子顕微鏡観察

### 3.3 溶岩コーティング膜の元素分析

溶岩コーティング表面の元素分析を行った。図4に EPMA による定性分析 (WDS) と面分析 (Map) の結果を示す。定性分析では、Si, Al, O などの溶岩由来の成分のピークが検出されており、ニッケル (Ni) は見られなかった。また、Si, O, Ni 元素を指定し、□100µm 領域の分布状態を面分析した。表面の凹凸部に対して特有元素が集中している様子もなく、均一に溶岩コーティングできていると思われる。EPMA では1 µ m 程度の深さまで元素を検出することから、溶岩コーティングの膜厚が1 µ m のため、下地の Ni も現われている。

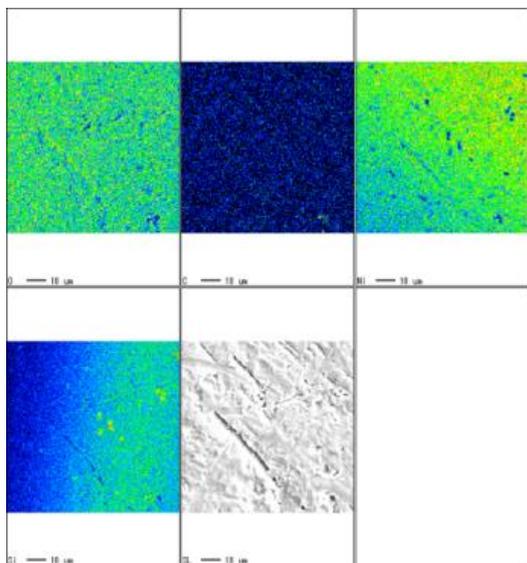
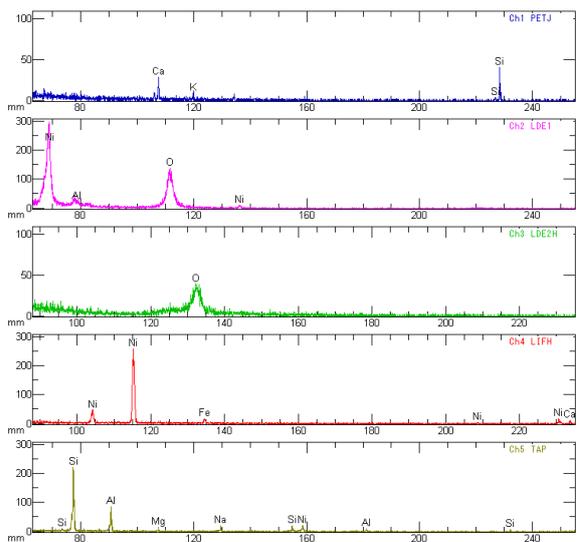


図4. EPMAによる分析結果（左：定性分析，右：面分析）

そこで、極表面を分析できるAESで同様にSi, O, Niを指定し、面分析を行った。当該装置は、表面から数Åの極表面を分析できることから、溶岩コーティング（膜厚約1 μm）よりも下地の元素は検出しない。元素の存在量は色で示しており、黒→青→緑→赤になるほど元素が多く存在することになる。よって、EPMAではNiはSi, O等と同様に検出されていたが、AESではNiがほぼ検出されていないことが確認できた。このことから、溶岩コーティング表面にニッケル（Ni）が存在しないと言える。

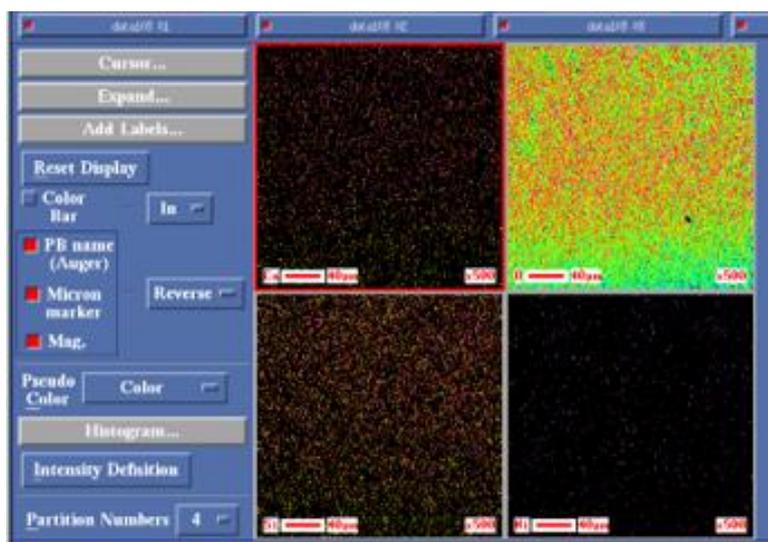


図5. AES分析結果（面分析）

### 3.4 ヒト皮膚に対する刺激試験

3人のボランティア被検者の左腕の内側に、未処理のペーパーディスク（黒マーカー「・」）、溶岩コーティング（30分，黒マーカー「・・」）、同（120分，黒マーカー「・・・」）を2枚ずつ貼り付け，その後の経過観察を示す。剥がした直後は，ペーパーディスクの跡が残っているが，接触箇所に赤みや腫れは見られなかった。1週間の経過後も，貼り付けた箇所に炎症等は見られなかった。このことから，溶岩コーティングによる人肌への刺激性はないものと推察される。

なお，今回は，3人と少人数の簡易的な試験を行ったが，正確なデータとするには第三機関により，人数，年齢，性別ともに幅を持たせた被検者での試験が必要である。

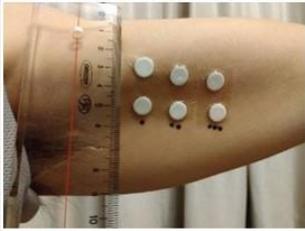
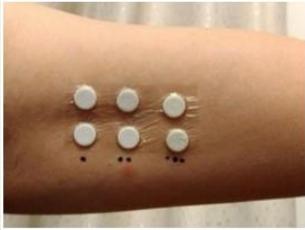
	貼付 (-24時間)	0時間 (剥がした直後)	1週間後
60代男性			24時間後の貼付部位では炎症は見られない。バンドエイドのテープに負けたため、貼付周辺に炎症がみえる。
50代男性			
50代女性			

写真2. 刺激試験による経時変化

### 3.5 金属パッチテスト

インフォームドコンセントを得られた健常人ボランティア 0 名，金属パッチテストを実施する患者 17 名，過去の金属パッチテストでニッケルが陽性であった患者 1 名による治験を行った。

パッチテストのサンプルとして，ニッケル薄板に溶岩コーティングを行った時には，ニッケル陽性者 5 名のうち，全てで陽性が確認された。しかし，ニッケル薄板にニッケルめっき 10 $\mu$ m を施し，これに溶岩コーティングを行ったサンプルでは，ニッケル薄板が陽性であった患者 3 名のうち，1 名で溶岩コーティングにより陰性化した。

## 4. 考察

今回，溶岩コーティングによる金属アレルギーの予防効果を確認する研究を行った。スパッタリング法で作製する溶岩コーティングの膜厚は，1  $\mu$ m 程度のため，下地となるニッケル薄板の表面を滑らかにするために 10 $\mu$ m のめっき処理が必要であることが分かった。試験的に人肌に貼り付けた後，サンプル表面のニッケル成分の有無を確認したが，ニッケルの存在は確認されなかった。また，健常人ボランティアによるヒト皮膚への刺激試験の結果，溶岩コーティングに対

する刺激反応が見られなかったことから、溶岩コーティング自体がヒト皮膚へ与える刺激性は少ないものと推察される。最後に、パッチテストではニッケル薄板が陽性であった患者3名のうち、1名で溶岩コーティングにより陰性化した。今回の研究で桜島溶岩によるコーティングの一定の効果は確認されたが、金属アレルギー予防効果を上げるためには今後更なる改良が必要と思われる。

## 5. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、研究助成をしていただいた公益財団法人サンケイ科学振興財団に深く感謝いたします。

## 6. 引用文献

- (1) 鈴木加余子：JSAの陽性率から見る日本人の金属アレルギー 日本皮膚科学会雑誌; 130巻: 1801-1805 (2020)
- (2) 吉村幸雄, 袖山研一: 鹿児島県工業技術センター研究報告, No.33, 65-71 (2019)

## **Studies on the preventing effect of Sakurajima lava plasma coating on cutaneous metal allergy**

Takuro Kanekura

Department of Dermatology, Graduate School of Medical and Dental Sciences,  
Kagoshima University

Address: 8-35-1 Sakuragaoka, Kagoshima, 890-8520, Japan  
TEL: +81-99-275-5388

**Abstract:** Metal allergy is a cutaneous immunological disorder which causes erythema, edema, and vesicles with itching or pain at the areas of the skin contacted with metal hindering the patients in wearing metal accessories such as necklaces and rings. The main metal component which provokes metal allergy most frequently is nickel. Although acrylic coatings are used to prevent nickel allergy, there is also a risk of resin allergy. Therefore, inorganic coatings using metal oxides are expected to be effective.

In this study, we covered metallic nickel with an inorganic coating film composed of Sakurajima lava constituents using plasma coating technique and investigated its preventive effect on allergic reaction to nickel. Because we were concerned that

the surface roughness of the base material would affect the suppression of elution of metal components by lava coating, we assessed the physical properties of the lava coating to improve the influence of the surface roughness. As a result, no nickel components were detected from the surface of the lava coating.

In order to evaluate the effect of lava plasma coating on preventing nickel allergy, we conducted patch tests. In 1 of 3 patients who showed positive reaction for nickel patch test, the result of the test became negative by lava coating. Although it was confirmed that the coating with Sakurajima lava had a certain effect, further improvements will be required to make it more effective in preventing metal allergies.