

課題番号

2006A0105

課題名

マイクロビーム X 線回折法を用いたヒト毛髪の水溶液中での構造の解析(第2報)

実験責任者所属機関及び氏名

カネボウホームプロダクツ(株)ビューティケア研究所 岩本佳倫

共同研究者所属機関及び氏名

(株)カネボウ化粧品 基盤技術研究所 井上敬文

(財)高輝度光科学研究センター 太田昇、飯田陶子、井上勝晶、八木直人

使用ビームライン

BL40XU

実験結果：

(利用目的および利用成果の概要)

毛髪キューティクル部に存在する細胞膜複合体 (Cell Membrane Complex ; CMC) は、物質が毛髪内部へ浸透する重要な経路である。我々は、ヘルスケアの観点から毛髪用化粧品の処方設計する上で、また実際の浸透経路の役割を考察する上でも、CMC 構造を解析することが重要であると考え、マイクロビーム X 線を用いた small-angle X-ray scattering (SAXS) 実験によりその構造を推定してきた[1][2]。2005B 期では、実際の浸透現象が生じる環境を想定し、水溶液中での CMC 構造の変化を解析し、①蒸留水中では CMC 構造は膨潤する。②物質浸透を促進する化粧品成分を含む場合は CMC 構造を蒸留水中より更に膨潤し、構造変化と浸透性には高い相関がある事を見出した。この実験では、CMC 構造中の、脂質を主体とした β 層及びタンパク質を主体とした δ 層個々について、その変化を解析するには至らなかった。しかし、毛髪内部への浸透メカニズムを解明し、シャンプー、リンス、美容液やヘアカラーなどの効果を高め、有効成分を効率的に毛髪内部に浸透させる手法を開発するためには、 β 層 δ 層の各層に対して浸透促進成分がどのように影響しているかを解析する事が重要である。そこで、本研究では、溶液中での β 層 δ 層個々の構造変化を解析する手法の開発を試みた。今までの測定手法は、毛髪キューティクル部にビーム径約 $5\mu\text{m}$ の X 線を毛軸に対して垂直方向に $1\mu\text{m}$ 間隔で照射し、キューティクル層の中央部と考えられる最も強度の強い回折画像を選び、解析していた。この方法では、同一部位に複数回 X 線が照射される為、構造障害が生じている可能性があるものの、空気中での測定においては、現在の測定手法でも影響はない事を既に確認している。今回は、各層個々の挙動を詳細に把握すべく測定精度を向上させる為、溶液中での同一部位への連続照射による CMC 構造解析への影響を確認し、その影響を極力取り除く為、一部位に一回のみ照射するシステムを開発した。又、回折画像の解析に際し、1 次元化におけるピーク位置及びバックグラウンドの取り方を検討し、再現性の高い解析手法を開発し、溶液中でも CMC 構造各層の挙動を個々に把握する手法を開発した。

その手法を用いて、浸透促進剤である benzyl alcohol (BA) の CMC 各層への影響を確認する事で、毛髪における物質浸透メカニズムの解明に一步近づいた。

(利用方法および利用の結果、得られた主なデータ)

実験概要・SAXS 実験は以下のように実施した。パーマ・ブリーチなどの処理を施されていない毛髪を、日本人女性から採取して毛髪試料とした。この毛髪試料を引っ張った状態で固定する毛髪ホルダーにセットし、さらに毛髪ホルダーを溶液に浸漬するためのセルに入れて蒸留水又は 4 重量%BA 水溶液に毛髪を浸漬した状態で、BL40XU においてマイクロビーム X 線を照射し、SAXS パターンを得た。得られた 2 次元画像データを 1 次元化する事で解析した。先ず、連続照射による CMC 構造への影響を、蒸留水中で同一部位に 10 回連続照射し、得られた 1 次元化データよりピーク位置とピーク強度の変化から推察した。次に、一部位に一回のみ照射する方法として、毛軸に対して垂直方向に $1\mu\text{m}$ 、水平方向に $5\mu\text{m}$ の間隔で斜め方向にずらしながら X 線を照射するシステムを開発し、従来の、毛軸に対して垂直方向に $1\mu\text{m}$ 間隔でずらしながら照射する方法と対比した。次に得られた手法により、BA の影響を確認した。

結果およびデータ・同一部位への複数回の照射による影響を図 1 に示す。照射回数に応じて、CMC 構造由来の散乱ピーク強度は低下し、ピーク位置も小角側にシフトする。これは CMC 構造が X 線の影響を溶液中で顕著に受ける事を示唆している。又、比較した各々の照射システムの 1 元化グラフを図 2 に示す。今回開発した一部位に一照射するシステムでは、ピーク強度が十分強く得られているのがわかる。更に、今回得られた手法により、BA の CMC 各層への影響を確認した結果を図 3 に示す。BA は水溶液中で、 β 層 δ 層両層に影響し、共に膨潤させていた。

(結論・考察)

Benzyl alcohol などの浸透促進成分を添加することで染毛性が向上することは良く知られた現象であり、ヘアマニキュアなどの染毛製剤処方に利用されているが、促進成分が染毛性を向上させるメカニズムの解明は不十分であった。前回の実験で、種々の浸透促進成分により、溶液中で CMC の厚さは厚くなること、また染毛性との間に正の相関性があることを見出し、毛髪内部への物質の重要な浸透経路である CMC 構造が広がる事で染料が通過しやすくなり、結果として染毛性が高まるという染毛のメカニズムを提案した。その際、浸透促進成分が、CMC 構造中の脂質を主成分とした β 層とタンパク質を主成分とした δ 層のどちらへの関与が高いかを知ることは、効率的な浸透促進手法を開発していく上で重要な事である。前回の実験では、再現性よく β 層を見積もる事が出来なかった為、各層を個々に解析するまでに至らなかった。その原因のひとつとして、水溶液中での測定は空気中以上に X 線の連続照射による CMC 構造への影響が高い事が考えられる。これは、水溶液中では、X 線により水がイオン化してラジカルが生成し、そのラジカルが拡散する事でタンパク質分子や脂質分子に作用して CMC 構造に損傷が生

じたものと思われる。一方、空気中では、X線によるラジカルの発生が少なく、発生したラジカルも拡散できないために損傷が少なく、連続照射の影響が少なかったと思われる。そこで、CMC 構造各層を個々に解析する手法を開発する試みとして、一部位に一回のみ照射するシステムを開発し、解析を行った。その結果、前回までの手法より強い散乱強度の回折像が得られた。しかしながら、得られた回折像による CMC 構造各層の解析を行ったところ、図 4 に示すように、解析範囲及びバックグラウンドの取り方により解析結果が大きく異なる事がわかった。図 5 にピーク散乱角 ($Q=0.6$) における回折像半周の散乱強度を示した。溶液中では、空気中に比べてピーク幅は狭くなり、バックグラウンドの散乱強度及び各角度でのばらつきが大きくなっている事がわかる。そこで、解析範囲およびバックグラウンド範囲を種々の領域幅で検討した結果、従来のピーク散乱強度位置の $\pm 15^\circ$ 領域とバックグラウンドとしてピーク散乱強度位置から $90^\circ \pm 15^\circ$ の領域で解析する手法から、ピーク散乱強度位置 1 点とその $90^\circ \pm 75^\circ$ をバックグラウンドとして解析する事で、再現性の高いデータが得られた。

今回開発した照射システムおよび解析手法により、溶液中でも良好なデータを得られ、浸透促進剤である BA は、 β 層と δ 層の膨潤に寄与している事が示された。本手法を利用して、更に他の溶剤、化粧品原料の影響を検討する事で、毛髪における CMC 構造を介した物質浸透メカニズムが明らかとなり、より効果の高い毛髪化粧品製剤の開発が期待される。

(引用文献)

- 1) 2005B 利用報告書 (課題番号 2005B0778)
- 2) N. Ohta, T. Oka, K. Inoue, N. Yagi, K. Kato, I. Hatta, J. Appl. Cryst. 38, 274 (2005)

削除:

