

2019B1682

BL43IR

## ヒト毛髪におけるグリオキシル酸に対する浸透促進成分の効果の顕微 IR 法による検証

### IR Mapping to Visualize the Distribution of Glyoxylic Acid with a Penetration Enhancer in Human Hair

宇山 允人, 吉羽 峻, 武知 美和, 三好 里奈, 岡部 真也, 野田 清義, 金子 美桜  
Makoto Uyama, Ryo Yoshiba, Miwa Takechi, Rina Miyoshi, Sinya Okabe, Seigi Noda, Mio Kaneko

資生堂グローバルイノベーションセンター  
Shiseido Global Innovation Center

ヘアケア製品のストレートパーマ剤として汎用されているグリオキシル酸 (GA) について SPring-8 BL43IR に設置された顕微赤外分光 (IR) 装置を用いて、毛髪内部での GA の分布の評価並びに浸透促進剤併用による浸透促進効果を検証した。結果、GA は浸透促進剤を併用せずとも毛髪の深部まで浸透していることが明らかとなった。

**キーワード：** グリオキシル酸、顕微 IR、マッピング、毛髪

#### 背景と研究目的：

グリオキシル酸 (GA) はヘアケア製品のストレートパーマ剤として汎用されている。毛髪はその内部よりメデュラ、コルテックス、キューティクルという構造に分かれている。GA 単独もしくは GA に浸透促進剤を組み合わせることで毛髪内部のどこまで浸透しているか、その分布を解明することは単に科学的な興味に留まらず、よりよいストレートパーマ剤を開発する上で重要である。しかしながら、分解能的には軟 X 線顕微鏡や Nano-SIMS (二次イオン質量分析) が優れているが GA が炭素、水素、酸素から構成される非常に単純な構造であるため、GA を自然界にはほとんど存在しない同位体ラベル化しない限り、GA 由来の信号を捉えることは困難である。その点において、IR は官能基に関する情報を高感度にかつ非破壊で得るのに優れた手法である[1-3]。ヒト毛髪の直径は 100  $\mu\text{m}$  程度であるのに対し、実験室系の顕微 IR 装置の分解能は 20  $\mu\text{m}$  程度と十分な分解能を有しておらず、毛髪内に存在する微量の GA を検出するには輝度も不足している。一方、SPring-8 BL43IR に設置された顕微 IR 装置は分解能 5  $\mu\text{m}$ 、高輝度と優れた性能を有している。そこで本研究では GA の毛髪内部の分布を IR 吸収スペクトルから明らかにすることと浸透促進剤併用による浸透促進効果を検証することを目的として実験を行った。

#### 試料：

ヒト毛髪表面に付着した化学物質を除去するために、実験前にシャンプーで洗浄し、ヘアドライヤーで乾燥させた。これをコントロール (GA 未処理毛) とした。その後、5%の GA 水溶液に 30 分毛髪を浸し、お湯で洗浄した後に、ヘアアイロンをあてた。これを GA5% 処理毛とした。さらに作用機序は不明だが、恐らく GA の毛髪への浸透促進を高めていると考えられるグルコノデルタラクトン (GDL) 3%を含む GA5%水溶液に上記と同様、30 分毛髪を浸し、お湯で洗浄した後に、ヘアアイロンをあてた。これを GA5%+GDL3% 処理毛とした。これら三つのサンプルをマイクローム (Thermo Scientific Microm HM325 Rotary Microtome) を用いて  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  で 6  $\mu\text{m}$  の厚さに切断した。切断した毛髪はフッ化バリウム板に載せ、顕微 IR の試料台に設置した。

#### 実験条件：

SPring-8 (Hyogo, Japan) の BL43IR に設置された顕微 IR 分光光度計 (VERTEX 70 and Hyperion 2000, Bruker) を用いてフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定を行った。蓄積リングからの IR ビーム径はアパーチャーを用いて  $5 \times 5\text{ }\mu\text{m}^2$  まで絞った。IR 吸収スペクトルは波数  $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  の範囲を分解能  $4\text{ cm}^{-1}$ 、64 回積算、XY 軸方向 2  $\mu\text{m}$  刻みで測定した。得られたデータは分光測定データ解析ソフトウェア OPUS を用いて解析した。

結果および考察：

Figure 1 と Figure 2 に得られた IR スペクトルの結果を示す。全てのスペクトルは毛髪最内部（メデュラ）から外周部（キューティクル）に向かって、2  $\mu\text{m}$  刻みで示している。スペクトルから明らかなようにキューティクルはメデュラやコルテックスとは明らかに異なるスペクトルになっている。また、毛髪最内部メデュラには脂質が豊富に存在することが報告されており[2]、Figure 1 における 2800–3000  $\text{cm}^{-1}$  のバンドはその脂質のアルキル鎖 ( $-\text{CH}_2-$ ) に由来するが GA はメチレン基を有していないためここでは深く注目していない。Figure 2 で認められる 1650, 1630, 1580, 1540  $\text{cm}^{-1}$  付近のバンドは、それぞれ毛髪のたんぱく質の高次構造由来と考えられる。1650  $\text{cm}^{-1}$  付近のバンドはアミド I の  $\alpha$ -ヘリックス構造中のポリペプチド鎖の振動に由来し、1630  $\text{cm}^{-1}$  付近の肩はアミド I の  $\beta$ -シート構造中のポリペプチド鎖の振動に由来すると共にメデュラやコルテックスで強度が強いことが知られている[1]。また、最内部メデュラ起因のこれらバンドの IR 吸収スペクトルのプロファイルが、GA5% 処理や GA5%+GDL3% 処理によってシャープになっていることが分かる。一方、1550  $\text{cm}^{-1}$ 、1520  $\text{cm}^{-1}$  付近のバンドにアミド II の  $\alpha$ -ヘリックスの振動およびアミド II の  $\beta$ -シート構造中の振動に由来するバンドが存在することが知られているが[2]、これらは確認できていない。IR スペクトルのプロファイルがシャープになる理由として結合間距離が不揃いの状態から揃った状態に変化する、もしくは特定のバンドを持つ成分の結合数が増えるかのどちらかが考えられる。今回の場合は、おそらく毛髪内のたんぱく質の官能基の結合間距離が GA の浸透並びにそれに続くアイロン処理によって等しく整ったことによるものである可能性が高いと考えている。この推測が正しいとするとこの結果は GA は容易にヒト毛髪最内部のメデュラまで浸透していることを示唆している。一方で GA は 1720  $\text{cm}^{-1}$  付近に C=O 伸縮由来の鋭い吸収を持つことが知られている (Figure 3)。しかしながら本研究において GA 由来の吸収を確認することはできなかった。このため GA 由来の吸収スペクトルの分布から直接毛髪内の GA の分布を評価することができなかった。これは恐らくアイロン処理によって反応性が高い GA が毛髪中のアミノ酸残基と化学結合したためにバンドが消失したものと考えている。また毛髪残基との化学反応は知る限りにおいて不明であるが、一般的にアミンと GA の化学反応において脱炭酸が生じ、アミド結合が生じることが知られているため、アイロン処理によって毛髪内でも同様の化学反応が起こっていると推測している[4]。仮にそれが正しいとすると、アミド結合は毛髪内で豊富に存在するため、GA 処理によって多少アミド結合が増減した程度では全体のスペクトルには大きな影響を及ぼさないものと考えている。Figure 4 に 1700–1760  $\text{cm}^{-1}$  でイメージングした画像を示す。上述のようにアイロン処理によって GA が消失してしまったため、イメージングから GA の分布を推測することは困難であった。

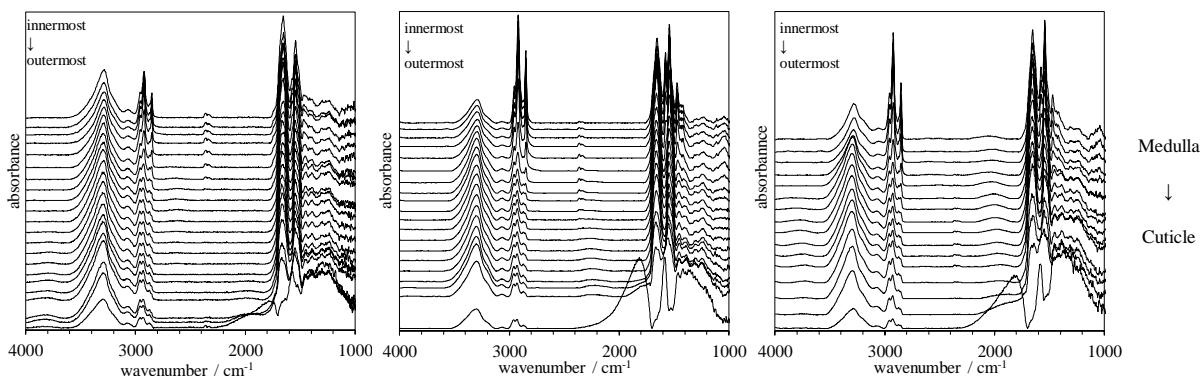


Figure 1. IR spectra of (a) Control, (b) GA5%, and (c) GA5%+GDL3% hairs in the wave number range of 1000–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

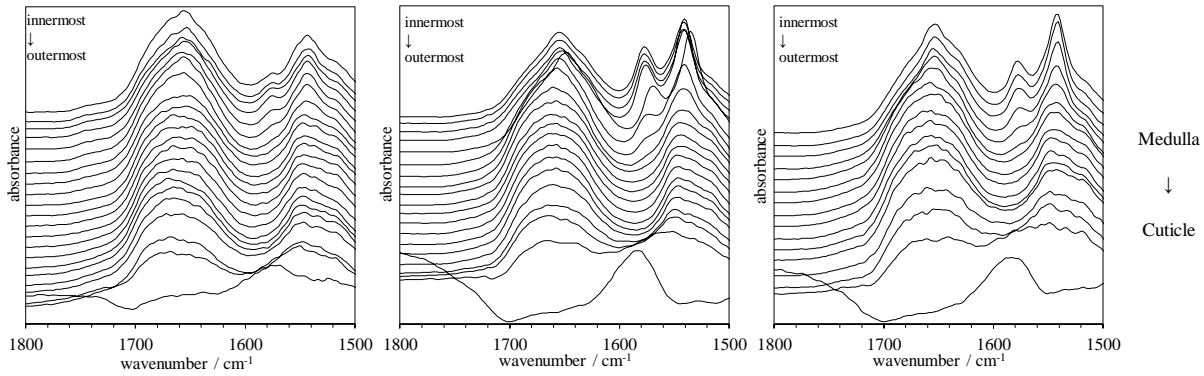


Figure 2. Figure 1. IR spectra of (a) Control, (b) GA5%, and (c) GA5%+GDL3% hairs in the wave number range of 1500–1800  $\text{cm}^{-1}$ .

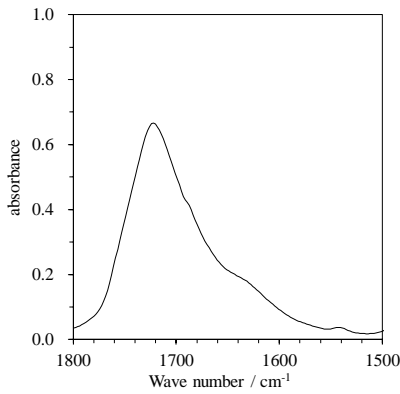


Figure 3. IR spectrum of GA in the wave number range of 1500–1800  $\text{cm}^{-1}$ .

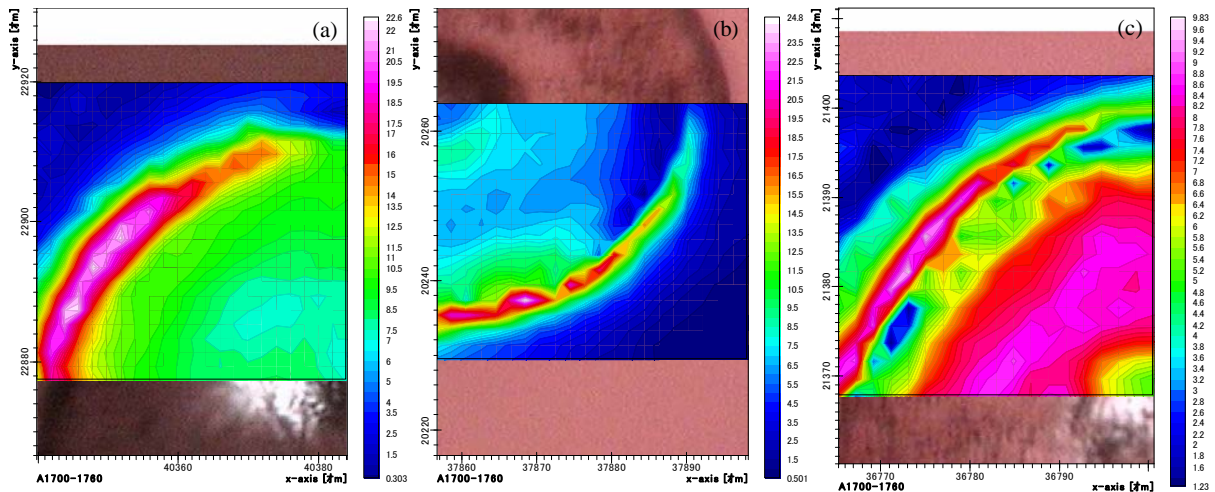


Figure 4. FT-IR images of (a) control, (b) GA5%, and (c) GA5%+GDL3% hairs obtained from the integration of the band between 1700–1760  $\text{cm}^{-1}$ .

まとめ：

GA に対する浸透促進成分の効果について顕微 IR 法を用いて評価した。アイロン処理により GA が毛髪内のアミノ酸残基と化学結合したため、GA 由来のピークを確認することはできなかった。また GA 単独、GA と GDL 併用の場合どちらにおいても、特にメデュラ領域のアミド I、アミド II のバンドがシャープになっていることから、①GA 単独でもメデュラまで浸透すること、②これらの処理により毛髪内のたんぱく質の官能基の結合間距離が等しく整うことが示唆された。しかしながら、浸透促進成分である GDL の効果は確認できなかった。

参考文献：

- [1] L. Kreplak, *Biophys. J.*, **87**, 640 (2004).
- [2] G. Zhang, *J. Biomed. Opt.*, **16**, 056009 (2011).
- [3] C. Boga, *Biophys. Int. J. Cosmet. Sci.*, **36**, 459 (2014).
- [4] D-Z. Lin, J-M. Huang, *Org. Lett.*, **20**, 2112 (2018).

---

(Received: May 20, 2020; Accepted: February 18, 2021; Published: February 25, 2021)