

毛髪糖酸化に伴う内部構造の変化 Changes in Internal Structure of Hair Associated with Glyco-oxidation

萬代 由莉恵^a, 水巻 裕美子^a, 小西 智也^a, 中山 真伍^a, 江村 祐希^a, 森脇 太郎^b,
安 鋼^a

Yurie Mandai^a, Yumiko Mizumaki^a, Tomoya Konishi^a, Shingo Nakayama^a, Yuki Emura^a,
Taro Moriwaki^b, Gang An^a

^a コタ株式会社, ^b (公財)高輝度光科学研究センター,
^aCOTA CO., LTD., ^bJASRI.

毛髪をブリーチ処理すると、ケラチンタンパクのシステインの酸化によってシステイン酸が生成されることが知られている。しかし、ブリーチ処理に UV 照射の影響を加味した毛髪構造への影響は知られていない。我々は毛髪へのブリーチ処理+UV 照射処理によって起こるダメージ現象「糖酸化」による毛髪構造変化の詳細な解析を試みた。結果から、ブリーチ処理によるシステイン酸生成現象は糖酸化現象と並行して起きていることが確認できた。また、ブリーチ処理によるアミド I/アミド II の減少傾向は、糖酸化毛髪においても確認された。一方、毛髪中の AGEs 様蛍光性物質に関して、本試験結果では、健康毛髪(A)と糖酸化処理を施したダメージ毛髪(B)の間で毛髪メデュラの赤外スペクトル全体には大きな差異が見られなかったが、アミド I/アミド II ピーク強度比が比較的低い部位では、ピーク強度比が高い部位では見られない 1577 cm^{-1} のピークが観察された。

キーワード：

毛髪、紫外線、糖酸化、AGEs、システイン酸、顕微 IR

背景と研究目的：

【背景】我々はこれまでに、ブリーチ処理および紫外線(UV)照射処理を施した毛髪内部に AGEs (Advanced Glycation Endproducts) 様の蛍光性物質が蓄積することを初めて発見し、この現象を「糖酸化」と名付けた。さらに、この AGEs 様蛍光性物質が毛髪メデュラ領域に多く生成すること、糖酸化が進んだ毛髪はしなやかさが失われ、AGEs 様蛍光性物質の生成を抑制する物質を作用させることでしなやかさが回復することを確認している[1]。糖酸化のきっかけが「ブリーチ施術やカラー施術を行う」「外出時に頭髪に紫外線を浴びる」という消費者の一般的な生活行動であることから、このようなダメージを防ぐことは消費者にとって大いに意義がある。一般にブリーチ施術は、過酸化水素などの酸化剤を用い、毛髪中のメラニン色素を酸化脱色させながら、毛髪内ケラチンタンパクの主要なアミノ酸であるシステインを過剰に酸化しシステイン酸を生成させることが知られている。このシステイン酸の生成により毛髪内部タンパクのジスルフィド結合が切断されることが、毛髪タンパクの溶出につながるということが報告されている[2]。しかし、ブリーチ処理に UV 照射の影響を加味した毛髪構造への影響は知られておらず、糖酸化による毛髪構造変化の詳細に解析することで、この新規ダメージ機構の解明およびダメージ抑制手法の開発につながることを期待される。

【目的】未知の現象である毛髪糖酸化に関する知見を得て、カラーやブリーチ施術後の髪を美しく保ちたいという消費者のニーズに応える研究開発に寄与する。ブリーチ処理および UV 照射処理の併用が毛髪内部構造にどのような変化をもたらすかを検証することを目的とする。

実験：

【試料名】

測定試料は以下の通り、4 種類に分けられる。(a) 健康毛髪、(b) 健康毛髪に対してブリーチ処理+UV 照射処理(糖酸化処理)を施したダメージ毛髪、(c)植物エキス X で浸漬処理した健康毛髪、(d) 植物エキス X で浸漬処理した毛髪に対して糖酸化処理を施したダメージ毛髪

【実験方法、使用装置】

最初に各毛髪繊維をマイクロトームにより $10\ \mu\text{m}$ の厚さで切片化し、毛髪断面サンプルを調製した。このように調製した毛髪切片について、あらかじめ切片状態を 3D 顕微鏡にて測定し、サンプルの選別を行った。その後、赤外透過材料であるフッ化バリウム基板上で、赤外顕微鏡による透過測定を行った。赤外光は、アパーチャーにて領域を $5.0\ \mu\text{m}\times 5.0\ \mu\text{m}$ に制限して照射した。MCT 検出器を用い、測定波数範囲は $4000 - 700\ \text{cm}^{-1}$ とし、積算回数は 128 とした。毛髪中のシステイン酸は $1042\ \text{cm}^{-1}$ に現われる S-O 伸縮振動から検出し、アミド II バンド ($1540\ \text{cm}^{-1}$) のピーク強度に対する $1042\ \text{cm}^{-1}$ におけるピークの強度からイメージマッピング図を作成し、システイン酸の生成挙動を評価した。

また、得られたスペクトルのアミド I ($1650\ \text{cm}^{-1}$) / アミド II ($1540\ \text{cm}^{-1}$) のピーク強度比、および芳香環 C=C 結合を示すとみられる $1577\ \text{cm}^{-1}$ のピークのアミド II ($1540\ \text{cm}^{-1}$) に対するピーク強度についても検証した。

結果および考察：

図 1 に上述のイメージマッピング図を示す。図の縦軸および横軸は測定点を示し、測定点間の距離は $5.0\ \mu\text{m}$ である。図 1 に示した通り、健康毛髪より糖酸化処理を施したダメージ毛髪の方がシステイン酸は顕著に増加した。また糖酸化を抑制する植物エキス X 処理によるシステイン酸生成の抑制は見られなかった。本研究結果から、ブリーチ処理によるシステイン酸生成現象は糖酸化現象と並行して起きていることが確認できた。また、ブリーチ処理によるアミド I / アミド II の減少傾向[3]は、糖酸化毛髪においても確認された。

一方、毛髪中の AGEs 様蛍光性物質に関して、本試験結果では、健康毛髪(A)と糖酸化処理を施したダメージ毛髪(B)の間で毛髪メデュラの赤外スペクトル全体には大きな差異は見られなかったが、アミド I / アミド II ピーク強度比が比較的低い部位では、ピーク強度比が高い部位では見られない $1577\ \text{cm}^{-1}$ のピークが観察された。糖酸化と毛髪物性との関係から、糖酸化によって生成した AGEs 様蛍光性物質が毛髪の内部構造を乱れさせることにより、毛髪のしなやかさが失われるという関連が推測される。アミド I / アミド II ピーク強度比は α -ヘリックスの量を示す指標とされているため、AGEs 様蛍光性物質の生成により α -ヘリックス構造が乱れたことを反映している可能性が考えられる。

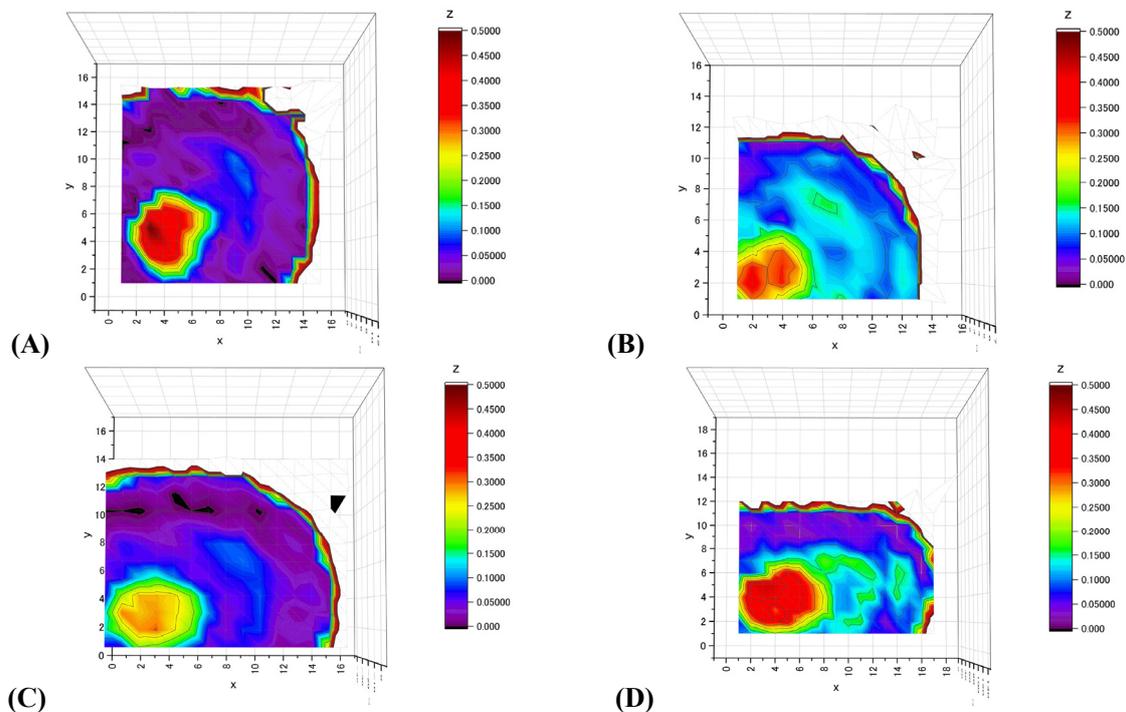


図 1：毛髪内の S-O 伸縮振動 ($1042\ \text{cm}^{-1}$) ピーク面積値のイメージマッピング図

今後の課題：

今後はこの毛髪構造の乱れと AGEs 様蛍光性物質との関連をさらに詳細に調べるため、赤外顕微鏡以外の手法も併用しながら、解析を進める予定である。

参考文献：

- [1] 「AGEs の解析手法を利用した日常ダメージの毛髪への影響評価」 第 25 回糖化ストレス研究会一般演題発表
- [2] 奥昌子ら, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn*, 21, 198-203 (1987).
- [3] 稲益悟志ら, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn*, 50, 209-217 (2016).