

2020A1611

BL40XU

添加剤により誘起される毛髪マイクロ構造変化の
マイクロビーム SAXS 解析
Micro-beam SAXS Analysis of Structural Change of Hair
Induced by Additives

磯崎 勝弘^a, 高谷 光^b, 占部 駿^c, 中川 淳史^c
Katsuhiko Isozaki^a, Hikaru Takaya^b, Shun Urabe^c, Atsushi Nakagawa^c

^a京都大学化学研究所, ^b帝京科学大学, ^c株式会社マンダム

^aInstitute for Chemical Research, Kyoto University, ^bTeikyo University of Science, ^cMandom Corporation

実験室系小角 X 線散乱 (SAXS) 回折計では評価が困難な毛髪内部の微小構造変化を検出することを目的として、放射光マイクロビーム SAXS 測定を行った。低湿条件、および高湿条件において、各種添加剤を浸透させた毛髪のマイクロビーム SAXS 測定を行った結果、毛髪を中心部付近に湿度条件に応じた構造変化が観測され、これが特定の添加剤を用いた場合に抑制されることが明らかとなった。

キーワード： 毛髪, 小角 X 線散乱, マイクロビーム, 添加剤, ミクロ構造変化

背景と研究目的：

毛髪のスタイリングは快適な人間生活を送るための手段の一つとして世界中で幅広い人種・世代に受け入れられている。スタイリングに用いられる薬剤は主に水溶液状態で毛髪表面に付着し、水の蒸発に伴って固化することで毛髪の形状保持を実現しているが、発汗や雨などによって薬剤が溶解することで、形状保持能を失うとともに、溶出した薬剤が顔や首に付着することで不快感を生じる、というデメリットを抱えている。一方で、化学反応により毛髪内のタンパク質を改質・架橋するパーマは形状の保持性能は高いものの、毛髪形状を簡単には元に戻せない、また毛髪タンパク質の改質に伴う毛髪へのダメージを避けられない、というデメリットを有している。従来のスタイリングの方法論とは異なり、毛髪を構成するタンパク質に対して非共有結合性相互作用により強く結合する化合物を毛髪内部に浸透・結合させることができれば、これまで問題となっていた薬剤の漏出を避けるとともに、毛髪形状の変化が容易な画期的な毛髪スタイリング剤の開発につながる。株式会社マンダムと京都大学は共同研究を通じて、すでに α -ケトグルタル酸が毛髪内部に浸透し、毛髪形状を保持する機能を有することを見出し、技術発表を国内外に向けて行っている[1]。また、本技術を利用した全く新しいタイプの毛髪スタイリング剤がすでにマンダム社から製品販売されている。

これまでに、実験室系 SAXS 装置を用いて添加剤化合物による毛髪のマイクロ構造解析を行った結果、毛髪内の充間物質に由来すると考えられる散乱が化合物添加に伴って変化することが確認された (図 1)。また、加湿条件においても添加剤化合物の毛髪形状保持効果は維持されるとともに、SAXS における構造変化も保持されることから、添加剤化合物と充間物質との分子間相互作用が毛髪形状保持のための鍵であることが強く示唆されている (図 2)。分子構造の類似するカルボン酸類を用いた場合、毛髪形状保持能が低下するとともに、SAXS においても加湿条件下で構造変化が観測されることから、充間物質との適切な分子間相互作用形成が重要であると考えている。しかし、これまでの実験室系 SAXS 装置を用いた測定では散乱強度を増加させるために毛髪を 10 本束ねて測定しており、毛髪内の全てのマイクロ構造を平均化したデータしか得られず、毛髪内部のどの部位でこれらの構造変化が起きているのかは全く分かっていない。そこで、本課題では放射光マイクロビーム SAXS を用いて 1 本の毛髪内部の各部位における SAXS パターンを取得することで、 α -ケトグルタル酸が毛髪内のどの領域に浸透して構造変化を誘起しているのかを明らかにすることを目的とした。

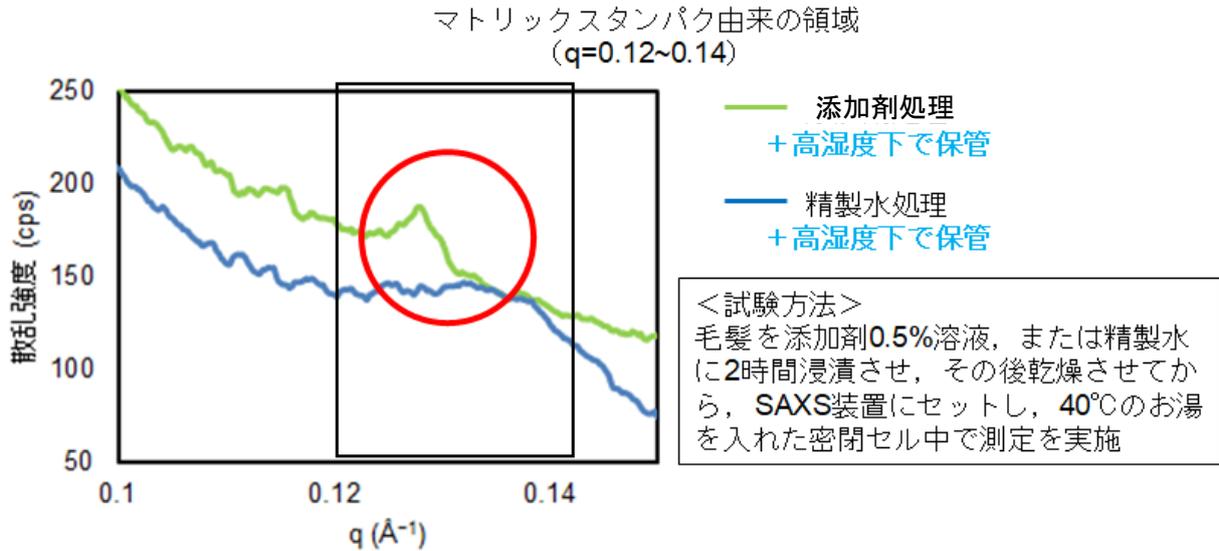


図1. 実験室系 SAXS 装置による添加剤化合物による毛髪マイクロ構造変化の解析結果

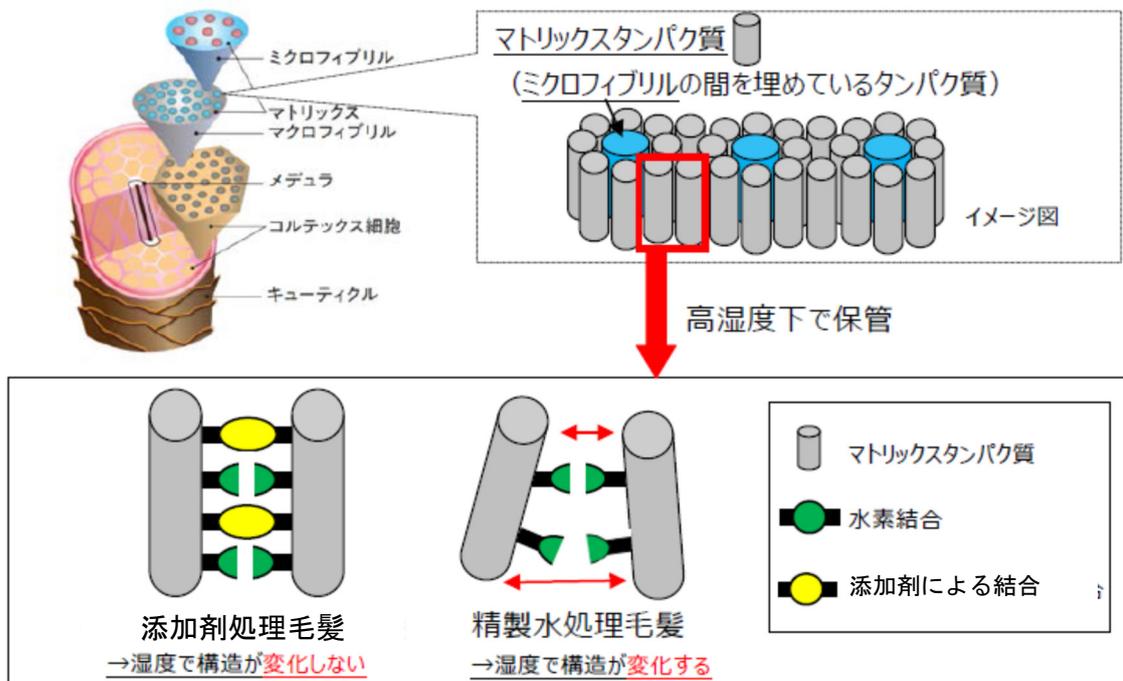


図2. 高湿度下でのマトリックスタンパク質の規則構造変化の模式図

実験:

実験は BL40XU ビームラインで行った。測定では湿度制御を行うための樹脂製チャンバーを用い、飽和塩水溶液を用いてチャンバー内の湿度を制御して測定を行った。測定試料はアジア人女性の毛髪であり、添加剤処理を行った毛髪を 1 本ずつ間隔を開けてカプトンフィルムに貼り付けたものをチャンバー内に設置した。測定に用いたマイクロビーム X 線はエネルギー: 15 keV ($\lambda=0.8267 \text{ Å}$)、ビーム径: $4.3 \mu\text{m} \times 4.0 \mu\text{m}$ 、光子束: $2 \times 10^{11} \text{ photons/s}$ 、ピクセルサイズ: $40.4 \mu\text{m}$ であり、カメラ長は 1571.5 mm (校正試料: ベヘン酸銀) とした。X 線照射によるサンプル劣化の影響を最小限に抑えるため、露光時間を検討した結果、X 線散乱強度に大きな変化の生じない 1 秒露光を採用し、1 点あたりの強度を増加させるために 2 回積算で測定を行った。これらの条件で、 $5 \mu\text{m}$ ずつステージを移動させながら毛髪を横断しながら連続的に X 線照射を行うことで、毛髪各部の SAXS パターンを取得した。

結果および考察：

図3に毛髪各部位における典型的な SAXS 像を示す。キューティクル、および毛髪内部の SAXS 像はこれまでの報告[2,3]と同様に、赤道方位から約 3.6° 傾いた散乱 (図 3a)、およびマイクロフィブリル周期構造に由来する赤道方位の散乱 (図 3b) が観測された。実験室系 SAXS 装置による測定から α -ケトグルタル酸による変化が確認されている $q=0.13 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の散乱は毛髪中心部付近においてリング状の散乱として観測された。低湿、高湿条件における SAXS 散乱像を解析した結果、通常の毛髪は高湿条件においてこのリング状散乱が消失するのに対し、添加剤処理した毛髪では実験室系 SAXS 装置において観察された湿度応答性と良い一致が見られ、高湿度条件においてもリング状散乱が保持されることが明らかとなった。同様の周期長の散乱はこれまでの毛髪研究において外部環境に敏感に反応するマイクロ構造であると考えられており、このようなマイクロ構造の変化は乳がんの診断や重金属被毒の検出に有効であることがすでに報告されている[4,5]。しかし、この構造変化部位は結晶性脂質、もしくは糖タンパクに由来すると考えられているが、まだ解明されていない。また、この外部環境応答部位の局在箇所を調べた研究例は無く、今回初めて毛髪中心部に偏在することが明らかになった。

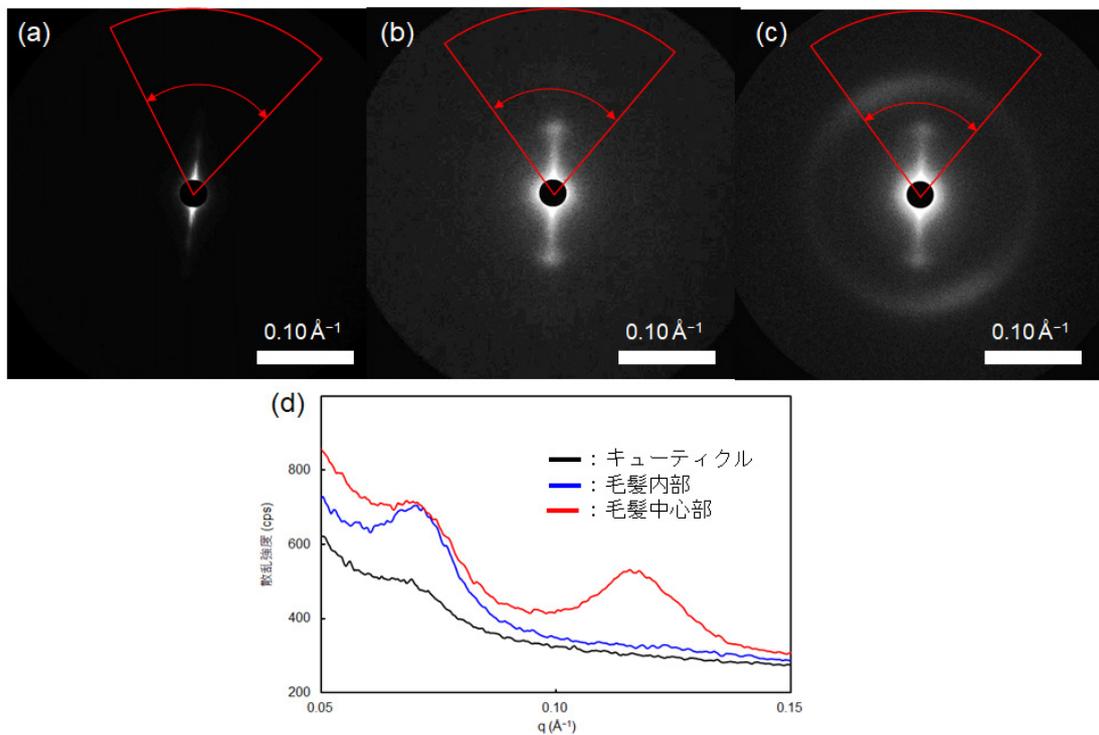


図3. (a) キューティクル、(b) 毛髪内部、(c) 毛髪中心部の典型 SAXS 像と赤道方位の積分領域。(d) (a)、(b)、(c)の SAXS パターン。

まとめ：

放射光マイクロビーム SAXS を用いて毛髪各部の微小構造変化を追跡した結果、 α -ケトグルタル酸と強く相互作用することで、高湿条件においても毛髪形状を保持する機能を発現する部位が毛髪中心部に局在することが明らかになった。

参考文献：

- [1] S. Urabe *et al.*, *25th International Federation of Societies of Cosmetic Chemists Conference*, 2019, 85, 113.
- [2] N. Ohta *et al.*, *J. Appl. Cryst.*, **38**, 274 (2005).
- [3] Y. Kajiura *et al.*, *J. Struct. Biol.*, **155**, 438 (2006).
- [4] V. James *et al.*, *Nature*, **398**, 33, (1999).
- [5] X. Xing *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 11214 (2013).