

赤外顕微鏡による毛髪の水収着挙動解析 Analysis of Water Adsorption-Desorption Behavior of Hair Using InfraRed Microspectroscopy

木村 洋則, 鈴田 和之, 武田 基希, 木村 拳, 小林 和樹,
藤原 暢之, 山本 晃大, 水野 真吾, 小松 寛武, 細井 菜海, 伊藤 廉
Hironori Kimura, Kazuyuki Suzuta, Motoki Takeda, Ken Kimura, Kazuki Kobayashi,
Nobuyuki Fujiwara, Kota Yamamoto, Shingo Mizuno, Hiromu Komatsu, Nami Hosoi, Len Ito

(株)ミルボン
Milbon Co. Ltd.

ヘアカラーは、毛髪の色味を変化させるだけでなく、その脱色作用に伴い乾燥感などの毛髪ダメージも同時に引き起こす。このようなダメージによる毛髪タンパク質の構造や水分特性の変化を明らかにし、効果的なダメージ補修技術を構築することを目的として、顕微赤外吸収マッピング測定を用いて、脱色処理によるタンパク質二次構造と水の吸脱着挙動の変化を分析した。その結果、湿度変化による水和水の増減に伴い、 α -ヘリックス構造が崩壊または構成されることが確認された。また、脱色処理による毛髪タンパク質の変性は、高湿度環境で水和しやすい領域において主に生じることが示唆された。

キーワード： 毛髪、赤外分光法

背景と研究目的：

多くの消費者が美しいヘアデザインを維持するために、ヘアカラーにより髪色を望みの色に変化させている。ヘアカラー剤の多くは塩基性条件下で過酸化水素などの酸化剤を用いることで、毛髪内のメラニンを酸化分解し脱色効果を得ている。しかし、ヘアカラーは副次的に毛髪ダメージを引き起こし、パサつきや乾燥感といった髪の悩みにつながるものが広く知られている。このようなダメージを補修し、髪の美しさを保つ製品開発ニーズに応えるべく、ダメージ機構解明のための研究が多く進められている。

毛髪は外周部および内部において、それぞれキューティクル細胞およびコルテックス細胞が細胞膜複合体 (CMC) により接合された複雑な構造を有している[1]。そこで、水の輸送経路であると考えられている CMC や毛髪の主成分であるケラチンタンパク質に着眼して、毛髪の水吸脱着メカニズムの解明が進められてきた。例えば、小角 X 線散乱測定により、脱色処理に伴い毛髪の水分蒸散速度が増大するとともに、CMC の脂質層が薄層化することが確認されている[2]。また、毛髪タンパク質と水分子の存在状態についてもパルス NMR を用いて分析した結果、タンパク質と水の分子運動性が低下することが示された[3]。さらに、コルテックス領域のタンパク質の赤外吸収スペクトルを解析することで、脱色処理により α -ヘリックス構造の崩壊[4]や結合水量の減少[3]が引き起こされることが見出されている。以上のように、脱色処理による毛髪内の水分特性変化と、それに付随する毛髪タンパク質変化の関係性を解明することは、毛髪ダメージに対するクリティカルな補修技術の構築につながると期待される。

そこで本研究では、脱色処理による毛髪タンパク質の水分特性変化や、タンパク質二次構造と水分特性との関係性を解明することを目的として、加湿または除湿した際の毛髪内部の赤外吸収スペクトル変化から、水吸脱着挙動およびタンパク質二次構造を解析した。

実験：

5 人分の化学処理を受けていない毛髪を、アンモニアで pH を 10.4 に調整した 3%過酸化水素水溶液に 30 分間浸漬した後水洗し、その後各毛髪をマイクロームで 3 μm の厚さで切片化することで毛髪断面試料を調製した。このように調製した毛髪切片について、あらかじめ切片厚と平滑性を 3D 顕微鏡にて測定した後、赤外透過材料であるフッ化カルシウム板にのせた。赤外顕微鏡 XY

試料ステージ上で、加湿過程として相対湿度を 10% から 80% まで約 10% ずつ上げ、その後除湿過程として 80% から 10% まで約 10% ずつ下げながら、毛髪切片について透過測定を行った。赤外光は、アパーチャーにて領域を $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ に制限して照射した。MCT 検出器を用い、測定波数範囲は $4000\text{--}700\ \text{cm}^{-1}$ 、積算回数は 64 として、赤外吸収スペクトルを取得した。 νOH 伸縮バンド由来のピークを含む $3620\text{--}3100\ \text{cm}^{-1}$ のピーク面積を、 $1600\text{--}1480\ \text{cm}^{-1}$ のアミド II バンドの面積で除することで、タンパク質あたりの推定水分量を算出した (Fig. 1)。また、文献[5, 6]に従い、 $1700\text{--}1600\ \text{cm}^{-1}$ に含まれる複数のアミド I 振動子をカーブフィッティング解析にてピーク分離することでタンパク質の二次構造情報を解析した。アミド I バンドの総面積に対する、 α -ヘリックス構造に由来する分離ピークの面積比率を α -ヘリックス含量として算出した (Fig. 2)。推定水分量に対して α -ヘリックス含量をプロットし、最小二乗法を用いて近似直線を求めた (Fig. 3)。

結果および考察：

除湿過程では、加湿過程よりも推定水分量が少ないことが確認された (Fig. 1)。また、脱色処理により、加湿過程および除湿過程における推定水分量がわずかに低下した。 α -ヘリックス含量は加湿過程において減少し、除湿過程において増加した (Fig. 2)。除湿過程における α -ヘリックス含量は、加湿過程よりも多かった。脱色処理毛髪では、加湿過程および除湿過程において、相対湿度 80% を除き、未処理毛髪よりも α -ヘリックス含量が少なかった。Fig. 3 から、 α -ヘリックス含量は推定水分量に対して一次的に減少することが見出された。

以上から、加湿過程では、毛髪内の水分量増加に伴い、毛髪タンパク質の α -ヘリックス構造維持に必要な水素結合の開裂が誘起されることで、 α -ヘリックス構造の崩壊が進行すると考えられる。除湿過程では、毛髪タンパク質に水和した水分子が脱離し、水素結合が形成され、 α -ヘリックス構造が再構成され则认为される。脱色による α -ヘリックス含量の減少は、相対湿度 70% 以下で顕著であるが、相対湿度 80% では確認されなかったことから、脱色による毛髪タンパク質の変性は、相対湿度 80% で水分子が水和して α -ヘリックス構造が崩れやすい領域において主に生じ、水分子が水和しにくく α -ヘリックス構造が崩れにくい領域においてはほとんど生じないことが示唆された。

今後の課題：

本研究にて示された、脱色処理によるタンパク質二次構造や水吸脱着挙動の変化についての理解を深めるため、来期以降さらに検討を進めていく予定である。

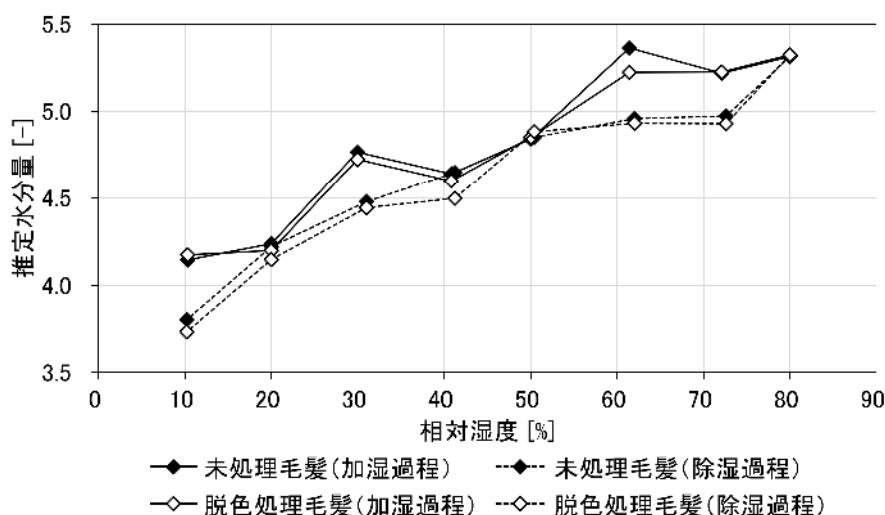


Fig. 1 加湿および除湿過程における推定水分量の変化。

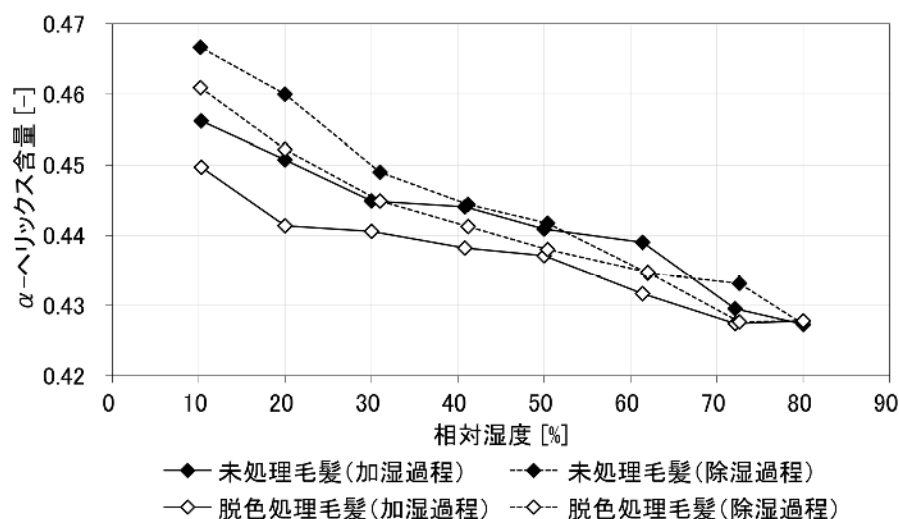


Fig. 2 加湿および除湿過程における α -ヘリックス含量の変化.

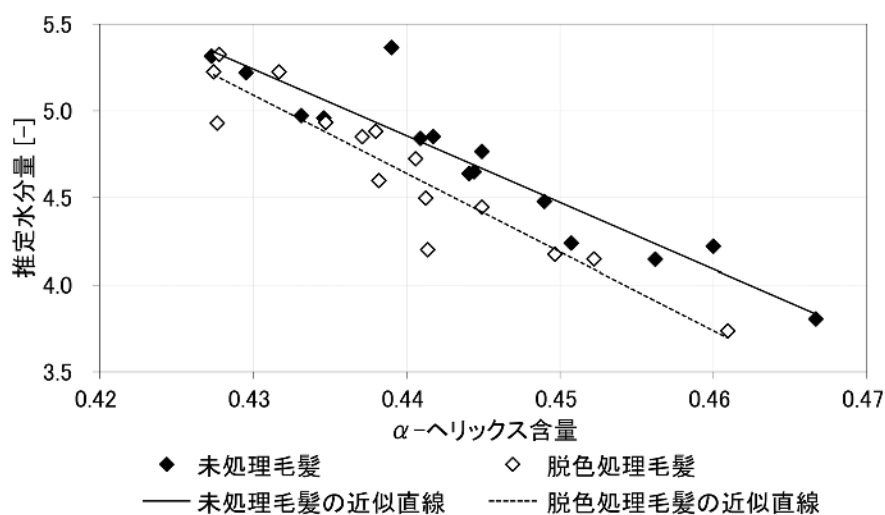


Fig. 3 推定水分量と α -ヘリックス含量の関係.

- [1] C. R. Robbins, "Chemical and Physical Behavior of Human Hair", 4th ed., Springer-Verlag, New York, (2002).
- [2] S. Kobayashi, et al., *SPring-8 / SACLA Research Report*, **9**(5), 337 (2021).
- [3] S. Kobayashi, et al., *Peptide Science 2020*, 151 (2021).
- [4] 令和 6 年度 SPring-8 一般課題 (産業分野) 実施報告書 2024A1361.
- [5] M. Furuta, et al., *The 19th Annual Meeting of the Protein Science Society of Japan*, 2P161 (2019).
- [6] H. Yang, et al., *Nat. Protoc.*, **10**, 382 (2015).