

時間分割マイクロビーム小角 X 線散乱による溶液中の毛髪構造解析 Structure analysis of wet human hair by time-resolved microbeam SAXS

梶浦 嘉夫^a, 伊藤 隆司^a, 篠原 佑也^b, 雨宮 慶幸^b
Yoshio Kajiuara^a, Takashi Itou^a, Yuya Shinohara^b, Yoshiyuki Amemiya^b

^a花王株式会社, ^b東京大学
^aKao corporation, ^bThe University of Tokyo

マクロビーム X 線で水中に浸漬した毛髪の時分割小角 X 線散乱を測定することにより、種々のくせ形状の毛髪や幅広い年代から採取した毛髪の微小部位の膨潤挙動を調べた。その結果、アフリカンアメリカンのカールした毛髪において、カール内側と外側でナノスケールの膨潤挙動が異なっていることを示す結果が得られた。またその膨潤率の差異の大きさと、毛髪を水中に浸漬したときのカール形状の変化との相関を示唆する傾向が見られた。

キーワード： 毛髪、膨潤、中間径フィラメント

背景と研究目的：

一般に広く普及しているヘアケア剤には、シャンプーやコンディショナーのように濡れた髪に塗布したり、ヘアカラーやパーマのように毛髪内部に剤の有効成分を浸透させたりするものが数多く存在する。従って、これらのヘアケア剤処理過程で湿潤状態にある毛髪の内部構造変化を知ることは、剤の作用メカニズムを理解し、より高機能なヘアケア技術を開発する上で極めて重要である。

本研究は、溶液中に浸漬した毛髪の時分割小角 X 線散乱を測定する手法を確立し、乾燥状態から湿潤状態への移行に伴う毛髪内部構造の変化や、湿潤状態での経時変化を捉えることを目的とする。

実験：

今回の実験では、剤の浸透に支配的な影響を及ぼす因子、即ち水の浸透に着目し、種々のくせ形状の毛髪や幅広い年代から採取した毛髪を水中に浸漬して毛髪内の微小部位の膨潤挙動を調べた。

試料毛髪として、化学処理履歴の無い未処理の日本人直毛、および同じく未処理のアフリカンアメリカンのカールした毛髪を用いた。まず溶液の入っていない空の溶液セル中に未処理の毛髪繊維を固定し、X 線照射位置を毛髪断面方向に 1 ミクロン間隔で移動させながら（カールした毛髪ではカールの外側から内側にかけて）、各照射位置で小角散乱を測定した。次に、測定済みの試料毛髪がセットされたままの溶液セルにイオン交換水を注入し、1 時間以上経過して毛髪内への水の浸透が十分平衡に達したのちに、再度スキャンしながら小角散乱測定を行った。なお、X 線損傷の影響を極力避けるため、乾燥時の測定から水中での測定に移る際に X 線照射位置を毛髪軸方向に約 100 ミクロン移動させた。また、水中測定では X 線照射位置の移動間隔を 2 ミクロンとした。

毛髪直径全体に渡ってスキャンした散乱像のうち、毛髪表面のキューティクル細胞と毛髪中心付近のメデュラからの散乱を除くコルテックス細胞からの散乱像を解析した。既報^[1]に従ってコルテックス内で配列した中間径フィラメント (IF) の間隔と直径を求め、カール外側と内側で各々の平均値を算出した。同一の毛髪繊維で乾燥時と湿潤時に測定した小角散乱の解析結果から、カール外側と内側の膨潤率^{*}をそれぞれ算出した。

結果および考察：

アフリカンアメリカンのカールした毛髪 9 本(平均カール半径^{**} 1.32±0.03mm)について求めた IF-IF 間隔、IF 直径の膨潤率を図 1 に示す。IF 直径の膨潤率はカール内側と外側でほぼ等しいが、IF-IF 間隔の膨潤率はカール内側の方が外側よりも大きい。これは、IF-IF 間の隙間を埋めて IF 配列構造を維持しているマトリックスタンパク (KAP) の膨潤率が、カールの内側と外側で異なることを意味して

*膨潤率 (%) = (湿潤時の値 ÷ 乾燥時の値 - 1) × 100

**カール半径：カールした毛髪を円弧と見做したときの円の半径

いる。

次に、カールの内側と外側で不均一性が見られた IF-IF 間隔の膨潤率と、カール形状変化との相関を調べた。結果を図 2 に示す。図の縦軸のカール半径比は、水中でのカール半径を元々の（乾燥時の）カール半径で除した値である。全てのデータ点でカール半径比は 1 より大きく、水中でカールが伸びていることを示している。横軸の IF-IF 間隔の膨潤率比は、カール内側の膨潤率をカール外側の膨潤率で除した値で、この値が 1 より大きければカール内側の IF-IF 間隔が外側に比べてより膨潤し、1 より小さければ逆にカール外側のほうがより膨潤することを意味する。図 2 からは、膨潤率比=2.5 の 1 点を除く残りのデータ点（8 点）がほぼ一直線状に分布し、膨潤率比が大きいほどカール半径比も大きい傾向が伺える。全体の分布から大きく外れた膨潤率比=2.5 のデータ点では、カール外側の膨潤率 (=3.0%) が他のデータ点の平均 ($7.6 \pm 2.1\%$) に比べて特異的に小さかった。その原因は現在のところ不明であるが、全体の傾向はデータ点数を増やせばより明瞭になると思われる。

アフリカンアメリカンのカールした毛髪を水中に浸漬すると、毛髪外径の膨潤、毛髪長の伸張と同時にカールが伸びる（カール半径が大きくなる）現象が観測される。本実験により明らかとなったカール外側と内側での KAP の不均一な膨潤が、カール形状変化のドライビングフォースになっているのではないかと考えている。KAP が等方的に膨潤することにより、カール内側が外側よりも毛髪軸方向に伸長してカールが伸びるのかもしれない。

羊毛では、カール外側にオルソコルテックス、内側にパラコルテックスと呼ばれる二種類の細胞が偏在しており、パラコルテックスの KAP にはオルソコルテックスよりもシスチン含有量の高いタンパクが多く含まれるとされている。最近、日本人のくせ毛でくせの外側、内側にそれぞれ、羊毛のオルソコルテックス、パラコルテックス類似の細胞が分布し、くせ内側のシスチン含有量はくせ外側よりも高いことが示された^[2]。さらに、アフリカンアメリカンのカールした毛髪でもカールの外側と内側に同様の細胞分布が示唆されており^[3]、カール内側の KAP には外側に比べてシスチン含有量の高いタンパクが多く含まれていると推測される。シスチンのジスルフィド結合により高度に架橋されたタンパクの膨潤率は、そうでないタンパクに比べて低いと思われる。従って、今回の実験結果をシスチン含有量の違いで説明することはできない。カール内側の KAP 膨潤率が外側よりも大きい原因として、カール内側の KAP の一部（恐らく球状タンパクの表面）に、架橋による膨潤抑制を受けない（即ち、膨潤率が大きい）領域が特異的に多く存在するか、カール内側の KAP-KAP 間または IF-KAP 間の相互作用がカール外側に比べて弱い、あるいはカール外側のヘリカルな IF 配列^[3]が KAP の膨潤を抑制している、等の可能性が考えられる。

今後の課題：

不均一な KAP の膨潤メカニズムが詳細に明らかになれば、将来、水の浸透を利用したドラッグデリバリーシステムのような、局所構造をターゲットとするヘアケア基剤の輸送技術の開発に結び付けられるかもしれない。

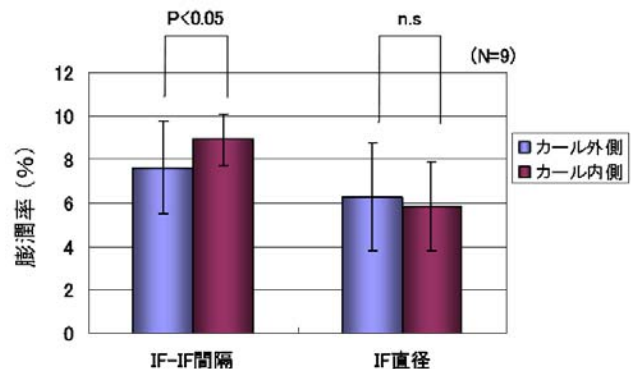


図 1. カールした毛髪のナノスケールの膨潤率

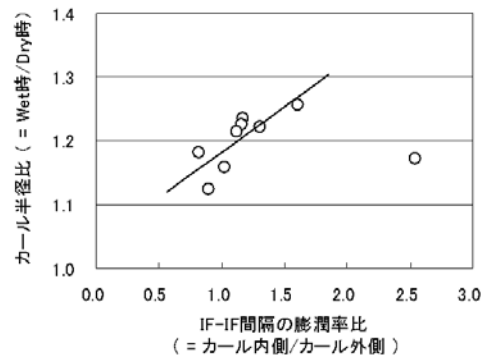


図 2. IF-IF 間隔の不均一な膨潤とカール形状変化の関係

参考文献：

- [1] 梶浦嘉夫ら、放射光 **19**、371-377 (2006).
- [2] S. Nagase et al., *J. Cosmet. Sci.* **59**, 317-332 (2008).
- [3] Y. Kajiura et al., *J. Struct. Biol.* 155, 438-444 (2006).