



スキンケア用バイオサーファクタント MEL の構造と塗り心地に関する研究

Study of biosurfactant MEL structure in skincare products and the effects on the application feelings.

船城 健一, 小松 陽子, 山本 周平, 北澤 宏明
Kenichi Funaki, Yoko Komatsu, Shuhei, Yamamoto, Hiroaki Kitazawa

東洋紡株式会社
TOYOBO Co., LTD.

1. 測定実施日

2014年6月19日	10時 - 14時00分	(1シフト), BL6N1
2014年6月19日	14時30分 - 18時30分	(1シフト), BL8S3
2014年9月2日	10時 - 18時30分	(2シフト), BL8S3
2014年9月17日	10時 - 18時30分	(2シフト), BL8S3

2. 概要

バイオサーファクタント, マンノシルエリスリトールリピッド(MEL)の各種化粧品原料共存下での構造を小角散乱法により明らかにし, 化粧品としての塗り心地の官能評価結果との相関を調べるための基礎データを取得した。

3. 背景と研究目的

近年, 有限な石油資源から再生可能なバイオマス資源への原材料転換が求められており, 化粧品においてもヒトだけでなく地球にも優しい化粧品 Sustainable Cosmetics が注目されつつある。化粧品には界面活性剤が必要不可欠な成分であるが, 我々は環境に調和した界面活性剤として微生物によってバイオマス資源から量産されるバイオサーファクタント(BS)に着目した。バイオサーファクタントの合成はすべて酵素反応によって位置選択的・立体選択的に行われるため分子の向き・形がそろっているため界面で効率的な分子集合や配向が可能になるため既存の合成界面活性剤に比べてより低濃度で機能を発揮できる。

現在バイオサーファクタントは数十種類が知られているが, その中でもある

種の酵母によって生産される糖型 BS の一種であるマンノシルエリスリトールリピッド(MEL) に注目した。MEL には生産酵母により構造的な多様性 (MEL-A, B, C) が存在するが、その中でも筑波山の花から単離された酵母 *P. tsukubaensis* が産出する MEL-B (Fig. 1) の優れた界面活性能、ラメラ形成能を生かした製品開発を行っている。

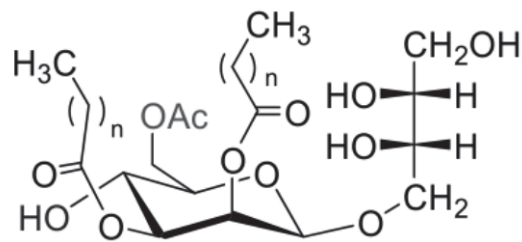


Figure1. MEL-B の分子構造。Ac はアセチル基, n=8~12

MEL-B は代表的な角層細胞間脂質である天然セラミドに類似した構造を持っており、セラミド同様の保湿効果を有することが知られている。また肌に塗布した場合優れた肌荒れ改善効果を持つことがヒト 3 次元培養皮膚細胞を用いたモデル実験から明らかになった。こうした効果は MEL-B が有する界面活性だけでなく、優れたラメラ形成能を有することから角層の細胞間に浸透し、ラメラ層を形成することで皮膚からの水分蒸散を防ぐことによるものと考えられている。

こうした MEL の化粧品原料としての効能を研究する中で、官能評価により、化粧品に MEL を少量添加すると、塗布後の「べたつき感」を改善する効果があることが確認された。「べたつき感」の大きな化粧品は消費者に嫌われる傾向があるため、「べたつき感」の改善に関する研究²⁾が報告されている。そのため、MEL 添加による「べたつき感」改善効果のメカニズムの検証は、重要な研究開発テーマであると考えている。さらに素材の構造と皮膚に対する塗り心地のメカニズムを明らかにすることでスキンケア用途のみならず他化粧品素材・塗り薬などへの展開も期待でき、生活の質 (QOL) の向上に寄与できると期待している。

こうした背景のもと本研究では、MEL の皮膚に対する塗り心地のメカニズムを解明することを目的とし、その基礎検討として各種化粧品原料との相互状態や局所構造を放射光を用いて調べた。

4. 実験内容

測定は BL8S3 ビームラインで実施した。試料検出器間距離は約 1.1 m, X 線波長は 0.92 Å とし、検出器には RIGAKU 製イメージングプレート R-AXISIV++ を用いた。試料としては化粧品原料として用いられる 1,3-ブチレ

ングリコール(BG), グリセロール (GLY), MEL, 水を表 1 の割合で混合した試料を測定試料とした。試料 1~5 は粘性が高いためステンレス製 1.6 mm 厚のスペーサー両側に 7.5 μm 厚のカプトンフィルムを貼りその中に試料を封入してビーム

Table 1. 測定に用いた試料

試料	組成
1	MEL/水 = 70/30 wt%
2	試料1にBG20wt%混合
3	試料1にBG40wt%混合
4	試料1にGLY20wt%混合
5	試料1にGLY40wt%混合
6	MEL/BG/水 = 80/10/10 wt%
7	試料6を10倍希釈
8	試料6を100倍希釈

ラインのオートサンプラーに固定して測定し, 試料 6~8 は特注した溶液セルをビームラインに固定して測定した。用いた溶液セルは流路の両側にアトック社製の極薄 10 μm の石英ガラスを用い X 線の減衰を防ぎ, セルを固定したまま試料液体の変更が可能な設計であるため低濃度の溶液でも溶媒からの散乱を高精度に除去することが可能となっている。

5. 結果および考察

得られたイメージングプレート像を円環平均し 1 次元化したプロファイルを図 2~4 に示した。ここで横軸はすべて散乱ベクトル $s (= (2/\lambda)\sin\theta : \lambda$ は X 線波長, θ は散乱角) とした。試料 1 の MEL/水=70/30 wt%系では MEL は面間隔 $d=4.4$ nm の典型的なラメラ構造をとっていることがわかる。この系に 1,3-ブチレングリコール, グリセロールを 20 wt%, 40 wt% 添加した系からの散乱プロファイルはそれぞれ Fig.2, Fig.3 のように変化した。グリセロールを添加した場合はラメラ構造を保ったまま MEL の面間隔が広がるのに対して, 1,3-ブチレングリコールを添加した場合ラメラ構造が崩れることがわかった。別途実施した官能評価の結果, MEL を少量添加した場合 1,3-ブチレングリコール系では「べたつき感」が改善されるがグリセロール系に添加しても「べたつき感」は改善されないことが示されており, ラメラ構造の崩れが MEL の「べたつき感」改善効果に関係している可能性が示唆された。以上は MEL 濃厚溶液での結果であるが, 実際の化粧品中で用いられる MEL の濃度は 0.1 wt% 程度であり, このような低濃度領域で MEL がどのような構造をとるのかを調べた結果を図 4 に示した。試料 6(MEL/BG/水= 80/ 10/ 10 wt%)では MEL はラメラ構造はとらずスポンジ層(L3)に近構造をとっているものと考えられる³⁾が, 水で 10 倍希釈, 100 倍希釈を行い測定したところラメラ構造が出現することがわかった。実験では露光時間は 900 秒としたが, 0.1 wt% 程度でも十分に構造が解析できる程度のスペクトルが得られることがわかった。

このように MEL は水や他の化粧品原料と相互作用し複雑な構造相転移を生じ、希薄溶液中でもラメラ形成能力が高いことが確認できた。こうした知見を元に相図を詳細に調べ皮膚に浸透する前後で構造を制御することができれば浸透しやすくかつ効能の高い製品の開発につながると期待している。

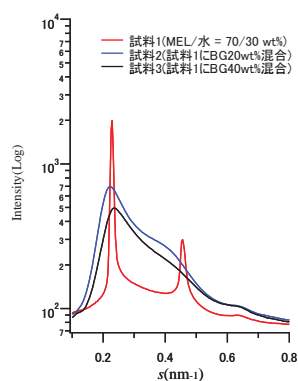


Figure. 2 MEL/水系にBGを添加したときの散乱プロファイルの変化

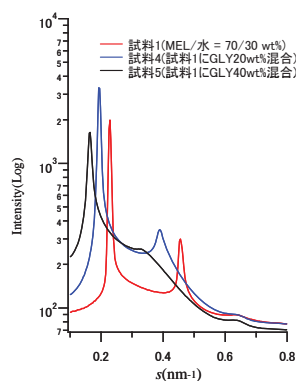


Figure 3. MEL/水系にGLYを添加したときの散乱プロファイルの変化

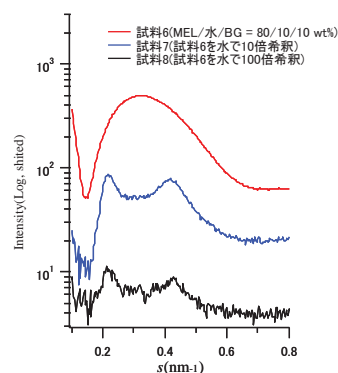


Figure 4. MEL/BG/水の希釈による散乱プロファイルの変化(強度シフト有)

なお BL6N1 での XAFS 測定については MEL 水溶液中に微量含まれる特定の元素がその化学結合状態によって MEL 水溶液の性質を左右すると仮説のもとで実施した。ヘリウム雰囲気下での溶液の測定であったが 100 ppm 以下の低濃度でも測定は十分に可能であった。ビームラインの性能は確認できたが解析した結果、化学結合状態に有意な差がないことが分かったのでそれ以上継続しないことにした。

6. 今後の課題

前期の実験で得られた結果をもとに、皮膚中での MEL の構造、MEL の皮膚構造へ与える影響、および皮膚に対する塗り心地との相関性を調べるため、皮膚もしくは人工皮膚への浸透前後での皮膚構造の変化について観察することを後期に実施したい。

7. 参考文献

- 1) 山本 周平, 柳谷 周作, 森田 友岳 他, 表面 **50**(10), 351-362, (2012)
- 2) 工藤大樹, 井柳宏一, 吉沢賢一, 大倉さゆり, 中前勝彦, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, **40**(3), 195-200, (2006)
- 3) Tomohiro Imura *et al.* *Chem. Eur. J.* **12**, 2434-2440, (2006,)

謝辞

あいちシンクロトロン光センターの 2014 年度前期成果公開無償利用事業を実施するにあたり、あいちシンクロトロン光センターコーディネーターの野崎氏には制度の紹介から応募、実施まで様々なアドバイスをいただきました。また公益財団法人化学技術交流財団 野本豊和博士、加藤一徳博士には測定の実施ならびに解析に関してアドバイスをいただきました。また同財団八田一郎先生にはデータの解釈などご指導いただき深く感謝いたします。