

化粧品の科学的評価と分析技術

愛媛ラボラトリー 廣田 和敏 / 環境事業部 渡辺 尊英 / 筑波ラボラトリー 古閑 康将

スキンケア・メイクアップ・ヘアケア・フレグランスを中心とする化粧品の進化が加速しており、最近では、保湿・美白・ニオイ対策など、様々な付加価値を持つ化粧品の開発も盛んに行われている。従来、分析技術は品質管理や安全性確認を中心に用いられてきたが、これら付加価値の調査・確認を目的とした科学的評価への活用も広がっている。本稿では、液体クロマトグラフィーを用いて有用成分の分析を行った事例および各種顕微鏡観察や表面分析手法を用いて毛髪の表面・断面解析を行った事例を紹介する。

1 はじめに

世の中の「美」への意識の変化とともに、化粧品（医薬部外品を含む）も進化を続けている。最近では「保湿」、「美白」、「アンチエイジング」をはじめ、男性のスキンケアやデオドラントへの関心の高まりからも、表示成分やその機能に注目する消費者も増えている。例えば、保湿に関与する成分として「ヒアルロン酸」、「コラーゲン」、「プラセンタ」、「セラミド」などが用いられ、これら成分の含有だけに留まらず、成分の由来や種類に至るまでが、商品の特徴づける要素の一つになっている。

化粧品の有用性は、素材や成分が持つ機能もさることながら、幅広い学問や技術によって向上が図られており、評価するためには多角的な分析技術が求められる。化粧品の構成成分は主に有機化合物であるが、低分子から高分子にわたり、また性状も水溶液・オイルを中心とした液体から、クリーム、ジェル、粉体など様々であることから、対象成分を選択的に検出することすら容易ではない。セラミドなどの脂質のように、紫外吸収を持たないとされる成分も存在し、液体クロマトグラフィーで一般的に用いられるUV検出器が適さない場合もある。

また、毛髪や皮膚の状態を確認するために、可視化（イメージング）技術にも関心が寄せられている。可視化技術は、毛髪や皮膚の微細構造の観察や、成分の浸透状態の確認などに有効な分析手法で、高分解能な画像や目的成分を可視化したマッピング像は、目視では評価困難な微細な変化を視覚的に捉えることができる。可視化技術については、本誌SCAS NEWS 2015-I号¹⁾でも特集されている。

当社は、これまで、工業材料・電子材料・医薬品・食品・環境など様々な分野において分析技術を高めてきた。これまで培ってきた分析技術を化粧品

評価にも展開しており、その一例として、オリーブ中の「グルコシルセラミド」を分離・検出した事例と、毛髪キューティクルの表面構造や浸透成分を可視化した事例を紹介する。

2 グルコシルセラミドの分析

グルコシルセラミドはセラミドとグルコースが結合した構造を有しており、スキンケアの観点から化粧品やサプリメントにおいて注目されている成分である。本章では天然原料中のグルコシルセラミドの存在有無およびその存在量を確認するため、高速液体クロマトグラフィー（HPLC：High Performance Liquid Chromatography）とコロナ荷電化粒子検出器（CAD：Charged Aerosol Detector）および質量分析計（MS：Mass Spectrometer）を用いて複合的に解析した事例について紹介する（本章で用いた検出器を含む代表的なHPLC検出器の概要は表1を参照）。

表1 代表的なHPLC検出器とその特徴

名称	略称	感度	特徴
紫外可視吸光検出器	UV, UV-VIS	○	光吸収を持つ成分を検出する。(190 nm ~ 900 nm)
フォトダイオードアレイ検出器	PDA	○	光吸収を持つ成分を検出する。(190 nm ~ 900 nm) 吸収スペクトルの取得も可能。
蛍光検出器	FL	◎	蛍光を有する成分を選択的に検出可能。蛍光を有さない成分には、蛍光試薬を用いて蛍光誘導体にして測定する例も多い。
屈折率検出器	RI	△	溶離液と屈折率の違う成分を検出する。選択性は無いが、幅広い物質を検出可能。サイズ排除クロマトグラフィー（SEC, GPC）でよく用いられる。
電気伝導度検出器	CD	○	溶液中でイオン化した成分を検出する。イオンクロマトグラフィー（IC）でよく用いられる。
コロナ荷電化粒子検出器	CAD	◎	カラム溶出液を噴霧・乾燥により微粒子化後、電荷を付与し、電気的に検出する。選択性は無いが、半揮発性・不揮発性物質を高感度で検出可能。
質量分析計	MS	◎	カラム溶出液を噴霧し、成分をイオン化させ検出する。定性・定量、両方の目的で用いられる。高選択的かつ高感度で検出可能。

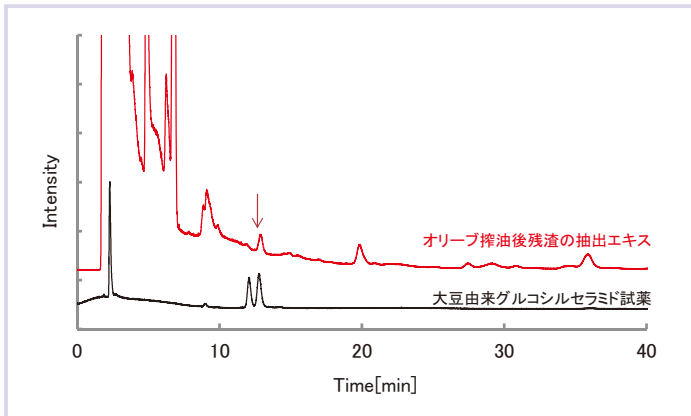


図1 オリーブ搾油残渣抽出エキスおよびグルコシルセラミド試薬のHPLC-CADクロマトグラム

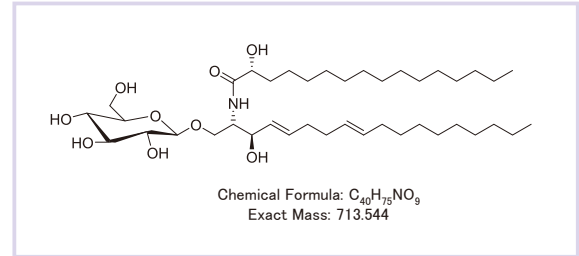


図2 大豆由来のグルコシルセラミド構造式

2.1 オリーブ搾油残渣の抽出エキス分析

植物には有用な成分が含まれており、オリーブ搾油残渣を抽出処理したエキスについて、グルコシルセラミドを対象に分析を行った（試料提供：東洋オリーブ株式会社様）。抽出エキスをクロロホルム・アセトニトリル混合液で希釈・ろ過後にHPLC-CADを用いて測定を行った。その際、グルコシルセラミド試薬（大豆由来）についても同時に測定を行い、分離挙動を確認した。測定の結果、赤矢印で示す溶出時間にてグルコシルセラミド試薬と同じ溶出時間（13 min 付近）のピークを検出し（図1）、オリーブ搾油残渣の抽出エキス中には大豆由来のグルコシルセラミド（図2）

に類似した成分が含まれる可能性が示唆された。

続いて、LC-MSの測定を行った。イオン化法はエレクトロスプレーイオン化（ESI）法を用いた。HPLC-CADでグルコシルセラミドと推定されたピークのマススペクトルを図3に示す。グルコシルセラミドの分子由来 m/z 696 $[M+H-H_2O]^+$ 、 m/z 736 $[M+Na]^+$ と考えらえるイオンが確認された。また、 m/z 696 のイオンについて分子の詳細を確認するためにフラグメントイオンが検出できるMS/MS測定を行ったところ（図4）、グルコシルセラミド中のグルコースの脱離に伴う -180 Da のイオンや、脂肪鎖由来のフラグメントと考えられるイオン m/z

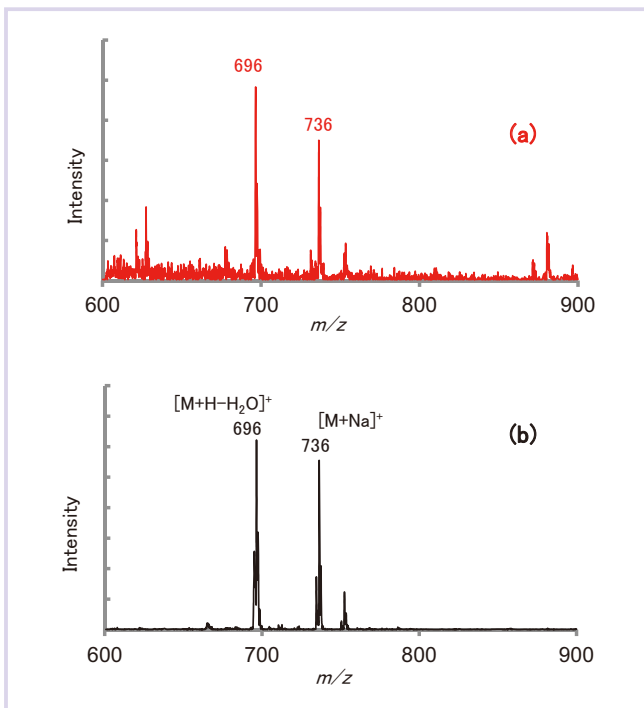


図3 溶出時間13 min付近のMSスペクトル
(a) オリーブ搾油残渣抽出エキス
(b) 大豆由来グルコシルセラミド試薬

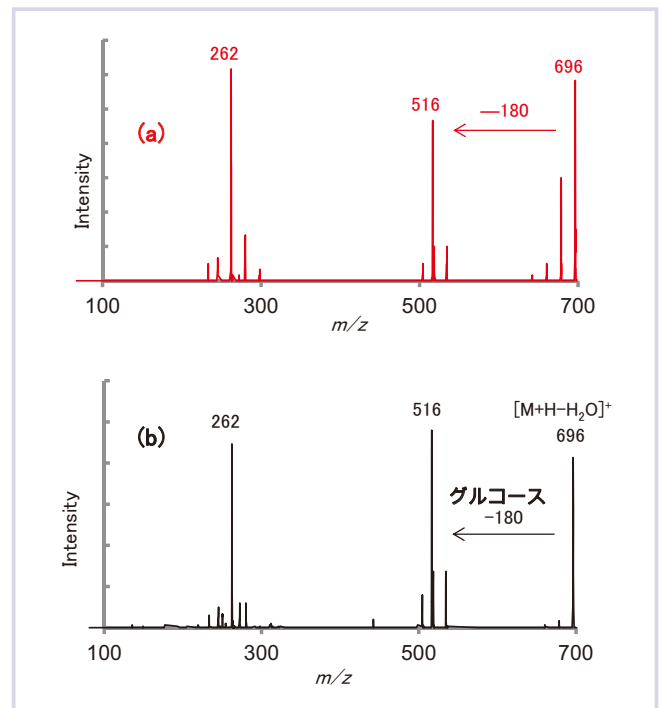


図4 m/z 696 のMS/MSスペクトル
(a) オリーブ搾油残渣抽出エキス
(b) 大豆由来グルコシルセラミド試薬

262 を検出した。

このように、HPLC-CAD、LC-MS など、種々の検出器を組み合わせることによって、紫外吸収強度の極めて低いグルコシルセラミドの分離・検出・構造解析が可能となった。本章では構造解析を中心に記述したが、存在量評価（定量分析）へも展開可能である。これら分析法は、原料中の有用成分調査、製造時の安定性確認、製品使用前後の濃度推移等の評価が可能であり、化粧品開発における様々な状況で活用できる。

3 毛髪のイメージング解析

毛髪は模式図（図5）に示されるように、外側からキューティクル、コルテックス、メデュラの3層で構成されている。ヘアケア製品開発のためには様々な評価法があるが、前述の通り、イメージング解析は、目視では確認できない微細構造や成分の浸透状況を可視化することで直感的に毛髪の状態を確認できる。本報告では走査電子顕微鏡（SEM）および原子間力顕微鏡（AFM）で毛髪表面の形状評価を、飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）で毛髪断面の成分分布評価を行った事例を紹介する。

3.1 毛髪の表面形状評価

表層のキューティクルは、毛髪を保護し、内部の水分やタンパク質などの流出を防ぐバリア機能を担っている。毛髪のツヤや触感を大きく左右するものであるが、日常生活での紫外線、摩擦などの様々な要因によりダメージ（削れ、剥がれ）を受ける。この

毛髪表面状態を可視化するため、マイクロメートルからナノメートルの微細領域での表面形状を評価可能なSEM観察を行った。観察写真を図6に示す。表面にキューティクルの鱗片構造が観察できた。更に、物質表面の凹凸をナノメートルレベル（場合によっては原子レベル）で観察可能なAFMを用いることにより、このキューティクルのダメージを定量的に評価した。毛髪表面を測定した結果を図7に示す。毛髪表面の凹凸状態を表面粗さ（Ra）で数値化でき、更に、断面プロファイルから、キューティクルの段差状態を定量的に確認できた。これら数値は、髪のダメージ、修復の指標とすることができる。

3.2 毛髪断面の成分分布評価

リンス剤配合成分の毛髪内部への浸透性を評価するために、リンス剤に浸漬させた毛髪断面についてTOF-SIMSで評価した。TOF-SIMSは試料表面の構成元素や、化学構造に関する情報を高感度で取得することができ、二次元分布像を構築することも可能な表面分析法である。ここでは、リンス剤の配合成分であるシロキサンと塩化ステアリルトリメチルアンモニウム浸透性を評価した。一般的に、シロキサンは毛髪の手触りを良くするために、塩化ステアリルトリメチルアンモニウムは毛髪に柔軟性を付与することを目的として利用されている。リンス剤に浸漬させていない毛髪（非リンス品）およびリンス剤に浸漬させた毛髪（リンス品）の断面をTOF-SIMSで分析した結果、図8に示す成分分布が確認された。非リンス品では中心部でシロキサンの濃度が低下しているのに対し、リンス品では毛髪中心部にまでシロキサンが

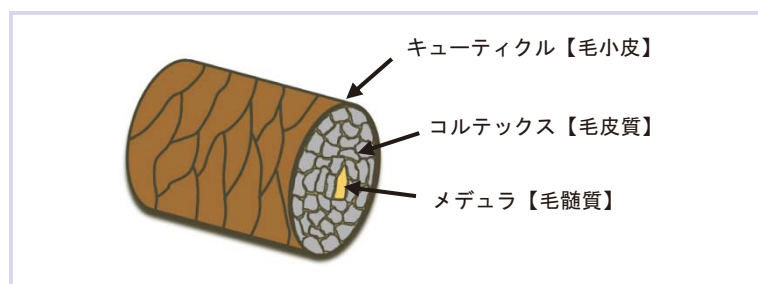


図5 毛髪構造模式図

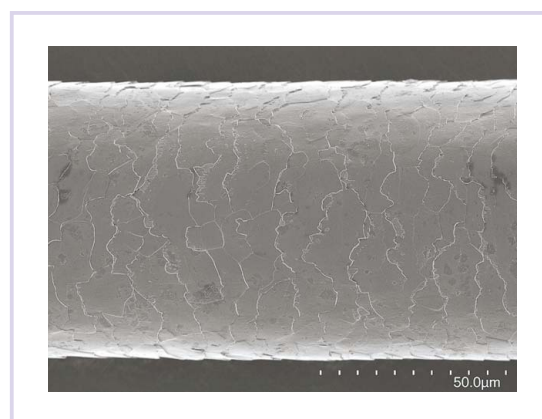


図6 毛髪表面のSEM像

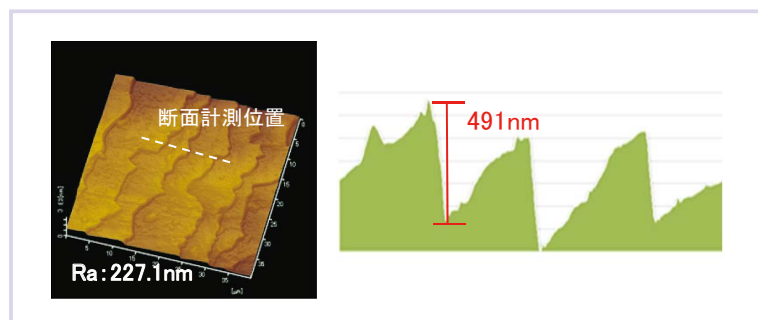


図7 毛髪表面AFM像および断面プロファイル

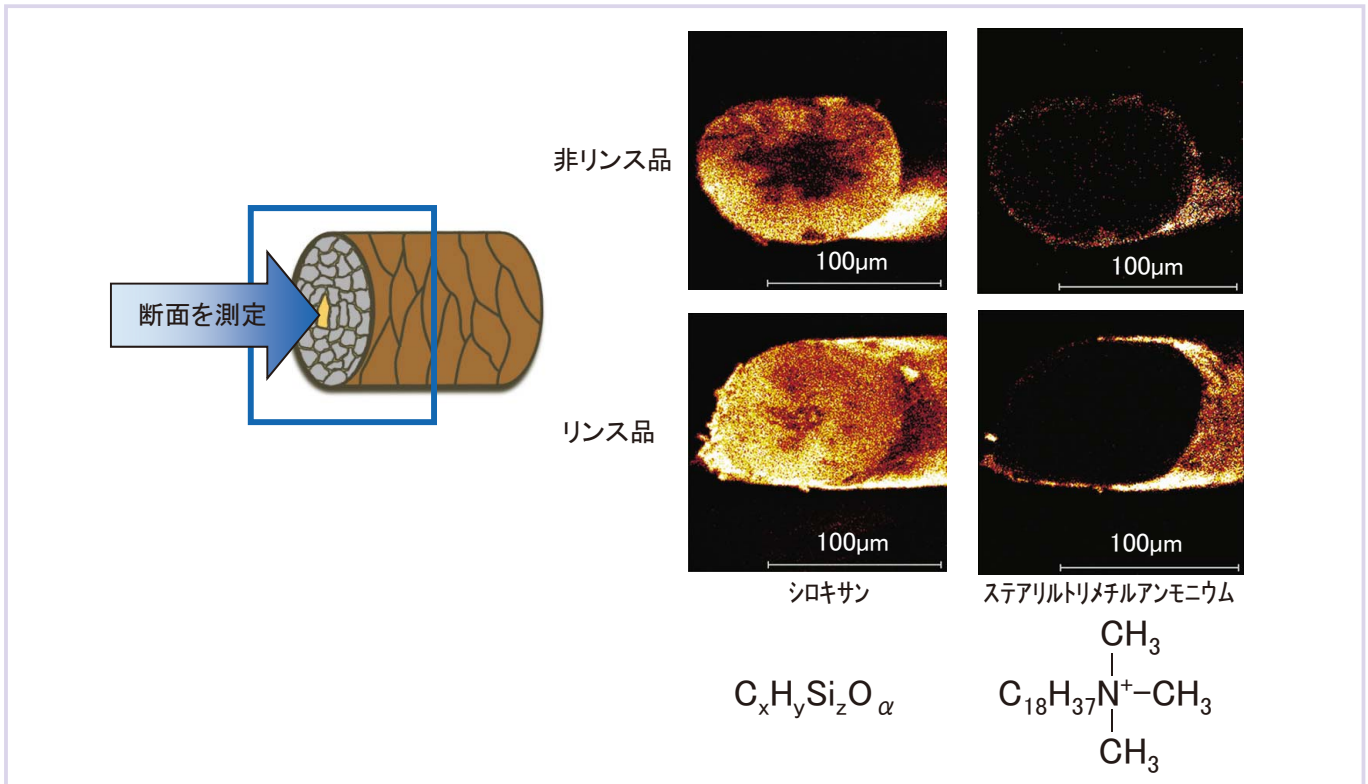


図8 毛髪断面のTOF-SIMS 2次イオンイメージ

存在することが確認された。一方、塩化ステアリルトリメチルアンモニウムはいずれの試料も最表面にのみ存在していることが分かった。以上の結果から、リンス剤成分の浸透状況の違いを可視化することができた。このように、目的成分の浸透性評価が可能となったことは、成分の浸透性を変化させた商品の開発等に大いに役立つものと考えている。

4 おわりに

オリーブの事例では、複数の装置を組み合わせてグルコシルセラミドの分離検出を行った。セラミドをはじめ、UVで測定困難な脂質成分の分析にはCADが有効であり、MSにより更に詳しい情報を得られる。また、毛髪の事例では、AFMやTOF-SIMSなどの表面分析の装置を活用することで、キューティクルの状態や、目的成分の分布・挙動など、目で見えない微細な変化を視覚的に捉えることができた。このような分析技術が、手触り等の官能評価を裏付けることが期待される。

日進月歩で分析技術も進化を続けており、当社も様々な分野にて最新技術を追い求めている。化粧品の科学的評価にも活用していくことで、お客様の新たな化粧品開発をサポートしていきたい。

文 献

1) 住化分析センター：SCAS NEWS, 2015-I (Vol.41), (2015) .



廣田 和敏
(ひろた かずとし)
愛媛ラボトリー



渡辺 尊英
(わたなべ たかひで)
環境事業部



古閑 康将
(こが やすまさ)
筑波ラボトリー