

● AFM-IR による毛髪内の脂質分布と保湿性の関係性調査

遊離脂質及び結合された脂質は髪の毛の必須成分である。皮膚の最も外側の層である角層の細胞間脂質は、角層と角層の間を埋めるだけでなく肌の水分の蒸発を防ぐ重要な役割を果たすため、角層の脱脂は保湿性を損なうと考えられてきた。しかし、最新の研究では人間の毛髪においてこれは当てはまらず、毛髪の脱脂抽出は水蒸気透過性に影響を与えないと報告されている¹⁾。Bildsteinらは、原子間力顕微鏡と赤外分光法を組み合わせた AFM-IR (atomic force microscope coupled to infrared spectroscopy) を用いて、毛髪の脂質分布と水分の交換速度の関係を考察した²⁾。AFM-IR は赤外パルス照射によるサンプルの急激な熱膨張変化を、カンチレバーによって検知する手法であり、毛髪内の脂質分布を調べることができる。

まず、遊離脂肪酸の脱脂のため、5 mm 長にカットした毛髪試料を有機/水混合溶媒中に抽出する。エステル結合された脂肪酸 18-MEA (メチルエイコサン酸) などは鹸化した後に抽出した。吸湿性の観察は、レーザー回折を利用した断面積測定を継続しながら水を加えることで行った。未処理及び脱脂処理した 25 サンプルの毛髪繊維の直径測定から、1 分あたりの面積変化が未処理毛で $0.38 \pm 0.09 \%$ であったのに対して、脱脂処理毛は $0.40 \pm 0.18 \%$ と、統計的な差は見られなかった。この結果は遊離脂質、エステル結合した脂質のいずれも毛髪の吸湿性に影響を与えないことを示唆している。

次に著者らは毛髪内の脂質分布を調べるため AFM-IR 測定を行い、 2962 cm^{-1} と 2932 cm^{-1} の吸収比率を総脂質含有量の指標とした³⁾。これらはそれぞれ $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_3$ 中の C-H 逆対称伸縮振動に対応する。またエステル化脂質を調べるために C=O 伸縮振動由来の 1730 cm^{-1} とアミド I バンド由来の 1660 cm^{-1} の比を求めた。この研究では 50 nm 程度の解像度で細胞内の脂質のマッピングに成功した。未処理毛では皮質細胞、皮質細胞間 CMC (Cell Membrane Complex, 細胞膜複合体) の角質化されていない領域で、より多くの脂質が存在していることが示された。またこの部分ではエステルの信号も見られたため、遊離脂質と結合脂質が共に局在化していることが分かった。脱脂処理後の毛髪では、少量の脂質が角質化されていないキューティクルの CMC 部分で検出された。これは脱脂の影響を受けないチオエステ

ル構造を持つ脂質であると考えられる。あわせて、皮質とキューティクル層で総脂質含有量が未処理毛よりも低く検出された。以上、AFM-IR 測定により脂質は角質化されていない領域にランダムに、もしくは毛髪全体に拡散して沈着していることが分かったため、脂質は毛髪全体において水分のバリア機能として重要ではないと考えられる。このような毛髪の分子レベルの分析が、今後化粧品研究に応用されることが期待される。

- 1) L. Coderch, M. A. Oliver, V. Martínez, A. M. Manich, L. Rubio, M. Martí: *Skin Res. Technol.*, **23**, 1282 (2017).
- 2) L. Bildstein, A. D. Besseau, I. Pasini, C. Mazilier, Y. W. Keuong, A. Dazzi, N. Baghdadli: *Anal. Chem.*, **92**, 11498 (2020).
- 3) L. Kreplak, F. Briki, Y. Duvault, J. Doucet, C. Merigoux, F. Leroy, J. L. Lévêque, L. Miller, G. L. Carr, G. P. Williams: *Int. J. Cosmet. Sci.*, **23**, 6 (2001).

[神戸大学大学院海事科学研究科 佐藤聡太郎]

● 地質試料に含まれる有機分子の高空間分解能イメージング分析

堆積物や岩石などの地質試料には、過去に生息していた生物が合成した有機分子が保存されている。バイオマーカー (化石分子) と呼ばれるこのような残存有機分子の化学構造、濃度、安定・放射性同位体組成などの多角的な情報を積み上げることで、過去の生物に関する情報や地球史を通じた気候変動の復元がなされてきた。

近年、イメージング質量分析法を応用し、地質試料中のバイオマーカーの分布を高空間分解能で可視化する研究が進展し始めている。生命科学の分野で成功を取ってきた生体組織試料のイメージング質量分析と比べ¹⁾、地質試料中のバイオマーカーは濃度が極めて低く、その多くが低極性化合物であるためイオン化されにくい。加えて、試料の構造的・物理化学的な複雑さに起因するマトリックス効果がイオン化効率に影響を与えることも分析上のハードルとなる。Wörmerらは、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法 (MALDI 法) の分析条件を最適化することで、海底堆積物コア中のバイオマーカーの分布をマイクロメートルスケールで可視化することに成功した²⁾³⁾。成功の鍵となったのは、試料形成プロセスの徹底的な最適化と、化合物ごとの適切なイオン化補助剤の選定である。試料形成では、凍結乾燥した堆積物をゼラチンとカルボキシメチルセルロースの混合物で固定し、クライオミクロトームで切断することで、脆い堆積物試料の構造を変形させることなく、最薄 $20 \mu\text{m}$ の堆積物切片を作成することが可能になった²⁾。また、生体組織分析では用いられないグラファイトや硝酸銀をイオン化補助剤とすることで、長鎖 n -アルカン (陸上植物由来) や長鎖アルケノン (ある種の海洋藻類の生息当時の水温を記録) など、多くの低極性バイオマーカーのイ

オン化効率が劇的に向上することが見いだされた³⁾。

これらの分析法を用いて、数百マイクロメートル間隔で海底堆積物コアを深さ方向に分析することで、これまでの数十倍以上の時間分解能を持つ古気候データを得ることができる。このような記録は、近年脅威となっている短期的な気候変動の過去の発生頻度やメカニズムを解明するための重要なデータとなるだろう。また、その応用は古気候復元にとどまらない。太古の岩石中に見出される微生物化石や、飛来隕石・サンプルリターンミッションで得られた地球外試料などの替えの効かない試料を解析する上でも、有機分子の詳細な空間分布を把握す

ることが今後不可欠になるだろう⁴⁾。

- 1) J. D. Watrous, P. C. Dorrestein : *Nat. Rev. Microbiol.*, **9**, 683 (2011).
- 2) S. Alfken, L. Wörmer, J. S. Lipp, J. Wendt, H. Taubner, A. Schimmlmann, K. U. Hinrichs : *Org. Geochem.*, **127**, 81 (2019).
- 3) L. Wörmer, J. Wendt, S. Alfken, J. X. Wang, M. Elvert, V. B. Heuer, K. U. Hinrichs : *Org. Geochem.*, **127**, 136 (2019).
- 4) H. Naraoka, M. Hashiguchi : *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **32**, 959 (2018).

〔国立研究開発法人海洋研究開発機構 伊左治雄太〕



原稿募集

トピックス欄の原稿を募集しています

内容：読者の関心をひくような新しい分析化学・分析技術の研究を短くまとめたもの。

執筆上の注意：1) 1000字以内（図は1枚500字に換算）とする。2) 新分析法の説明には簡単な原理図などを積極的に採り入れる。3) 中心となる文献は原則として2年以内のものとし、出所を明記する。

なお、執筆者自身の文献を主として紹介する

ことは御遠慮ください。又、二重投稿は避けてください。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2

五反田サンハイツ 304号

(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

[E-mail : bunseki@jsac.or.jp]