

(※本報告書は英語で記述してください。ただし、産業利用課題として採択されている方は日本語で記述していただいても結構です。)

	承認日 Date of Approval 2013/7/12 承認者 Approver J. Suzuki 提出日 Date of Report 2013/3/21
課題番号 Project No. 2012B0154 実験課題名 Title of experiment Structural change of human stratum corneum induced by the treatment of surfactant solutions studied using small-and wide-angle neutron scattering 界面活性剤処理によるヒト皮膚角層の構造変化の中性子小角・広角散乱法を用いた解析 実験責任者名 Name of principal investigator 久米卓志 (Takuji Kume) 所属 Affiliation 花王株式会社 解析科学研究所 (Kao Corp.)	装置責任者 Name of Instrument scientist 鈴木淳市 (Jun-ichi Suzuki) 装置名 Name of Instrument/(BL No.) 大強度型中性子小中角散乱装置 (大観) / (BL-15) 実施日 Date of Experiment 2013/1/22 9:00~2013/1/23 9:00

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form. ・ヒト踵角層；固体(粉末)；(花王社内のボランティアの健常者の踵より取得した試料) ・重水素化ドデシル硫酸ナトリウム(d-SDS (SDS-d25))； $C_{12}D_{25}SO_4Na$ ；固体 ・ドデシル硫酸ナトリウム(h-SDS)； $C_{12}H_{25}SO_4Na$ ；固体 ・重水 D_2O 液体 重水素化ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウムを重水に溶解して3%溶液を調整し、測定用試料とした。

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。) Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons. 【実験方法】 BL-15(大観)にて、角層(踵角層粉末)、角層+重水(D_2O)、角層+活性剤溶液、重水および活性剤溶液の中性子散乱測定を実施した。活性剤溶液としては、d-SDS/ D_2O (3%)、h-SDS/ D_2O (3%)を用いた。角層試料への重水および活性剤溶液の浸漬には、以前の SPring-8 での実験を参考に角層の変化が十分に平衡に達すると考えられる1時間以上の時間をかけ、その後測定を実施した。 試料セルには厚み(光路長)2mm のタイコセルを用い、オートサンプルチェンジャーを利用して30°Cで測定を実施した。測定時間は2~4時間/1サンプルとした。検出器には現在利用できる小角・中角バンクの検出器を用いた。ただし、今回の解析では、目標としている角層のケラチン線維のマイクロフィブリルの情報が含まれる小角バンク領域のデータのみ解析処理を実施した。なお、今回の実験では標準試料の測定を実施していないので絶対強度補正は実施していない。(今後の標準試料の測定データを利用して将来的に換算は可能である。)
--

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

【実験結果および考察】

今回測定した小角中性子散乱測定の結果を Fig. 1, Fig. 2 に示す。Fig. 1 は重水と活性剤溶液(d-SDS/D₂O (3%)、h-SDS/D₂O (3%))のデータである。軽水素を含まない d-SDS/D₂O は重水よりわずかに高い散乱プロファイルとなっていたのに対し、活性剤の SDS が重水素を含まず軽水素だけである h-SDS/D₂O は、h-SDS と重水の間大きなコントラストから h-SDS ミセル由来の強度の高くブロードな散乱が 0.1~2.0nm⁻¹ 程度に現れていた。

Fig. 2 は角層(SC)、角層+重水、角層+活性剤溶液のデータである。角層のみの散乱プロファイルに比較して重水および活性剤を浸漬した後の散乱プロファイルは強度が増加しており、浸漬によるケラチン線維の膨潤等の影響が見られていると考えられた。ここで、角層+活性剤溶液の2つの散乱プロファイルを比較すると、角層のみが軽水素化物である SC + d-SDS/D₂O よりも、角層と活性剤の SDS も軽水素でできている SC + h-SDS/D₂O は 0.1~2.0nm⁻¹ あたりの領域で過剰な散乱が現れていた。これは Fig. 1 の活性剤溶液のみの結果から、ミセル由来の過剰な散乱が寄与していることが推察された。

一方で、角層+重水(SC + D₂O)と SC + d-SDS/D₂O の散乱プロファイルを比較すると、ほぼ強度は同程度で、0.3~2.0 nm⁻¹ あたりの領域に複数のピークが見て取れた。この部分のピークをより詳細に調べるために、SC + D₂O と SC + d-SDS/D₂O のデータのみを横軸を Linear のグラフとしたものが Fig. 3 である。Fig. 3 に矢印で示したように両者で同様なピークが観察されていた。(ただし、SC + d-SDS/D₂O の最も高波数側のピークは明確ではない。)

Fig. 1 の結果より、D₂O と d-SDS/D₂O の散乱はほぼ同程度であり、d-SDS ミセルからの影響は無視できるレベルであると考えられたため、Fig. 3 に矢印で示したピークは角層中のケラチン線維に由来するものと考えられた。これらのピークはおおよそ 1:2:3 の位置に現れているため、干渉性の散乱であることが示唆された。最も低波数側のピークが、SC + D₂O で約 0.525nm⁻¹、SC + d-SDS/D₂O で 0.451nm⁻¹ であり、これは実空間でそれぞれ約 12nm、約 14nm に相当する。これは、直径が約 10nm 程度とされるケラチン線維のマイクロフィブリルの間隔の相関に由来しているものであり、重水のみよりも活性剤溶液の浸漬でケラチン線維がより膨潤しているものと考えられた。

今回の実験に先立つ SPring-8 の実験では、角層+活性剤溶液の測定データにおいて Fig. 2 の SC + h-SDS/D₂O の散乱プロファイルと同様にミセルに由来する大きな過剰の散乱が現れており、ケラチン線維のマイクロフィブリルからのピークを判別することはできなかった。この解析的課題は X 線散乱法による実験では原理的に回避が困難であり、今回の大観での中性子散乱実験により、活性剤ミセルの影響を排除してケラチン線維の膨潤の評価を実現できた世界で初めての例であると考えている。

なお、今回はトライアルユースの実験でビームタイムも限られていたため、測定できた溶液の種類は限られていた。今回の結果からは、Fig. 1 にあるように D₂O と d-SDS/D₂O の散乱プロファイルはほぼ同程度であったため、ケラチン線維のマイクロフィブリル由来のピークを十分評価できたが、厳密には2つの散乱プロファイルにはわずかにあるがミセルに由来する違いがある。今後はこれを活性剤溶液の d 体の濃度を変化させること(コントラスト変調法)を利用してミセルの影響を排除できないかを検討したい。また、これまでに実施した SPring-8 の実験に合わせて活性剤溶液の pH 依存性などの実験を行い、中性子散乱(J-PARC)と X 線散乱(SPring-8)の相補的な解析を検討したい。これらは 2013A 期より実施する予定である。

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

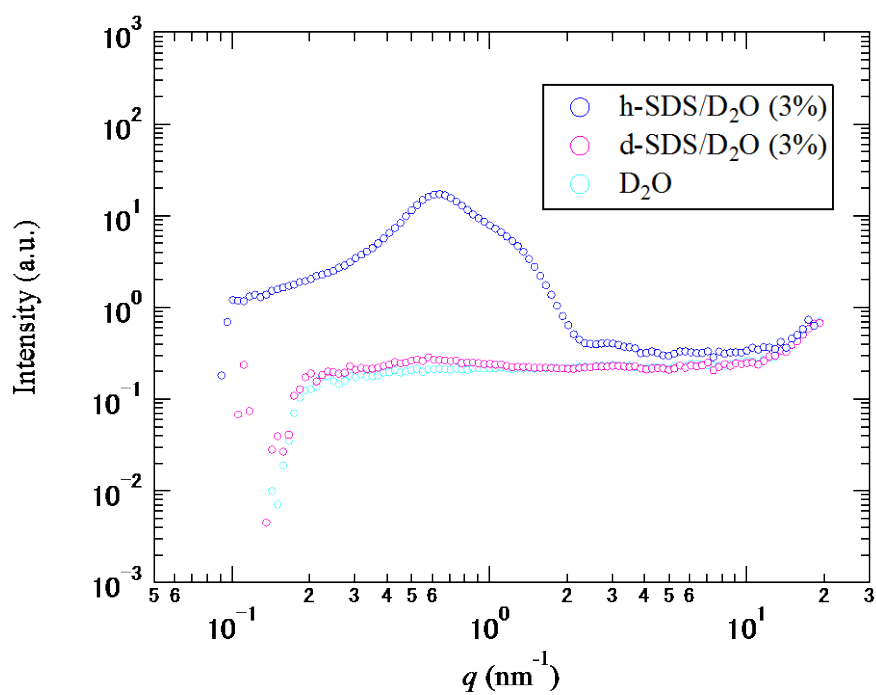


Fig. 1 SANS profiles of heavy water (D₂O), and surfactant solutions (h-SDS/D₂O and d-SDS/D₂O).

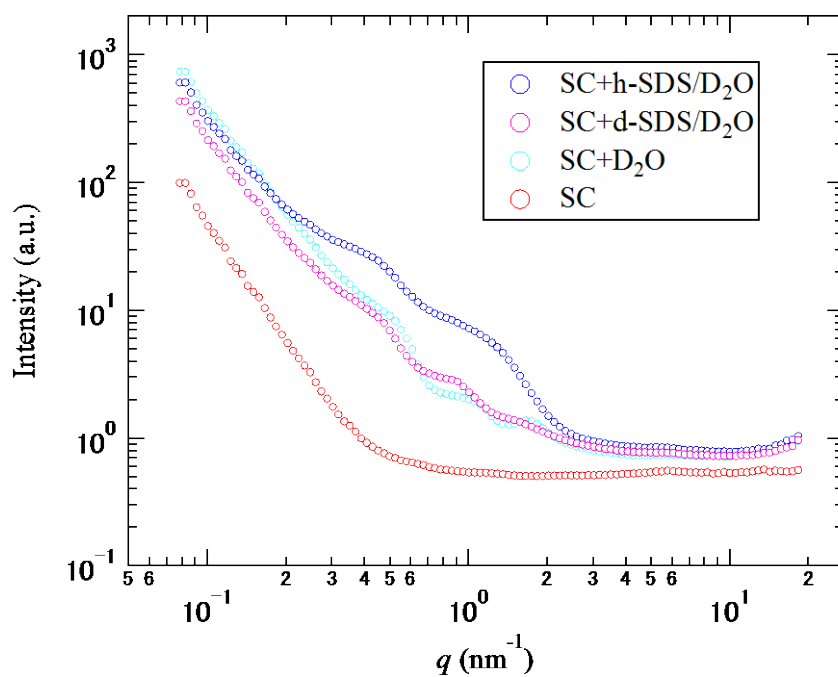


Fig. 2 SANS profiles of stratum corneum (SC), SC soaked with heavy water (SC + D₂O) and surfactant solutions (SC + h-SDS/D₂O and SC + d-SDS/D₂O).

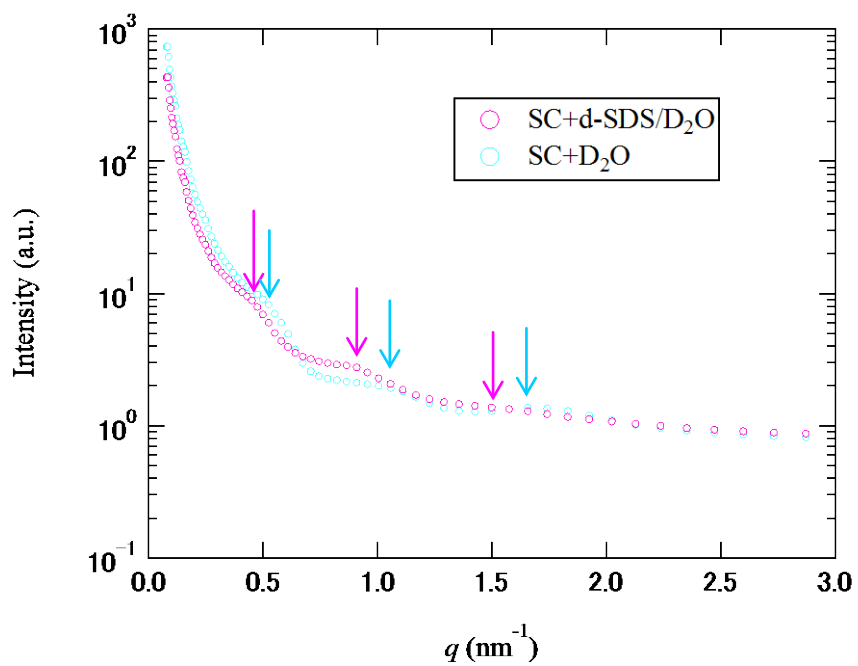


Fig. 3 SANS profiles of SC soaked with heavy water (SC + D₂O) and surfactant solution (SC + d-SDS/D₂O). Arrows indicate the peak-positions of profiles.