HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ホタテガイ外套膜由来コラーゲン及びその加水分解物のヘアケア製品素材としての性能
Author(s)	申, 鉉日; 神, 雄介; 川上, 健作; 栗原, 秀幸; 高橋, 是太郎
Citation	FRAGRANCE JOURNAL, 8, 86-89
Issue Date	2005
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/49724
Type	article
Note	研究報告
File Information	FJ2005-8_86.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

ホタテガイ外套膜由来コラーゲン及びその加水分解物のヘアケア製品素材としての性能

申 鉉日　神 雄介　川上 健作　栗原 秀幸　高橋 是太郎

FRAGRANCE JOURNAL　8月号　2005　別刷

研　究　報　告

ホタテガイ外套膜由来コラーゲン及びその加水分解物のヘアケア製品素材としての性能

申 鉉日[*1]　神 雄介[*2]　川上 健作[*3]　栗原 秀幸[*4]　高橋 是太郎[*5]

Abstract : Pepsin solubilized collagen, hot water extracted collagen, and collagen peptite were prepared from scallop mantle. They were subjected to the measurements of moisture sorption ability, denaturation temperature, foaming ability, restoration of hair cuticles, and breaking strength of the individual hair, in contrast to bovine skin collagen, gelatin and peptide, respectively to evaluate the rationality using them as raw materials as hair care goods and cosmetic products.

Key words : scallop mantle, invertebrate, amino acid composition, bovine collagen, SDS-PAGE, foaming ability, denaturing temperature, hair care

1．はじめに

動物コラーゲンは細胞外マトリックスの主要成分として高い生体親和性と吸水性を持つことで，従来から化粧品原料として広く利用されて来た。しかし，近年，牛海綿状脳症（BSE）や口蹄疫などの問題で家畜系コラーゲンの安全性に不安を持つ人が増え，水産系コラーゲンへの切り替えが試みられている。水産系コラーゲンを化粧品やヘアケア製品原料として利用する場合，一定品質の原料を大量かつ安価に入手できることが必要である。

そこで，本研究では北海道で廃棄物として年間約30,000トンも廃棄されているホタテガイ外套膜に注目し，コラーゲン供給源としての価値を調べた。その結果，季節によって多少変動はあるものの，約1.7％前後（1.3％～2.0％）のコラーゲンを含んでいることが明らかになった[1]。さらに，本研究ではホタテガイ外套膜からアテロコラーゲンと熱水抽出コラーゲンを調製して牛コラーゲンおよび牛ゼラチンと比較し，化粧品やヘアケア製品素材として利用できる可能性についても検討を行った。

2．ホタテガイ外套膜コラーゲンの抽出とアミノ酸組成

今回実験に用いた試料はコラーゲンを1.8％（湿重量あたり）含んだ試料で，ペプシン限定分解法によって抽出した結果，抽出率は26.6％に達した。ペプシン限定分解法によって溶出できなかった部分は120℃，1hの条件で抽出し，熱水抽出コラーゲンとした。抽出したコラーゲンのアミノ酸組成を見ると（表1），グルタミン酸の量がグリシン，プロリン，ヒドロキシプロリンに次いで多く，ヒドロキシリジンの量がタイプⅠコラーゲンよりも多いなど，タイプⅤコラーゲンとの類似性を示した[2]。

3．ホタテガイ外套膜コラーゲンと牛皮タイプⅠコラーゲンの吸水性比較

コラーゲンは生体に対する高い親和性と，吸水性があることから，化粧品の天然素材として使われてきた。そこで，SMC（ホタテガイ外套膜コラーゲン）の吸湿性を牛タイプⅠコラーゲンと比較した。吸湿率を測定した結果，相対湿度が高い時にSMCの方がより高い吸湿性

"Performance of scallop mantle collagen and hydrolysate as hair care materials."

*1 Kennichi Shin, *4 Hideyuki Kurihara, *5 Koretaro Takahashi (*1 Graduate School of Fisheries Sciences, Hokkaido University, *4 Associate Professor, Division of Marine Life Science, Graduate School of Fisheries Sciences, Hokkaido University, *5 Professor, Division of Marine Life Science, Graduate School of Fisheries Sciences, Hokkaido University, *1 北海道大学大学院水産科学院（博士3年），*4 北海道大学大学院水産科学研究院，*5 北海道大学大学院水産科学研究院—041-8611 北海道函館市港町3-1-1)

*2 Yusuke Jin, *3 Kensaku Kawakami (*2 Department of Mechanical Engineering, Hakodate National College of Technology, *3 Associate, Department of Mechanical Engineering, Hakodate National College of Technology, *2 函館工業高等専門学校機械工学科（学生），*3 函館工業高等専門学校機械工学科助手—042-8501 北海道函館市戸倉町14-1)

表1　ホタテガイ外套膜コラーゲンと他の動物コラーゲンとのアミノ酸組成の比較

Amino acid	Pepsin solubilized scallop mantle collagen	Hot water solubilized scallop mantle collagen	Bovine type I collagen	Carp white muscle type V collagen
Asp	60	58	48	41
Thr	30	29	17	32
Ser	50	50	34	41
Glu	112	110	74	93
Gly	317	319	326	326
Ala	56	56	103	62
Cys/2	2	2	0	0
Val	20	19	22	19
Met	25	25	7	2
Ile	19	18	12	20
Leu	34	31	24	34
Tyr	7	7	2	6
Phe	11	11	12	14
HyLys	19	18	8	30
Lys	10	8	27	26
His	5	5	5	10
Arg	50	51	54	48
Hypro	71	70	94	87
Pro	101	116	133	110

*Residues per 1000 residues

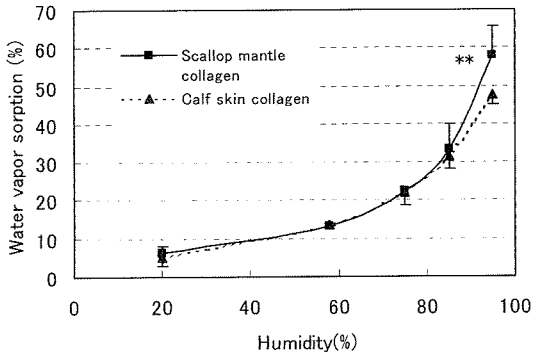


図1　凍結乾燥したコラーゲンスポンジの吸水性の比較
縦線は標準偏差の平均値（n＝3）を示している。

を示していた（図1）。これはホタテガイ外套膜コラーゲンには海綿状構造を形成している部分[2]があって，水分と接触する表面積が大きいためだと考えられる。ホタテガイ外套膜コラーゲンの変性温度は31℃（同じ条件下で牛皮コラーゲンの変性温度を測定した結果は41℃）であるため，ヒトの皮膚上では徐々に熱変性してゼラチン化すると考えられるが，サケ皮のコラーゲンよりは変性温度が高く[3]，アミノ酸組成は熱変性によって変化するものではないので，保湿性維持の観点から見た場合有望である[4]。

4．ホタテガイ外套膜熱水抽出コラーゲン（ゼラチン）の起泡力

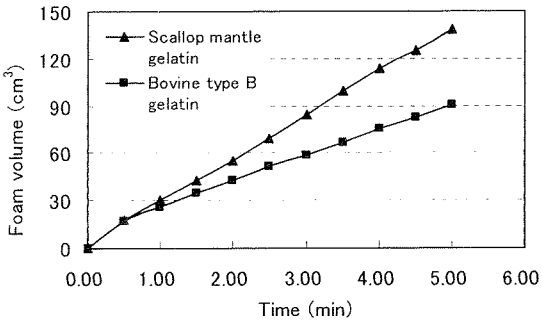
ホタテガイ外套膜熱水抽出コラーゲン（ゼラチン），牛皮ゼラチン（タイプB），CTPP社マリンコラーゲン（ゼラチン分子量分布：2000～20000），市販マリンコラーゲン（ゼラチン，分子量17800）を濃度0.02％になるように蒸留水で溶解させた後，起泡力実験に用いた。起泡力の測定には送気法[5]を採用した。結果は表2に示したようにホタテガイ外套膜ゼラチンと牛ゼラチンが他の3種類に比べてはるかに高い起泡性を示すこととなった。また，泡立てる時間の変化によるホタテガイ外套膜ゼラチンと牛ゼラチン（0.2％，w/w）の起泡力の変化を調べた結果，図2に示したようにホタテガイ外套膜ゼラチンの方が牛ゼラチンよりも起泡力が時間の経過とともに大きくなることがわかった。ただし，牛皮ゼラチンの方がホタテガイ外套膜ゼラチンより均一な泡を形成していた（観察による）。

5．傷んだ毛髪のキューティクルに対する修覆作用

毛髪の処理方法は安達　敬[6]の方法に準じた。コラー

表2　熱水抽出ホタテガイ外套膜ゼラチンと4種類の動物ゼラチンとの起泡力の比較

Sample（Con.0.02％）	Foam height（cm）	Volume（cm^3）	Foaming capacity（times）
Walleye pollack gelatin	4.1	11.1	1.11
Bovine gelatin	7.5	20.4	2.04
Scallop mantle gelatin	8	21.7	2.17
Purchased marin gelatin	4.6	12.5	1.25
rance gelatin	4.1	11.1	1.11



bubbly of Scallop mantle gelatin and bovine gelatin

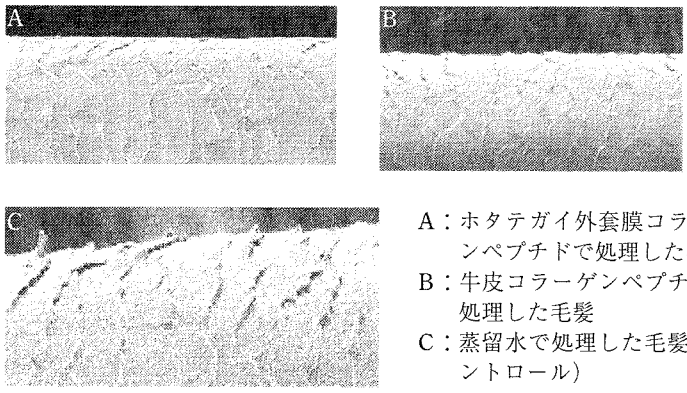
図2　熱水抽出ホタテガイ外套膜ゼラチンと牛ゼラチンの起泡力の経時的な変化

ゲンペプチドにはホタテガイ外套膜から抽出した熱水抽出コラーゲンおよび牛皮由来ゼラチン（タイプB，SIGMA）をトリプシンで加水分解したペプチドを用いた。すなわち，ホタテガイ外套膜ゼラチンと牛ゼラチンをそれぞれ220mgずつ50mlの緩衝液に溶解させ，基質：酵素＝100：1にして，37℃で5h加水分解し，98℃の熱水で10分間処理することによって反応を止めた。9000×g，5min遠心分離し，上澄みを毛髪用の処理液とした。なお，加水分解物の分子量をHPLCで分析した結果，ホタテガイ外套膜コラーゲンペプチドが640～2480，牛皮コラーゲンペプチドの方が580～2340の範囲に分布していた。

コラーゲンペプチドの傷んだ毛髪に対する修覆作用はキューティクルの修覆をSEMで観察することによって行った。その結果，図3のようにホタテガイ外套膜コラーゲンペプチドおよび牛皮コラーゲンペプチドはいずれもキューティクルの修覆作用（コントロールに比べて）があり，特にホタテガイ外套膜コラーゲンペプチドで処理した毛髪の方が牛皮コラーゲンペプチドの方よりも修覆表面が滑らかになっていることを認めた。Bonadeoら[7]によって，平均分子量1000程度のペプチド誘導体が正常毛および損傷毛に吸着しやすいことが確認されている。本実験ではホタテガイ外套膜コラーゲンペプチドと牛皮コラーゲンペプチドの分子量を1000に揃えることはできなかったが，両方の分子量分布は類似しており，牛皮コラーゲンペプチドの分子量の方が1000により近いことから，分子量差の修覆に対する影響には依存しない効果であると考えられた。

6．ホタテガイ外套膜コラーゲンペプチドで処理した毛髪の破断強度

傷めた毛髪を1.5％コラーゲンペプチドに浸して24h放置後，ヘアドライヤーを用いて乾燥させた後，破断強度の測定を行った。毛髪1本の強度を考慮して荷重が



A：ホタテガイ外套膜コラーゲンペプチドで処理した毛髪
B：牛皮コラーゲンペプチドで処理した毛髪
C：蒸留水で処理した毛髪（コントロール）

図3　ホタテガイ外套膜コラーゲンペプチドと牛皮コラーゲンペプチドで処理した毛髪の走査型電子顕微鏡写真（倍率×1.2K）

極めて小さい装置を自作して測定を行った。実験は室温：24℃～28℃，湿度：68～73％の条件下で行った。

測定の結果，図4および図5に示したように，コラーゲンペプチド処理をした方がコントロールよりも破断強度および伸び量の両面で高い値を示した。これは傷んだ毛髪にホタテガイ外套膜コラーゲンペプチド処理を行うことによってキューティクルが整い，わずかではあるが傷んだ毛髪の強度を増す効果が現れたことによると考えられる。また，毛髪の伸びは毛髪中に含まれる水分量によって影響を受けることが報告[8]されているので，ホタテガイ外套膜コラーゲンペプチド処理を行った毛髪の方が周囲の水分を吸収しやすく，より柔軟になって強度および伸びを増したことも考えられる。

7．おわりに

ホタテガイ外套膜コラーゲンのタイプⅠ牛コラーゲンに対する相違点は，上述した他にも，等電点が4.14

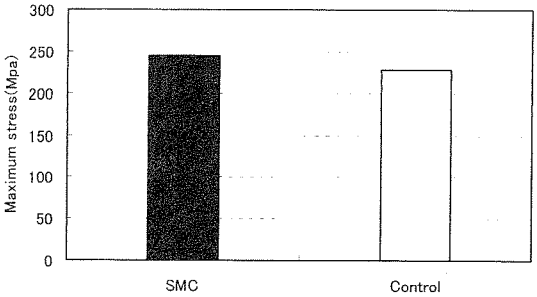


図4　ホタテガイ外套膜コラーゲンペプチドで処理した毛髪の引っ張り強度

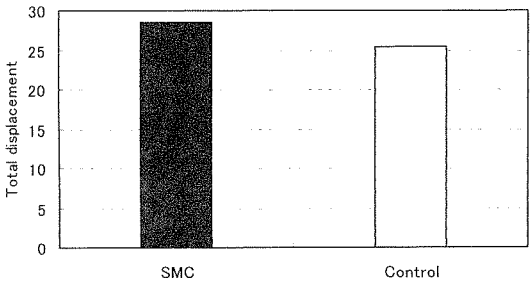


図5　ホタテガイ外套膜コラーゲンペプチドで処理した毛髪の伸び

(pH8.2の緩衝液で変性させたSMC）で牛コラーゲンの等電点よりも低いことや，コラーゲンに含まれているグリコサミノグリカンの量(ウロン酸含量を測定した結果)がサケおよび牛コラーゲンの約2倍にもおよび，細胞の接着，分化，移行にも積極的に影響する可能性などがある。著者らは正常ヒト線維芽細胞（NHDF-Ad）を用いて，ホタテガイ外套膜コラーゲンの生体親和性を示すひとつの指標として，細胞実験を行う予定である。ホタテガイ外套膜コラーゲンは牛に対してはBSE問題にかかる優位性があり，豚ではBSEの問題はないものの，牛と同じ“畜産”ということで多少イメージダウンになっている。鶏は鶏インフルエンザでイメージが大きく低下しており，魚皮コラーゲンには悪臭の問題が残っている。ウロコや骨では悪臭は少ないものの，脱灰が大変である。以上の点から見ると，ホタテガイ外套膜のコラーゲンに優位性がある。よってその特性を十分把握した上で，抽出率や処理コスト低減を図ることにより従来品に対して，少しずつ代替が今後可能になっていくものと期待される。

謝辞

ご協力を賜った北海道立水産試験場の今村琢磨氏，蛯谷幸司氏，および北海道立工業試験場の蓑嶋裕典氏に深謝致します。またSEMの撮影にお力添えをいただいた北海道立工業技術センターの菅原智明氏にも厚く御礼申し上げます。

本研究の一部は「北方圏住民におけるQOL（Quality of Life）の向上に関する総合的研究」を目的とした「学術フロンティア推進事業」の支援を受けたものです。記して感謝致します。

参　考　文　献

1）蛯谷幸司　他，網走水産試験場平成14年度事業報告書，93～96 (2003)
2）申　鉉日　他，日本食品科学工学会誌，**52**(9)，(2005) 印刷中
3）Shunji yunoki et al., *J. Biosci. Bioeng.*, **98**, 40～47 (2004)
4）服部俊治　他，*Fragrance Journal*, **29**(11)，52 (2001)
5）呉明淑　他，家政学雑，**33**，457～462 (1982)
6）安達　敬，*Fragrance Journal*, **6**，93～98 (2002)
7）I. Bonadeo et al., *Cosmet & Toilet*, **92**(8)，45 (1977)
8）熱田智香　他，繊維学会誌，**52**，325 (1996)