

# 放射光X線を用いた毛髪内部構造の観察

(株)カネボウ化粧品 価値創成研究所  
井上敬文

# 内容

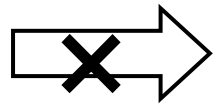
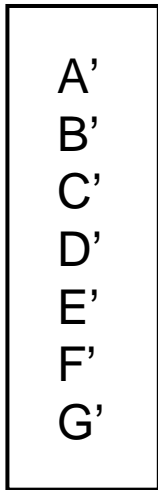
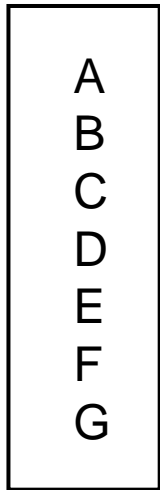
1. 背景
2. 軟X線顕微鏡 (XANESを応用) を用いた化学マップの作成  
XANES: X-ray absorption near edge structure
3. X線マイクロCTを用いた毛髪の3次元観察
4. 走査型X線微分位相顕微鏡/CTを用いた毛髪の観察

# 毛髪の状態の把握

## 成分

未処理

美容処理



毛髪のどこが、どのように変化したのか？



毛髪構造の観察(放射光X線)

# 背景: 化合物のマッピング (Chemical mapping)

## 毛髪の状態の把握

成分

化学マップ

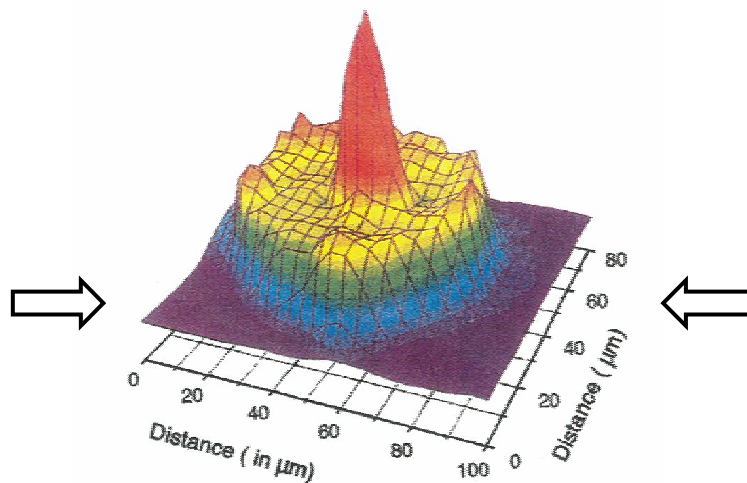
形態

未処理

美容処理

A  
B  
C  
D  
E  
F  
G

A'  
B'  
C'  
D'  
E'  
F'  
G'



脂質の分布

Int.J.Cosmet.Sci., 2001, 23, 369



成分と形態、両方の情報を取ることができる。  
(毛髪のどこが、どのように変化したのか)

# 軟X線顕微鏡の特徴

---

赤外線

軟X線

---

分子の振動・回転による吸収

内殻電子の遷移による吸収

波長：5  $\mu\text{m}$ 程度

波長：nm ~ サブnm

---

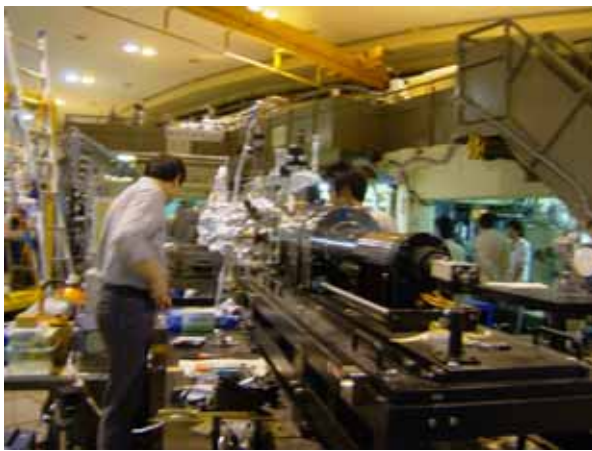
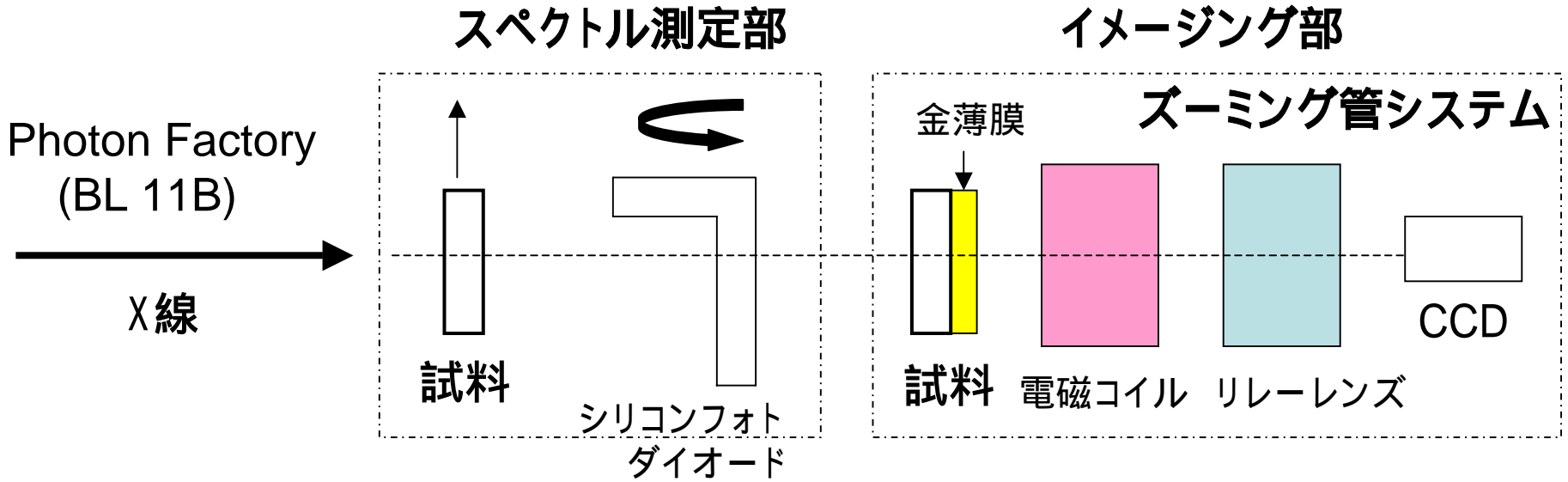
画像が粗い

高い解像度

---

軟X線：X線の中で、比較的波長の長いもの

# イメージングに用いる装置(軟X線顕微鏡)



全体

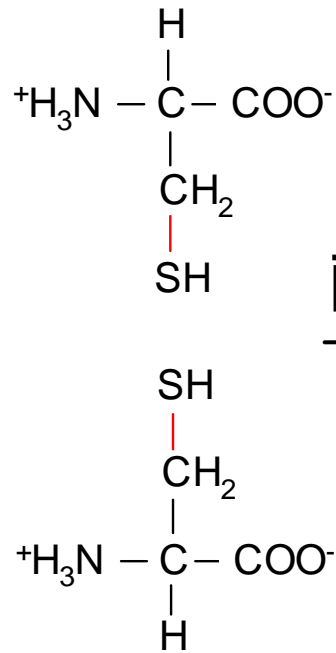


スペクトル測定部



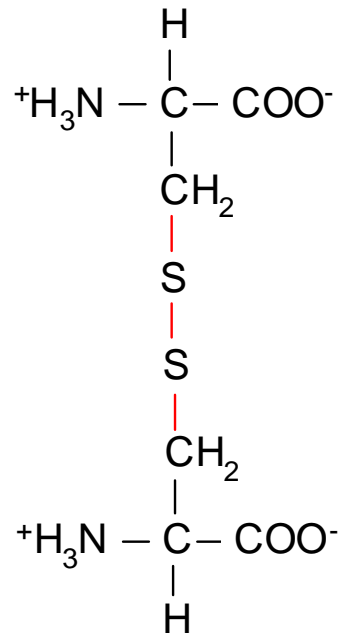
イメージング部

# 注目した毛髪中の化合物



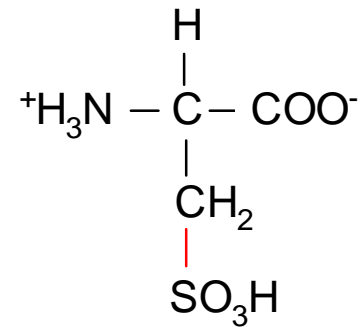
システイン

酸化  
→



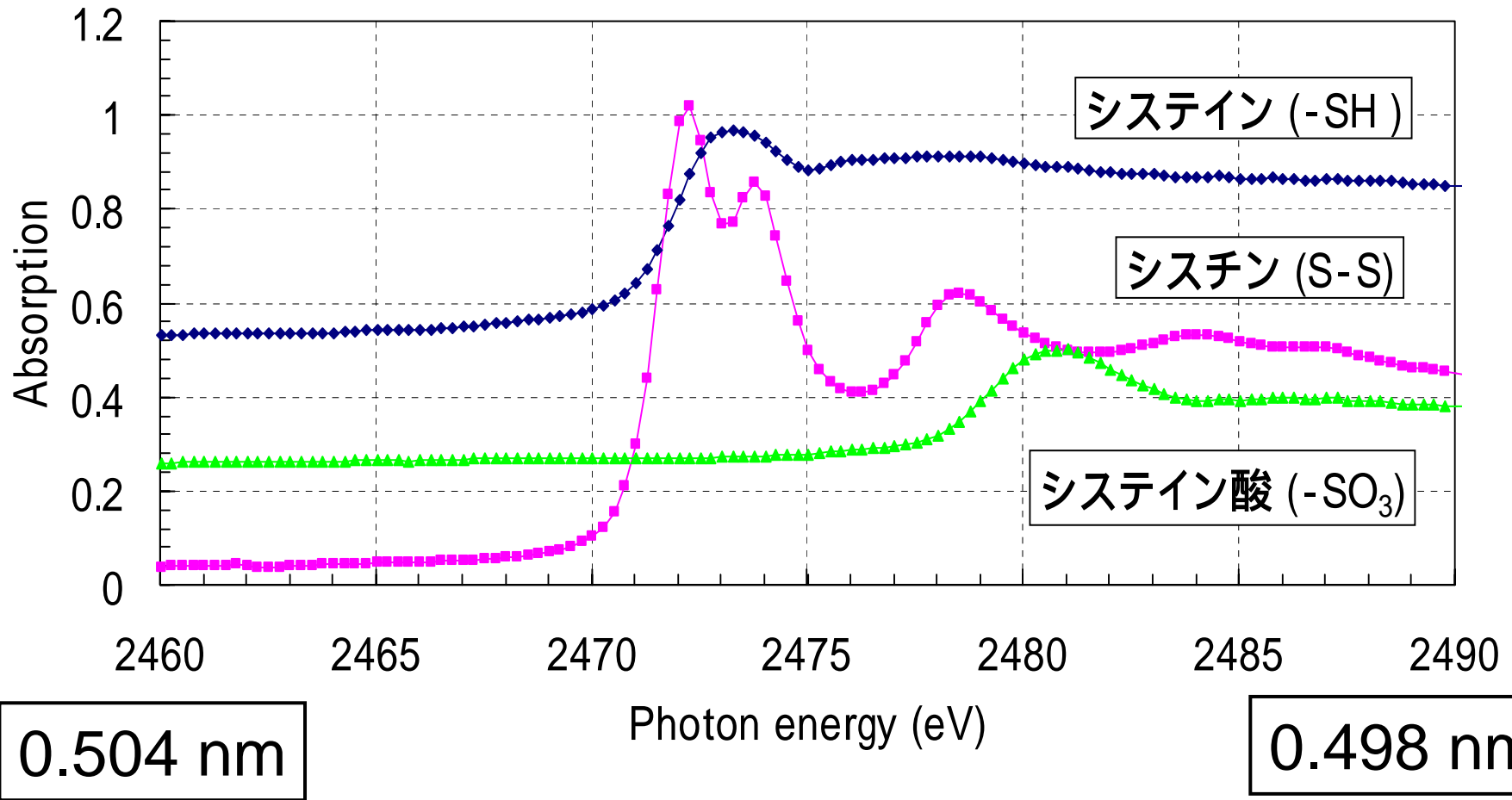
シスチン

酸素付加による酸化



システイン酸

# イオウ化合物(標準試料)の吸収スペクトル

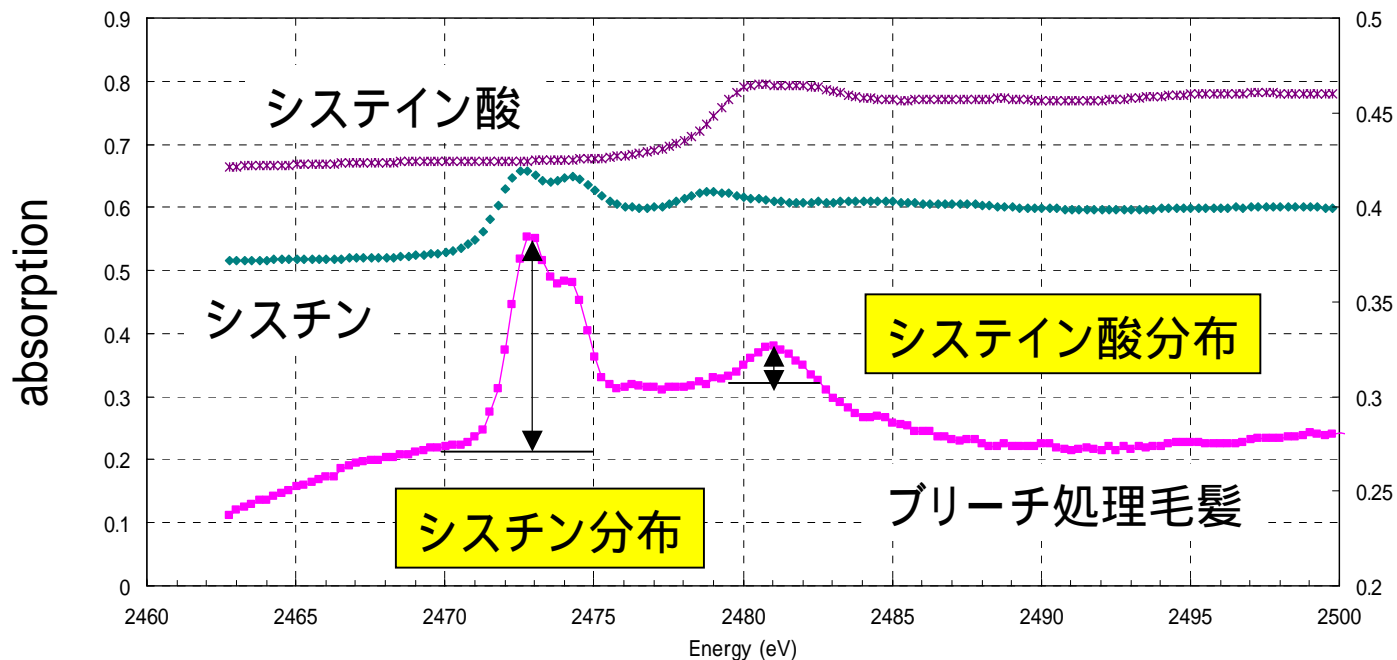
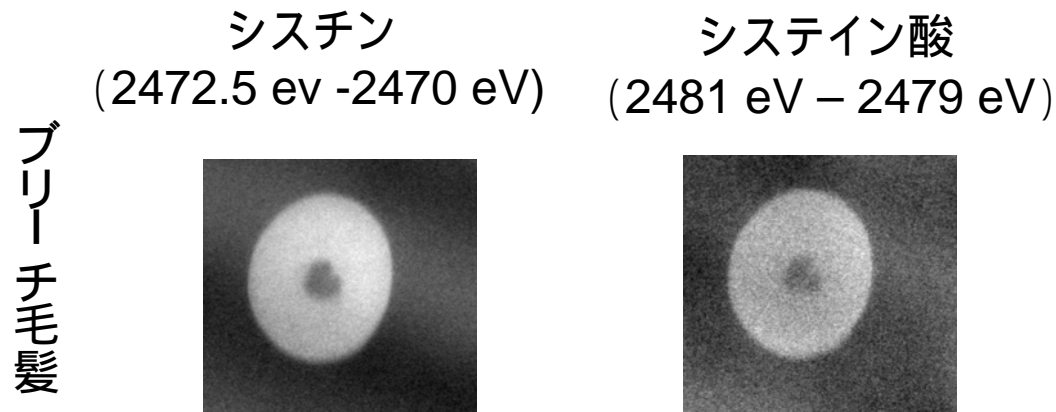


X線は元素固有のエネルギーレベルで吸収される。  
ターゲット元素に結合するパートナーの元素により、吸収スペクトルが異なる。

XANES: X-ray absorption near edge structure



# ケミカルマップの作成方法(シスチン、システイン酸の分布)



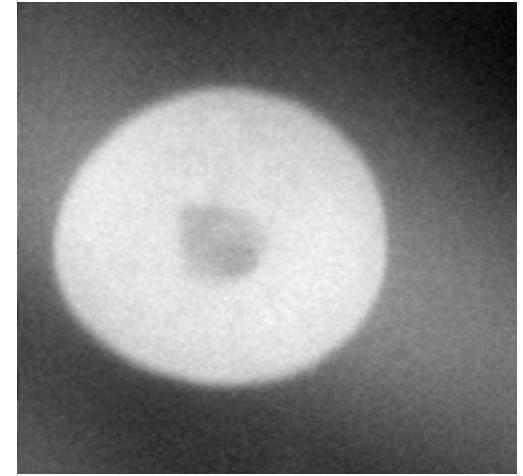
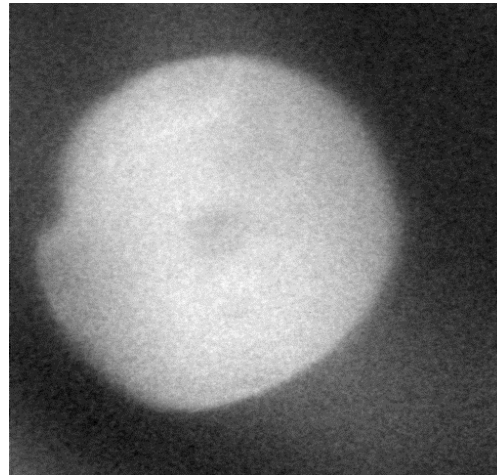
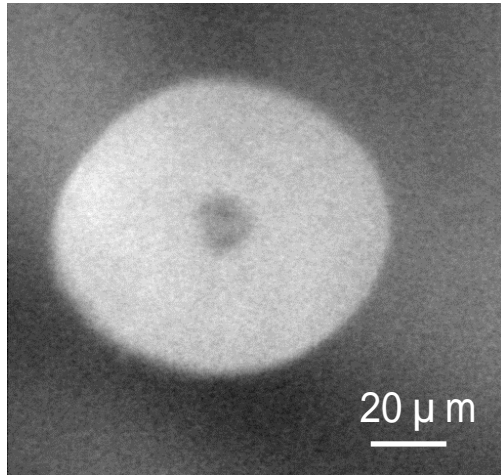
# シスチン、システイン酸の分布

未処理

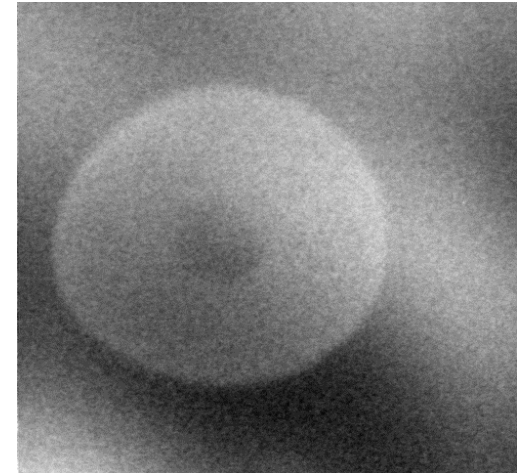
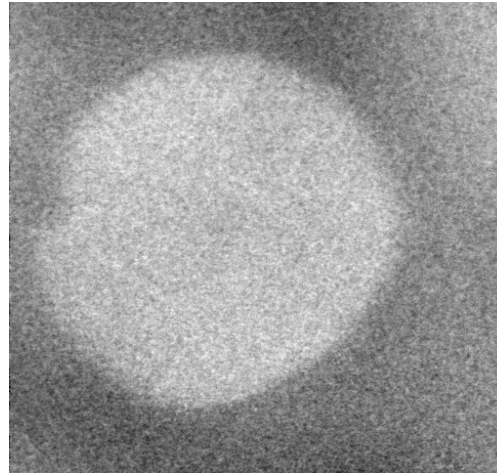
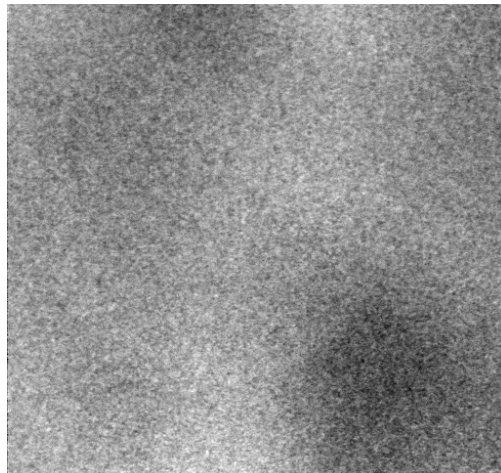
パーマ処理

ブリーチ処理

シスチン



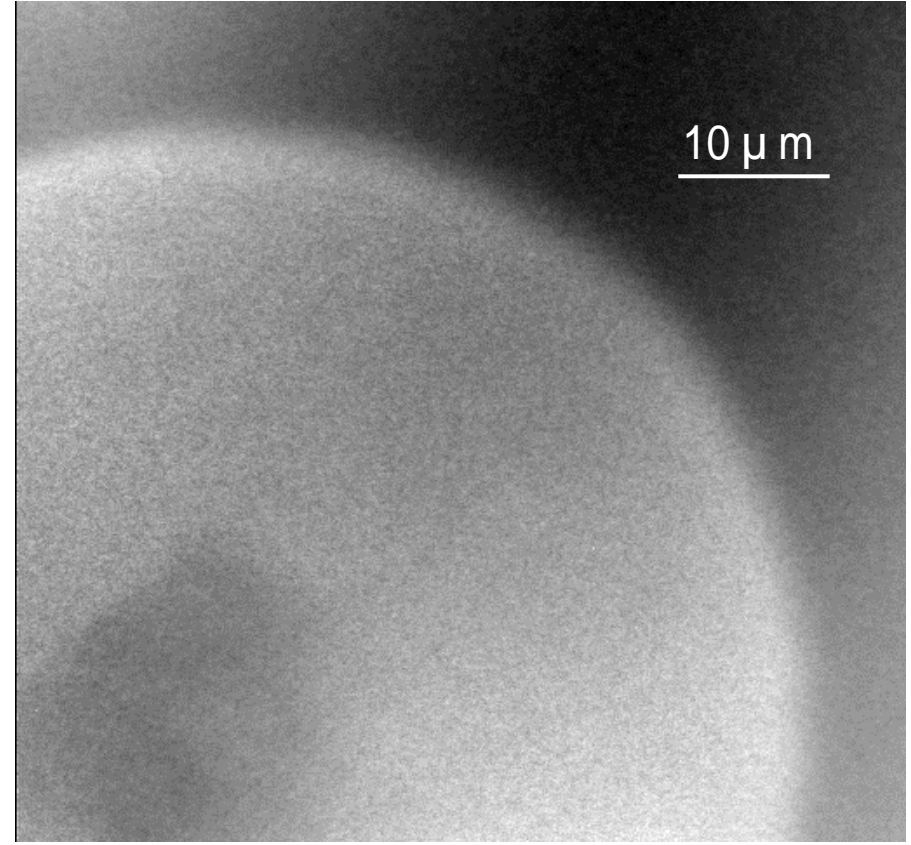
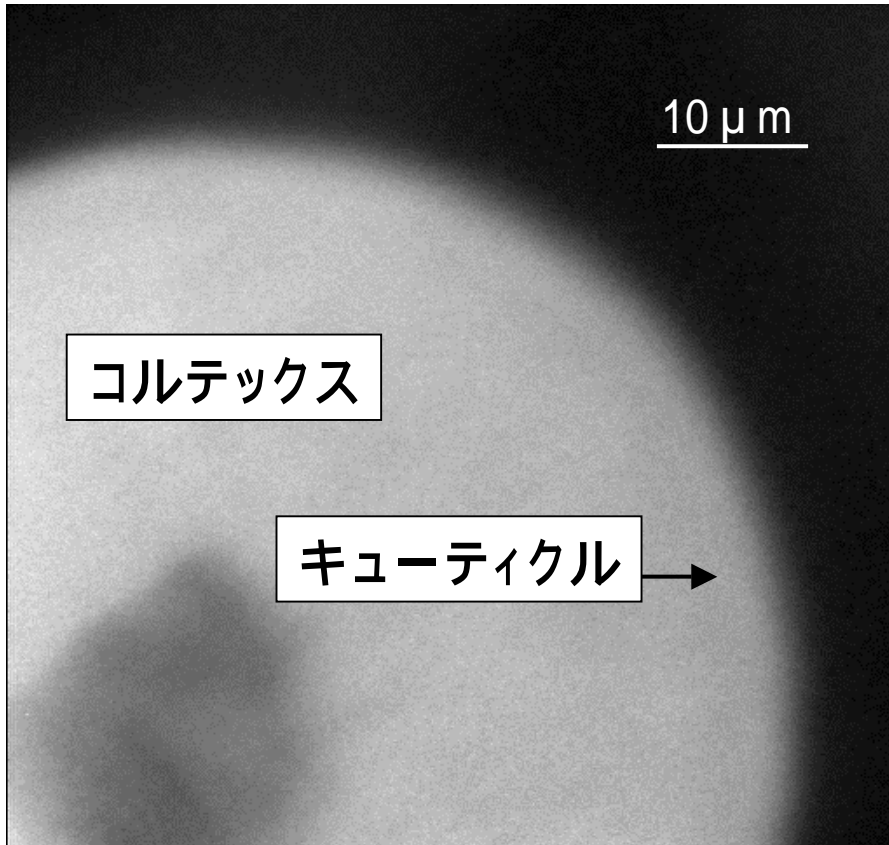
システイン酸



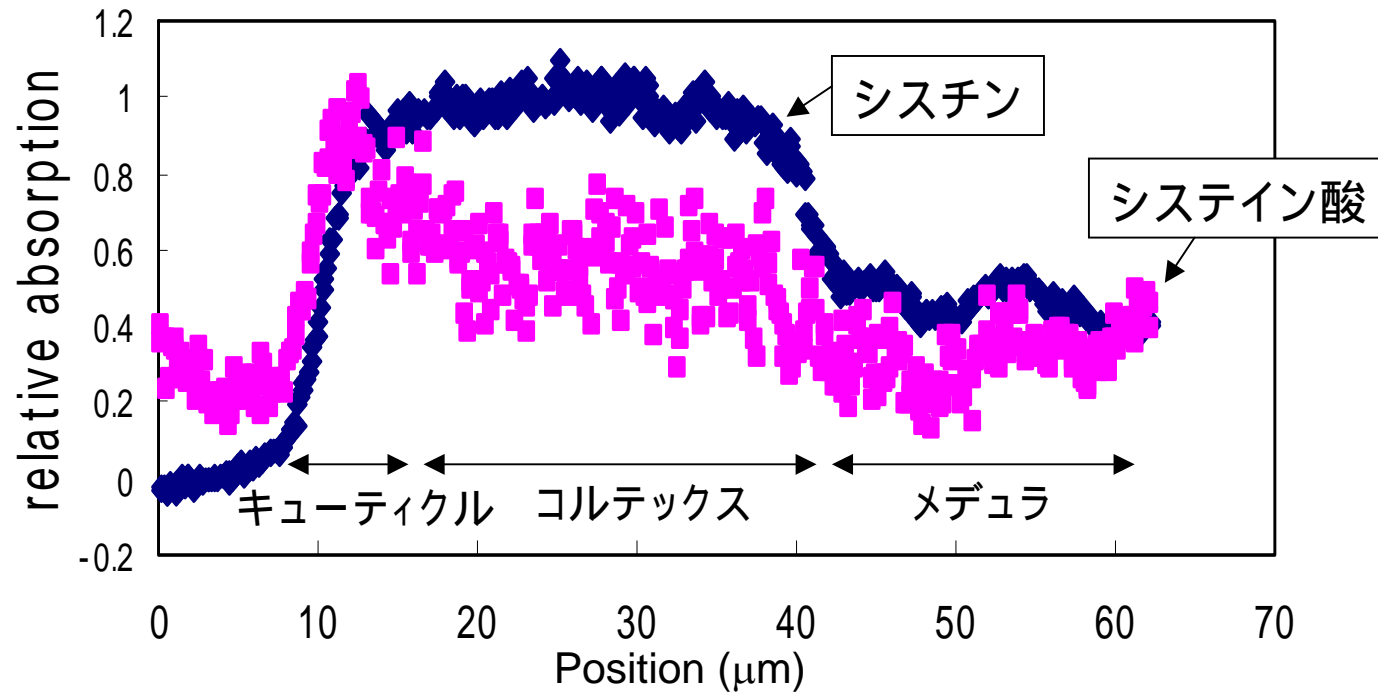
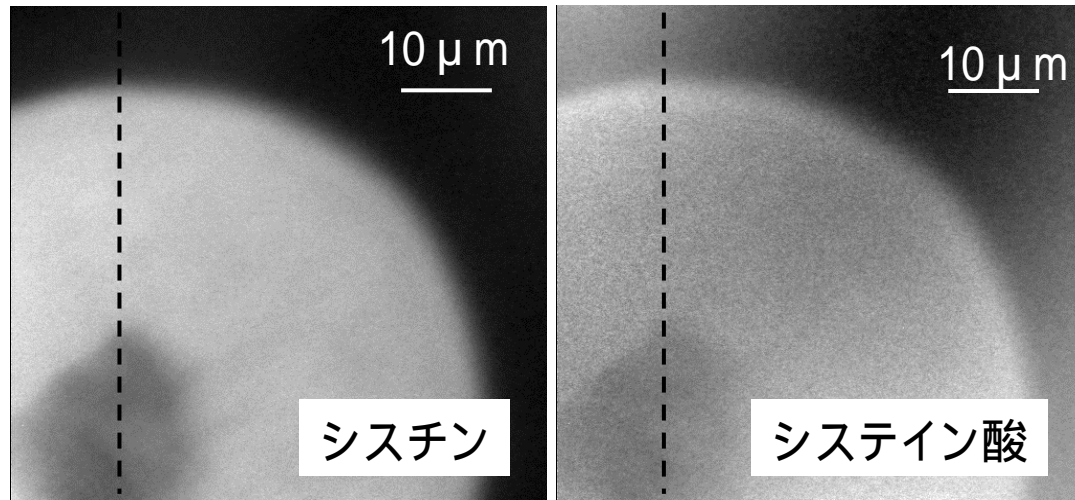
# ブリーチ処理毛髪の高倍率観察

シスチン

システイン酸



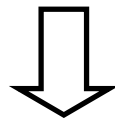
# ブリーチ処理毛髪のスチン、システイン酸の分布



# 小括(1)

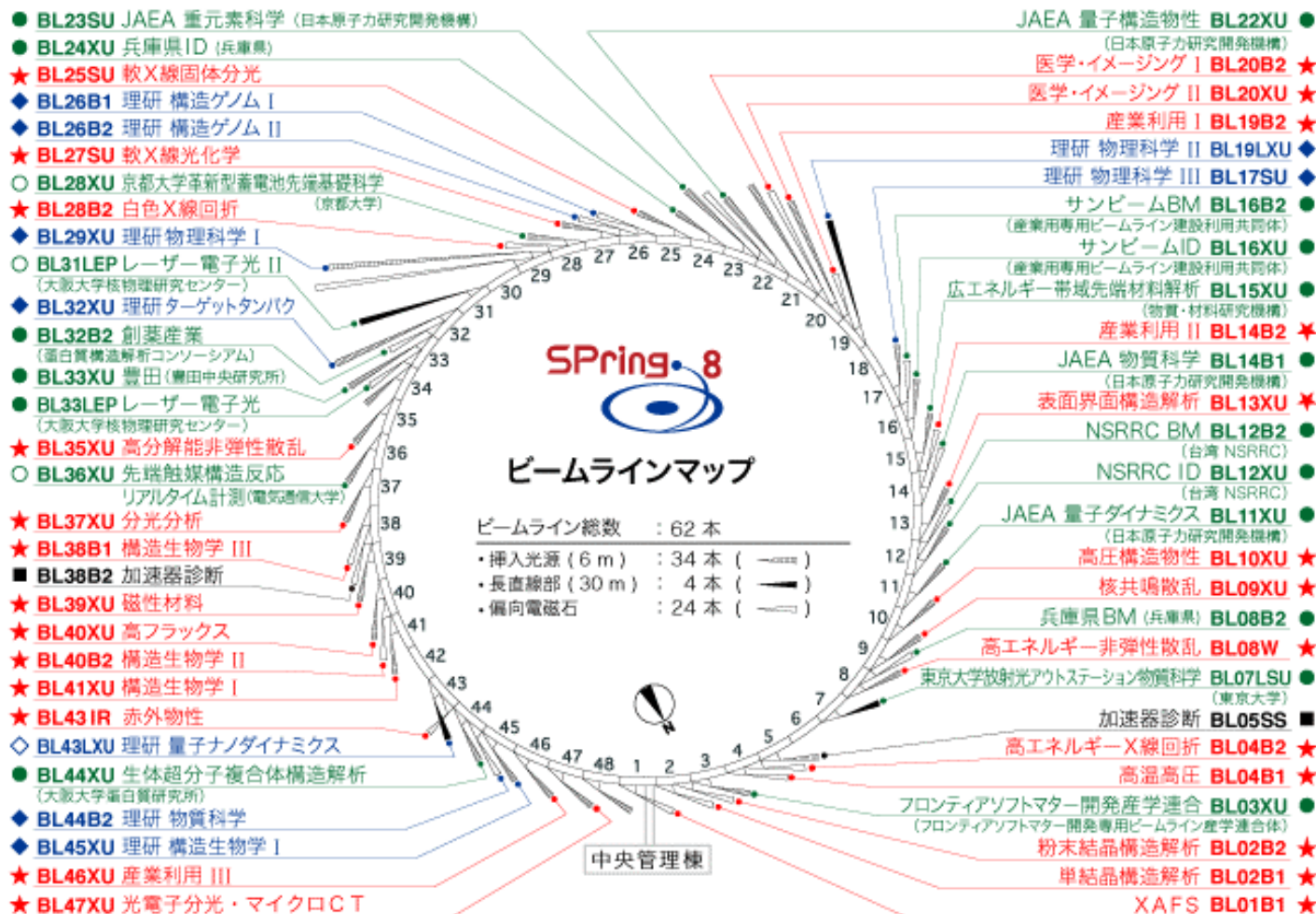
軟X線顕微鏡(XANES)を用いて

1. 毛髪イオウ化合物の吸収スペクトルを測定
2. 吸収ピークを利用して高解像度で化学マップを作成
3. パーマ処理、ブリーチ処理でシステイン酸分布に違い



毛髪損傷の解析に有効

# SPring-8のビームライン



- |                 |                    |
|-----------------|--------------------|
| BL : ビームライン     | IR : 赤外光           |
| B1, B2 : 偏向電磁石  | LEP : レーザー電子光      |
| XU : X線アンジュレータ  | LXU : 長尺X線アンジュレータ  |
| SU : 軟X線アンジュレータ | LSU : 長尺軟X線アンジュレータ |
| W : ウィグラー       | SS : 直線部           |

NSRRC : National Synchrotron Radiation Research Center  
(財団法人国家同步輻射研究中心、台湾)

- ★ : 共用ビームライン
- : 専用ビームライン
- ◆ : 理研ビームライン
- : 加速器診断

(注) ☆、○、◇、□ : 計画・調整、建設中

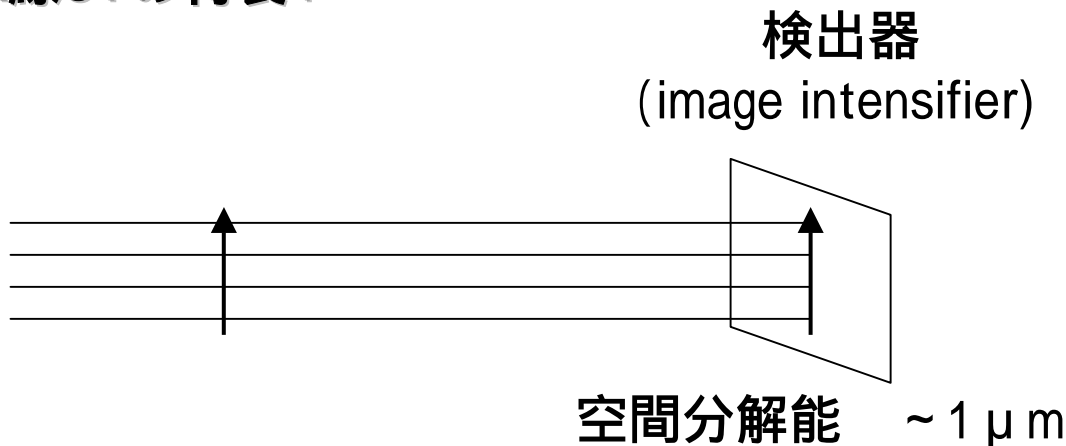


# X線マイクロCT概要

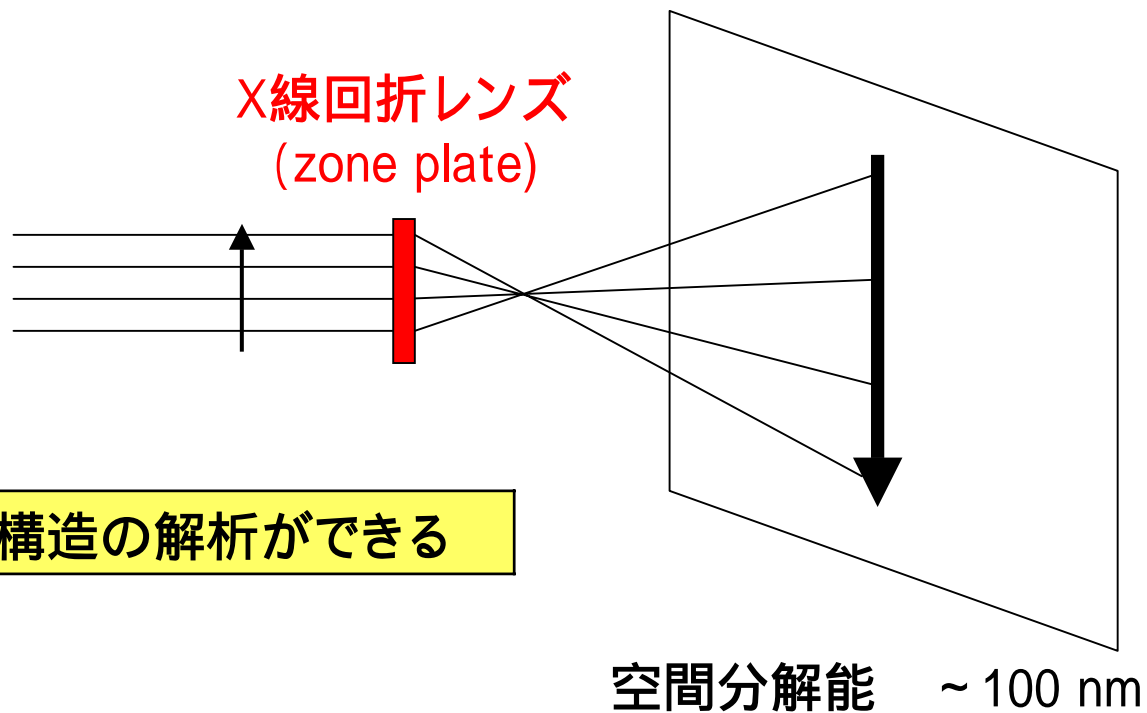
S Pring - 8で開発されたX線CTの特長1

-zone plate -

X線CT(従来)

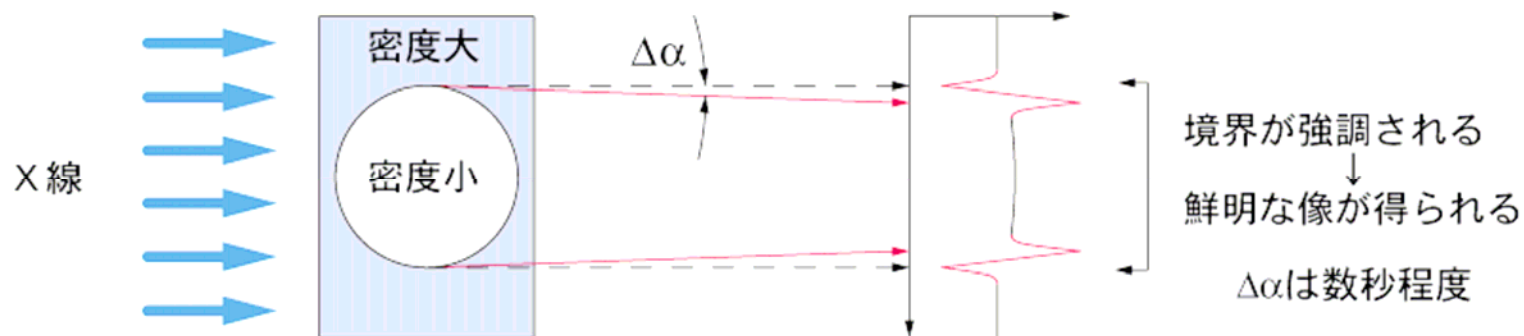


X線CT(S Pring - 8)



毛髪のような微細構造の解析ができる

## S Pring - 8で開発されたX線CTの特長2 - 屈折コントラスト法 -



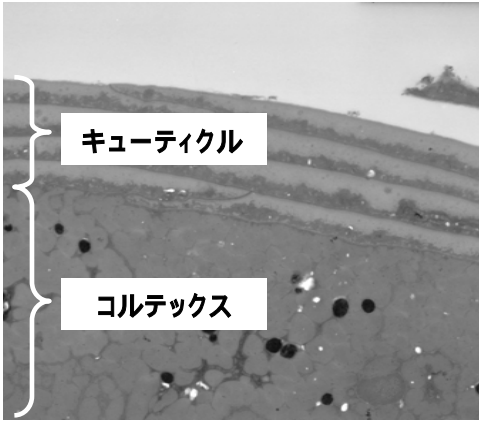
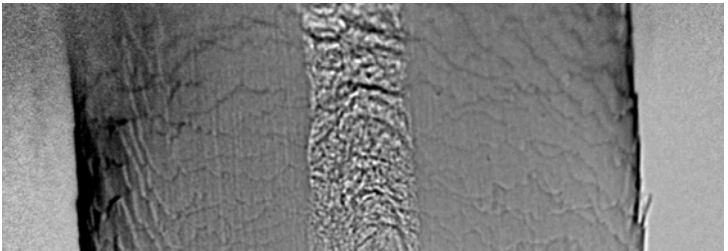
X線屈折コントラスト撮像の原理

### 屈折コントラスト法を用いる利点

ほとんどX線の吸収を持たない毛髪のようなソフトマテリアルであっても、境界面が強調された、鮮明な画像を得ることができる。

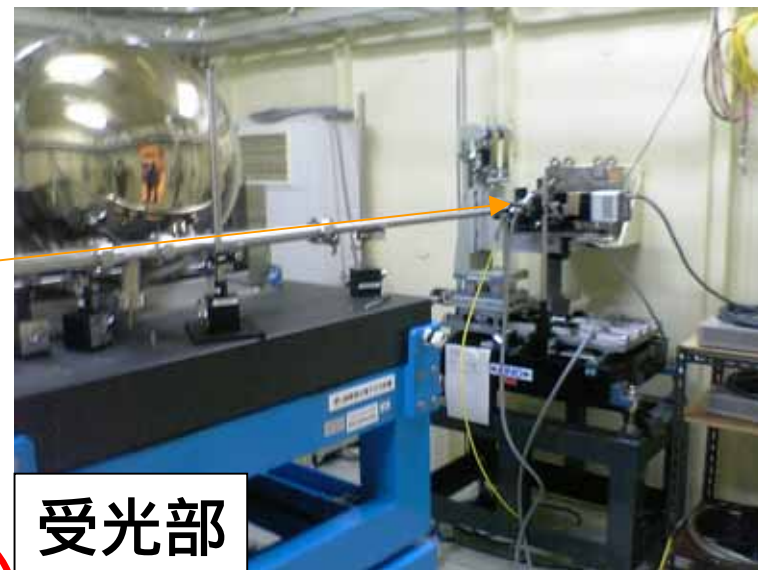


# 従来手法との比較

	従来手法	新手法 (S Pring - 8にて)
解析装置	電子顕微鏡 (TEM)	X線CT
画像	拡大像 	拡大・立体像 
前処理	固定・スライス・染色	なし
測定環境	真空下	空気中

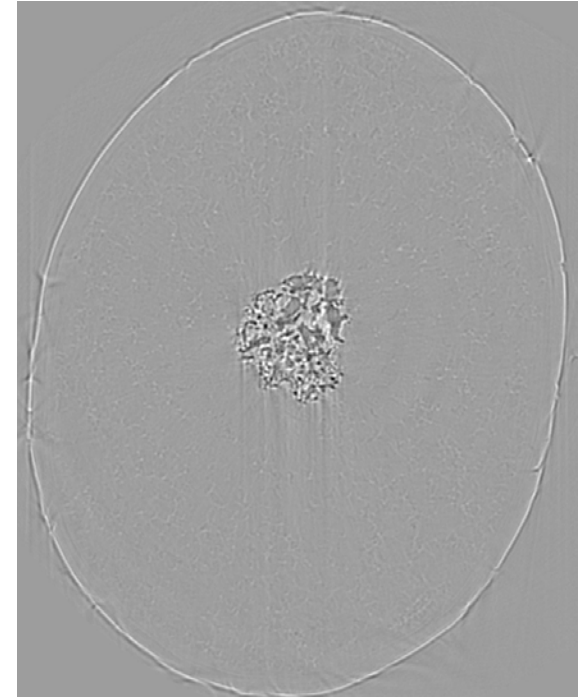
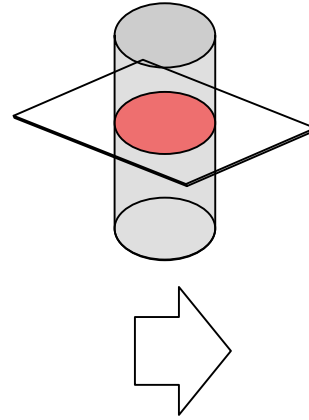
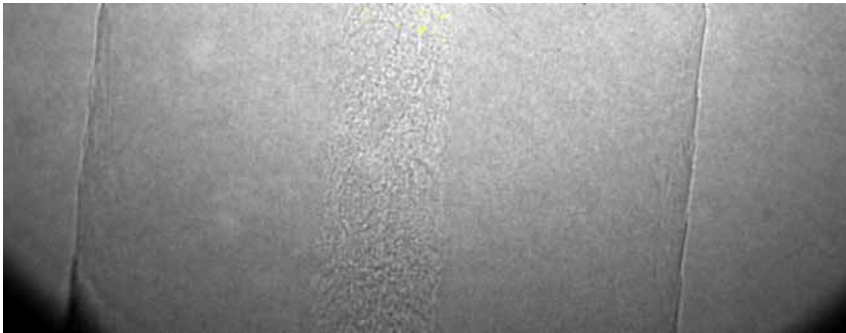
自然な状態で解析できる

# 実験装置概要

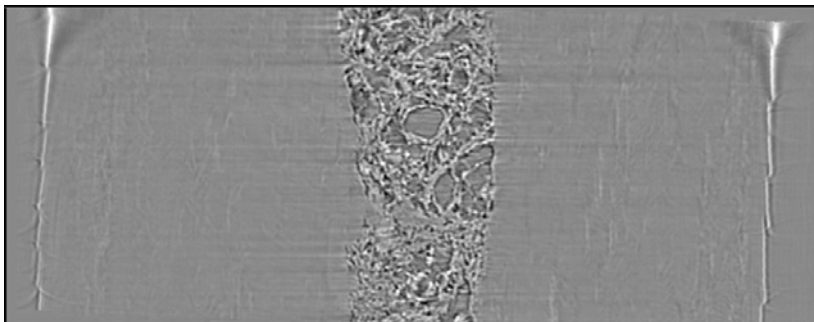
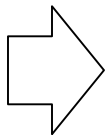
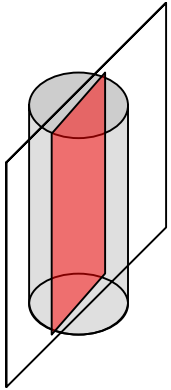


# 解析法

## 1. 透過X線写真としてデータ撮りこみ

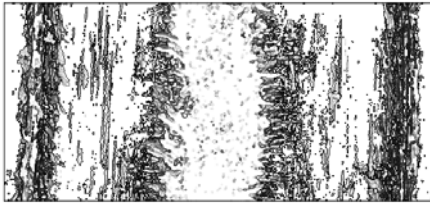
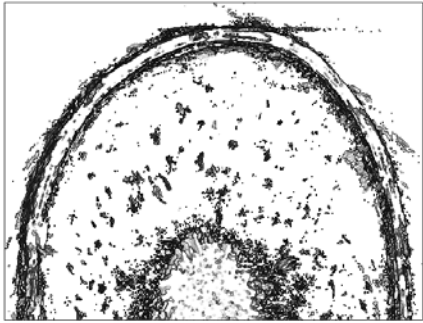


## 2. レイヤーごとの断層CT画像を構築する

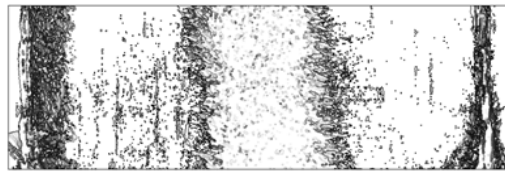
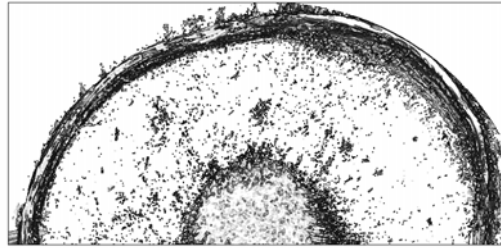


**毛髪を切断することなく  
内部の状態を観察できる**

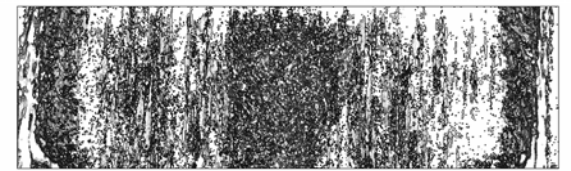
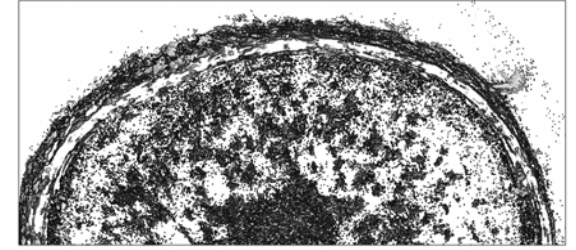
# 毛髪損傷の確認



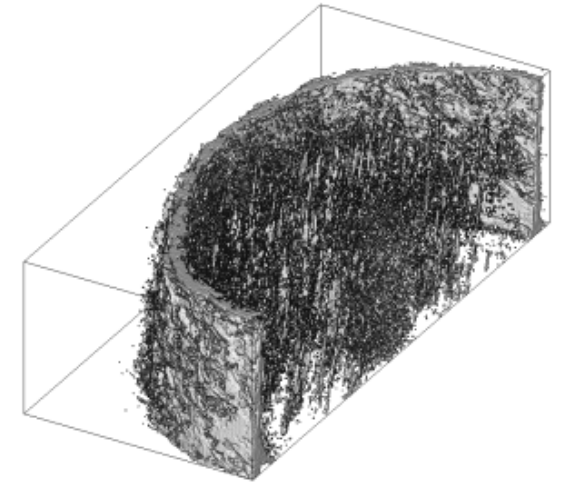
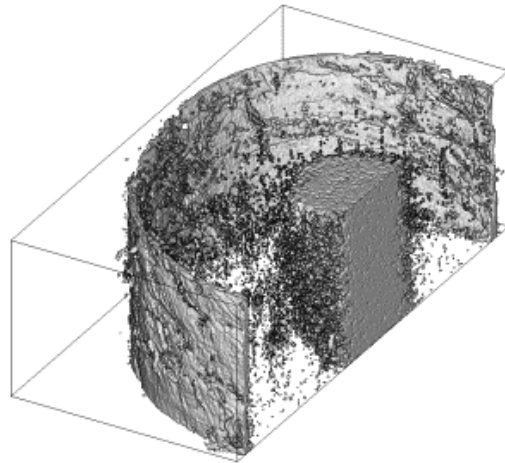
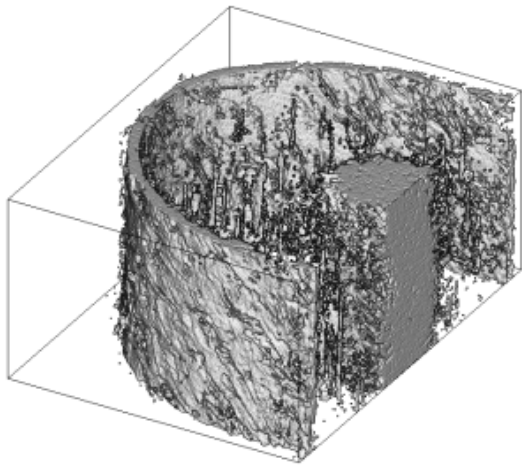
ブリーチ処理毛



健全毛

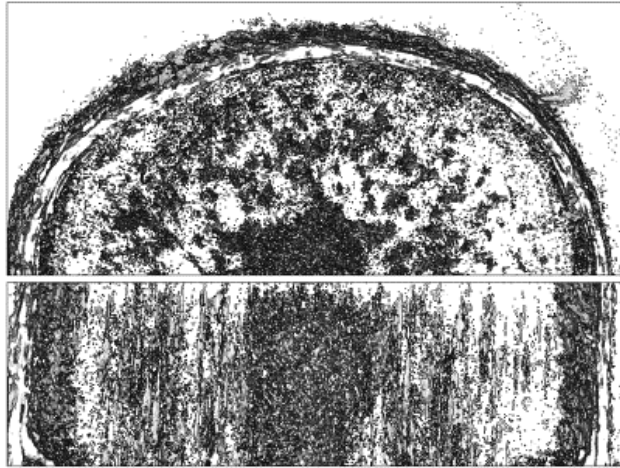


パーマ処理毛

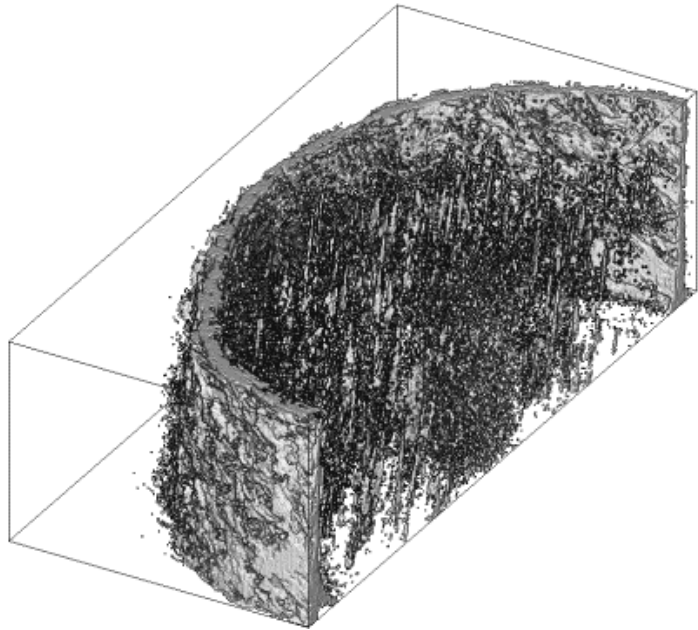


**処理によりメデュラが細く、疎になり、コルテックス部に組織方向(縦方向)の構造体が生じていることが確認された。**

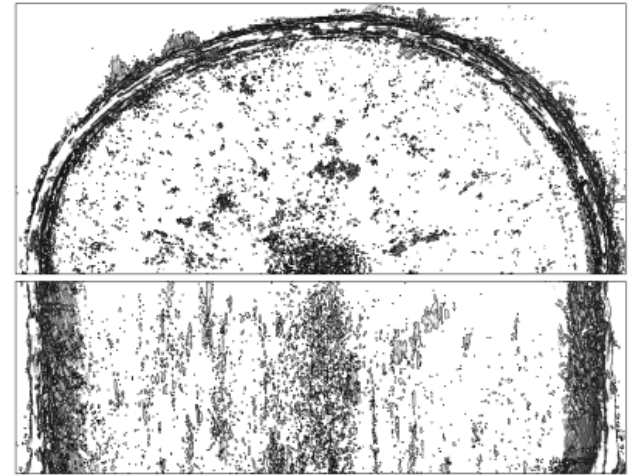
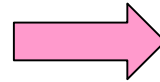
# 毛髪補修成分の効果



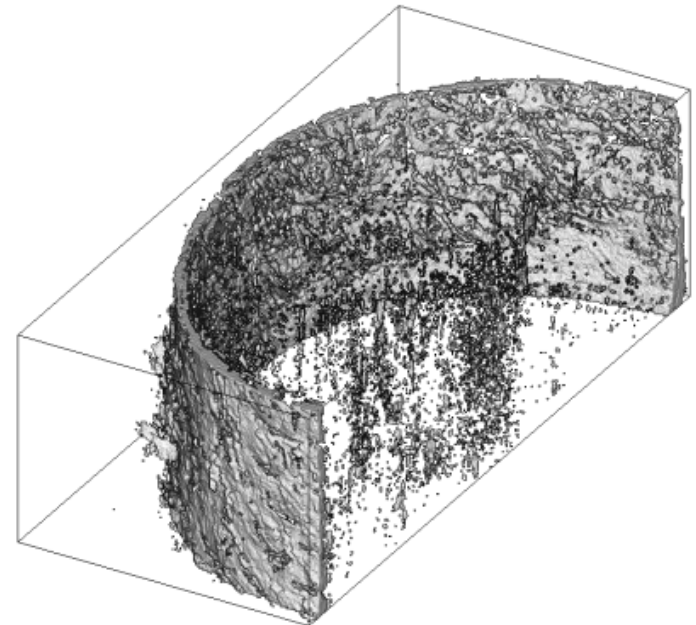
パーマ処理毛



補修

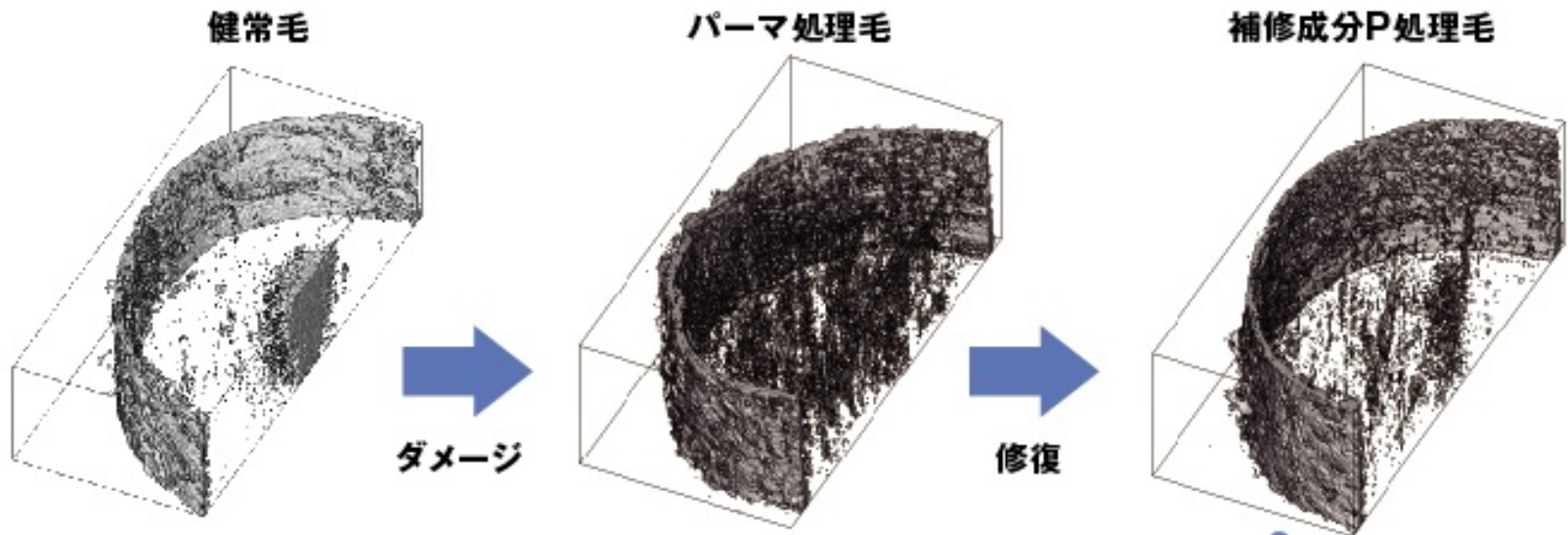


フィトステロール誘導体処理毛



# X線CT研究の利用：SALA新商品情報

化学損傷毛（パーマ処理毛）に対する補修成分Pの効果



ダメージによって変化した毛髪内部構造が  
補修成分Pの働きにより改善することが示された！

(フィトステロール誘導体)

2009カネボウ化粧品新商品発表会(5月27日、銀座A S O)

## 新開発成分

髪深部までしっかり働く毛髪深部補修成分

# 「フィトステロール誘導体」

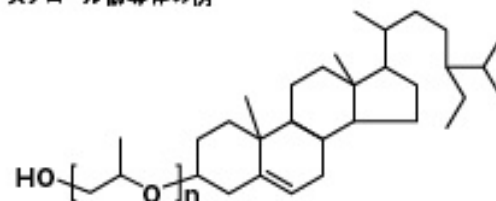
## フィトステロール誘導体とは

毛髪内に存在するコレステロールと類似構造を持つ植物性コレステロール（フィトステロール）に親水基を結合させ、毛髪への浸透性を高めた成分。

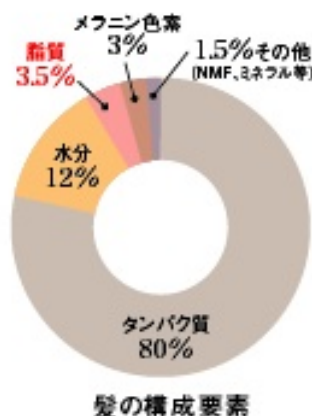
ダメージを受け空洞化した毛髪に浸透し、構造を回復させ、しなやかさとツヤに優れた上質な髪へ導きます。

## ■β-シトステロール骨格をもつフィトステロール誘導体

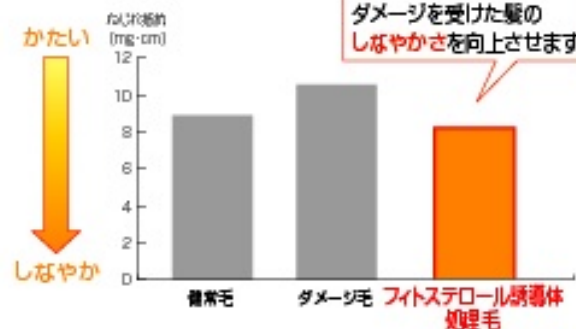
フィトステロール誘導体の例



## 毛髪中コレステロールの重要性

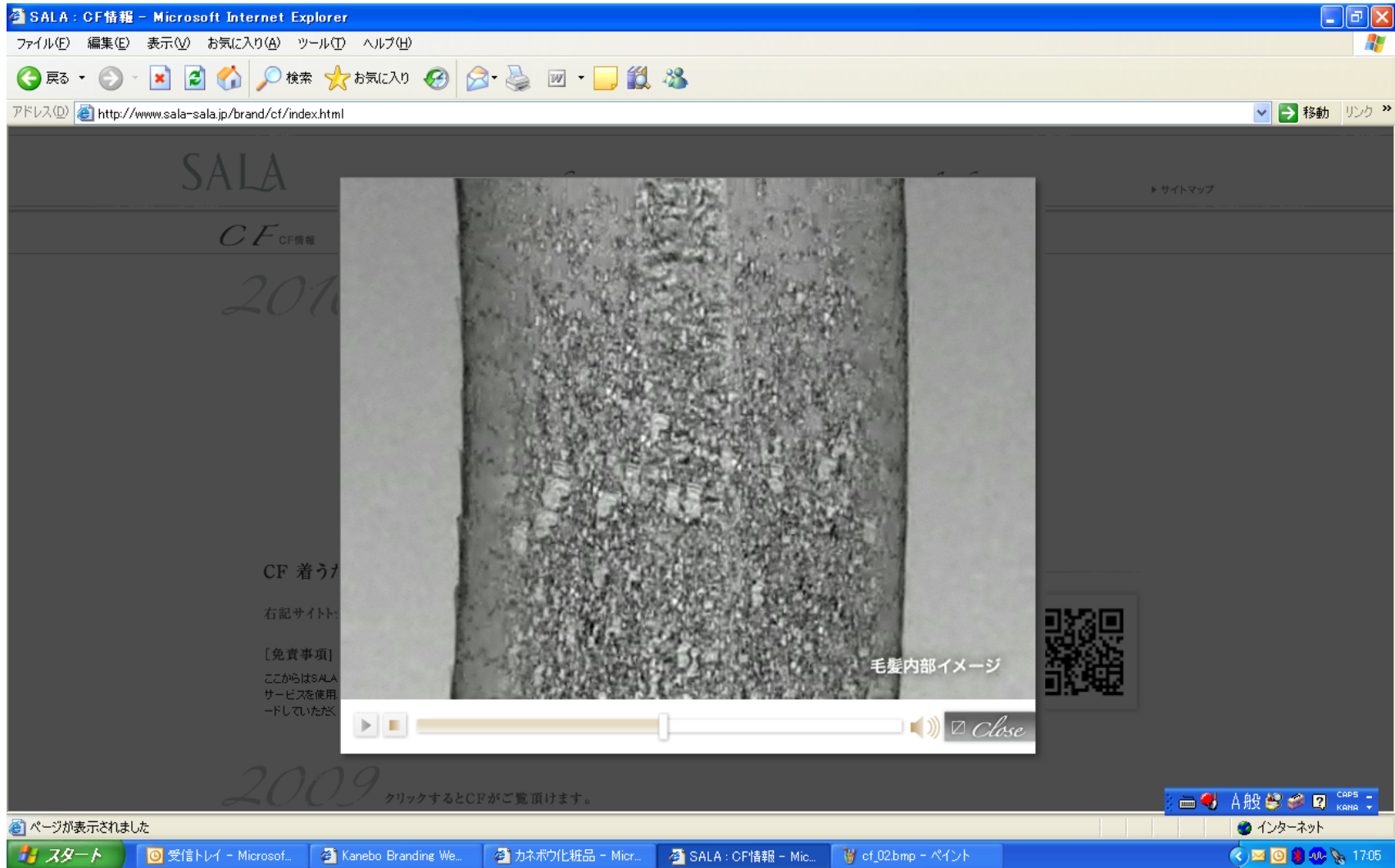


毛髪中の数%しかない脂質ですが、その役割はツヤ、すべり、水分保持、さらには切れにくさや柔軟性などの毛髪の物性にも関連しています。その脂質の中でも、コレステロールは毛髪内の水分量と深く関係しており、その高い水分保持効果が、柔軟性や強度に大きな影響を与え、髪の質感を大きく左右する重要な成分なのです。



転載禁止

# X線CT研究の利用: Commercial Film (「スタイル別に攻める」編、2010.04.01 ~)



The screenshot shows a Microsoft Internet Explorer browser window. The address bar displays the URL <http://www.sala-sala.jp/brand/cf/index.html>. The main content area features a video player with a large image of a hair cross-section. The image shows a central medulla surrounded by a cortex with a granular texture. The text "毛髪内部イメージ" (Hair Internal Image) is overlaid on the bottom right of the image. Below the image is a video control bar with play, stop, and volume icons, and a "Close" button. The browser's taskbar at the bottom shows several open applications, including "SALA: CF情報" and "cf\_02.bmp - ペイント". The system tray on the right shows the date and time as 17:05.

SALAヘア美容液(2010.3発売)にフィトステロール誘導体を配合



## 小括(2)

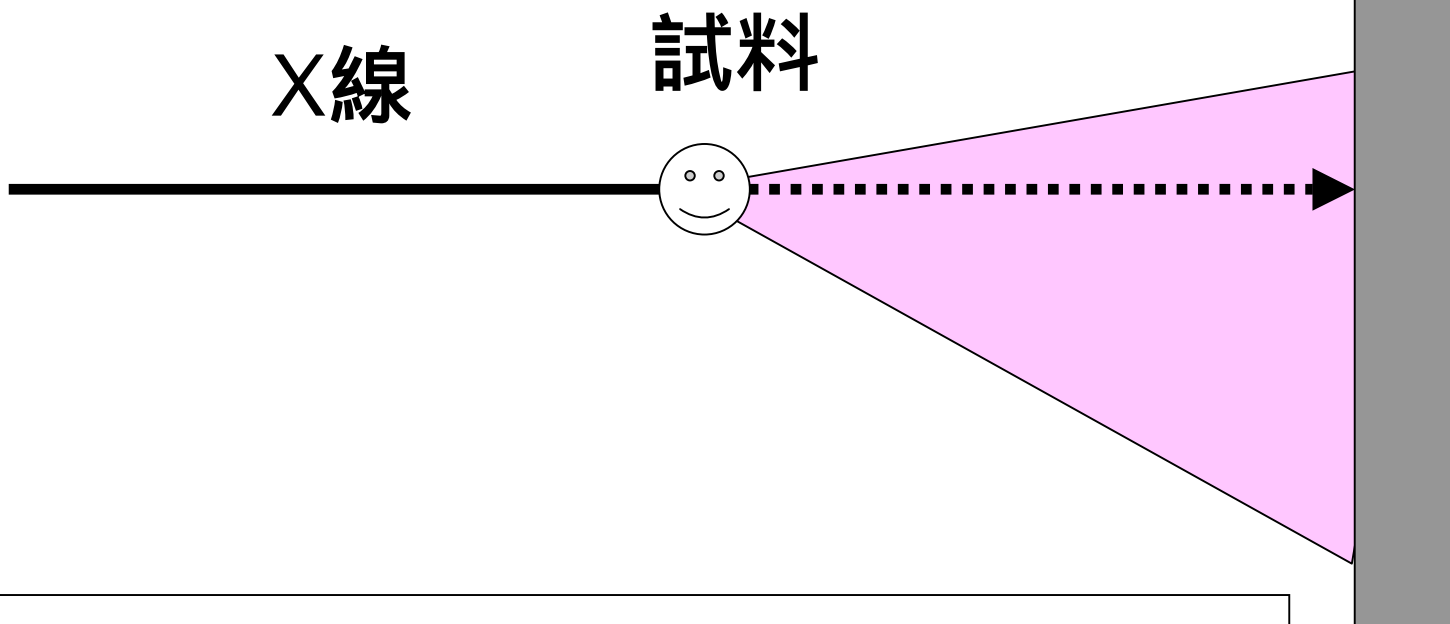
- 1) SPring-8で開発されたX線マイクロCTを用いて、毛髪の内部構造を自然な状態で観察することが可能となった。
- 2) パーマやブリーチなどの化学処理により生じた毛髪損傷を、毛髪内部の空隙形成として把握できた。
- 3) 毛髪損傷の補修成分の効果について、損傷毛髪に存在する空隙構造の減少として確認することができた。

## 課題

断層画像の鮮明度

# 走査型X線微分位相顕微鏡/CT

検出器



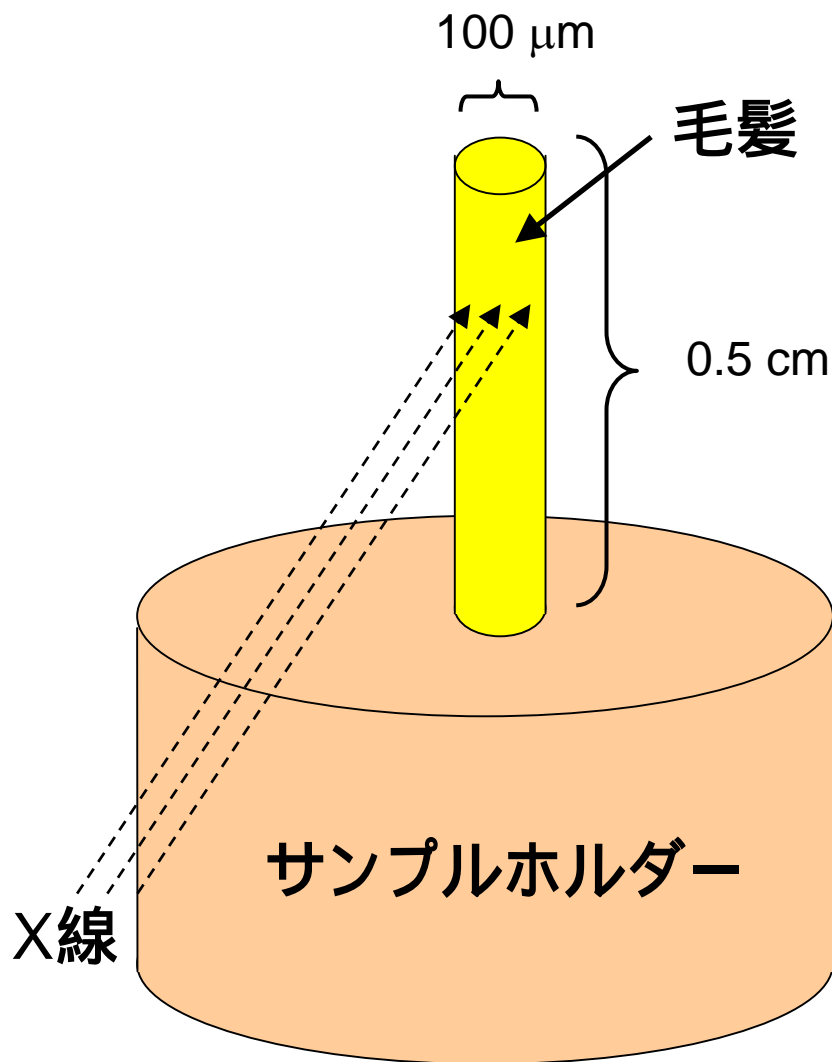
試料を透過したX線は、屈折の影響でビーム重心がずれる。  
重心のずれ(微分位相コントラスト)から、試料の密度を計算。



走査した断面の密度分布を**高い感度**で得ることができる。

試料の密度分布をダイレクトに反映する。

# 走査型X線微分位相顕微鏡/CT



走査: 200 nm ピッチ  
試料の回転: 0.2 度  
(900投影)

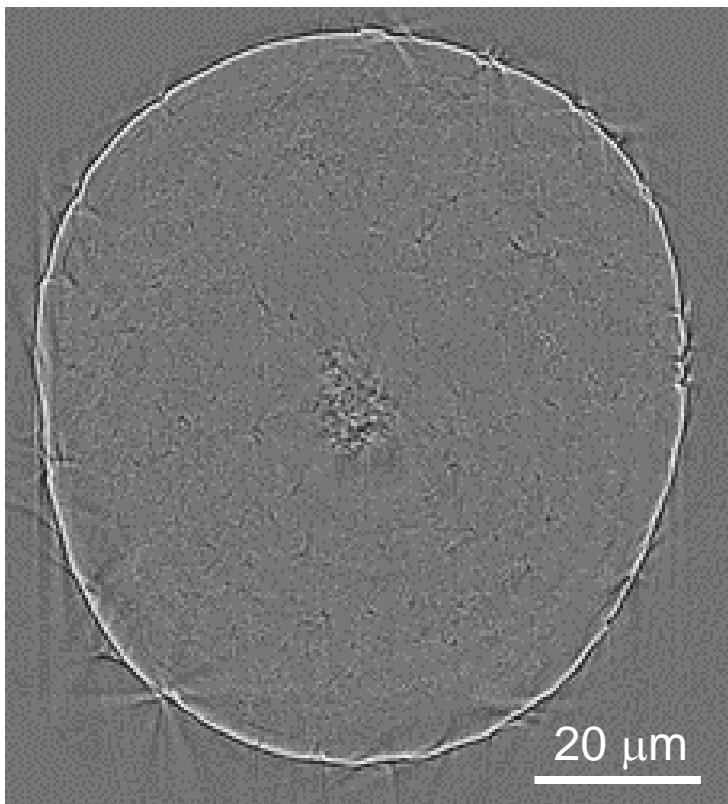
X線: 8 keV,  
 $2 \times 10^8$  photon/sec  
(full openの1/5)  
露光: 800  $\mu\text{sec}$

# 走査型X線微分位相顕微鏡/CTでの画像

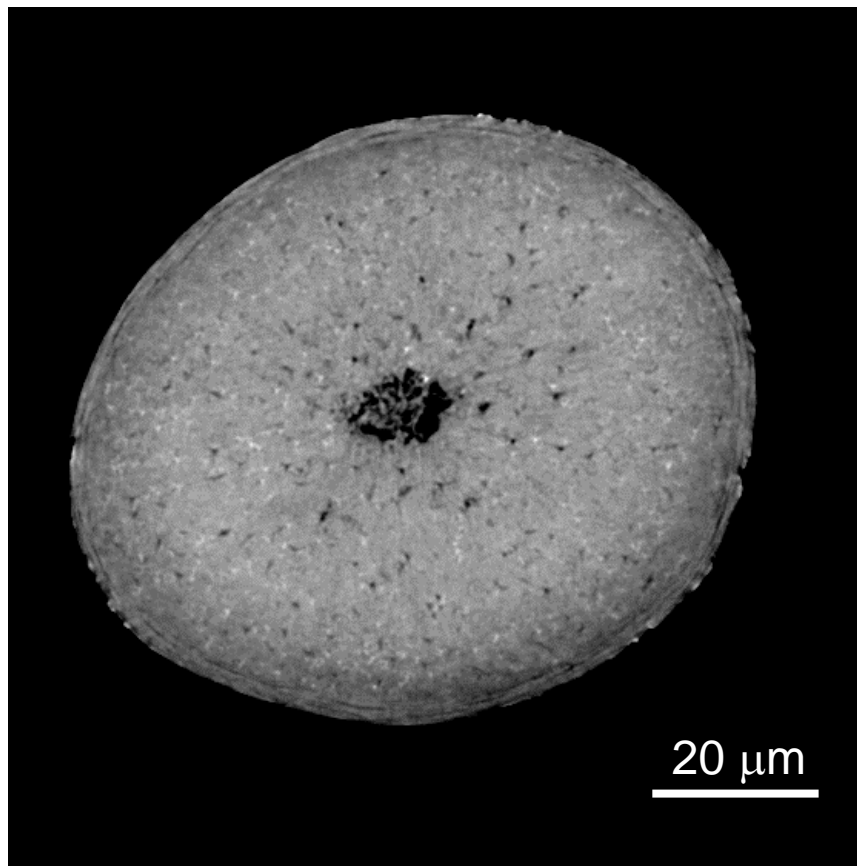
高

密度

低



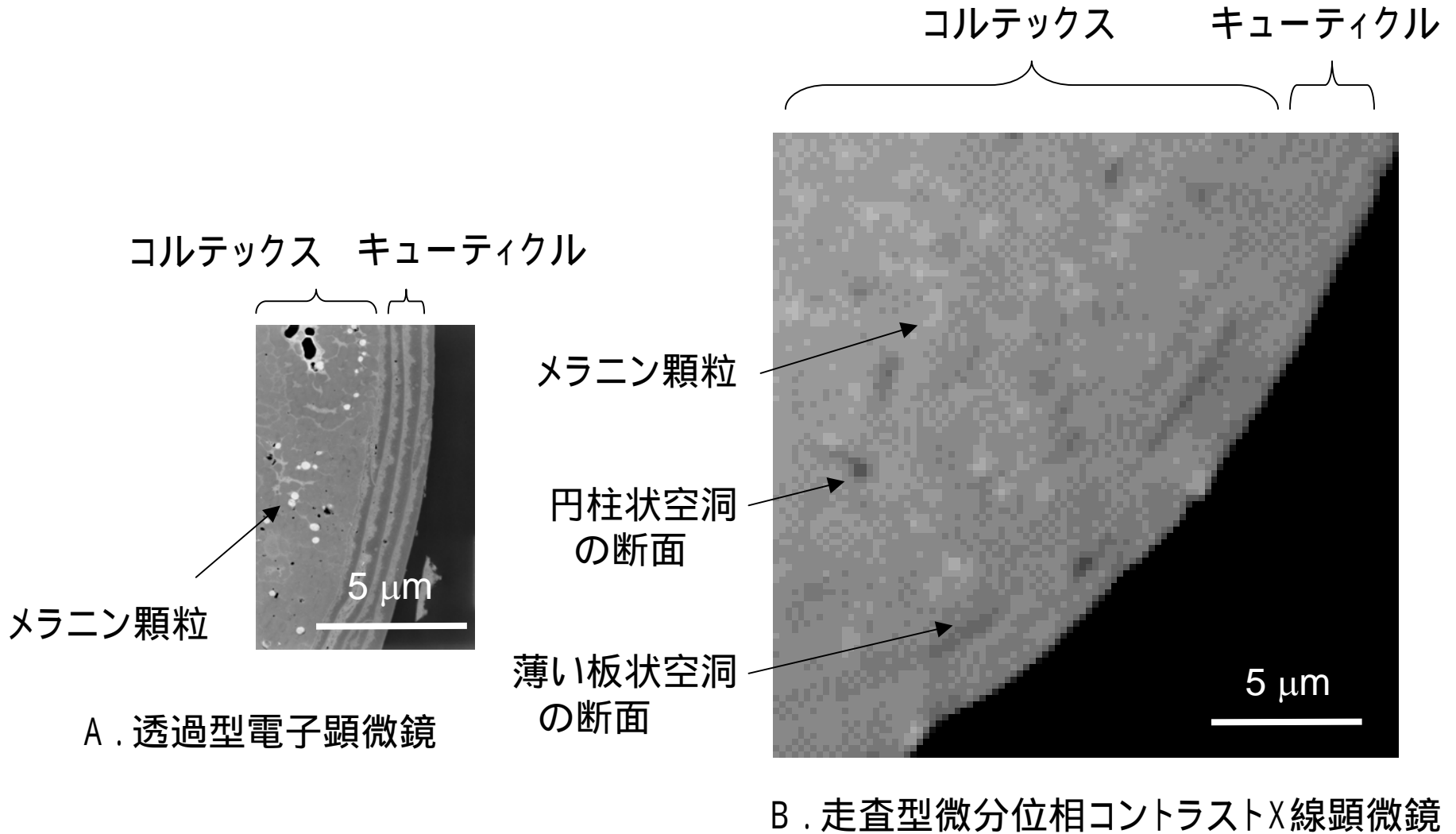
A. X線マイクロCT



B. 走査型X線微分位相顕微鏡/CT

走査型X線微分位相顕微鏡/CTは、**高感度**で密度分布をイメージングできた。  
試料の密度分布をダイレクトに反映した画像が得られた。

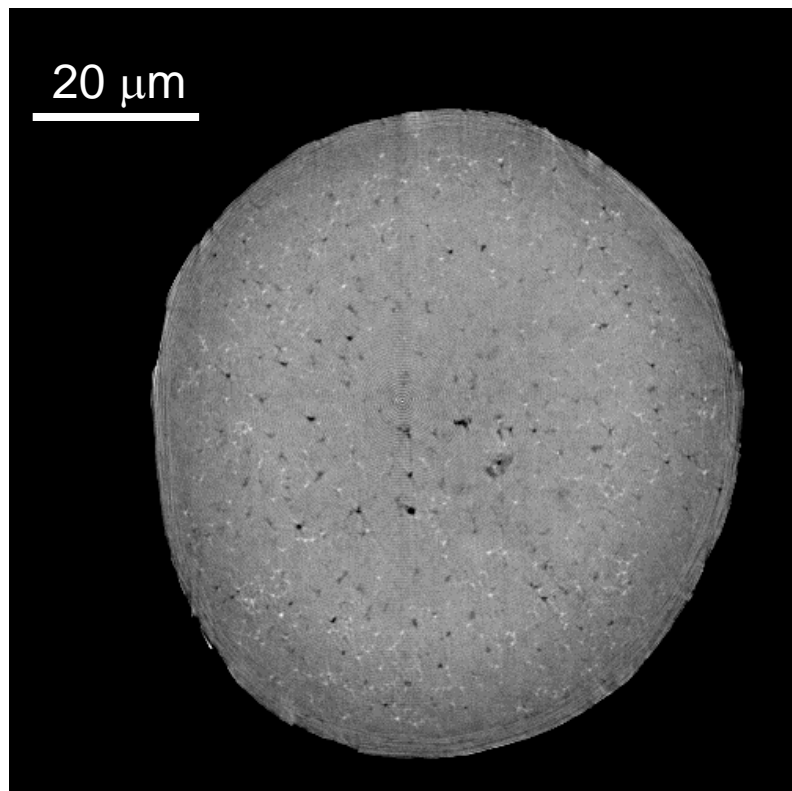
# 走査型X線微分位相顕微鏡/CTでの画像



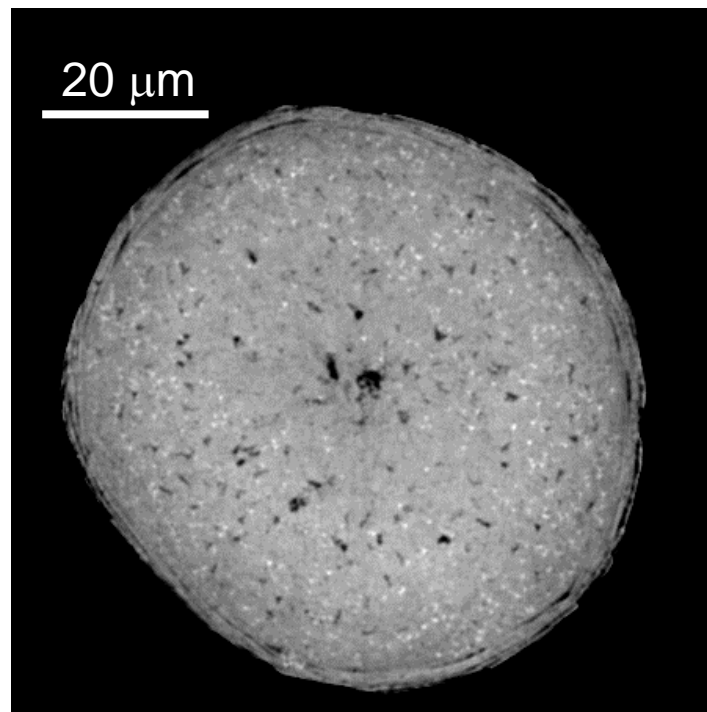
毛髪をそのまま(スライスや染色することなく)内部構造を観察できる。

# パーマ処理の影響

未処理



パーマ処理



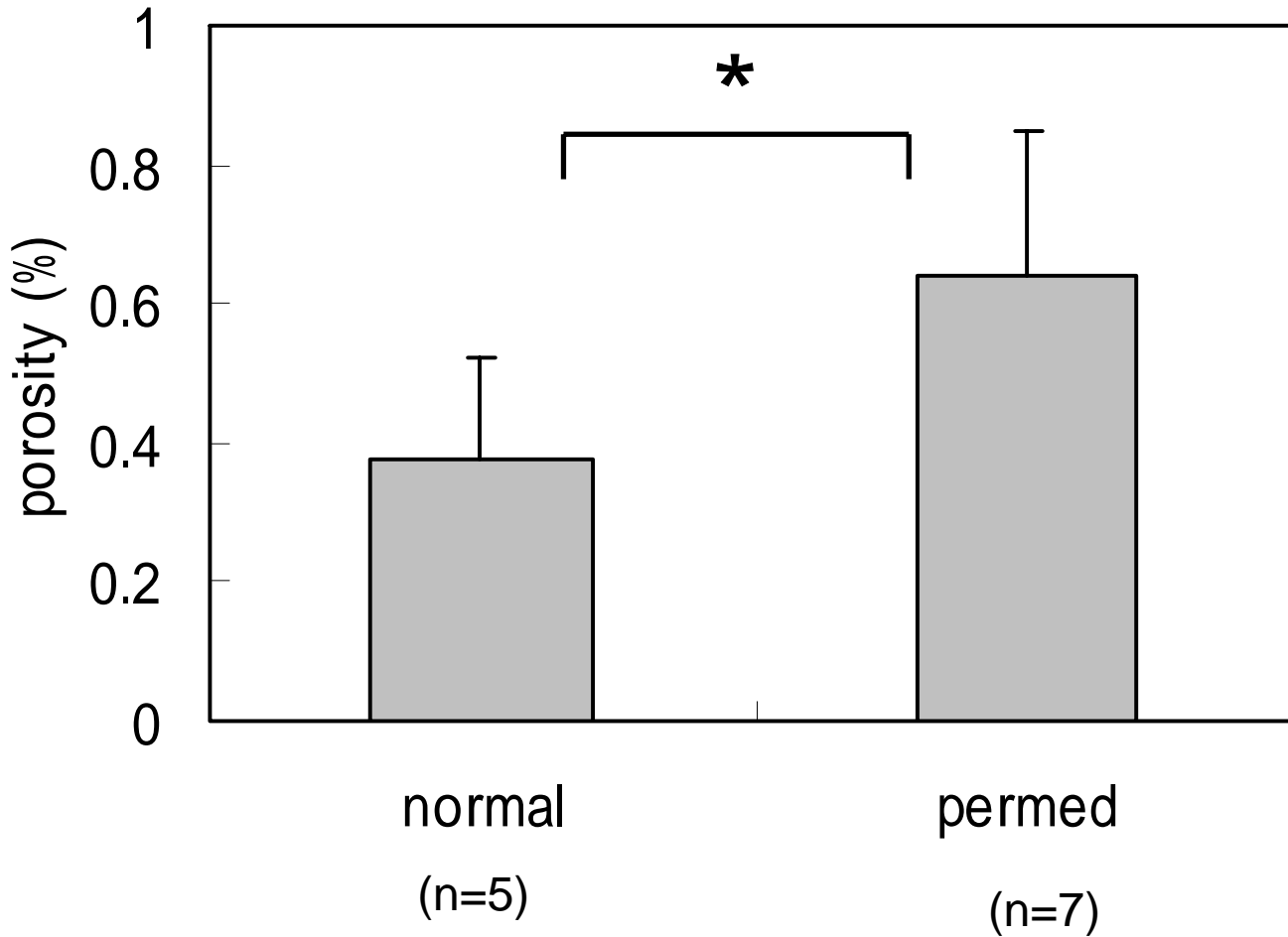
高



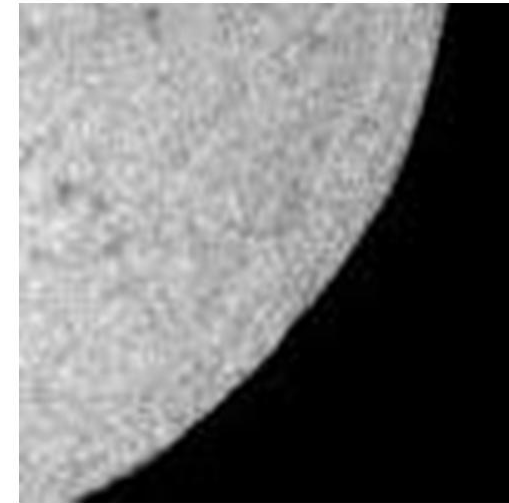
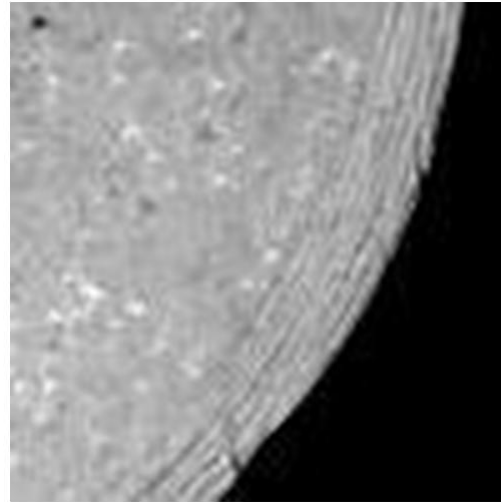
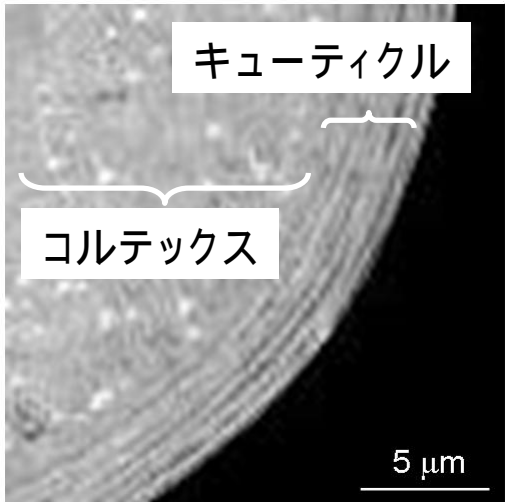
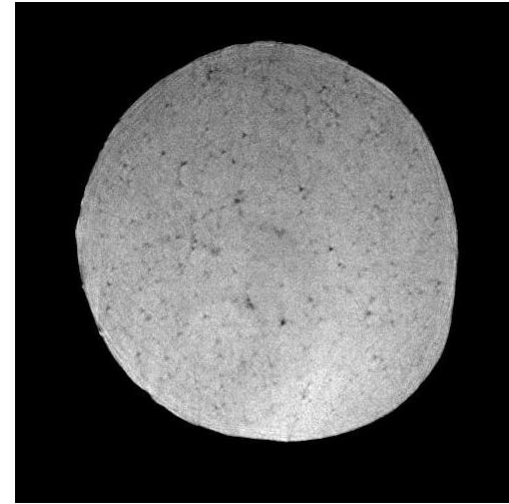
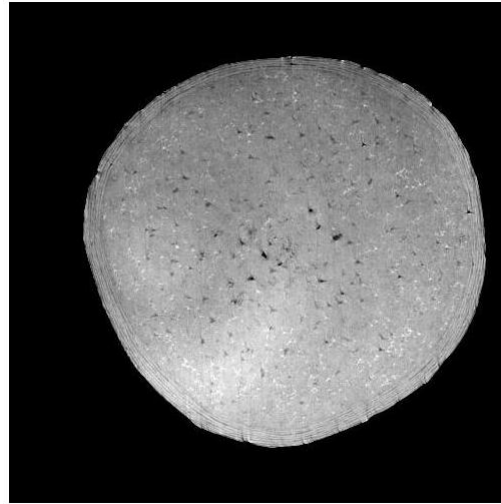
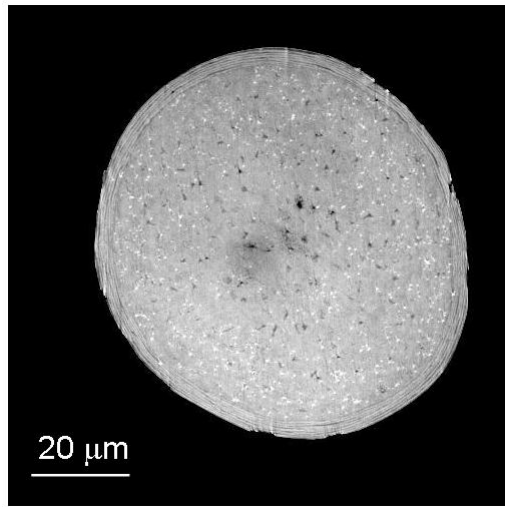
密度

低

# パーマ処理の影響 (空隙率)



# ブリーチ処理の影響



高

密度

低

未処理

ブリーチ1回

ブリーチ5回



# 小括(3)

走査型X線微分位相顕微鏡/CTを用いて、  
高精度の断層画像を得ることができた。

## 1. パーマ処理

コルテックスの空洞形成

キューティクル層間の空隙拡大

## 2. ブリーチ処理

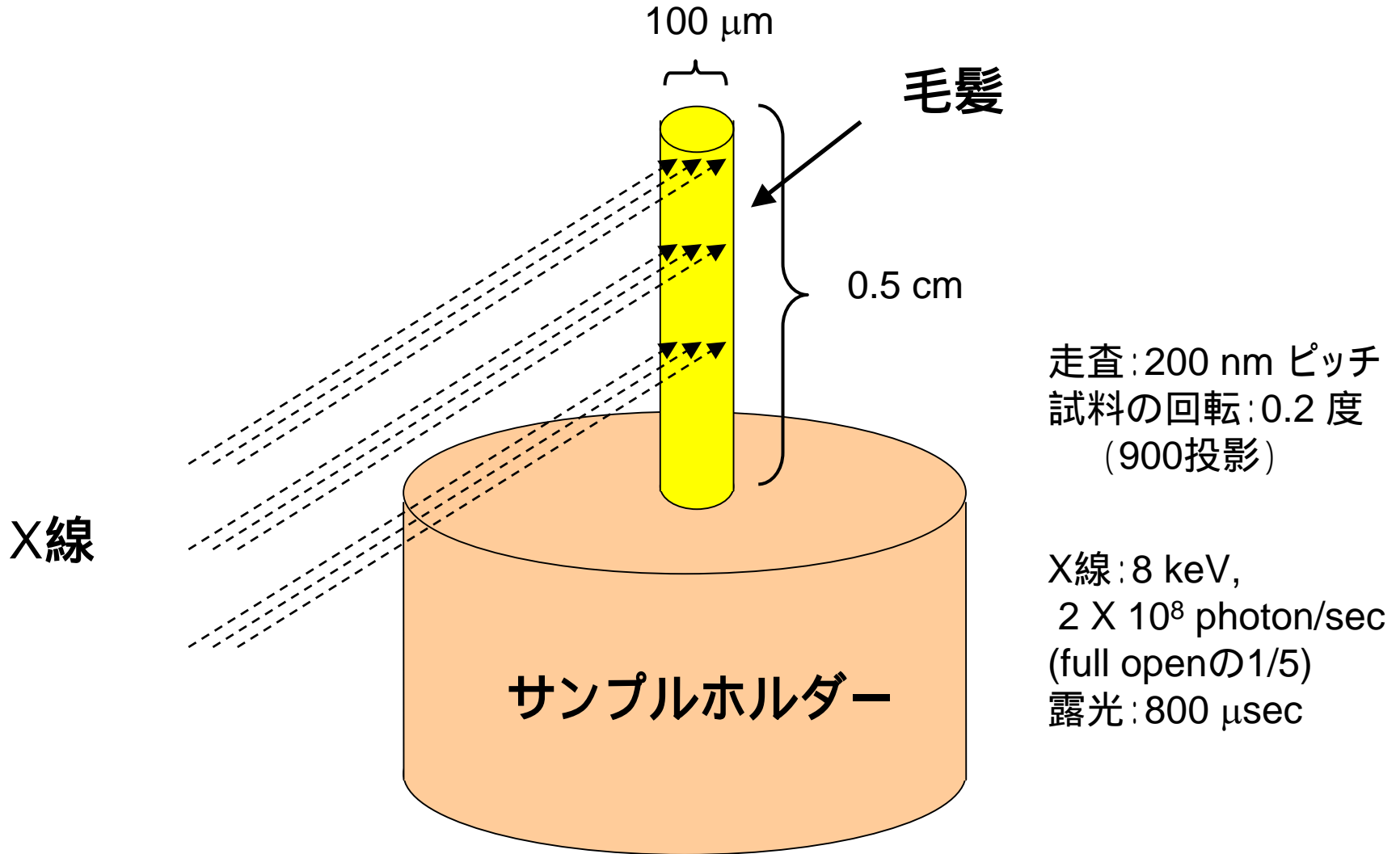
メラニン分解

キューティクル層状構造の不明確化

課題:

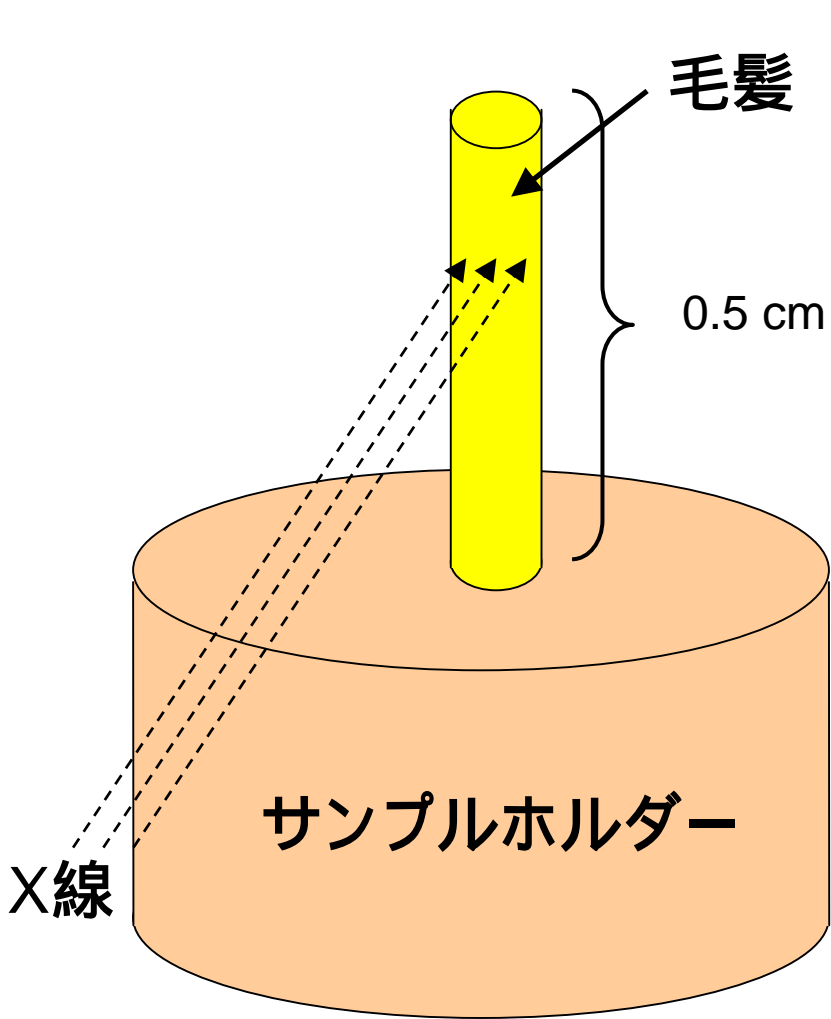
3次元測定

# 3次元立体構造の測定

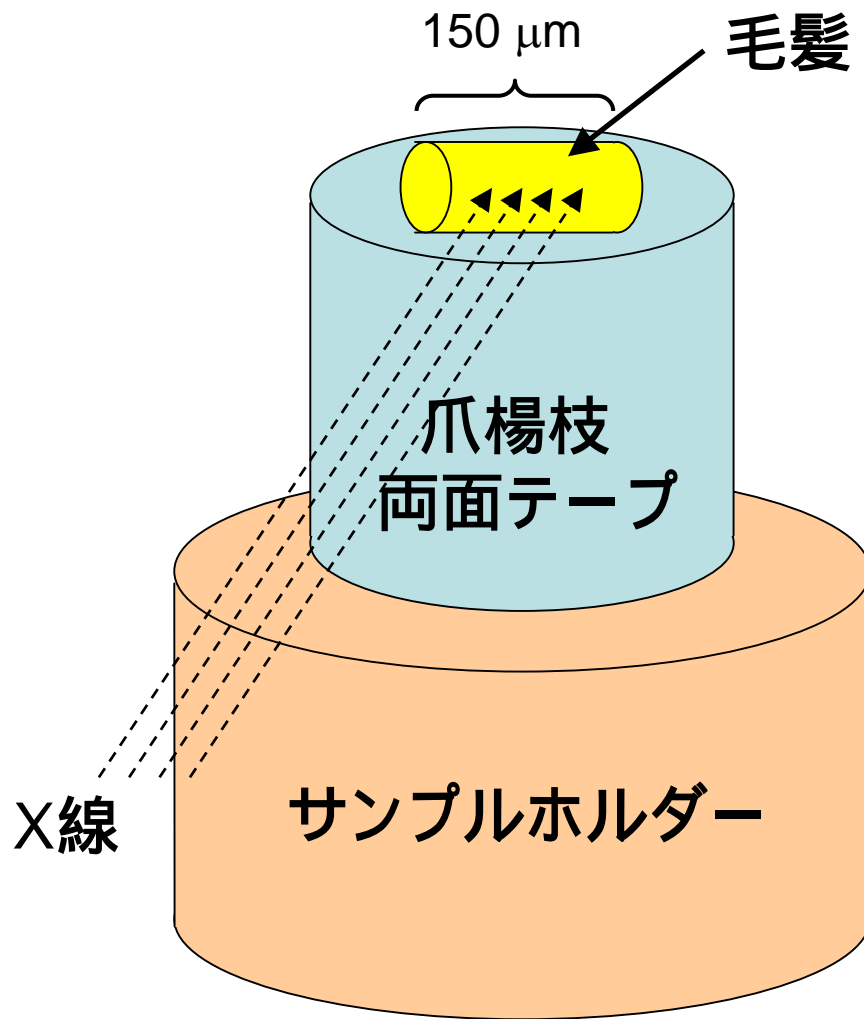


1レイヤーで約30 min、100  $\mu\text{m}$ を200 nmピッチで実施すると250 hr  
非現実的な時間を要する

# 縦断面測定

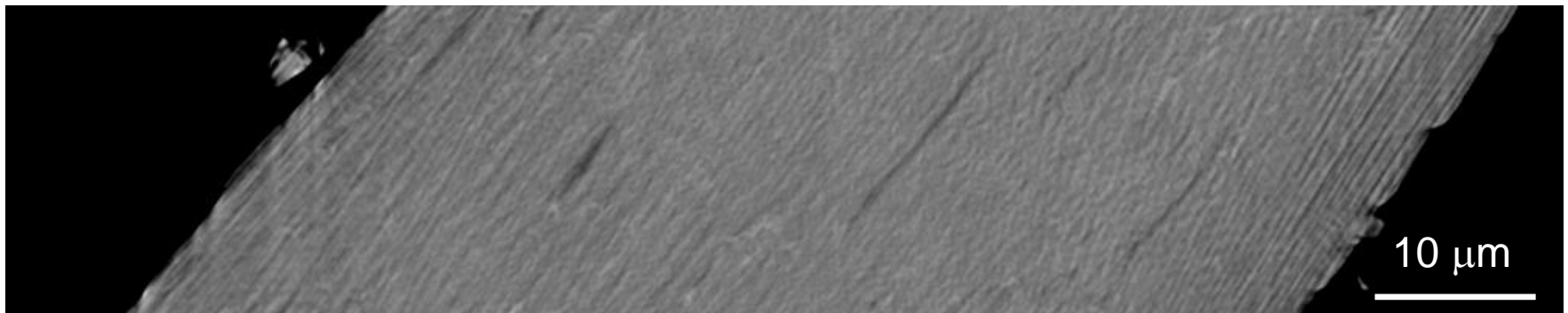
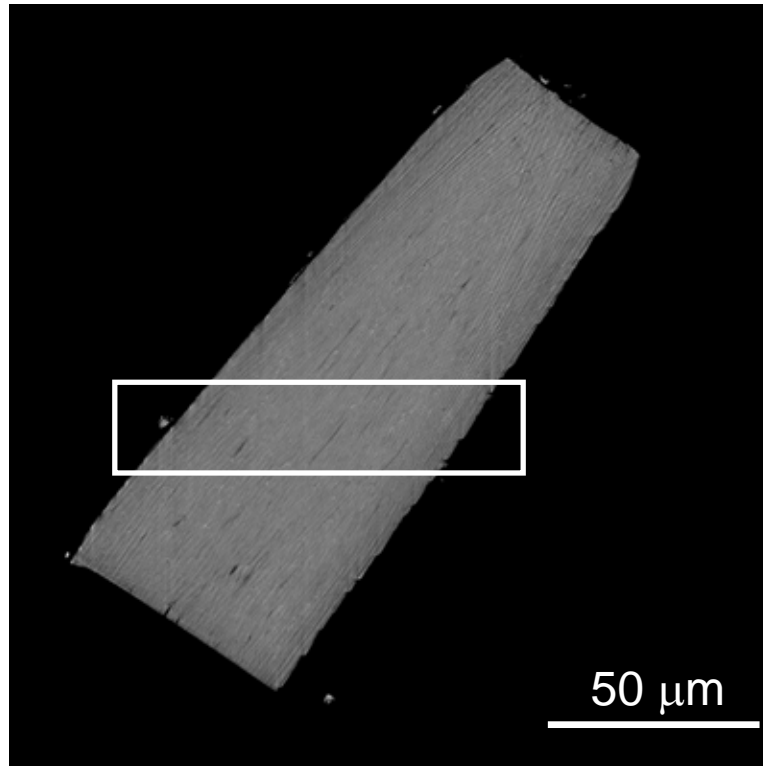


A : 横断面測定

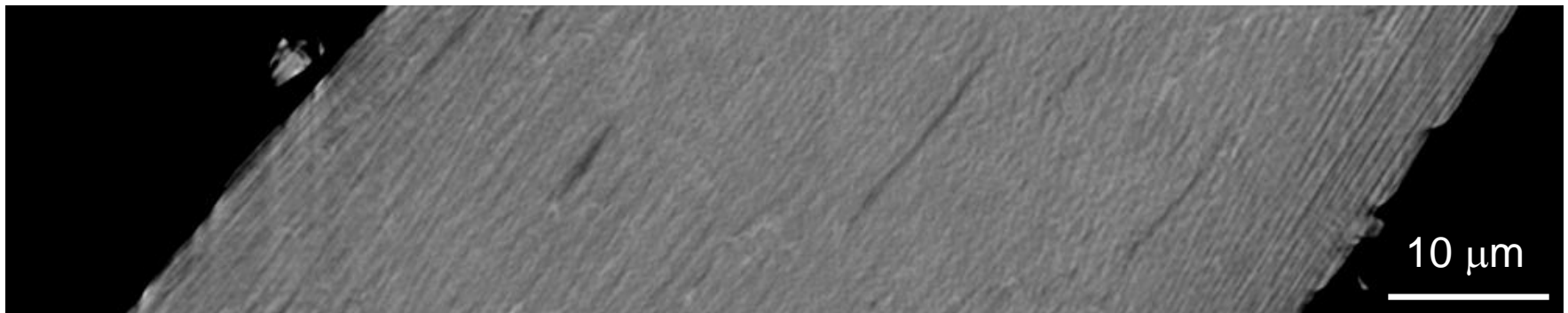
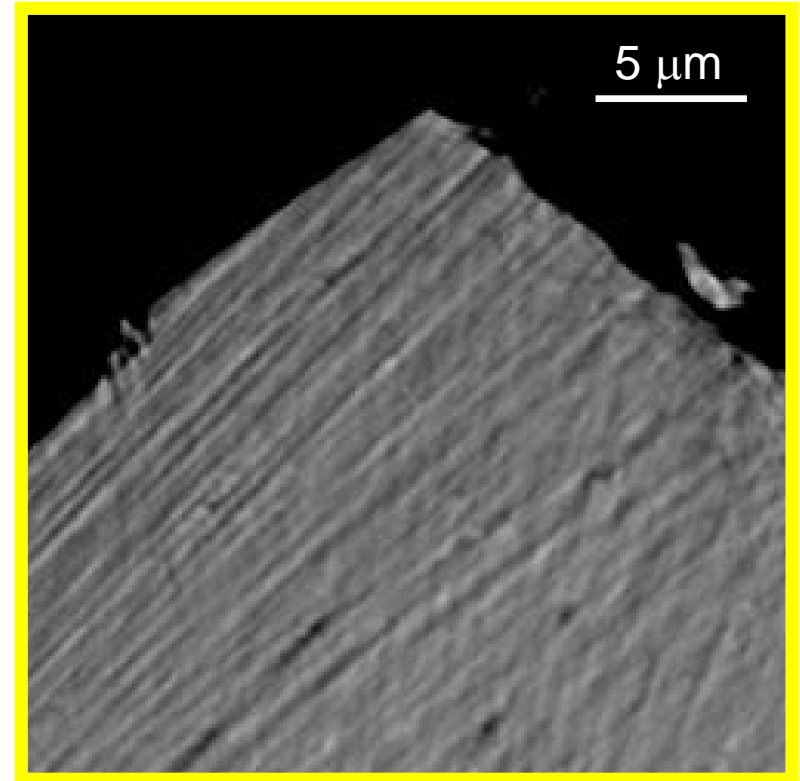
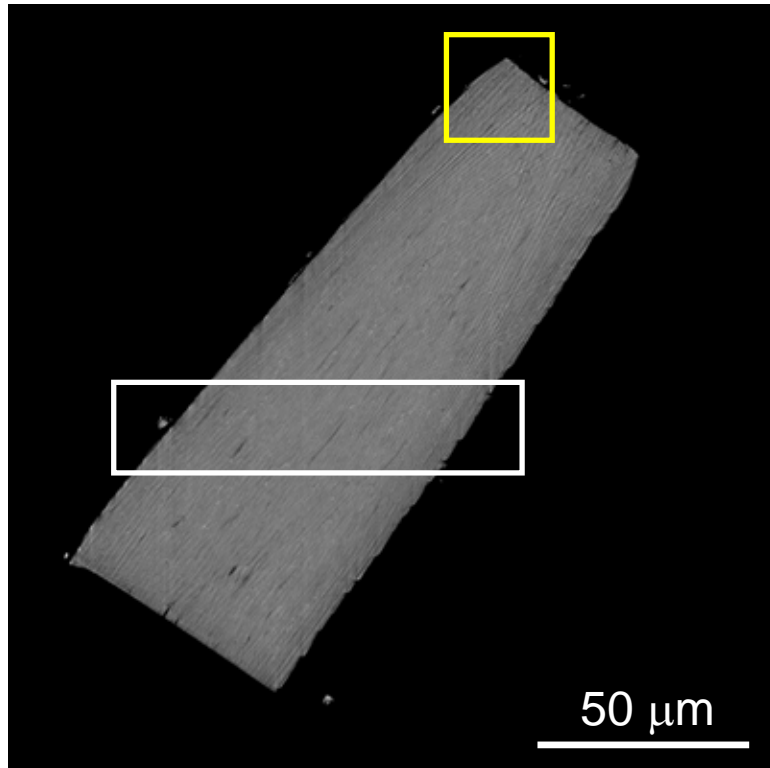


B : 縦断面測定

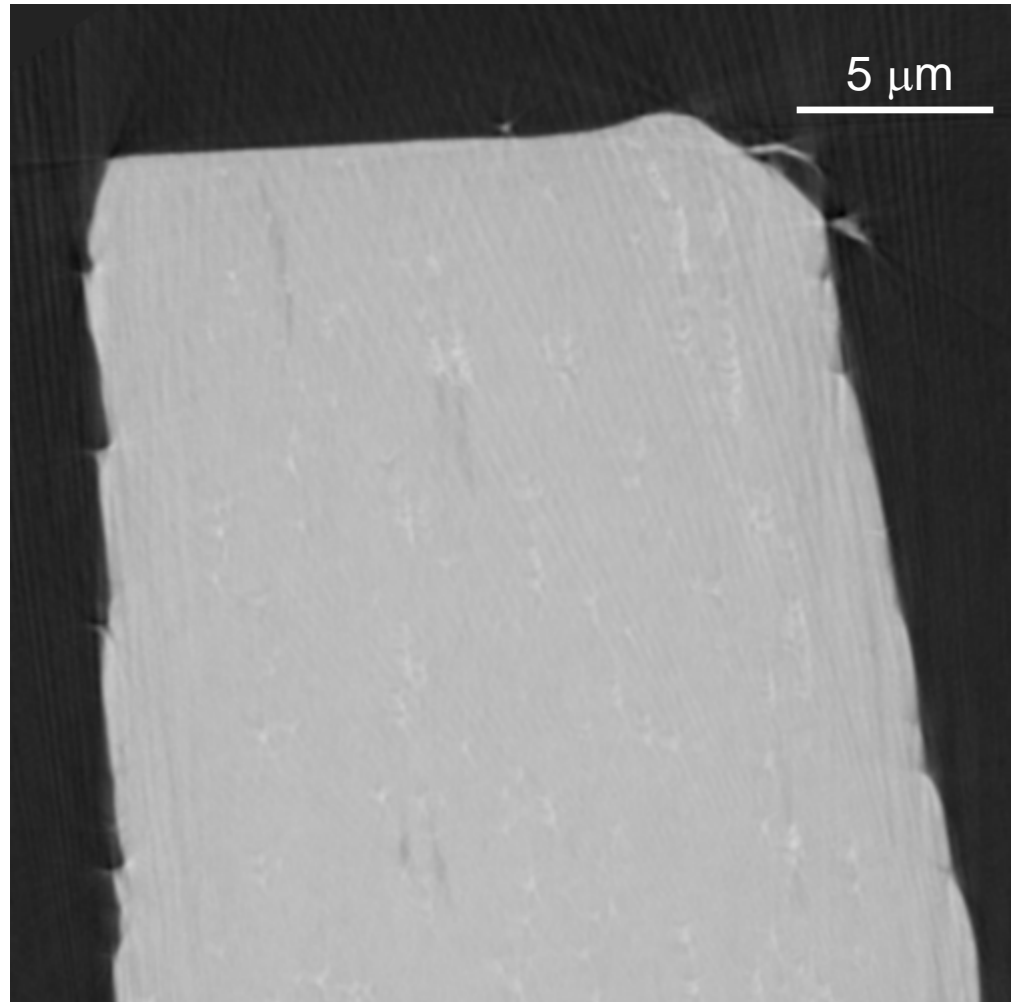
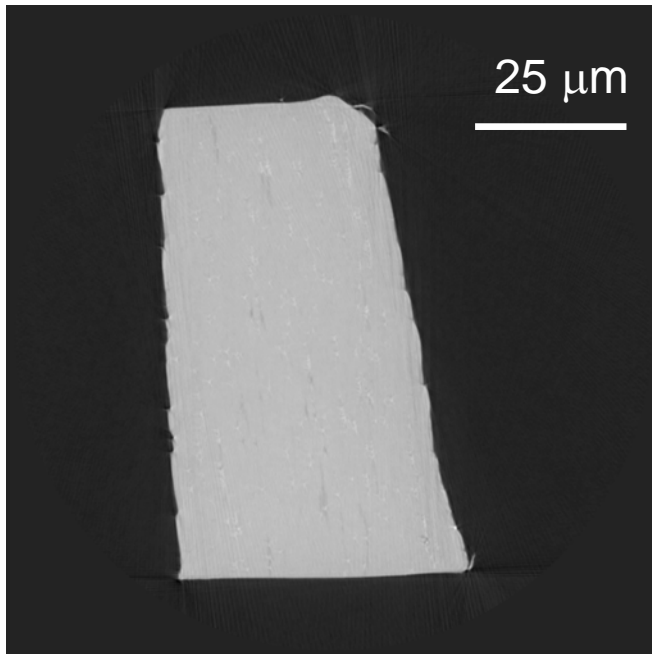
# パーマ処理毛髪縦断面



# パーマ処理毛髪縦断面



# 未処理毛髪縦断面

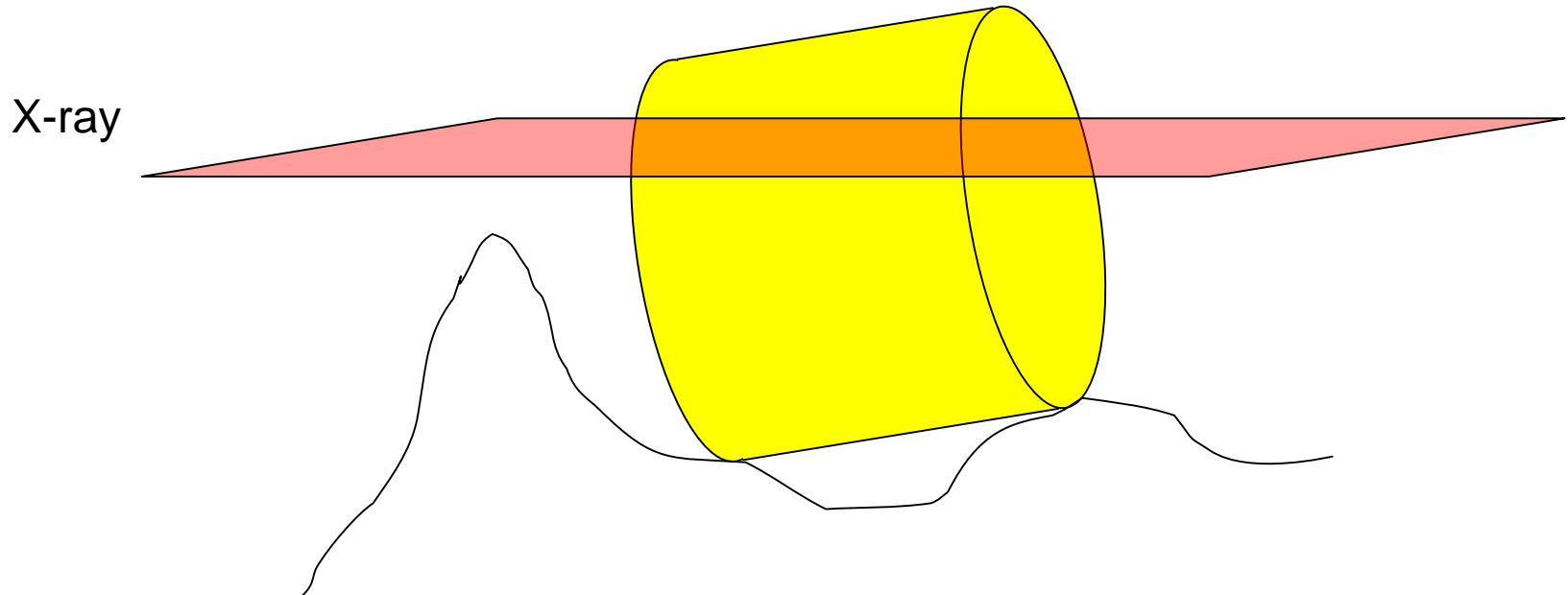


# 縦断面測定

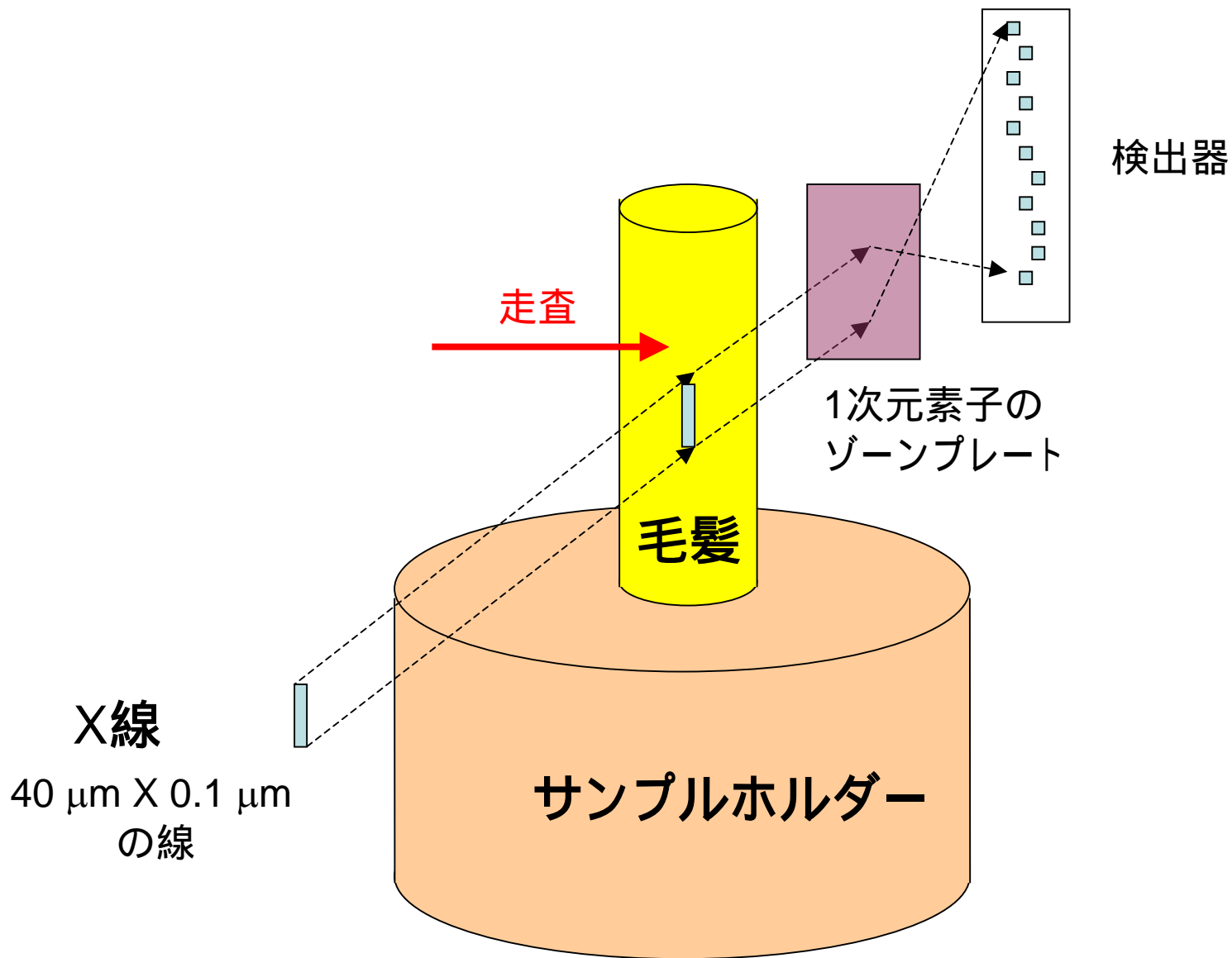
成果：毛軸に沿った形での空洞形成を観察できた(結像型CTと一致)。

課題：

1. 水平にすることが困難。
2. 支持台の凹凸が大きい。
3. 四角形はエッジからのノイズが出易い。



# 走査/結像ハイブリッド型顕微鏡





# 走査/結像ハイブリッド型顕微鏡

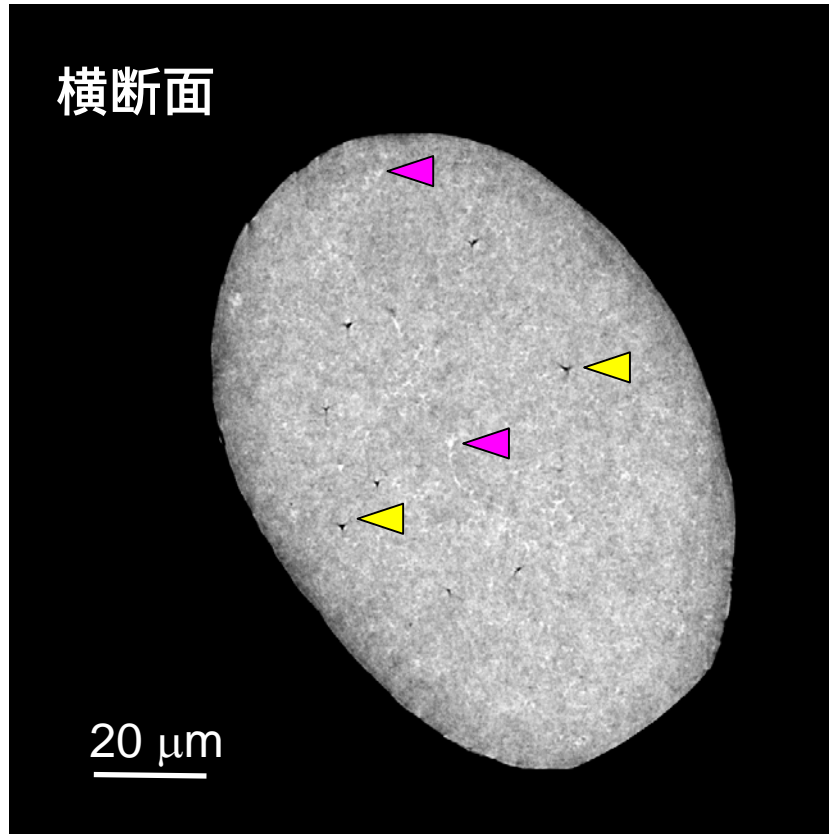
高



密度

低

横断面

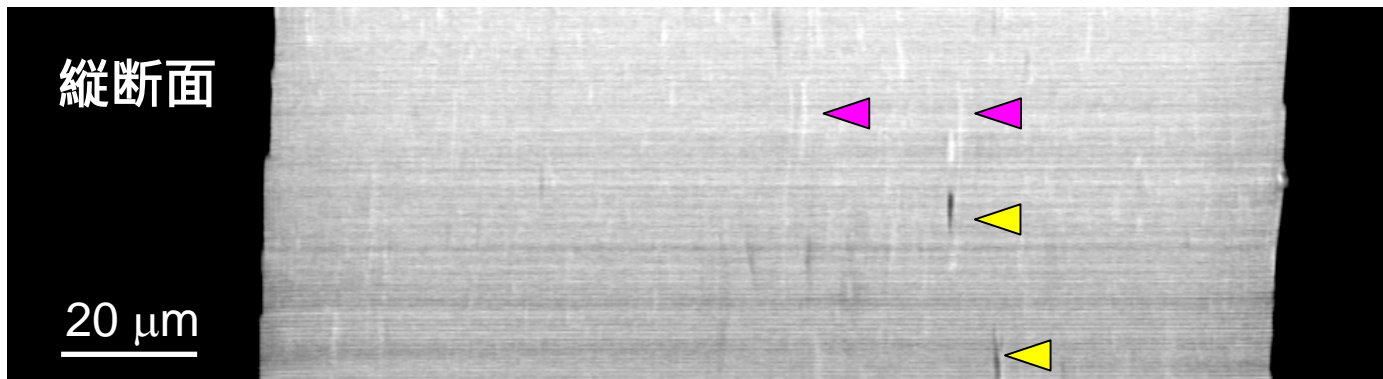


縦断面ではレイヤーごとにムラがあるが、かなり精度良く3次元構造を把握できた。

空隙構造: ◀

メラニン: ◀

縦断面



# まとめ：毛髪の状態の把握

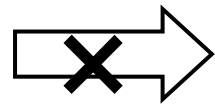
## 成分

未処理

美容処理

A  
B  
C  
D  
E  
F  
G

A'  
B'  
C'  
D'  
E'  
F'  
G'



毛髪のどこが、どのように変化したのか？

## 毛髪構造の観察(放射光X線)

1. 軟X線顕微鏡(XANESを応用)を用いた化学マップの作成
2. X線マイクロCTを用いた毛髪の3次元観察
3. 走査型X線微分位相顕微鏡/CTやハイブリッド型CTを用いた高精度観察

今後：製品開発に応用

# SPring-8の産業利用

## 1. 基礎研究

## 2. 製品開発

## 3. PR (Public Relations)

**パブリック・リレーションズ** (*Public Relations*、略称：**PR**)とは、個人ないし国家や企業その他の組織体で、持続的または、長期的な基礎に立って、自身に対して公的な信頼と理解を獲得しようとする活動のこと。

- 1) マスコミ:化粧品雑誌などライター
- 2) コマーシャルフィルム
- 3) 学会発表、論文投稿
- 4) SPring-8のパンフレット

## 共同研究者

### XANES

東海大・工 伊藤 敦

早稲田大・理工研 篠原邦夫

高エネルギー加速器研究機構 北島義典

### X線マイクロCT、走査型X線微分位相顕微鏡/CT

高輝度光科学研究センター

竹内晃久

上杉健太郎

鈴木芳生

### カネボウ化粧品

スキンケア研究所

竹原孝二

村田武司

藤森健

河合朋充

価値創成研究所

木澤謙司