

顕微 I R を使用した毛髪ダメージ評価と
機能性浸透成分解析
~ SPring - 8 BL 4 3 IRの活用 ~

第9回SPring-8ヘルスケア研究会
2010.4.27

稲益 悟志

クラシエホームプロダクツ(株)
ビューティケア研究所

発表内容

1. 研究背景
2. 目的
3. 実験
 - 顕微IR測定
 - 解析方法
 - イメージマッピング
4. 結果
 - 毛髪ダメージ比較
 - 浸透成分解析
5. まとめ

毛髪化粧品とは

種 類	髪への機能	生活上の位置付け
シャンプー	頭皮・頭髪洗浄	清潔性の維持
ヘアリンス コンディショナー ヘアトリートメント	平滑性付与 静電気防止 油分補給	快適性 ダメージ予防
スタイリング	ヘアスタイル固定・維持	ファッション 快適性 老化対策
ヘアカラー	染色 脱色	ファッション 快適性 老化対策
パーマントウェーブ	改質 ヘアスタイル固定・維持	ファッション 快適性 老化対策

毛髪化粧品に必要な技術要件

技術	働き	成分
表面洗浄 (シャンプー)	汚れ吸着 可溶化、除去 摩擦を防ぐ(泡)	界面活性剤(アニオン系、 ノニオン系、両性系)
表面吸着 コーティング (ヘアリンス、ヘアトリートメント、スタイリング)	電氣的 粘着 包み込み 親水・疎水バランス	カチオン系界面活性剤、 高分子ポリマー 油剤(植物油、シリコン油など)
内部への浸透制御 (ヘアトリートメント、ヘアカラー、パーマ)	内部構造補修 染色、脱色 酸化、還元	タンパク質、アミノ酸、脂質など 酸化染料、酸性染料 酸化還元剤
構造改質 (ヘアカラー、パーマ)	膨潤 シスチン結合コントロール	アルカリ剤(アンモニア、 モノエタノールアミン) 亜硫酸水素Na

毛髪化粧品へのニーズ変化

生活、環境要因の変化に伴い、毛髪化粧品へのニーズに変化

1. ロングヘアの流行
毛先のダメージ蓄積
ダメージ機会の増加
毛髪内部の空洞化 → 『内部ケアニーズの増加』
2. カラーリングの定着
繰り返しにより慢性的なヘアダメージ蓄積。
ダメージを引き起こさない、
高度な『薬剤浸透コントロール技術ニーズ増加』
3. パーマネントウェーブの定着
繰り返しにより致命的なヘアダメージ増加。
ダメージを引き起こさない、
高度な『薬剤浸透コントロール技術ニーズ増加』

毛髪への浸透制御技術

効果的な毛髪化粧料を開発するためには、
毛髪内部への浸透制御技術を総合的に考えていく必要がある。

浸透物質の探索

低分子量化、高親和性など

浸透促進物質の探索

アルカリ剤(毛髪の膨潤促進)

有機溶剤(ベンジルエタノール)

浸透物質の定性、定量

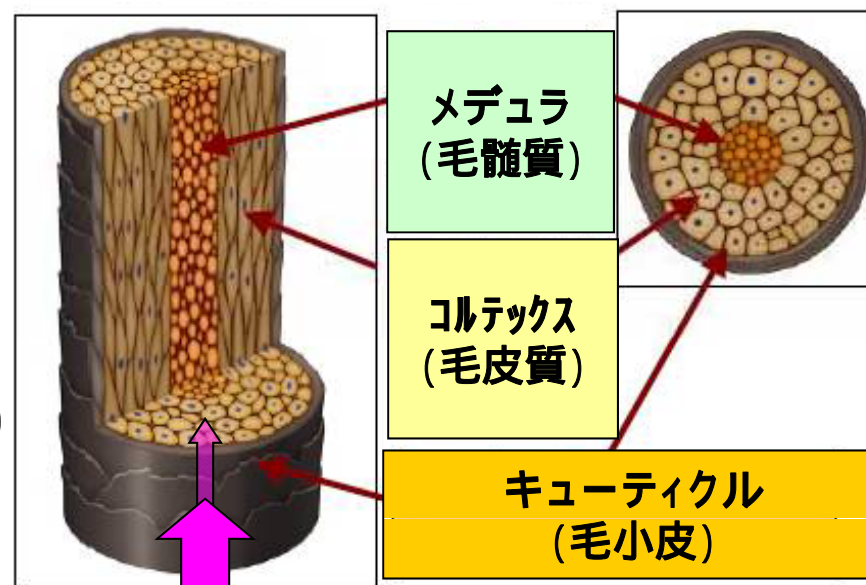
間接法

直接法(標識、イメージング)

浸透現象と毛髪構造の関係

浸透経路の解明

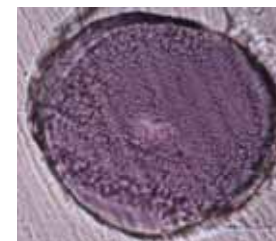
(X線回折を利用したキューティクルCMCの構造変化)



ヘアトリートメント剤
ヘアカラーリング剤

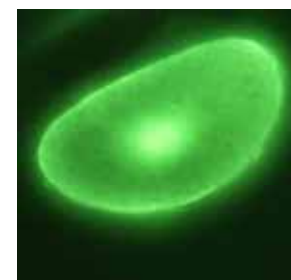
浸透物質解析手法（現状と課題）

間接法 : 色素染毛性(色差計)
染色前後の色味変化を測定
毛髪自身の浸透性能を評価
→ 染料にのみ適用



ニンヒドリン染色

ニンヒドリン染色
タンパク、アミノ酸の定性方法
→ 定量性は乏しい



蛍光ラベル

標識法 : 対象物質の一部をラベリング
蛍光ラベル(FITC:Fluorescein Isothiocyanate)
放射性同位体(C^{14})
標識化に伴う立体構造変化
性質の変化?
標識化物の安定性
ターゲット物質の定量性があるのか?

新規浸透物質解析手法検討

毛髪横断面の顕微IR解析

毛髪の化学組成分布(アミド、及び、スルフォネート結合など)、
製剤物質の局在状況確認の可能性を示唆

- [1] Chemical imaging of hair by infrared microspectroscopy using synchrotron radiation
Jean-Louis Bantignies et al,
J. Cosmet. Sci., 51, 73-90 (2000)
- [2] 近赤外分光法を用いた毛髪表面と内部の損傷状態の非破壊評価法の開発
Yuta Miyamae et al,
J. Soc. Cosmet. Chem. Japan, 41, 22-30 (2007)
- [3] FT-IR Micro-Imaging Study on Penetrability of Cosmetic Ingredients for Human Hair.
Taketoshi Ito, S P ring - 8利用報告書2005A0323

研究目的

大型放射光施設SPring - 8 BL43IRの輝度が高い特性に着目、
毛髪内部の浸透現象を詳細に解析できると考え、
顕微IRにより毛髪内部に浸透した
様々な結合や官能基を有する化粧品成分を直接解析し、
物質の浸透性、及び、局在部位を確認することを目的とした。

発表内容

1. 研究背景
2. 目的
3. 実験
 - 顕微IR測定
 - 解析方法
 - イメージマッピング
4. 結果
 - 毛髪ダメージ比較
 - 浸透成分解析
5. まとめ

顕微IR測定解析手法

大型放射光SPring - 8 BL43IRの活用

一般課題、重点産業利用へ応募

(2006A、2006B、2007B、2008A、2009A、2009B期実施)

『 **メリット** 』

世界最高峰の輝度の高いビームが利用できる。

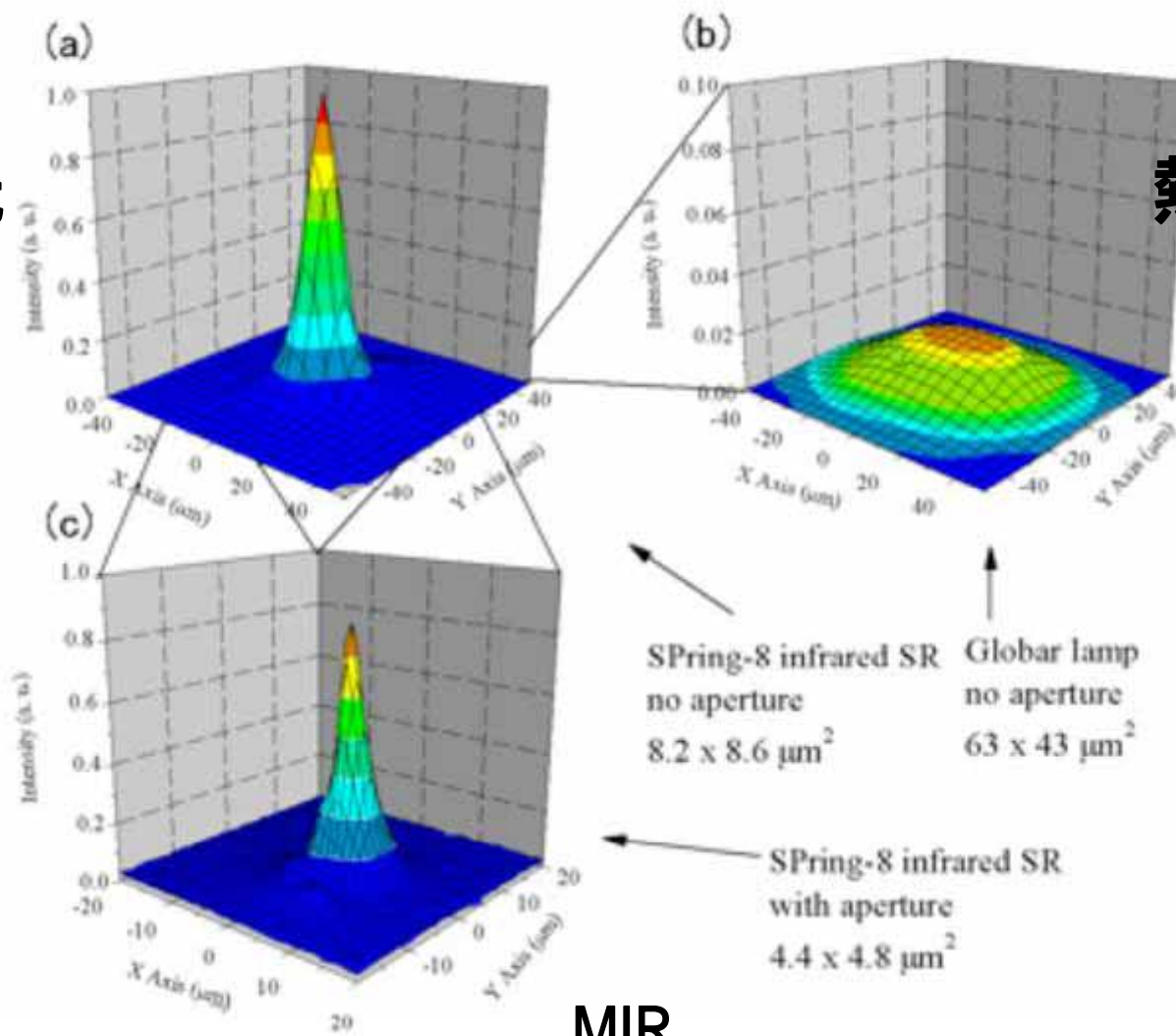
高度な空間分解能、波数分解能

毛髪の微細な領域に対し、感度良く解析

SPring-8 BL43IR光路概略图

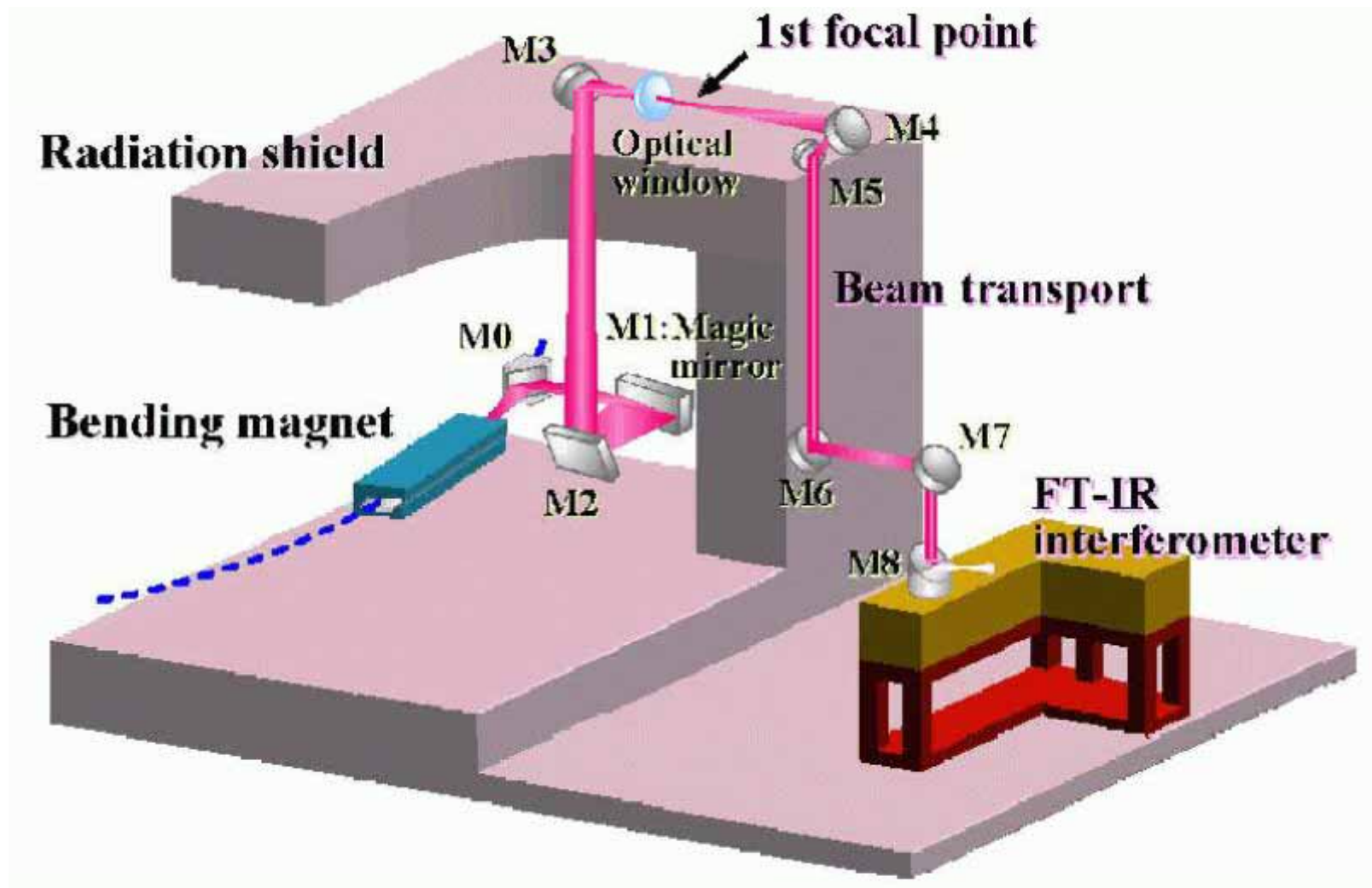
放射光

熱輻射光



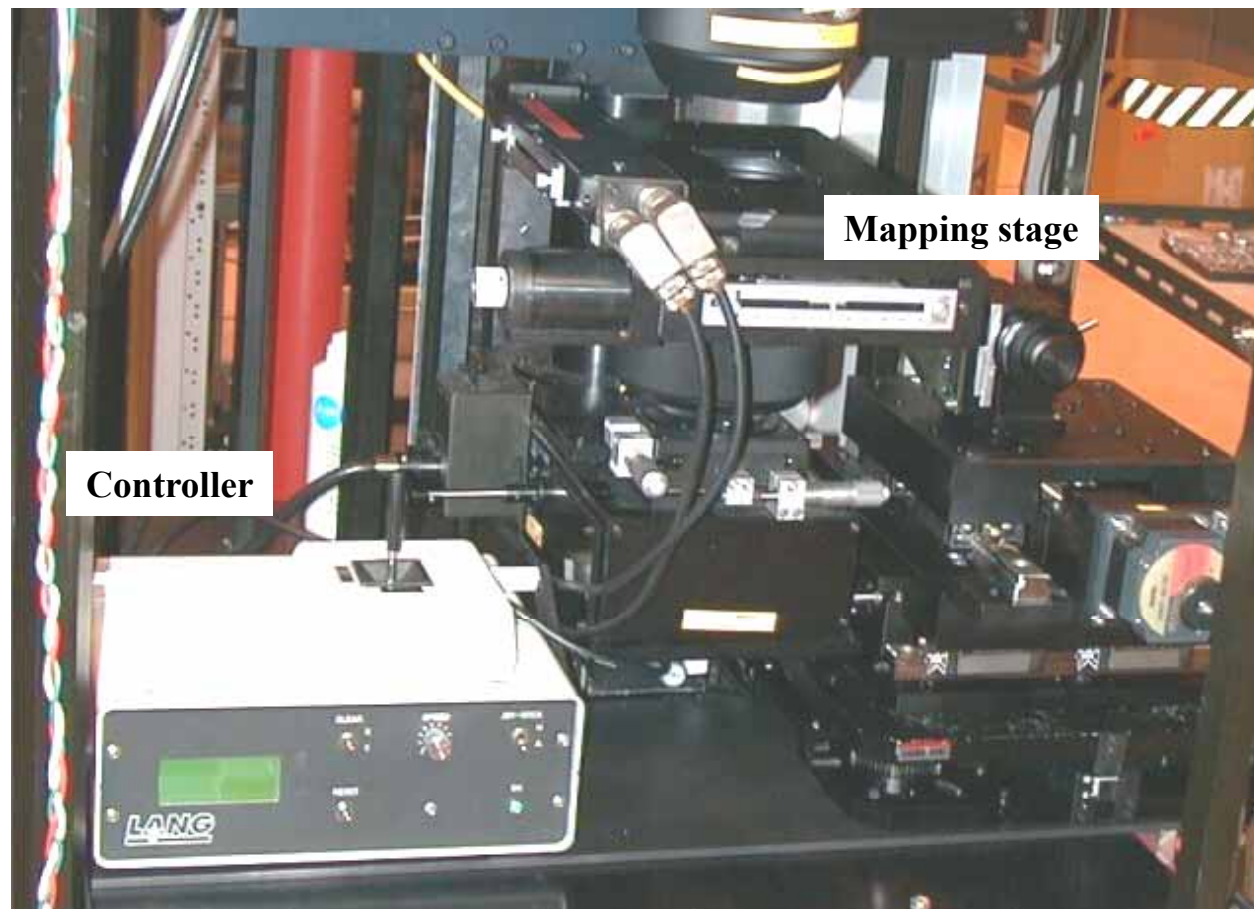
MIR
Spatial Resolution

SPring-8 BL43IR光路概略图

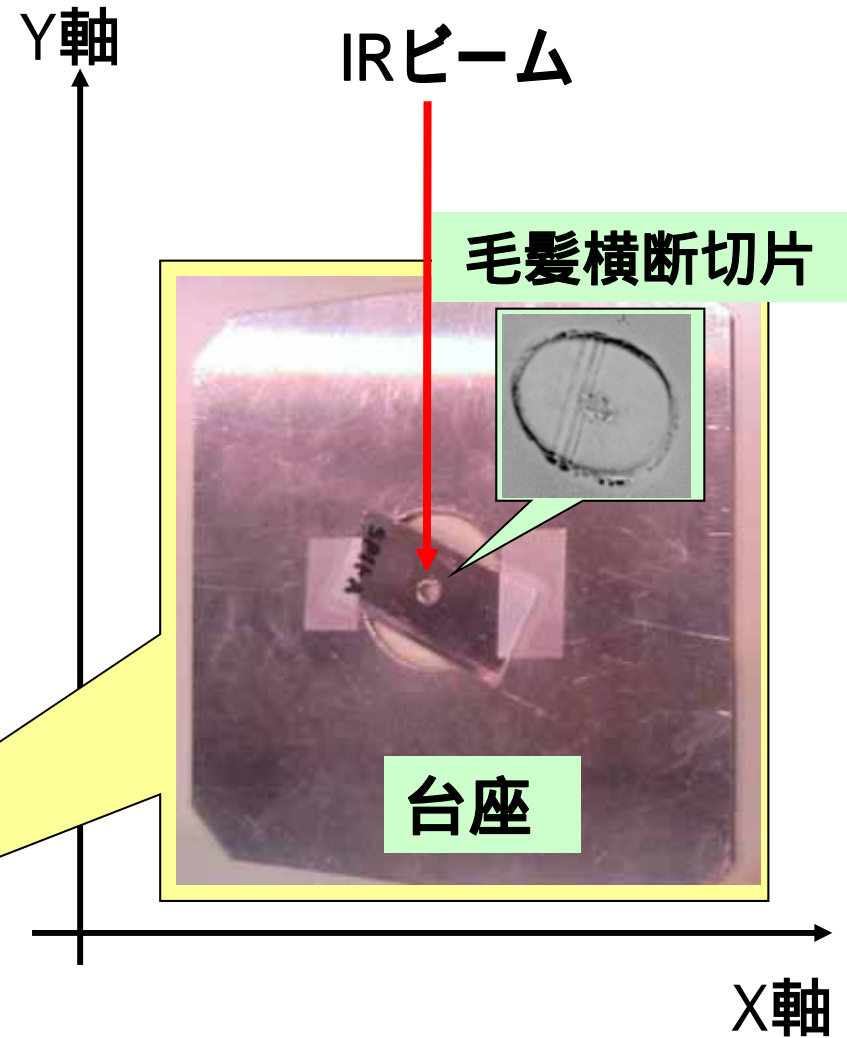


ワーキングディスタンスが長い
→各種アクセサリーを装着できる

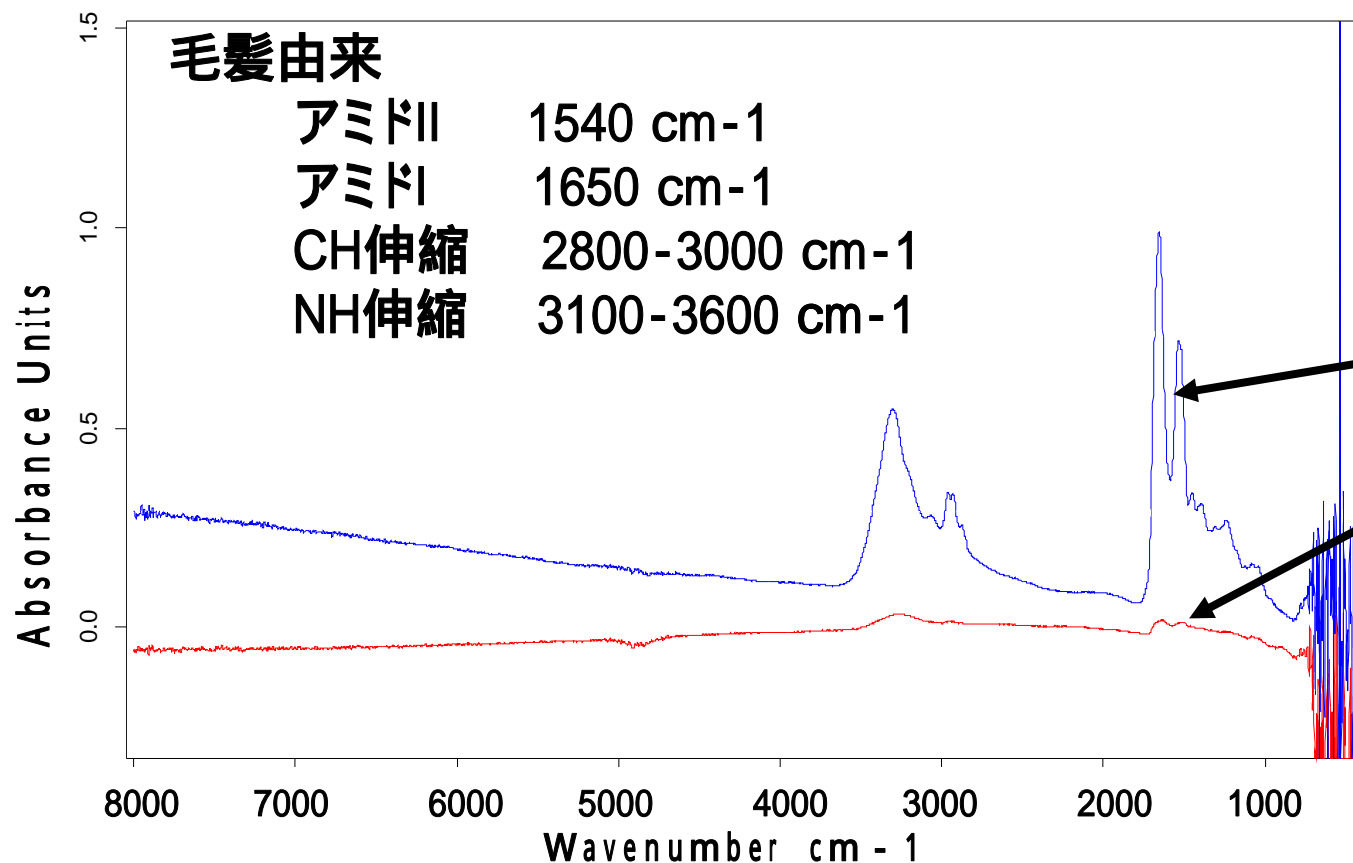
Mapping stage



顕微IR装置概要



吸光度 (ABS)取得



毛髪横断切片
5 μ m \times 5 μ m
透過型で測定

測定波数領域: 8000-450 cm⁻¹

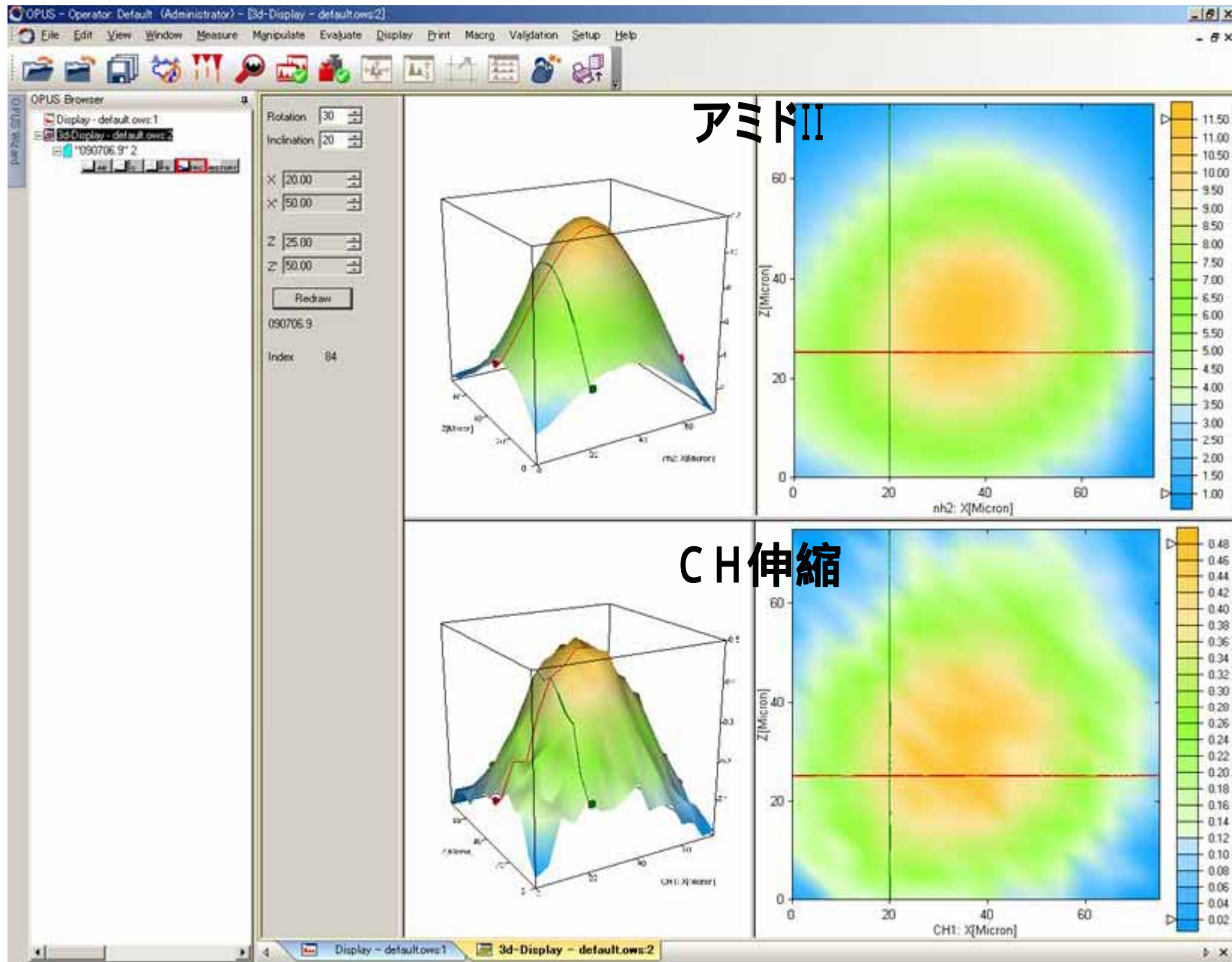
透過率取得 吸光度に変換

ターゲット吸収を絞り各ピーク面積を算出

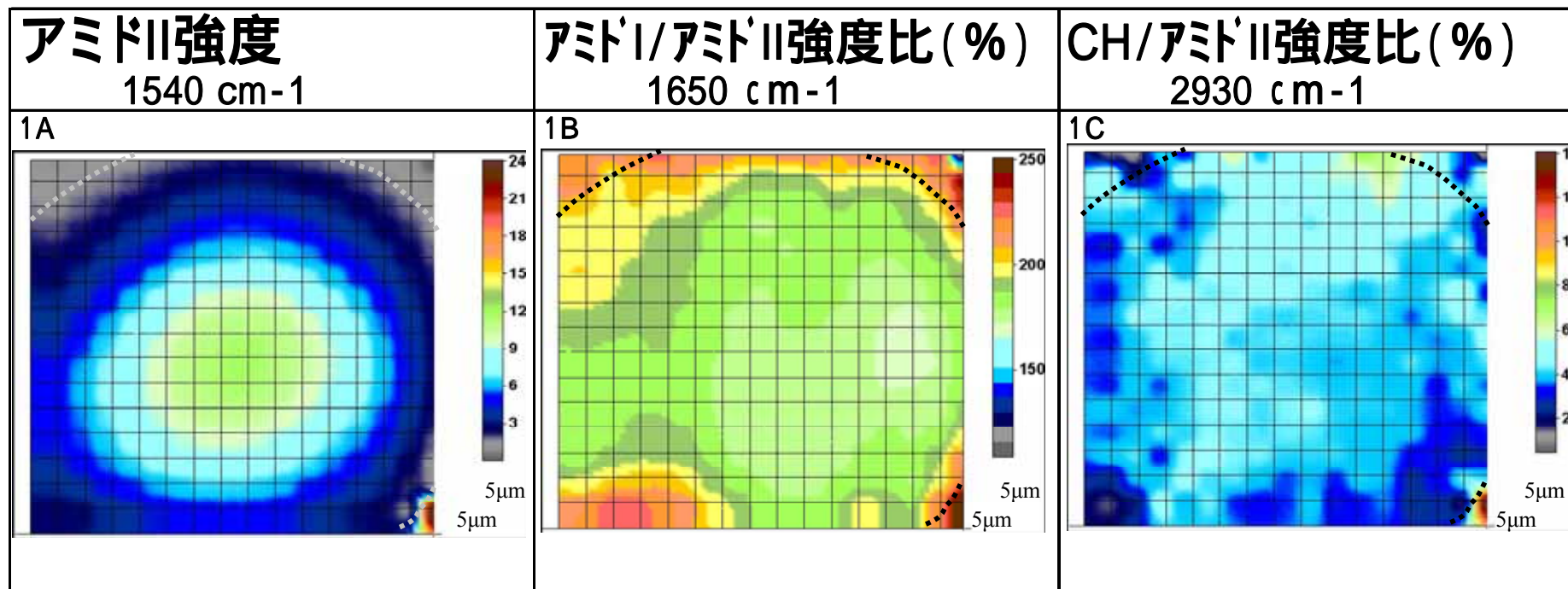
イメージマッピングによる濃度勾配を視覚化

イメージマッピング (OPUS)

Kracie



イメージマッピング



健康毛、 厚さ 4 μ m、 75 μ m × 75 μ m

OPUSから数値データを抽出
データ比較のために演算処理を実施、規格化(切片の厚みを補正)
市販のグラフソフトで再イメージマッピング

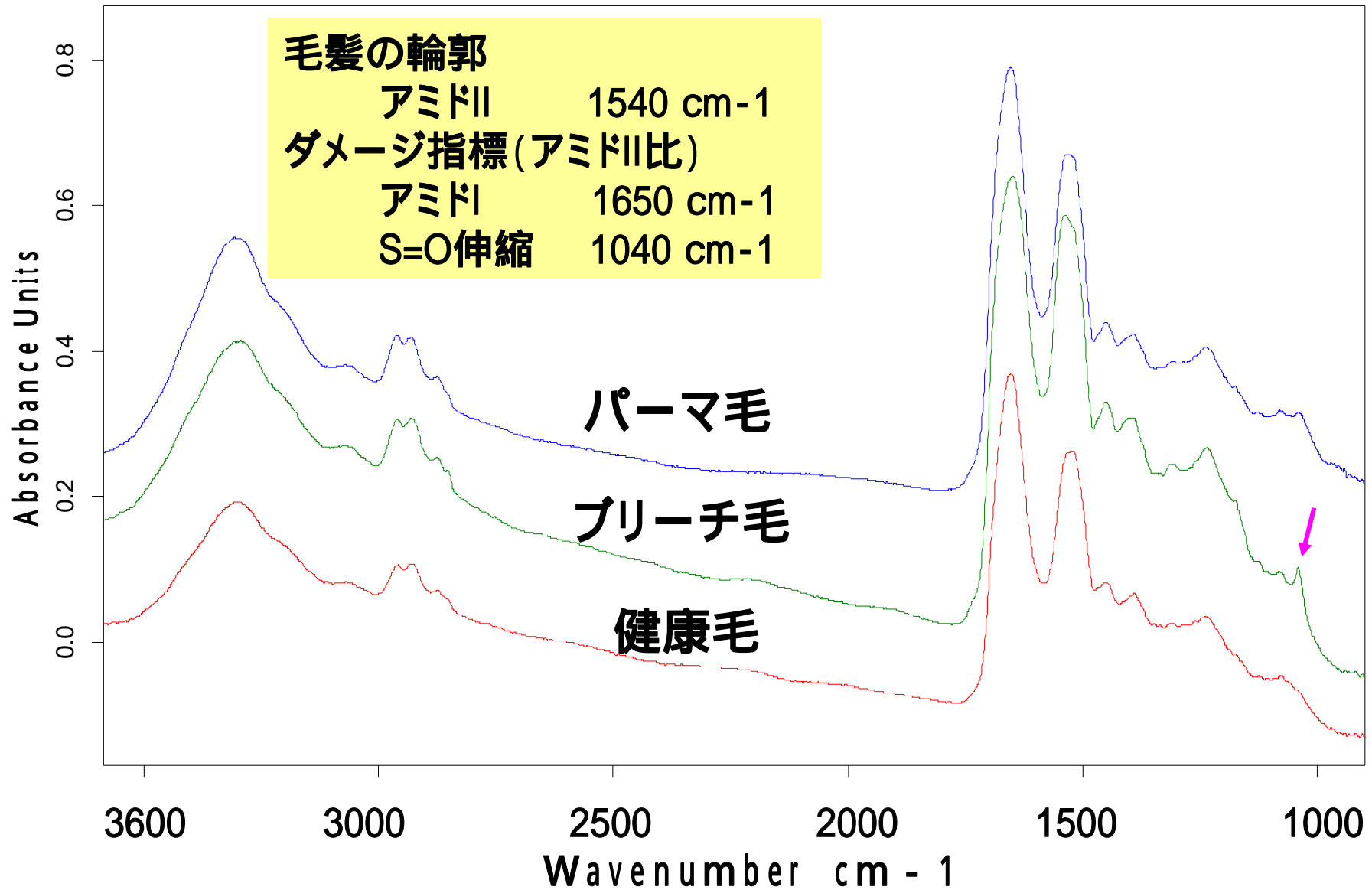
発表内容

1. 研究背景
2. 目的
3. 実験
 - 顕微IR測定
 - 解析方法
 - イメージマッピング
4. 結果
 - 毛髪ダメージ比較
 - 浸透成分解析
5. まとめ

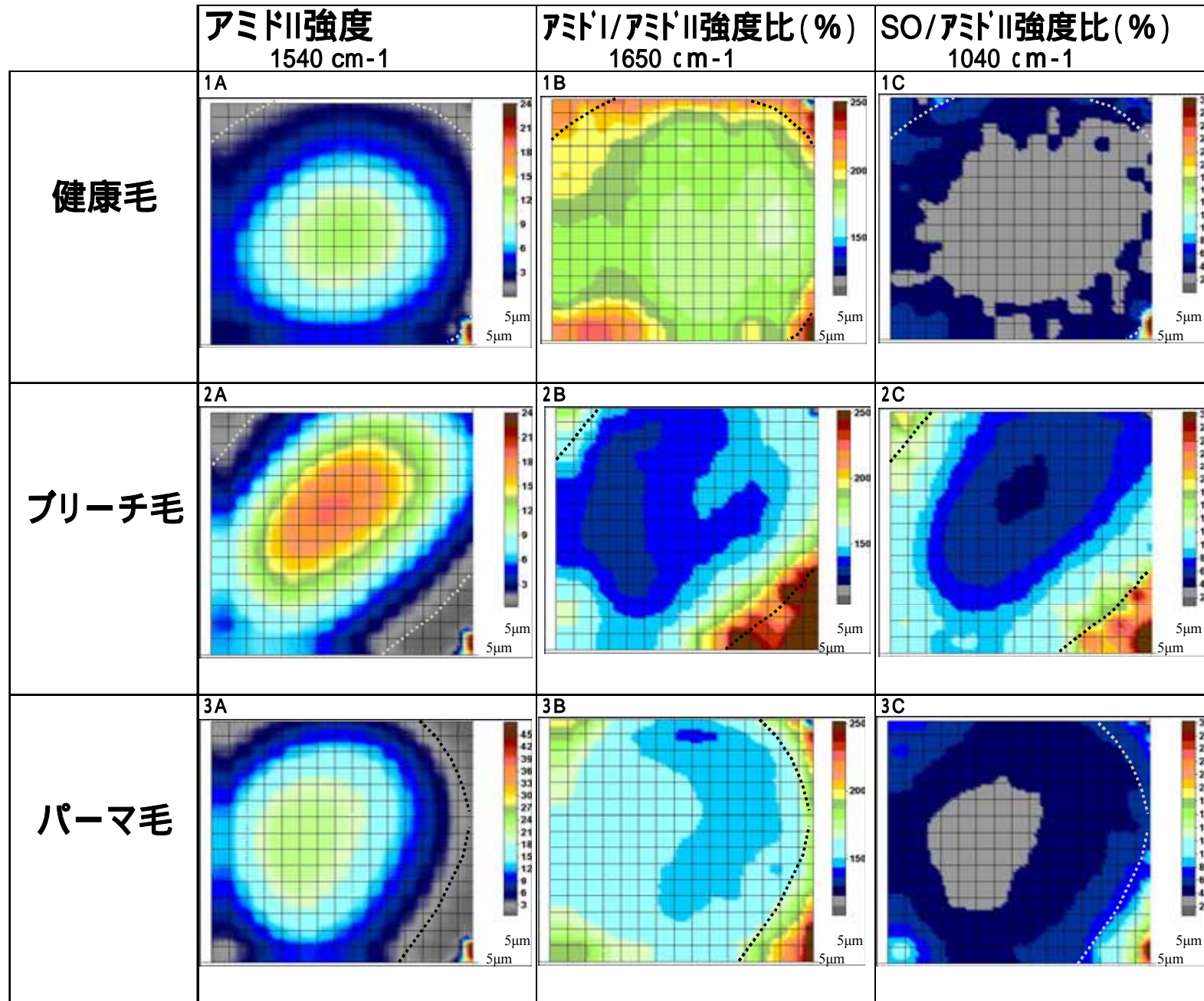
試料の準備

	条件		
毛束	ダメージ処理	健康毛、ブリーチ、パーマ毛	
↓ 切片作製	厚さ	2、4、10、20 μ m	10 μ m
	包埋	樹脂	パラフィン
		有・無	
↓ SPring - 8にて測定	測定面積	全領域 約130 × 130 μ m、 1 / 4領域 約75 × 75 μ m	
	空間分解能	5 μ m、10 μ m	

毛髪ダメージ比較（浸透成分未処理） *Kracie*



毛髪ダメージ比較（浸透成分未処理） *Kracie*



発表内容

1. 研究背景
2. 目的
3. 実験
 - 顕微IR測定
 - 解析方法
 - イメージマッピング
4. 結果
 - 毛髪ダメージ比較
 - 浸透成分解析
5. まとめ

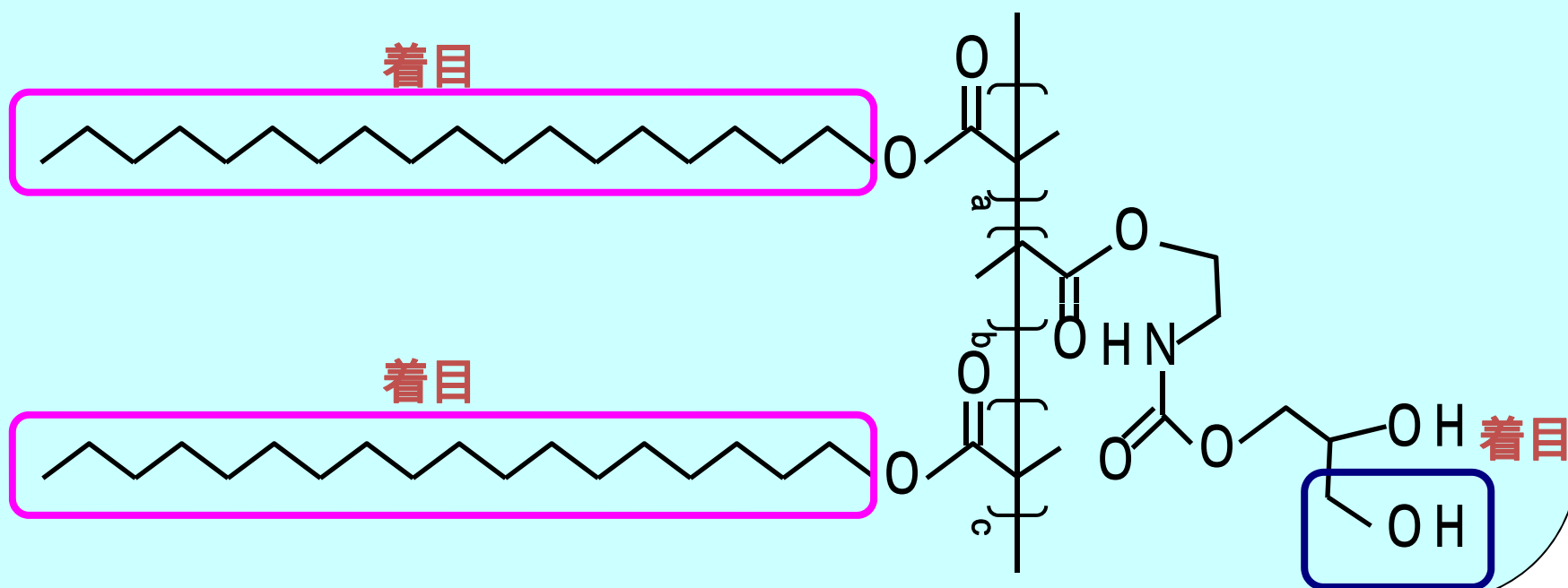
試料の準備

	条件		
サンプル溶液	濃度%	0.05%、0.5%	
↓ 毛束	ダメージ処理	健康毛、ブリーチ、 パーマ毛	
↓ 浸漬 (30)	時間	10分、30分、24時間、 72時間	
↓ 取り出し	すすぎ	有・ 無	
↓ 風乾(一昼夜)			
↓ 切片作製	厚さ	2、 4 、10、20 μm	10 μm
	包埋	樹脂	パラフィン
		有・ 無	
↓ SPring - 8にて測定	測定面積	全領域 約130 × 130 μm 、 1 / 4領域 約75 × 75μm	
	空間分解能	5μm 、10 μm	

測定事例：セラミドポリマー

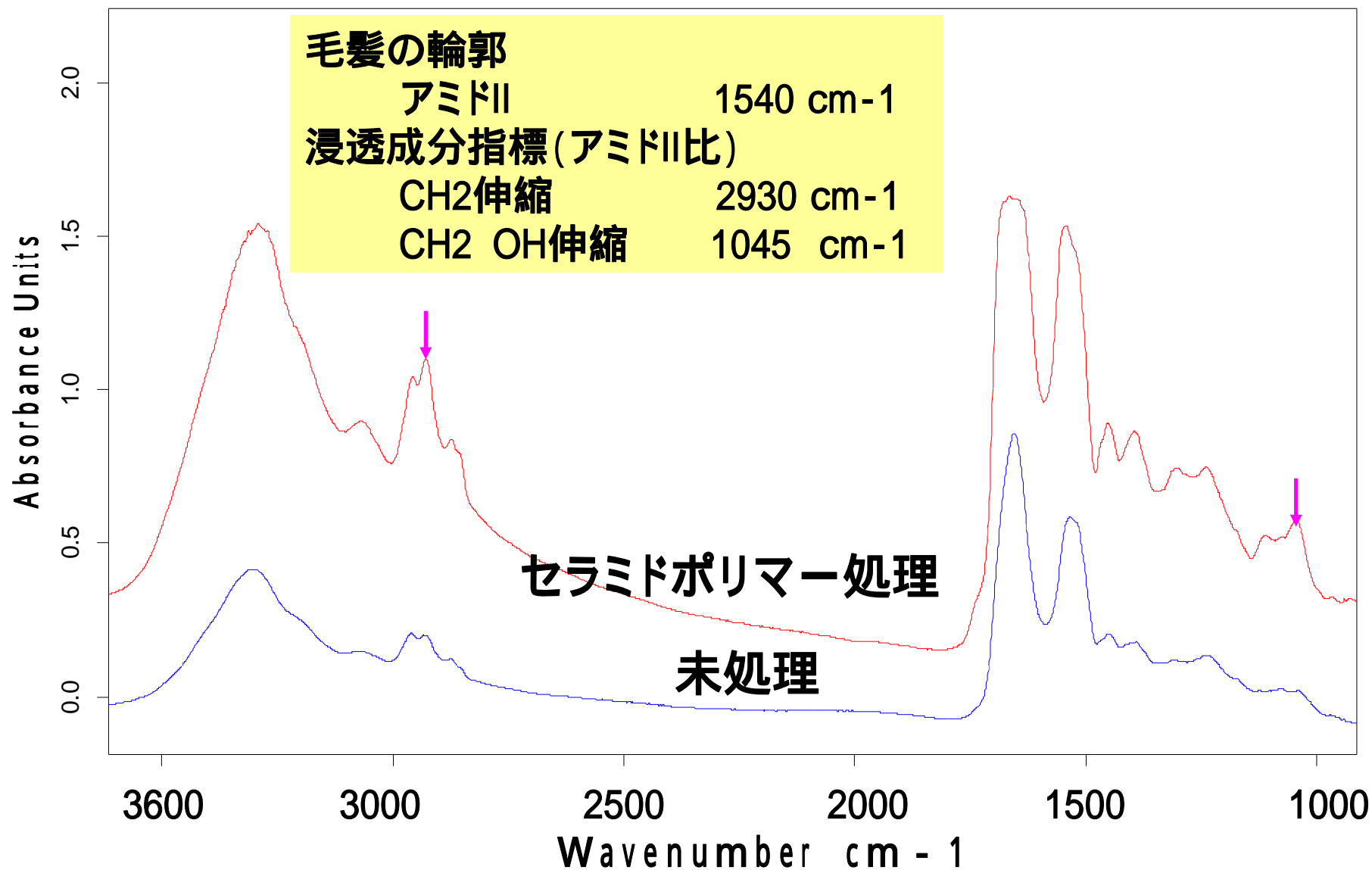
条件：毛髪自身とは異なる赤外吸収特性を有すること

(メタクリル酸グリセリルアミドエチル/メタクリル酸ステアリル)コポリマー-水分散液
(Ceracutе-V: 日油社製、セラミドポリマー)

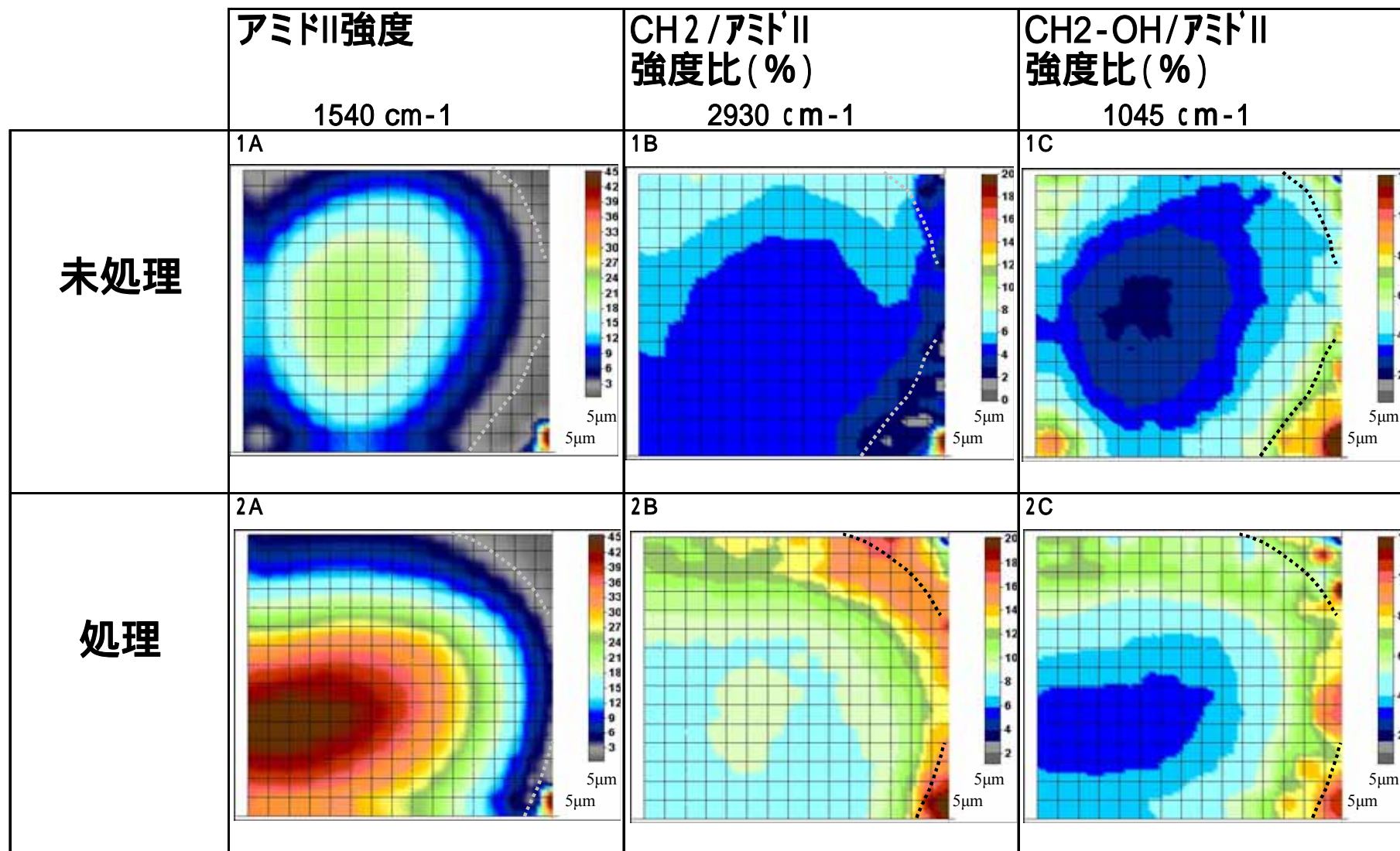


タンパク質、アミノ酸などは毛髪自身のケラチンタンパク質の吸収と重なるため、本手法には不向き。

浸透成分解析

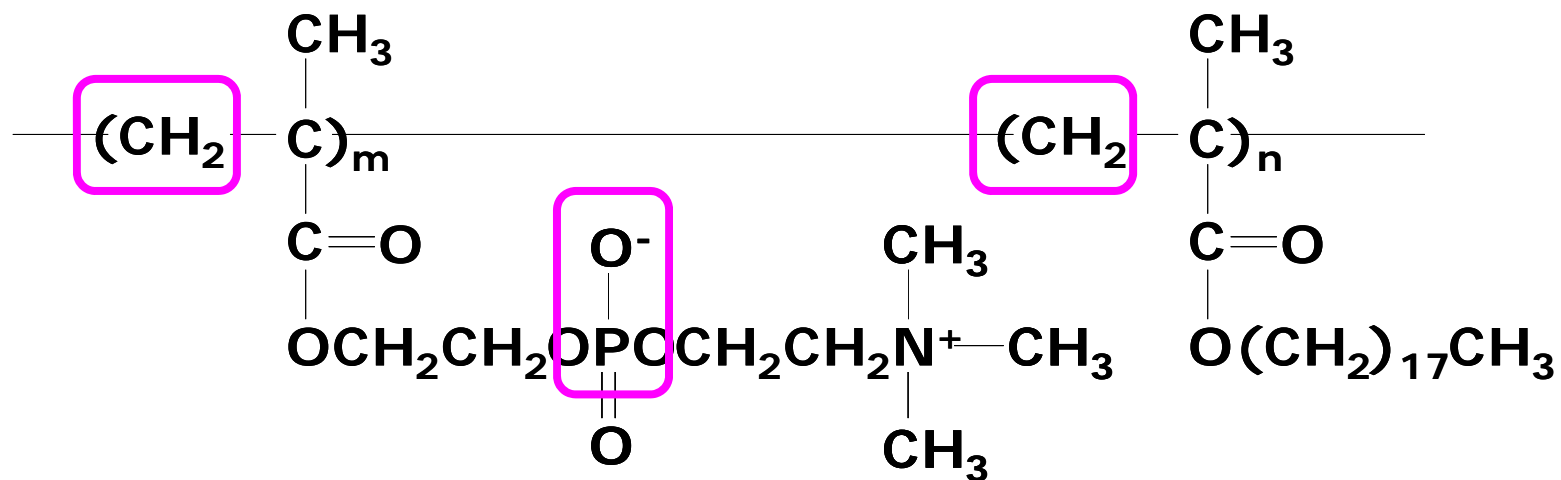


浸透成分解析



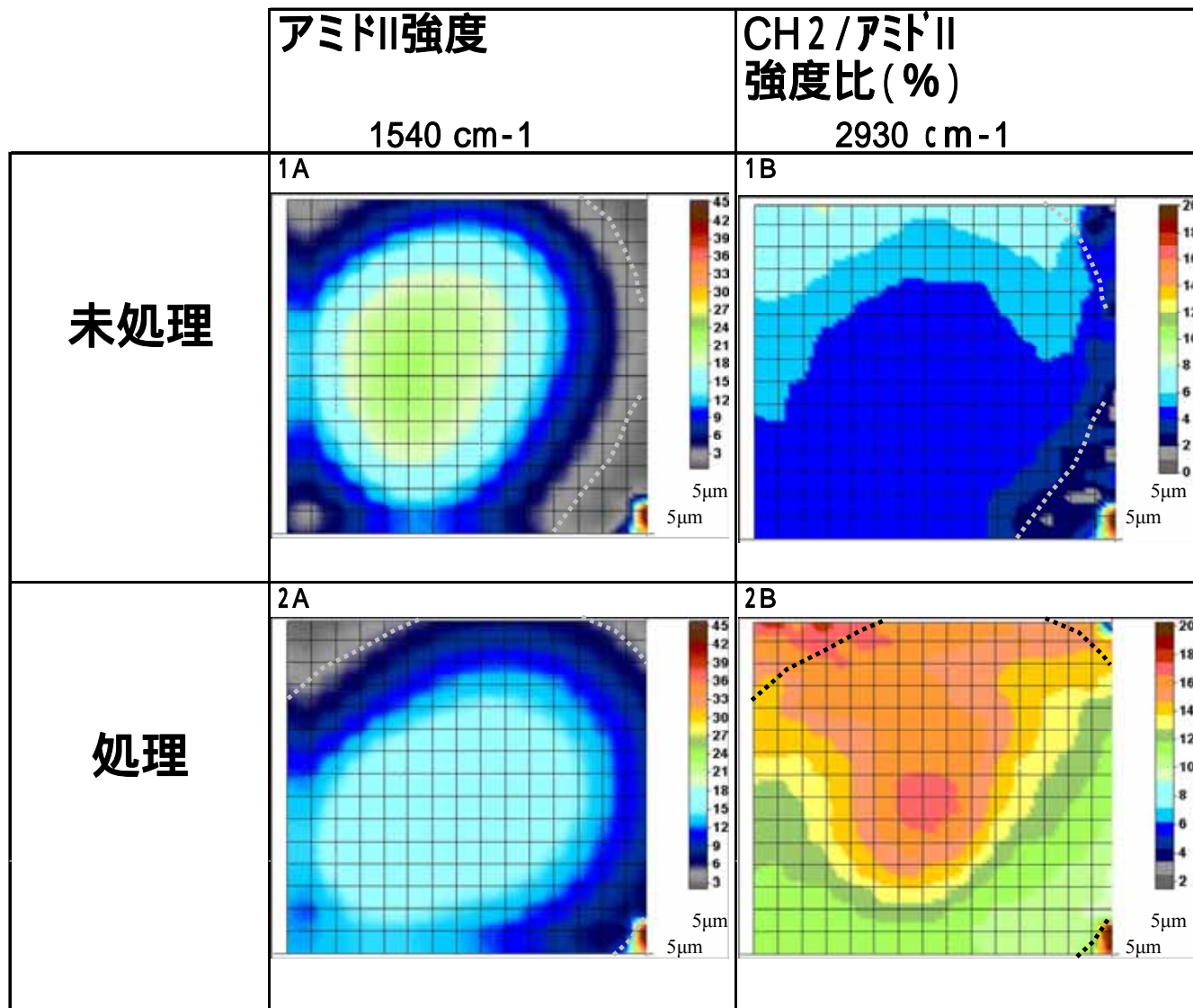
処理：セラミドポリマー水分散液
パーマ毛、厚さ 4 µm、75 µm × 75 µm

測定事例：リン脂質誘導ポリマー



LIPIDURE - S : ポリクオタニウム-61

浸透成分解析



処理：リン脂質誘導ポリマー水分散液
パーマ毛、厚さ 4 μm、75 μm × 75 μm

発表内容

1. 研究背景
2. 目的
3. 実験
 - 顕微IR測定
 - 解析方法
 - イメージマッピング
4. 結果
 - 毛髪ダメージ比較
 - 浸透成分解析
5. まとめ

まとめ

1. 顕微IRイメージマッピングを使用、アミド結合に着目することで毛髪横断面の輪郭を捉えることが可能
2. 毛髪ダメージ(ブリーチ、及び、パーマ)により、
アミドI / アミドII強度比は低下
S=O伸縮 / アミドII強度比は増大
ダメージ部位のより詳細な局在状況の確認が可能となった。
毛髪ダメージ、及び、改善の指標として、
各種ケア成分の探索に活用して行く予定。
3. 機能性浸透成分の毛髪内部への局在状況を直接的に確認。
(CH₂伸縮、CH₂OHに着目)
毛髪自身の吸収に影響を受けない構造を有するものであれば、
本手法の応用性は高いと考えられる。