

極小角 X 線散乱法を用いたトリートメント毛髪構造解析 Structural analysis of beauty conditioned hair using ultra-small angle X-ray diffraction

竹原 孝二^a, 井上 敬文^a, 上杉 健太郎^b, 竹内 晃久^b, 鈴木 芳生^b
Kouji Takehara^a, Takafumi Inoue^a, Kentaro Uesugi^b, Akihisa Takeuchi^b, Yoshio Suzuki^b

^a(株)カネボウ化粧品, ^b(財)高輝度光科学研究センター
^aKANEBO COSMETICS INC., ^bJASRI

われわれは、X 線マイクロ CT を用いたヒト毛髪観察で、パーマ処理などで毛髪内部のコルテックス部にサブミクロンからミクロンオーダーの径をもつ円柱状の空隙と思われる構造が生じることを見出している。また、過去の極小角散乱実験から、未処理毛髪とパーマ処理毛髪で散乱プロファイルが異なっており、上記のマイクロ CT での観察結果を反映した結果であることが示唆された。

そこで本研究では、毛髪構造変化に伴う散乱プロファイルの変化を再確認し、さらにはトリートメントの効果を定量的に把握し、新たなる構造解析の指標を得ることを目的とした。

しかしながら、今回の実験結果から、極小角散乱実験によって得られる散乱プロファイルの結果は毛髪のコルテックス部の構造ではなく、キューティクルの構造に由来していることが示唆された。

キーワード： 毛髪、極小角 X 線散乱法、構造解析

背景と研究目的：

ヘアケア市場は、国内で年間約 2000 億円の売り上げのある大きい市場である。その中でダメージケアは、パーマ、ブリーチ、ヘアカラーなどの化学処理を実施する消費者が増えたことから、大きなニーズが生まれている。またヘアケア分野は、SPRING-8 重点産業利用課題において「新領域例 2：ヘルスケア」に示されるよう、近年開発された新手法を用いることによって新たな展開が可能となる産業領域である。

従来、毛髪損傷の研究は、引っ張り強度や曲げ合成など毛髪全体での変化や、アミノ酸などの毛髪を構成する成分の変化として把握されているが、毛髪のどこがどのように変化したといった構造面での情報が不十分であった。我々は、毛髪微細構造の変化という毛髪損傷の新しい側面を検討し、有効なトリートメント剤開発に繋げることを目標とし検討を行っている。

これまで、X 線マイクロ CT を用いてヒト毛髪の 3 次元微細構造を観察し、パーマやブリーチなどの化学処理により毛髪の軸方向にサブミクロンからミクロンオーダーの径を持った空隙と思われる円柱状の構造体が生じることを見出した[1]。また、毛髪トリートメント処理により、これらの円柱状の構造体が少なくなる傾向があることを把握している[2](図 1 参照)。

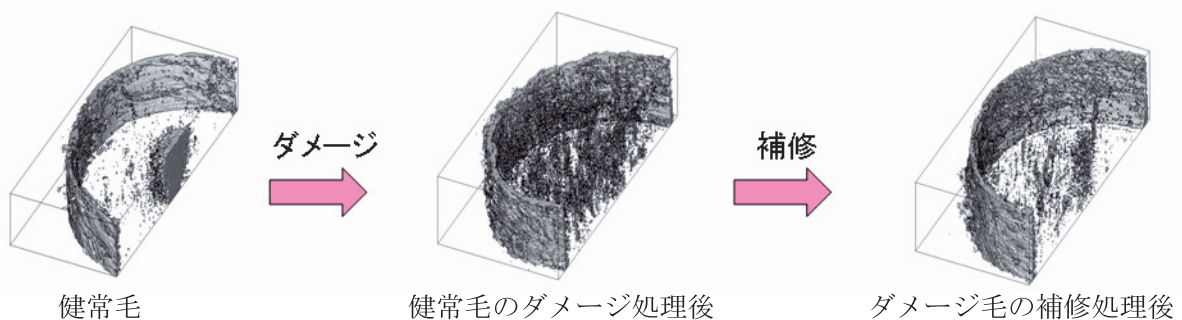


図 1. X 線マイクロ CT で観察した処理工程における毛髪の 3 次元構造の変化

しかしながら、毛髪微細構造の検討での問題点として、生体由来の構造体である毛髪は、同一の提供者からのものであっても個々の毛髪(毛髪一本一本)の間で、あるいは同じ毛髪でも位置(根元側、先端部側など)により差異が大きいことが上げられる。現状の X 線マイクロ CT では一度に測定できる範囲が毛髪 1 本の一部分に限られ、しかも測定が数十分に及ぶため、測定数に限りがあることから、損傷の程度やトリートメントなどの効果を定量的に把握することが困難であった。そこで、サブミクロン～ミクロンオーダーの構造を測定することが可能であり、測定時間が短く(数百 msec ~ 数秒)、構造に関する情報を定量的に得ることができるという特徴をもつ SPring-8 BL20XU の X 線小角散乱法を用い、パーマ処理毛髪と未処理毛髪を比較したところ、パーマ処理により毛髪微細構造に変化が生じたことを示唆する結果が得られた[3]。

よって、本研究では、毛髪内部の微細構造変化に伴う散乱プロファイルの変化の再確認、ならびに、パーマ処理毛にトリートメントを施したトリートメント処理毛での散乱プロファイルの比較を行った。

実験：

未処理毛髪は、ヘアカラーやパーマなどの化学処理を施されていないアジア系女性毛髪を洗浄したものを用いた。パーマ処理毛髪は上記未処理毛髪に対してパーマ処理を 2 回施したもの、トリートメント処理毛は、パーマ処理毛に X 線 CT で見出した油性の毛髪内部補修成分に浸漬し、その後洗浄したものを用いた。

また、キューティクルの影響を検討するために、上記毛髪から人工的にキューティクルを剥離した毛髪を用意した。

これらの毛髪を毛髪とほぼ等しい密度の変性シリコンオイル(FL-100-10,000 CS、信越シリコン、比重 1.3)に浸漬し、BL20XU にて極小角散乱像を取得した。

試料-検出器間距離は約 160 m で、試料位置でのビームサイズ $150 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 、23 keV の X 線を用いた。検出器のピクセルサイズは $89 \mu\text{m}$ であった。

結果および考察：

1. 極小角散乱画像の取得

毛髪からの極小角散乱像は、毛髪部位とブランクとの差分として取得した(図 2 参照)。シリコンオイルに浸漬した毛髪に対して X 線を照射した毛髪測定像、測定部位の $300 \mu\text{m}$ 下で毛髪のない部位の散乱像をブランクとした。毛髪測定像からブランクを差し引いた差分像を極小角散乱像として解析に用いた。

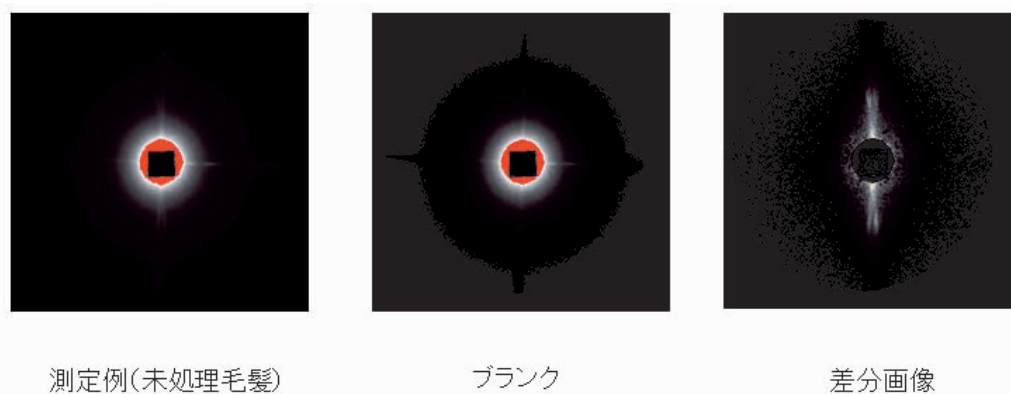


図 2. 極小角散乱画像

2. 数値化(1次元化)

得られた極小角散乱像(差分画像)は、毛軸に対して赤道方向に強いシグナルが見られた。そこで、散乱を 1 次元赤道反射と仮定して、強度が最も強い角度を中心に ± 15 度の範囲の散乱を積分し、散乱強度プロファイルを得た(図 3 参照)。

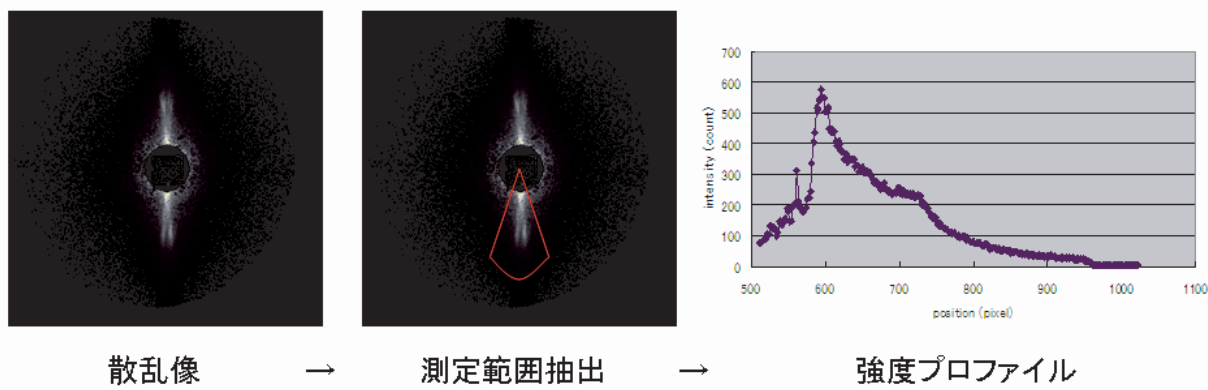


図3. 散乱強度の1次元化の工程とその結果

3. 散乱強度プロファイルの比較

散乱強度プロファイルの比較に当たり、毛髪ごとの強度差を均すために規格化を行った。また規格化は、以下の仮定に基づき実施した。

- 1) 散乱は毛軸の赤道方向にのみ存在する (図3では上下方向)。
- 2) 散乱強度は上下で同等である。
- 3) 中心部は飽和しているため除去する。

以上の仮定のもと $S > 0.0011(\text{nm}^{-1})$ での強度の総和に対する各 pixel での相対強度で比較した。未処理毛とパーマ処理毛の規格化した結果を図4に示す。その結果、2008B1903の結果同様、パーマ処理では $S = 0.002(\text{nm}^{-1})$ 付近での相対強度が強くなっている傾向が認められた。この結果は、パーマ処理により毛髪微細構造に変化が生じたことを示唆するものと考えられる。

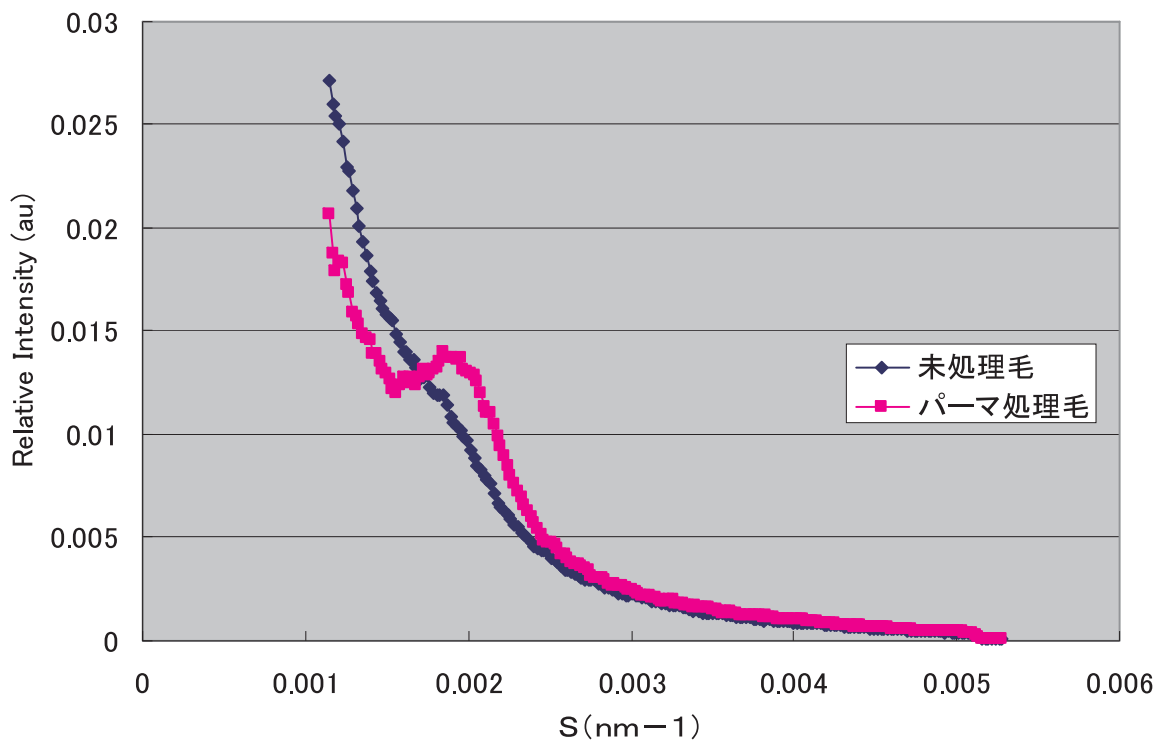


図4. 散乱強度プロファイル

4. キューティクル剥離毛での散乱強度プロファイルの比較

毛髪内部の微細構造変化をより正確に測定するために、人工的にキューティクルを剥離した毛髪について同様の方法で測定したところ、図5に示すように非常に散乱強度が低く、また、これまで見られていたパーマ処理での $S = 0.002 \text{ (nm}^{-1}\text{)}$ 付近で相対強度が強くなっている傾向が、まったく認められなかった。

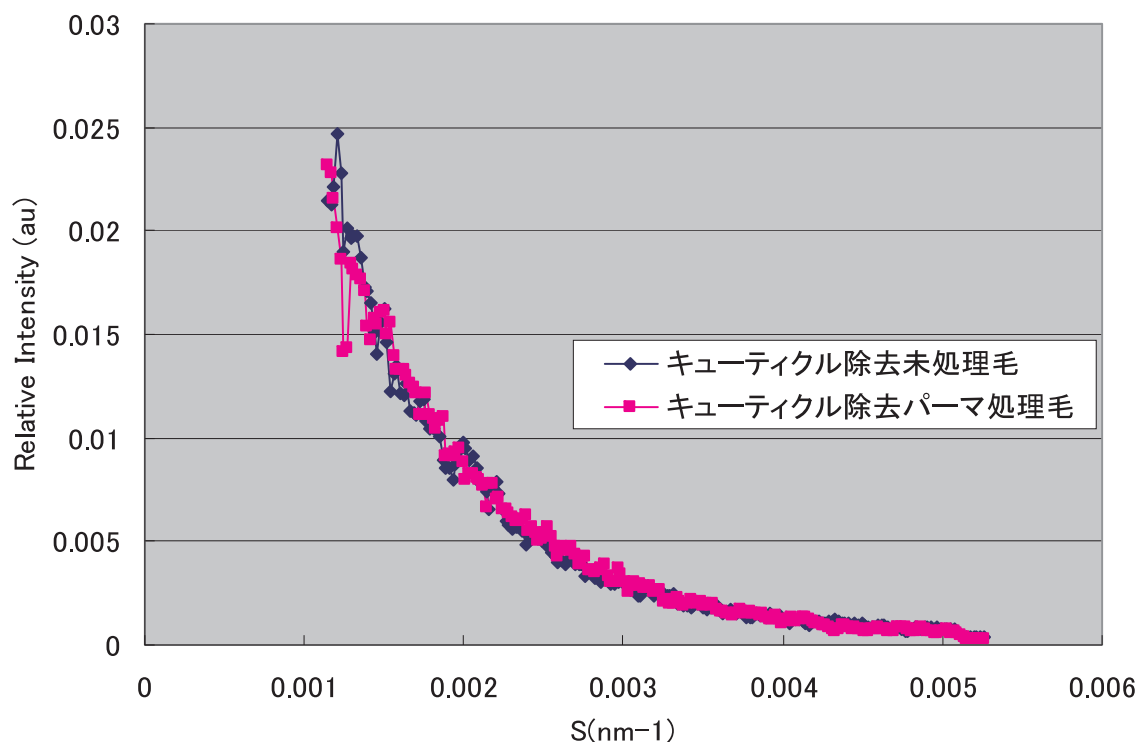


図5. キューティクル剥離毛髪の散乱強度プロファイル

今後の課題：

今回実施した極小角散乱実験において、実験によって得られる散乱プロファイルの結果は毛髪のコルテックス部の構造ではなく、キューティクルの構造に由来していることが示唆された。

また、キューティクル剥離毛髪の散乱強度プロファイルに差が生じていないことから、X線マイクロCTで観察された毛髪の軸方向にサブミクロンからミクロンオーダーの径を持った空隙と思われる円柱状の構造体と、毛髪中に含まれるメラニン顆粒の大きさが近いために、散乱強度プロファイルでは、構造変化を十分に捉えることができなかったのではないかと推測する。

したがって、メラニン顆粒を含まない白髪での極小角散乱実験を行うことで、新たな知見を得ることができるのではないかと期待している。

毛髪の基礎研究を進めるにあたって、X線マイクロCTで見られた円柱状の構造体の詳細を確認するために、測定法、解析法を含め、新たに検討する必要があると考えている。

参考文献：

- [1] 井上敬文ら、平成18年度先端大型研究施設戦略活用プログラム報告書(2006A)、2006A0109、X線マイクロトモグラフィーを用いたヒト毛髪の3次元観察。
- [2] 竹原孝二ら、平成18年度先端大型研究施設戦略活用プログラム報告書(2006B)、2006B0111、X線マイクロCTによる毛髪微細構造の可視化、一毛髪損傷の修復効果について。
- [3] 井上敬文ら、平成18年度先端大型研究施設戦略活用プログラム報告書(2008B)、2008B1903、極小角X線散乱法を用いた損傷毛髪の構造解析。