

極小角 X 線散乱法を用いた損傷毛髪構造の解析 Structural analysis of damaged hair using ultra-small angle X-ray diffraction

井上 敬文^a, 竹原 孝二^a, 上杉 健太郎^b, 竹内 晃久^b, 鈴木 芳生^b
Takafumi Inoue^a, Kouji Takehara^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。この構造変化を確認し、より定量的に把握する目的で、本研究では極小角散乱実験を実施した。

極小角散乱においても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 での観察結果を支持する結果を得た。

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)。

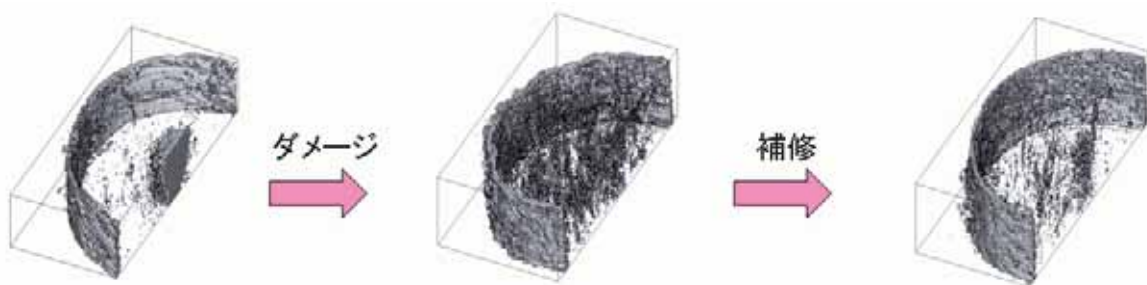


図 1. X 線マイクロ CT で観察した毛髪の 3 次元構造

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。

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。

また、CT 画像処理においてはノイズの除去などを目的として画像データの 2 値化を行うが、シグナル・ノイズの強度が撮影した画像で微妙に異なることから、閾値は異なる試料間では一定とならず実験者の主観に基づいて決定することとなる。このようにデータ処理した画像で異なる試料間の状態を比較するためには、別の実験手法による裏付けが必要である。一方、X 線小角散乱法では、これら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がある。さらに、測定に時間がかからない(数百 msec ~ 数秒)ため、多くの測定数から、より平均的な情報を得られ易いという利点がある。特に、SPring-8 BL20XU で用いられている極小角散乱法を用いれば、マイクロ CT で観察したサブミクロン~ミクロンオーダーの構造を測定することが可能である。これらのことから、今回の実験では、極小角散乱法を実施し、パーマ処理毛髪と未処理毛髪での散乱プロファイルと比較した。

実験：

今回の測定はパーマ処理毛髪と未処理毛髪の比較を行った。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 回施したものである。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、信越シリコーン、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)。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(図 3)。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。

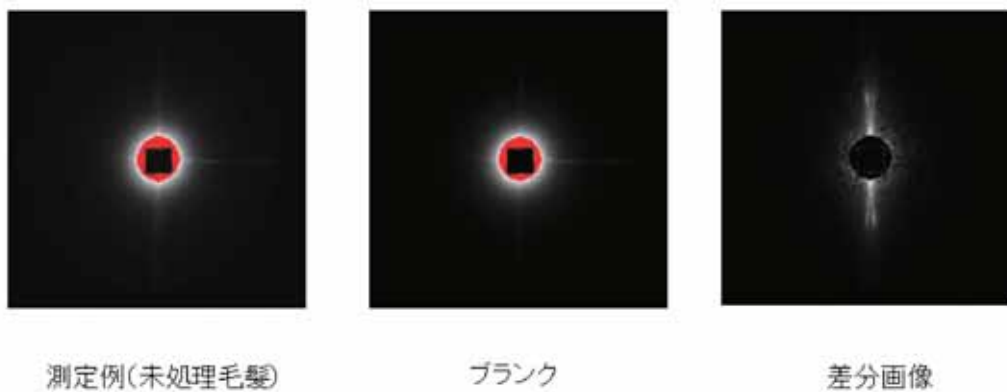


図 2. 極小角散乱画像

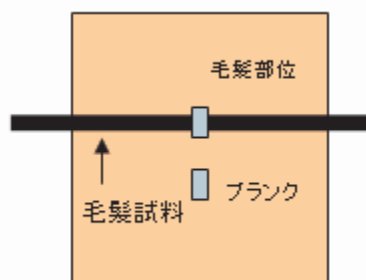


図 3. X 線照射位置；図中の矩形は X 線ビーム ($150\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$) を示す。

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4)。

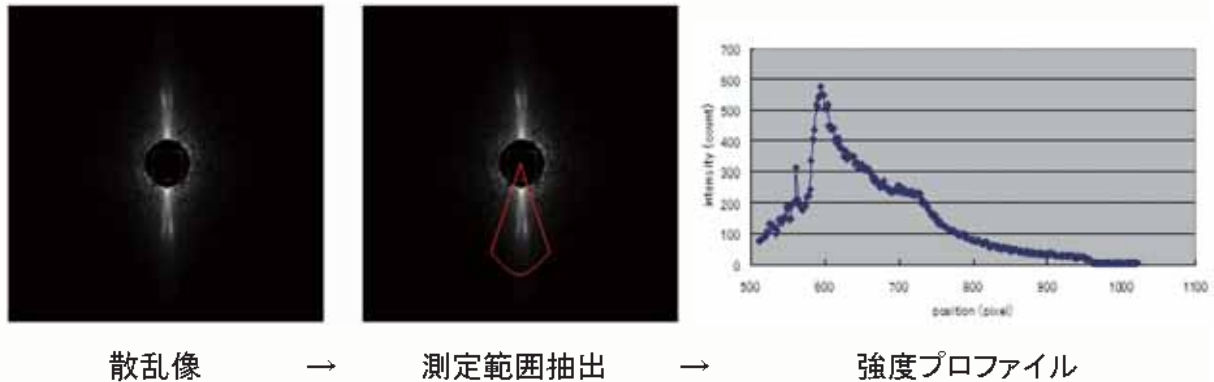


図4. 散乱強度の1次元化

3. 散乱強度プロファイルの規格化

上記測定条件から散乱角度を算出し、未処理毛髪5例の散乱ベクトル(S)に対する強度プロファイルを図5 Aに示した。毛髪ごとに強度が異なり、未処理毛髪とパーマ処理毛髪のプロファイルの比較には規格化が必要であると判断した。

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4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することとした。規格化した結果を図5 Bに示す。Raw data では個々の毛髪でかなり異なっていたが、規格化により比較的類似した散乱プロファイルが得られた。

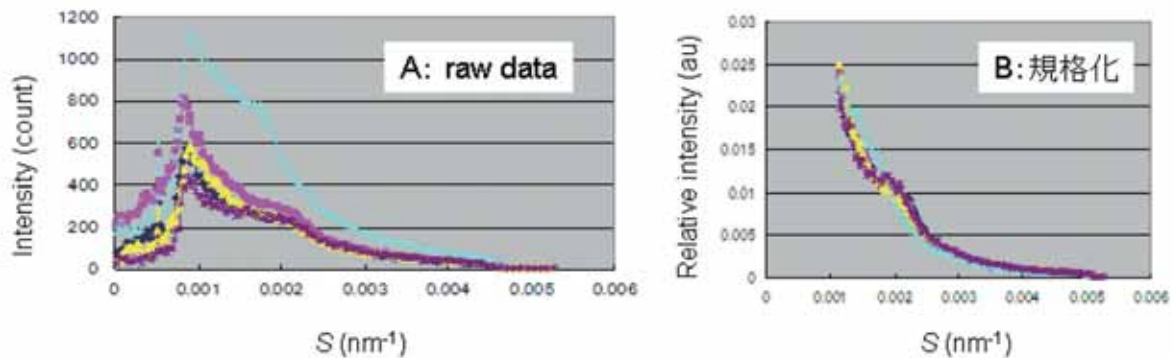


図5. 散乱強度プロファイルの規格化(例: 未処理毛髪)

4. 未処理毛髪とパーマ処理毛髪の散乱強度プロファイル

未処理毛髪(12本)とパーマ処理毛髪(11本)での散乱プロファイルと比較した。図6に両グループの平均値を比較して示した。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。測定した各散乱ベクトル値(S 値)で、未処理毛髪、パーマ処理毛髪両グループでの相対強度を t 検定で比較した。図中の黄色のバーで示した散乱ベクトルでは、未処理毛髪とパーマ処理毛髪で相対強度に有意な差異($p < 0.05$)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支持するものである。

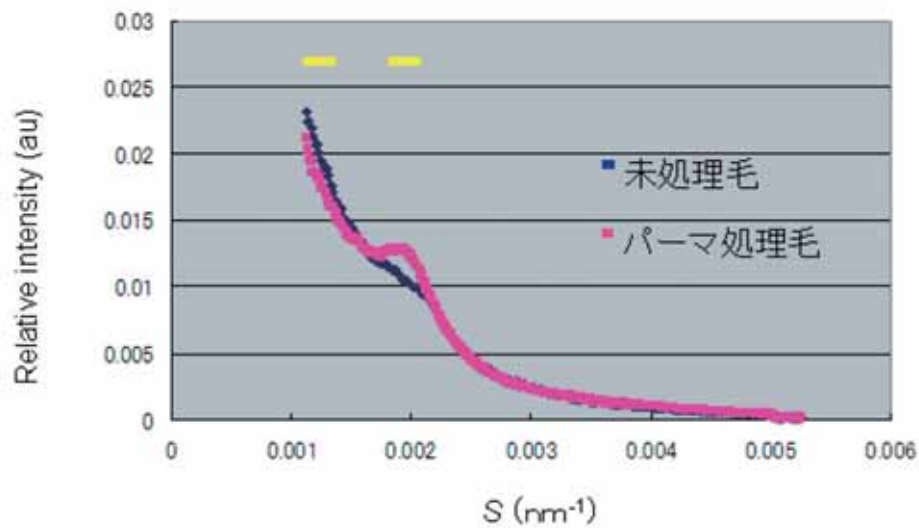


図6. 散乱強度プロファイルの比較

今後の課題：

今回実施した極小角散乱実験で、パーマ処理により毛髪微細構造が変化したことを示す結果を得た。しかしながら、X線マイクロCTで観察したパーマ処理で生じる円柱上の構造とどのように対応しているのか、不明確な点が残されている。円柱でモデル化したカーブフィットでは十分な一致が得られず、別のアプローチが必要と考えている。CT画像からの極小角散乱像の予測などのアプローチを実施していきたい。

また、現在取得しているCT画像の感度では円柱状の構造体の詳細を見るには不十分である。より感度の高い画像取得が必要であると考えている。

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。