

## 軟 X 線走査型顕微分光マッピング法を用いた黒髪内部構造の測定 Characterization of Human Black Hair Using Soft X-ray Microscopy

鈴木 和之, 渡邊 紘介, 伊藤 廉  
Kazuyuki Suzuta, Kosuke Watanabe, Len Ito

(株)ミルボン  
Milbon Co., Ltd.

本研究では、軟 X 線による顕微分光法によって、黒髪に対するジスルフィド結合やその還元及び酸化状態を評価することを目指し、本ビームタイムは黒髪に対する測定プロトコルの確立を目的として実験を行った。その結果、毛髪内におけるジスルフィド結合およびシステイン酸分布を可視化することができた。また、ブリーチ処理に用いられる過酸化水素によって、ジスルフィド結合が酸化されてシステイン酸に変換されるという、よく知られた知見が本実験結果からも再現され、軟 X 線マッピングによる毛髪内硫黄分布の測定が可能であることが示された。

**キーワード：** 毛髪、ジスルフィド結合、システイン酸、軟 X 線、マッピング

### 背景と研究目的：

日本における化粧品産業の市場規模は約 2 兆円に達し、その中で約 5 分の 1 を占める頭髮化粧品は、化粧品産業の発展を支える重要な産業分野である。頭髮化粧品は各社より様々な製品が上市されているが、より効果的な研究成果や製品の創出のためには、未だ充分に分かっていない毛髪の階層構造や組織構造、分子構造等の詳細な理解が必要である。

毛髪の約 85%はケラチンタンパク質から構成され、ケラチンタンパク質は多量のジスルフィド結合を持つ複雑で巨大な網目高分子である。毛髪中のジスルフィド結合は階層構造に従って不均一に存在し[1]、その結合状態は毛髪の力学挙動に大きな影響を及ぼすことが分かってきている[2]。従って、毛髪に起こる諸現象を理解するために、ジスルフィド結合状態をより詳細に把握することが重要である。本研究では、軟 X 線による顕微分光法によって、黒髪に対するジスルフィド結合やその還元及び酸化状態を評価することを目指した。本ビームタイムは、試料チェック、実験方法チェック等の予備実験としてのビームタイム配分であることから、黒髪に対する測定プロトコルの確立を目的として実験を行った。

### 実験：

測定検体は、化学処理を受けていない日本人女性ボランティアの毛髪、および、この毛髪に対してブリーチ処理を施した毛髪とした。ブリーチ処理毛髪は、pH 10.4 に調整した 3%過酸化水素に毛髪を 120 分浸漬させた後、水洗および乾燥させて調製した。毛髪横断切片は、ミクロトームを用いて毛髪を厚さ 50  $\mu\text{m}$  に切断することで調製した。アルミニウム製のホルダーに張り付けた導電性両面テープに毛髪切片を固定し、BL27SUにおいてビーム径 10  $\mu\text{m}$  の軟 X 線を用いて毛髪コルテックスの任意の 1 点における XAFS 測定を行うことで、硫黄の化学状態分析を行った。毛髪中のシステイン(SS基)は 2471 eV 付近、システイン酸は 2477 eV 付近に現われることを確認した[3]。その後、励起エネルギーをシステインやシステイン酸の励起エネルギーに固定し、毛髪断面全域において 5  $\mu\text{m}$  ステップによる蛍光 X 線マッピング測定を行うことで、ジスルフィド結合やシステイン酸の分布を選択的に得た。

### 結果および考察：

図 1 に、未処理毛髪およびブリーチ処理毛髪のジスルフィド結合およびシステイン酸の毛髪内分布を示す。図 1 に示されるいずれのマッピング測定においても、毛髪の輪郭が明確に捉えられていることから、毛髪に由来するジスルフィド結合やシステイン酸が本測定によって検出されているものと考えられる。ジスルフィド結合の分布に着目すると、未処理毛髪ではジスルフィド結合に基づく蛍光が毛髪断面全体にわたって強いシグナルで得られた。毛髪中心部ではシグナルが

低くなっているが、これはジスルフィド結合量の少ないメデュラの存在によるものである[1]。また、ブリーチ毛髪は未処理毛髪に比べてシグナル強度は毛髪断面全体にわたってやや弱くなっていた。これは、毛髪に対するブリーチ処理によってジスルフィド結合量が減少していることを意味する。一方、システイン酸の分布に着目すると、未処理毛髪に比べてブリーチ処理毛髪の方が毛髪断面全体に渡って強いシグナルとして得られた。この変化は、ブリーチ処理において用いられる過酸化水素によってジスルフィド結合が酸化的に開裂してシステイン酸が生成するという、よく知られた機構に一致する結果である。以上の結果から、本研究によって軟X線マッピングによる毛髪内硫黄分布の測定に成功し、ジスルフィド結合とシステイン酸の分布状態の区別が可能であることが示された。

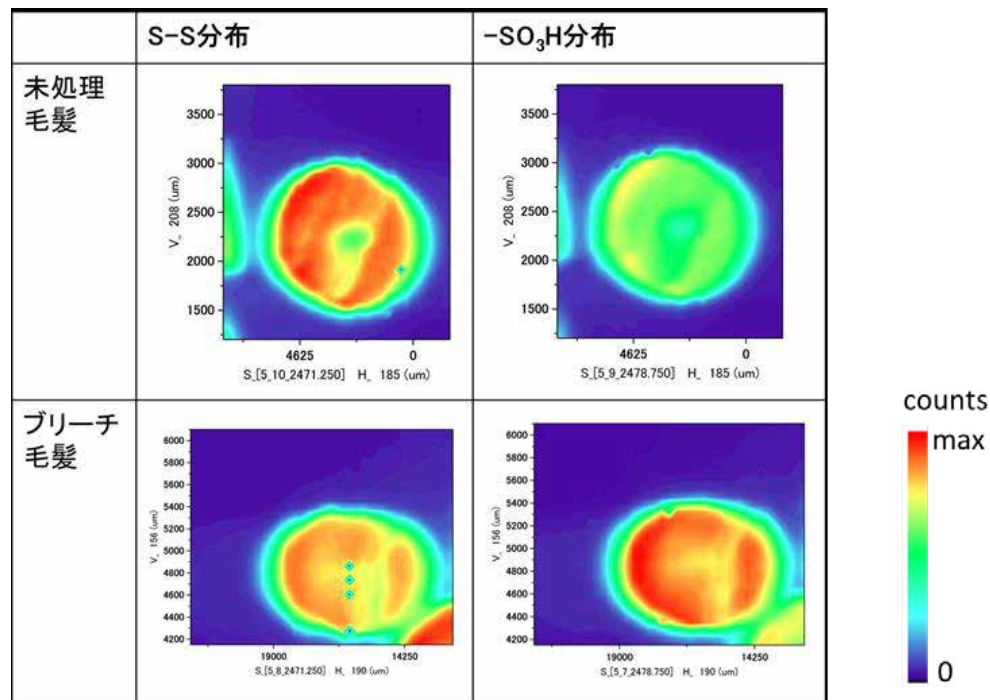


図1. 未処理毛髪及びブリーチ処理毛髪の断面におけるジスルフィド結合及びシステイン酸の分布

参考文献：

- [1] C.R.Robins, "Chemical and Physical Behavior of Human Hair".
- [2] K. Suzuta et al., *J. Cosmet. Sci.*, **63**, 177 (2012).
- [3] A. Funatsuki et al., *Forensic Sci. Int.*, **250**, 53 (2015).