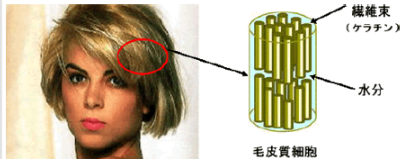


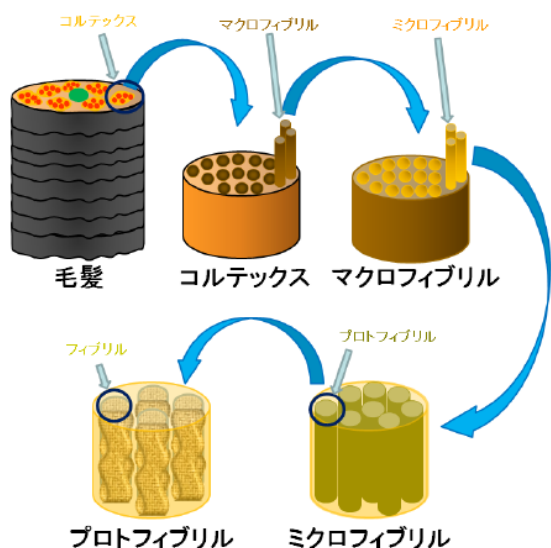
rigaku.comで見る

SCX2003 - BioSAXS-1000 を用いた毛髪構造の分析 - 毛髪の内部構造変化の評価例-

Application 小角散乱 毛髪微細構造 毛髪ダメージ評価 	Instrument BioSAXS-1000	Keywords 小角散乱 ヘアケア 毛髪微細構造 毛髪ダメージ評価
---	-----------------------------------	---

要約

毛髪はケラチタンパク質からなる繊維で、階層構造を形成しています。毛髪の中心部分には、メデュラが存在し、その周りに コルテックスと呼ばれる組織が多数集合しています。コルテックス の内部には円筒状のマクロフィブリルが充填されており、マクロフィブリルの内部には、ミクロフィブリル（中間径フィラメント）が配列しています。ミクロフィブリルはプロトフィブリルから、プロトフィブリルはフィブリルから構成されています。さらに、フィブリルはケラチンから構成されています。



人は容姿を魅力的に見せるため、あるいはヘアスタイルの変化を楽しむために、しばしばパーマやブリーチを行います。パーマは、薬剤を用いてシスチン結合の還元・酸化を行い、毛髪の内部構造・形状を変化させたうえで固定化します。ブリーチは、毛髪中のメラニン色素を過酸化水素で酸化し、脱色することで実現されます。しかし、これら各処理を行

うことにより、ケラチン等の毛髪成分が分解され、還元・酸化処理時に十分に再結合せず、毛髪の強度不足等が生じます。つまり、毛髪のダメージを回復させずにパーマ・ブリーチ等の処理を繰り返すことにより、毛髪の損傷が蓄積し、いわゆるダメージヘアへとつながります。したがって、ダメージヘアの内部構造の変化を調べることは、毛髪の性質や構造変化を制御する手法の開発につながると考えられます。ここでは、パーマやブリーチを行うことによるダメージや毛髪内の微細構造変化を、BioSAXS-1000を用いた小角散乱測定により評価した結果を紹介します。

試料調製

測定に用いた毛髪試料は、群馬大学 機器分析センター 瀧上昭治准教授より提供いただきました。未処理の市販毛髪を健康毛髪試料としました。健康毛髪試料に、アンモニアを含む過酸化水素水へ浸漬することによりブリーチ処理を、還元剤で処理後酸化処理することによりパーマ処理を行いました。ブリーチ・パーマ処理は、ブリーチとパーマを繰り返すことで達成しました。各処理を3回繰り返した毛髪を測定用毛髪試料としました。

装置：BioSAXS-1000

X線小角散乱測定装置BioSAXS-1000は、既存の回転対陰極型X線発生装置を含む、様々なX線源と組み合わせることができる、生体高分子用の小角散乱測定装置です。BioSAXS-1000は多層膜光学系を採用し、X線が検出器上に集光するように設計されています。したがって、試料位置では広い照射面積を獲得しながら、スミアリングの問題が発生しない理想的な光学系となっています。ピンホール光学系と比較して、より強いX線が至近距離で試料に照射されます。

分析結果1：赤道方向 $d=9.5\text{\AA}$ 近傍の散乱ピーク

各毛髪試料を用いて小角散乱を測定したところ、図1の散乱イメージを観測することができました。最適化ソフトウェアSAXSLabを用いて赤道方向の散乱強度を算出し、各毛髪試料由来の散乱曲線を比較したところ、わずか一本の毛髪からの散乱で、ピーク位置の変化を観測することができました（図2）。 $d=9.5\text{\AA}$ 近傍に見られるピークを比較した結果（図3および表1）、健康毛髪と処理を行った3種類の毛髪試料では、ピーク位置がわずかにずれていました。 $9.5\text{\AA}$ の格子面間隔は、中間径フィラメントタンパク質のcoiled coil間の平均距離に対応すると考えられます。このことから、パーマあるいはブリーチ処理を行うことにより、中間径フィラメントタンパク質のcoiled coil間の平均距離に変化が生じたと考えられます。

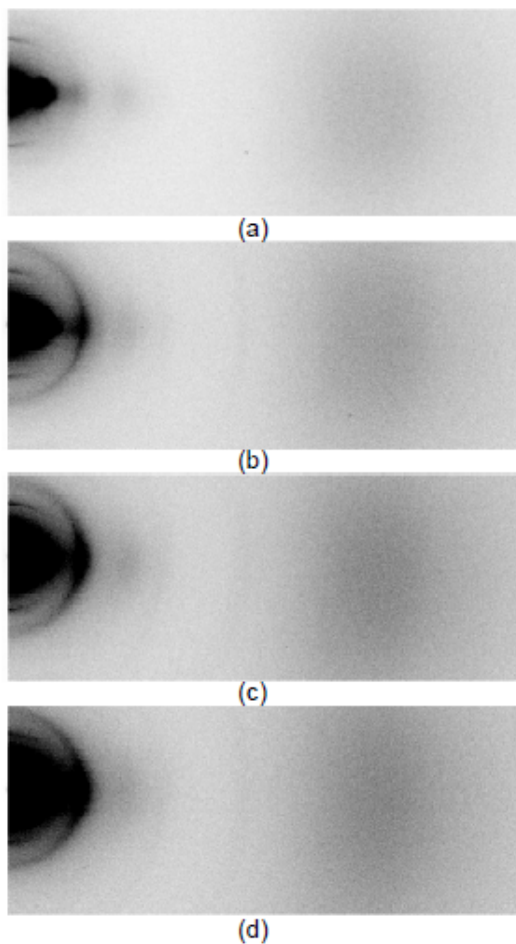


図1 各毛髪試料の散乱イメージ（露光時間：3600 秒）

a：健康毛髪、b：ブリーチ処理毛髪、c：パーマ処理毛髪、d：ブリーチ・パーマ処理毛髪

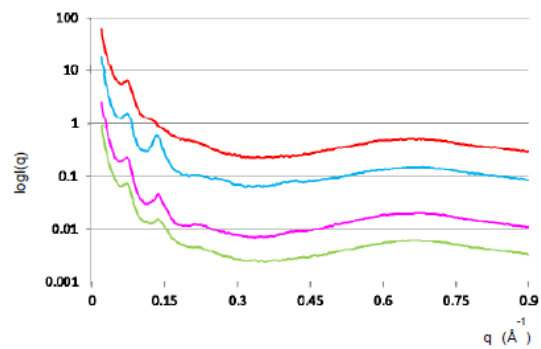


図2 各毛髪試料の散乱曲線

赤：健康毛髪、シアン：ブリーチ処理毛髪、マゼンタ：パーマ処理毛髪、緑：ブリーチ・パーマ処理毛髪

※各毛髪試料のピーク位置の変化を観察するために、各散乱曲線が重ならないようにずらして表示しています。

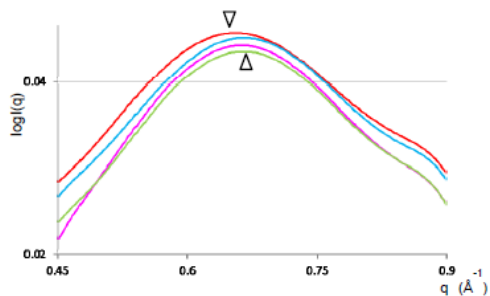


図3 d=9.5Å 近傍の散乱曲線
※ピーク位置のわずかな変化を観察するために、重ねて表示しています。

表1 d=9.5Å 近傍のピークの比較

試料名	ピーク位置 (q値)	ピーク位置 (d値)
健康毛髪	0.65 Å ⁻¹	9.56 Å
パーマ処理毛髪	0.67 Å ⁻¹	9.38 Å
ブリーチ処理毛髪	0.663 Å ⁻¹	9.48 Å
ブリーチ・パーマ 処理毛髪	0.67 Å ⁻¹	9.38 Å

分析結果2：赤道方向 d=15.0Å 近傍の散乱ピーク

d=15Å 近傍に見られるピークを比較した結果（図4）、健康毛髪ではピークは観測されませんでした。各処理を行った3種類の毛髪試料では、弱いピークが観測されました。15.0Åの格子面間隔は、フィブリル間の平均距離に対応と考えられます。このことから、パーマあるいはブリーチ処理を行うことにより、フィブリル間の中心間の距離がそろう方向に変化したと考えられます。

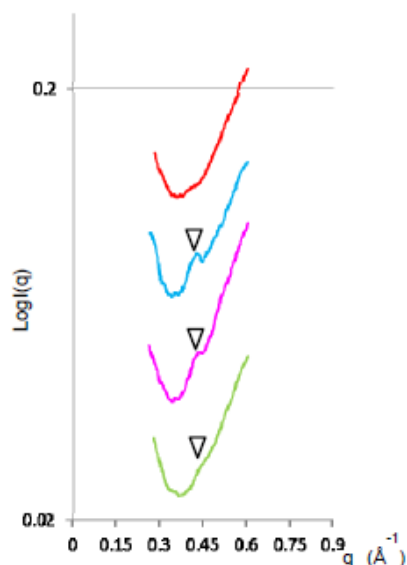


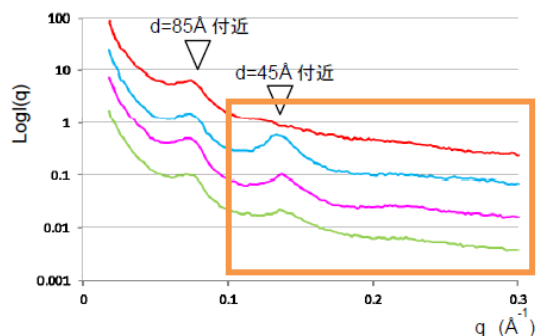
図4 d=15Å 近傍の散乱曲線

表2 d=15Å 近傍のピークの比較

試料名	ピーク位置 (q値)	ピーク位置 (d値)
健康毛髪	—	—
パーマ処理毛髪	0.423 Å ⁻¹	14.84 Å
ブリーチ処理毛髪	0.423 Å ⁻¹	14.84 Å
ブリーチ・パーマ 処理毛髪	0.423 Å ⁻¹	14.84 Å

分析結果3：赤道方向 小角領域の散乱ピーク

小角領域 (d=85、45および28Å近傍) に見られるピークを比較した結果を図5に示します。d=85Å近傍では、各毛髪試料間でピーク位置の変化はありませんでした。85Åの格子面間隔は、中間径フィラメント間の平均距離に対応すると考えられます。中間径フィラメントは各処理による変化はないと考えられます。d=45Å近傍では、健康毛髪ではピークは観測されませんでしたが、各処理毛髪ではピークが観測されました (表3)。45Åの格子面間隔は、プロトフィブリルの中心間の平均距離に対応すると考えられるため、パーマあるいはブリーチ処理を行うことにより、プロトフィブリルの中心間の距離がそろったと考えられます。d=28Å近傍では、健康毛髪ではピークは観測されませんでしたが、各処理を行った3種類の毛髪試料では、弱いピークが観測されました (表4)。28Åの格子面間隔は、プロトフィブリル間の平均距離に対応すると考えられます。このことから、パーマあるいはブリーチ処理により、プロトフィブリルの配列に変化が生じ、距離がそろったと考えられます。



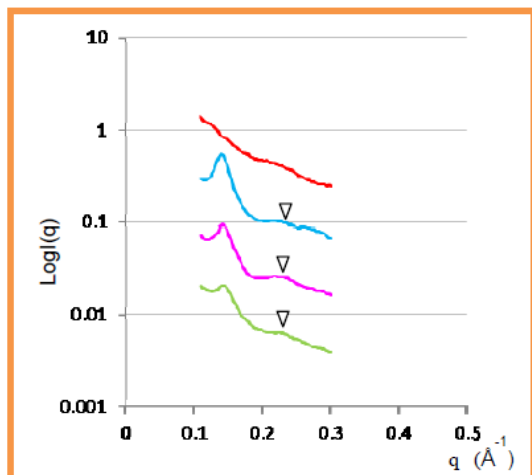


図5 小角領域（ $d=85, 45$ および $28\text{\AA}$ 近傍）の散乱曲線
下図は上図のオレンジ枠の拡大です。

表3 $d=45\text{\AA}$ 近傍のピークの比較

試料名	ピーク位置 (q値)	ピーク位置 (d値)
健康毛髪	—	—
パーマ処理毛髪	$0.1341\text{ \AA}^{-1}$	$46.85\text{ \AA}$
ブリーチ処理毛髪	$0.1356\text{ \AA}^{-1}$	$46.33\text{ \AA}$
ブリーチ・パーマ 処理毛髪	$0.1377\text{ \AA}^{-1}$	$45.63\text{ \AA}$

表4 $d=28\text{\AA}$ 近傍のピークの比較

試料名	ピーク位置 (q値)	ピーク位置 (d値)
健康毛髪	—	—
パーマ処理毛髪	$0.2228\text{ \AA}^{-1}$	$28.20\text{ \AA}$
ブリーチ処理毛髪	$0.2228\text{ \AA}^{-1}$	$28.20\text{ \AA}$
ブリーチ・パーマ 処理毛髪	$0.2228\text{ \AA}^{-1}$	$28.20\text{ \AA}$

結論

測定結果より、各処理による毛髪の内部構造変化を可視化することができました（図6）。この結果、ブリーチやパーマを繰り返すことにより、毛髪がダメージを受け、毛髪内の水分が減少し、結果として毛髪内の各フィラメント間の配列がそろい、散乱として現れたと考えられます。BioSAXS-1000を用いることで、わずか一本の毛髪より、各処理による散乱パターンの違いを観測することができます。散乱曲線のピーク位置を比較することで、毛髪の内部構造の変化を容易に観測することができます。わずかな構造の違いを比較するためには、弱い散乱ピークを検出することが必須となりますが、BioSAXS-1000では、 $d=28$ および $15\text{\AA}$ 近傍のピークのように、微弱な回折も検出することが可能です。

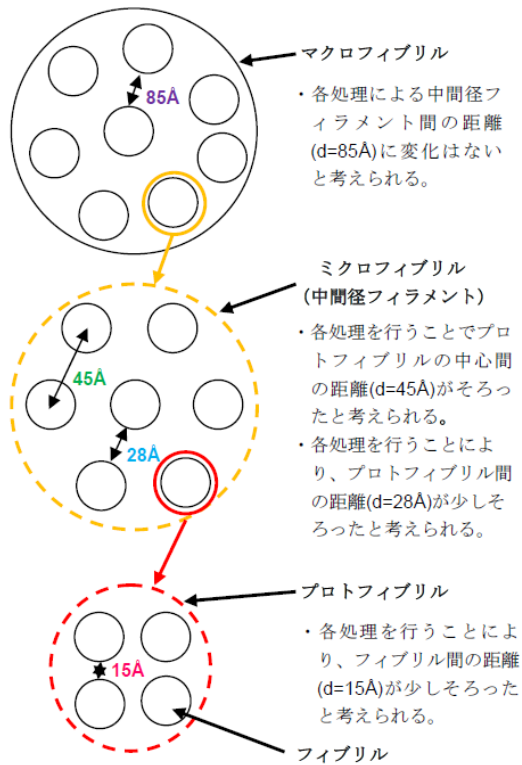


図6 各処理による毛髪の内構造変化