

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Studies on the effects of hair cosmetics on human
 hair by secondary ion mass spectrometry
 (二次イオン質量分析法による毛髪に対する頭髮化粧品
 の効果に関する研究)
氏 名 小 島 徹

論 文 内 容 の 要 旨

毛髪の形状、ヘアスタイル、髪色は人の印象に大きな影響を与え、さらにその人の個性や魅力を表現している。人々は健康で美しい髪となるため様々な頭髮化粧品を使用している。頭皮や髪の洗浄、状態を整えるため、シャンプーやコンディショナーが使用されている。また、パーマメントウェーブやヘアカラーは希望するヘアスタイルや髪色となるため使用されている。毛髪に対してより効果の高い頭髮化粧品を開発していくためには頭髮化粧品がどのように毛髪に作用しているのかを知ることは非常に重要である。本研究では毛髪に対する頭髮化粧品の作用機序の理解を進めるため、2種類の二次イオン質量分析法(SIMS)、飛行時間型 SIMS(TOF-SIMS)とナノスケール SIMS(NanoSIMS)をそれぞれの分析手法の特徴を活かして使用し、頭髮化粧品中の成分が作用する毛髪の部位(第2章、第3章、第5章、第6章)と頭髮化粧品が毛髪組織の組成へ与える影響(第4章)に関して検討を行った。

第2章では、2つの化粧品成分の浸透・吸着性に関して TOF-SIMS を用いて検討した。ダメージ毛をアミノ酸の一種である L-テアニンで処理することにより、L-テアニンの毛髪内部への浸透性を解析したが、ダメージ毛には L-テアニン由来のピークが確認できなかった。構造中の水素の一部がその安定同位体である重水素(D)でラベル化された L-テアニンを使用したところ、D⁻イオンを高強度で検出することができ、D⁻イオンを L-テアニン由来の特徴的なフラグメントイオンピークとして使用することが可能となった。D ラベル化 L-テアニンで処理したダメージ毛を TOF-SIMS 測定すると D⁻イオンピークがはっきりと検出され、さらに D⁻イオンのマッピングを行ったところ、テアニンがダメージ毛の内部に深く浸透し、毛髪内部の全体に分布していることが確認された。次にカチオン化ポリマーの一種であるカチオン化キトサンの毛髪表面への吸着性に関して検討した。カチオン化キトサンの TOF-SIMS スペクトルにおいて検出される m/z 102 のピークが構造中のカチオン性置換基由来のフラグメントイオン

ピークであることを同定し、最も強く検出されるピークである m/z 58 よりも毛髪表面への吸着性評価に適したピークとして選択した。カチオン化キットサン処理毛の TOF-SIMS 測定において毛髪表面より m/z 102 のピークが検出され、毛髪表面への吸着状態を評価するため m/z 102 のイオンマッピングを行ったところ、毛髪表面に一樣に吸着していることが確認された。さらに健常毛とダメージ毛のカチオン化キットサンの吸着状態を比較したところ、その違いを視覚化することができた。

第 3 章では、ダメージ毛に対する植物油の効果を調べ、その植物油の浸透性に関して TOF-SIMS を用いて検討した。ダメージによって引き起こされる好ましくない毛髪変化の 1 つとして水中における膨潤性の増加があり、それを抑制できる成分の探索したところ、水素添加パーム油に高い効果が確認された。水素添加パーム油中に含まれるトリグリセリドの 1 つであるトリパルミチンを指標とし、水素添加パーム油の毛髪内部への浸透性に関して調査した。トリパルミチン配合コンディショナーで処理した毛髪の TOF-SIMS 測定ではトリパルミチン由来のピークを確認することができなかったため、測定感度を改善する目的で D ラベル化トリパルミチンを使用した。D ラベル化トリパルミチン配合コンディショナーで処理した毛髪の TOF-SIMS 測定において D⁻イオンピークがはっきりと検出され、D⁻イオンマッピングによりトリパルミチンはダメージ毛内部の外周部分に局在していることが確認された。TOF-SIMS イオンマッピング像とレーザー顕微鏡像を組み合わせることにより、トリパルミチンがダメージ毛のキューティクルとコルテックス外周部に浸透していることが明らかとなった。得られた結果より、水素添加パーム油はダメージ毛のキューティクルとコルテックス外周部に作用することによって膨潤抑制効果を発揮しているものと考えられる。

第 4 章では、ブリーチ処理の結果として生じる毛髪メラニンの組成変化について NanoSIMS を用いて検討した。ブリーチ処理はメラニンを部分的に酸化分解することにより髪色を明るくしており、メラニンの化学構造の変化に伴って元素組成の変化も予想されるため、黒髪未処理毛とブリーチ毛の元素組成の比較を行った。NanoSIMS の $^{16}\text{O}^-$ イオン像において数百ナノメートルサイズの粒子状領域より強く $^{16}\text{O}^-$ イオンが検出された。NanoSIMS 測定前後のレーザー顕微鏡像を比較することにより、それら粒子状領域がメラニンであることを特定した。黒髪未処理毛とブリーチ毛の $^{16}\text{O}^-$ イオン像を比較するとブリーチ毛のメラニンからより強く $^{16}\text{O}^-$ イオンが検出され、さらにメラニンのイオン強度値の算出とデータ解析を行ったところ、ブリーチ毛の $^{16}\text{O}^-$ イオン強度、 $^{16}\text{O}^-/^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$ イオン強度比はともに黒髪未処理毛よりも高い値を示した。NanoSIMS を用いた黒髪未処理毛とブリーチ毛の比較はブリーチ処理がメラニン粒子中の酸素量を増加させることを示した。

第 5 章および第 6 章では、毛髪微細構造中における酸化染料の染着部位に関して安定同位体で標識された酸化染料を使用し、NanoSIMS を用いて検討した。通常の酸化染料と構造中のベンゼン環上の水素がその安定同位体である D でラベル化された酸化染料との毛髪の染色性と染色時に生成する酸化染料重合物を比較することにより、D ラベル化酸化染料を用いた場合でも通常の酸化染料と同じような染色が起こり、生成

する酸化染料重合物の構造中に D が維持されていることを確認した。これは D ラベル化酸化染料を使用して毛髪を染色した場合に生成する酸化染料重合物の特徴的なフラグメントイオンとして D⁻イオンを使用できることを示している。D ラベル化酸化染料で染色した黒髪の横断面を作製し NanoSIMS 測定を行ったところ、D⁻イオンが横断面全体から検出され、さらに数百ナノメートルサイズの粒子状領域から特異的に強く検出された。同一人物から入手した黒髪と白髪の染色性を比較することにより、染色した黒髪の NanoSIMS イオン像において観察された D⁻イオンが強く検出された粒子状領域がメラニンであることを特定した。D ラベル化酸化染料で染色した毛髪を NanoSIMS で測定することにより、酸化染毛剤の染着部位としてこれまであまり注目されていなかった毛髪メラニンが重要な染着部位の 1 つであることを明らかにした。

第 6 章では酸化染毛剤の重要な染着部位の 1 つであるキューティクルの微細構造中における酸化染料の染着挙動に注目して検討を行った。毛髪を切断面に対して垂直に置き樹脂に包埋してから横断面を作製するという一般的な方法で作製した毛髪横断面の NanoSIMS 測定を行ったがキューティクル微細構造中の染着挙動を確認できなかったため、毛髪横断面の作製方法を改良した。樹脂に毛髪を包埋する際に切断面に対して斜め置き横断面を作製した結果、横方向に広がった楕円形の毛髪横断面が得られ、両端部分のキューティクル層の厚さを約 3 倍に広げることができた。改良した方法で作製した毛髪横断面の NanoSIMS 像と原子間力顕微鏡像の比較より、他のキューティクル微細構造よりもエンドキューティクルから ¹²C⁻イオンが強く検出されることが確認された。D ラベル化酸化染料を使用して染色した毛髪の D⁻¹H⁻イオン比像の hue saturation intensity(HSI)変換を行ったところ、エンドキューティクルが他のキューティクル微細構造よりも高い D⁻¹H⁻イオン比を持つことが確認された。この結果は酸化染毛剤の染色によって生成する酸化染料重合物が他のキューティクル微細構造よりもエンドキューティクルに多く染着していることを示している。改良した方法で作製した毛髪横断面の NanoSIMS 測定により、キューティクル微細構造中での酸化染料の染着性の違いを明らかにすることができた。

本研究では異なる特徴を持つ 2 種類の SIMS を毛髪の研究に使用した。TOF-SIMS を用いた検討では、毛髪内部への化粧品成分の浸透挙動をその成分の D ラベル化物を使用することにより明らかにすることができた。また化粧品成分の毛髪表面での吸着性状態をより適切なフラグメントイオンピークを選択することによって確認することができた。NanoSIMS を用いた検討では、毛髪微細構造の 1 つであるメラニンのブリーチ処理による元素組成の変化を直接的に観察することができた。さらに NanoSIMS と同位体標識法とを組み合わせることにより、毛髪微小領域内での酸化染料の染色挙動を明らかにすることができた。本論文は毛髪に対する頭髮化粧品の効果、影響を明らかにするための分析手法として SIMS が最も有用な手法の 1 つであることを示した。SIMS を効果的に使用した毛髪の研究が今後も行われていくことにより、頭髮化粧品の作用機序の解明が進み、その知見を基にして効果の高い頭髮化粧品が開発されていくことは人々の髪の健康と美しさの実現に貢献していくものと考えられる。