



先端研究施設共用促進事業 フォトンファクトリーの産業利用促進 利用報告書

課題番号： 2011I006

研究責任者： 上田 俊吾 サンスター(株) H&B 事業部 スキンケア・ヘアケアグループ

利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-4A

利用期間： 2012年1月～2012年12月

本書面公開日：2015年1月5日

毛髪中成分元素の分布状態解析

The metal element distribution and configuration state analysis of a hair.

上田 誓子、鉤 美智、福永 丈明、上田 俊吾
Seiko Ueda¹, Michi Magari¹, Tomoaki Fukunaga¹, Syungo Ueda¹,

サンスター株式会社
Sunstar Inc

アブストラクト：

加齢に伴い毛髪内のミネラル成分は低下することが知られており、その結果、毛髪のハリコシが低下しているという仮説の元、ミネラルが毛髪のハリコシを改善するメカニズムを明らかにするため、マイクロビームによる蛍光 X 線分析を行った。測定したミネラルは化合物の違いでキューティクル層からコルテックス層まで段階的に浸透していたが、そのハリコシ改善効果には差がなかったことから、ミネラルはキューティクル層において毛髪のハリコシに寄与していることを明らかにした。さらにミネラル化合物が毛髪内でどのような結合状態にあるか明らかにするため、XANES 分析を試みた結果、後から浸透させたミネラル化合物は、毛髪内に元々あったミネラルの結合状態と同じ構造をとる可能性を見出した。

It is known that a mineral component in hair decreases with age and as a result a hardness of hair is reduced. In order to make clear the mechanism which improves the hardness of hair by mineral, we performed fluorescent X-ray analysis of mineral compounds which penetrated into hair by using focused beam. We found that the penetration of mineral gradually advances from the cuticle layer to the cortex layer and the hardness of hair does not change after the penetration till the cuticle layer. So, it is concluded that the mineral in the cuticle layer improves the hardness of hair. From the results of XANES analysis, it is estimated that the penetrated mineral compound is likely to reconstitute the same state as the original hair.

キーワード： fluorescence X-ray、hair、XANES、Zn

1. はじめに：

加齢に伴う毛髪のハリコシ減少に悩む女性が増加しており、市場にはハリコシを改善させるための各種ヘアケア商品が販売されている。しかし、これらの商品は毛髪表面で高分子の乾燥皮膜を形成させることによりハリコシを付与しているため、ごわごわするといった感触が課題であった。われわれはごわごわせずに、毛髪内

部の構造を強化することで根本的にハリコシを改善することができる新しいヘアケア商品を開発するという目標のもと、検討を続けている。我々は加齢に伴い毛髪内ミネラル元素が減少することに注目¹⁾し、これがハリコシの減少に関与するとの仮説の元、検討を重ねた結果、毛髪にある種のミネラル成分を付与することでハリコシが改善することを確認した。しかし、そのメカニズムは不明であった。そこで、毛髪内ミ

ネラル元素の分布状態を、健常毛髪とハリコシ無し毛髪およびハリコシ無し毛髪にミネラルを浸透させた毛髪で比較するため、BL-4Aにてマイクロビームによる蛍光X線分析を行った。さらに、ミネラルが毛髪内でどのような元素と結合しているかを確認することが、ハリコシ改善メカニズムを解明する一助となると考え、同じくBL-4AにてXANES解析も合わせて実施した。

2. 実験：

試料準備：毛髪は(株)ビューラックスより購入した中国人女性毛（同一人、化学処理履歴なし）を用いた。これをギ酸に15分間浸漬することで、毛髪内のミネラルを適度に抽出し、ハリコシを減少させた。このギ酸処理毛髪を各種ミネラル化合物の1%水溶液に30℃、1時間浸漬した。処理後、イオン交換水で洗浄した後乾燥させ、20代～50代までの女性15～30名で官能評価を実施し、ハリコシの変化を確認した。さらにキーエンス製 1本曲げテスター（KES-FB2-SH）にて毛髪の曲げ剛性値を測定した。評価した全ての毛髪はICP-MS装置によりミネラル含有量を確認した。

蛍光X線分析：上記毛髪のうち、ハリコシ改善効果を示したミネラル化合物処理毛髪について、BL-4Aにて蛍光X線分析を行い、ミネラルの毛髪内分布を確認した。その際、用いた毛髪は既報の通り²⁾ レジンに包埋し、厚さ約10μmに切断したものをを用いた。その後、ミネラルの浸透性を高めるため、ミネラル化合物を化粧品ベース処方に配合した後、再度上記方法で同様に評価を行った。

XANES分析：毛髪内のミネラル元素と毛髪内成分との結合状態を探るため、BL-4AにてXANES試験を実施した。試料は毛髪1本を用い、毛髪の側面方向からビームを透過させた。その後、ギ酸処理条件を48時間に延長した後、ミネラル化合物を浸透させた毛髪を用いて、同様にXANES試験を実施した。

3. 結果および考察：

3-1 蛍光X線分析結果

測定したミネラルの中で、亜鉛について、未処理毛、ギ酸処理毛、各種ミネラル処理毛断面の2次元蛍光X線マッピングを実施した。ビームサイズは約5μmで、2.5μm間隔/一点当たり1秒で測定した。マッピング結果をFig.1に示す。

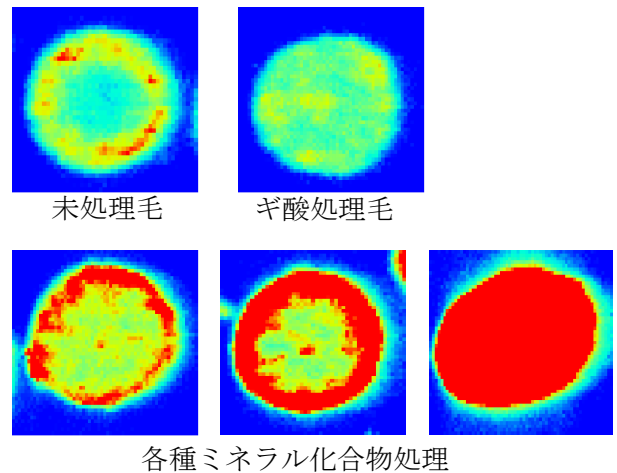


Fig.1.毛髪断面の2次元蛍光X線マッピング結果

未処理毛と比較し、ギ酸処理毛では毛髪内亜鉛量が減少していた。各種ミネラル化合物処理毛は化合物の種類により、毛髪のキューティクル付近からコルテックス層にかけて浸透する亜鉛量が異なった。ICP-MSの分析結果からも亜鉛の浸透量は化合物の種類によって異なっていることを確認した。一方で、官能評価および曲げ試験の結果では、全ての化合物でハリコシ改善効果が見られており、効果に違いがなかった。3つの毛髪で共通して浸透している部位はキューティクルであったことから、亜鉛はキューティクルにおいて毛髪の剛性を高める効果を示すことを確認した。

次に、実際の化粧品製剤中での使用を考慮し、最も浸透しにくかったミネラル化合物を用い、水溶液の状態と、化粧品ベース処方に配合した状態で、ミスト状態でギ酸処理毛髪に繰り返し塗布した。各処理毛髪のハリコシは官能評価および曲げ剛性値にて確認した後、ミネラル含有量をICP-MSにて確認した。Fig.2に毛髪断面の亜鉛の2次元蛍光X線マッピング結果を示す。

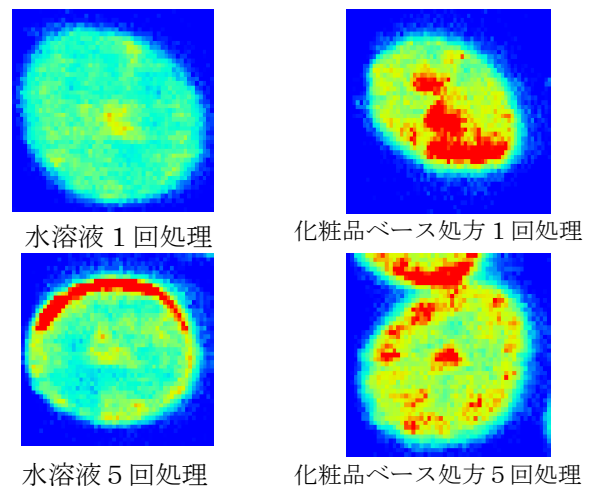


Fig.2.ミネラル化合物ミスト塗布回数違いの毛

髪断面の2次元蛍光X線マッピング結果

その結果、浸漬処理に比べると水溶液のミスト状態では毛髪に亜鉛が浸透しにくかったが、化粧品ベース処方にする事で亜鉛の浸透が促進され、さらに繰り返し塗布することで亜鉛が均一に浸透していくことを確認した。これらの毛髪を官能評価、曲げ試験で確認した結果、ミネラル水溶液1回処理ではハリコシは改善していなかったが、化粧品ベース処方では処理1回からハリコシが改善されていたことから、毛髪へのミネラルの浸透とハリコシに関係があることを再確認した。

3-2 XANES 結果

次に毛髪に浸透した亜鉛化合物が、どのような構造を形成しているのか確認するために、ZnK 端の XANES 試験を試みた。得られたスペクトルを Fig.3 に示す。使用したビームサイズは約 0.1mm であり、毛髪の直径とほぼ同サイズである。

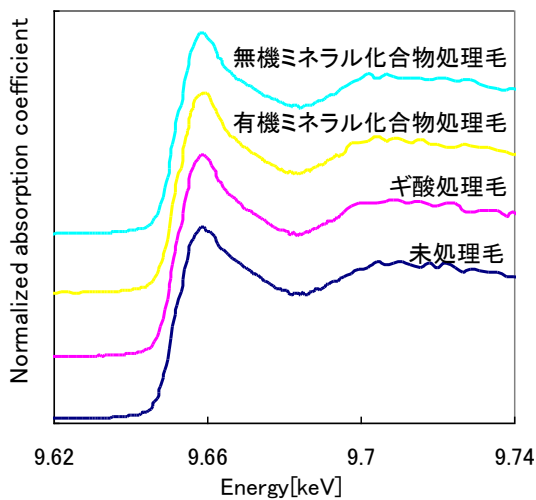


Fig.3. 毛髪の ZnK 端の XANES スペクトル

その結果、未処理毛、ギ酸処理毛、各種ミネラル化合物処理毛が全て同じスペクトルを示し、後から浸透させた亜鉛が未処理毛と同じ亜鉛構造を形成した可能性が考えられた。

しかしながら、測定した毛髪の ICP-MS によるミネラル含有量測定結果から、ギ酸処理毛の亜鉛量は 25% しか減少していなかった。このため、後から浸透させた亜鉛よりも、残留している亜鉛の方が多く、得られたスペクトルも残留している亜鉛の影響を受けている可能性が浮上した。

そこで、ギ酸処理時間を延長し 90% 以上のミネラルが抽出される条件（48 時間）で毛髪を処理した後、再度ミネラル化合物を浸透させ、XANES 試験を実施した（Fig.4）。

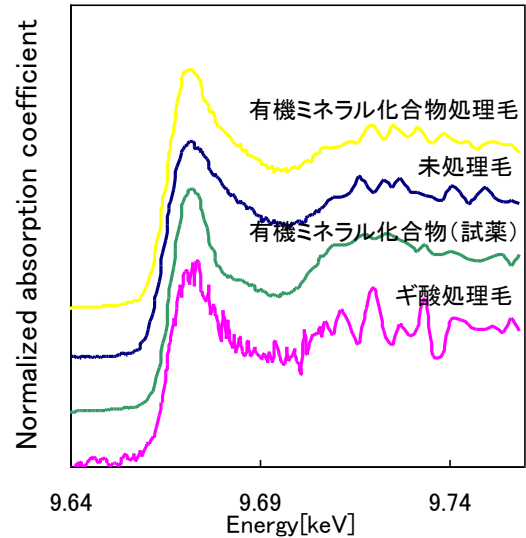


Fig.4 毛髪の ZnK 端の XANES スペクトル

その結果、後から浸透させた亜鉛は未処理毛内の亜鉛と類似のスペクトルを示すことを再確認した。したがって、毛髪内に浸透した亜鉛は一度解離した後、毛髪内の他の成分と再結合することで、ハリコシの改善に寄与している可能性が考えられた。

4. まとめ：以上の結果、我々が見出したミネラル化合物は、キューティクル層に浸透することで毛髪のハリコシの回復に寄与しており、コルテックスでの効果ではないこと、ミネラル化合物を化粧品製剤に配合することで、ミネラルの毛髪への浸透を促進できることを確認することができた。さらに、ミネラルを減少させてハリコシが低下した毛髪に、外部からミネラルを浸透させると、以前の構造と同じ構造を毛髪内で再形成し、この構造がハリコシの回復に関与している可能性があることを確認できた。

我々は今後、毛髪にツヤや滑らかさを与える成分を配合した最終処方でも、ミネラルが毛髪内に浸透して、毛髪のハリコシを回復させられることを確認したいと考えている。

さらに、ハリコシを改善する構造がどのようなものであるかを突き止めることで、毛髪に最適なミネラルの選択と、ミネラルの再構成を促進する成分の探索をしていきたいと考えている。毛髪内のミネラルの構造を特定するためには EXAFS の検討が不可欠であるが、毛髪の XAFS に関する先行研究がなく、試験条件の設定など多くの課題がある。今後も調査を進め、よりお客様に満足していただける商品の開発に努めたい。

参考文献

[1] Yasuda H, Yoshida K, Tagai H, Fukuchi K, Tokuda R, Tsutsui T, Yonei Y., *Anti-Aging Medicine* (2007), 38-42

[2] Atsuo I, Takashi N, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 82, (1993), 129-138

成果発表状況： 本成果を今後、化粧品関連学会にて随時報告するとともに、新製品上市の際にプレスリリースにて報告する予定。