



マイクロビーム X 線小角散乱によるくせ毛の微小構造解析

梶浦嘉夫	花王株式会社ヘアケア研究所	〒131-8501 東京都墨田区文花 2-1-3
伊藤隆司	花王株式会社ヘアケア研究所	〒131-8501 東京都墨田区文花 2-1-3
篠原佑也	東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻	〒277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5
雨宮慶幸	東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻	〒277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

要旨 毛髪繊維のマクロスコピックなカール形状をミクロスコピックな内部構造に基づいて理解することを目的として、マイクロビーム X 線小角散乱法により毛髪単繊維のナノ構造をミクロンスケールの空間分解能で解析した。くせ毛のカール内側と外側の内部構造偏差の検出に成功し、カールの強さとの相関が確認された。

1. はじめに

毛髪はケラチンタンパクからなる太さ40~150 μm 程度の繊維である。繊維表面はキューティクルと呼ばれるうろこ状の細胞で覆われ、その内部のほとんどは直径5 μm 、長さ100 μm 程度のコルテックスと呼ばれる細胞で占められている。さらに、1つ1つのコルテックス細胞内部は、 α -ヘリックスを主体とする結晶性繊維の集合体と非晶質の球状タンパクから成り、全体として複雑な階層構造を形成していることがわかっている (Fig. 1)。結晶性繊維の集合体は中間径フィラメント (IF)、その周りには非晶質球状タンパクが形成する部分はマトリックスと呼ばれている。

ところで、頭皮から生えてきた毛髪繊維の形状は人によってくせ毛から直毛まで様々である。また人種間でも特徴的な毛髪形状が異なっている。例えば、アフリカ人の毛髪は非常に強いカールを有する場合が多く、コーカシアンは比較的ゆるいくせ毛、日本人を含むアジアンの髪は直毛が多いといわれている。しかし、毛髪の形状を決定する因子が何なのか、さらには何故人種ごとに特徴的な毛髪形状が異なっているかという疑問は未だに解決されていない。くせ毛の特徴を理解する事は、毛髪科学的に興味深いばかりでなく、魅力的な髪・ヘアスタイルを創るとい美容科学の観点においても重要である。毛髪1本1本のくせ形状はヘアスタイルを支配する主要な要素の一つであることから、それを制御するヘアケア技術開発のためには、まずくせ毛の内部構造を知ることが先決となる。

Swift¹⁾は、毛髪断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し、羊毛繊維のオルソコルテックス、パラコルテックス²⁾と形態的に類似した2種類のコルテックス細胞が毛髪

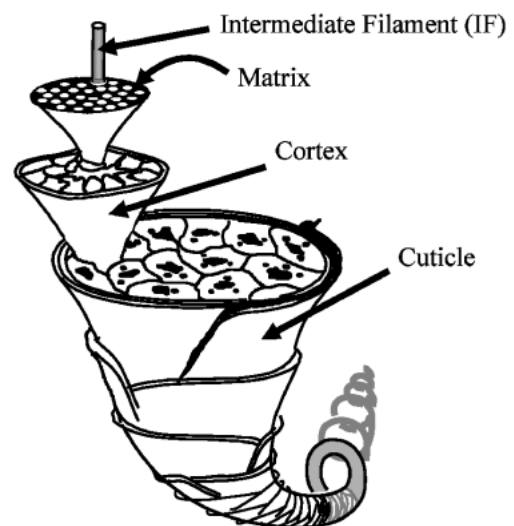


Fig. 1 Hierarchical Structure of hair.

内にも分布していることを見出した(羊毛繊維ではオルソコルテックス、パラコルテックスの分布が形作るバイラテラル構造が、カールした繊維形状の原因とされている³⁾)。Swiftはさらに、毛髪内の2種類のコルテックス細胞の分布がアフリカ人の縮れ毛、コーカシアンのカーリーなくせ毛、日本人の直毛では異なっていると指摘している。しかしながら毛髪におけるこれらのコルテックスの分布とくせの強さの関係が TEM 観察の結果から定量的に評価された訳ではない。

X 線小角散乱法 (Small Angle X-ray Scattering: SAXS) は、TEM と並ぶナノ構造解析の強力な手段として、これまでも毛髪のマクロ構造解析研究に用いられてきた⁴⁾。毛髪繊維の小角散乱からは、主としてコルテックス内の

IF-IF 間隔($\sim 90 \text{ \AA}$),あるいはIF自身の直径($\sim 70 \text{ \AA}$)等を知ることができる⁵⁾。従って、くせ毛のカール内側、外側で別々に SAXS 測定を行えば毛髪内での IF 配列構造の空間分布を知ることができる。しかし現実には、結晶性の低い毛髪1本からの散乱ピーク強度は非常に微弱なため、従来の X 線発生装置を用いた測定では毛髪繊維を束ねて散乱強度を稼ぐを得ず、1本の毛髪繊維内部に存在するミクロナスケールの構造不均一性を評価することは事実上不可能であった。

ところが最近、放射光の実現と X 線集光用光学系の進歩⁶⁾によって得られるようになった高強度でかつ非常に発散の小さい X 線ビームと、高感度 2 次元 X 線検出器の利用により、今まで不可能であった測定が可能になってきた。

そこで我々は、直径 $100 \mu\text{m}$ 前後の毛髪に対してビームサイズ約 $5 \mu\text{m}$ の X 線マイクロビームでくせ毛の小角散乱を測定し、カールの外側と内側の IF 配列の違いを評価することで、毛髪のマクロスコピックなカールの強さをミクロスコピックな内部構造の不均一性という視点から定量的

に説明しようと試みた⁷⁾。

2. くせ毛のマイクロビーム X 線小角散乱測定

マイクロビーム X 線小角散乱の測定実験は、Photon Factory (PF) のビームライン BL-4A⁸⁾ および SPring-8 (SP8) の BL40XU⁹⁾ にて行った。Fig. 2 に SP8 での実験装置の概略図を示す。1本の毛髪繊維に、繊維軸と垂直な方向から X 線マイクロビームを照射し、2次元 SAXS 像を測定した。SAXS 像の記録はイメージンテンシファイヤ+CCD X 線検出器¹⁰⁾で行なった。試料-検出器間距離は PF で約 860 mm , SPring-8 で約 1470 mm とした。X 線ビームに対して毛髪の位置を $5 \sim 10 \mu\text{m}$ ごとにずらし、カールの内側から外側までの各位置で測定を繰り返した。

羊毛に長時間 X 線を照射すると、内部のケラチンタンパクが損傷し、その結果 IF 配列由来の散乱ピーク強度は指数関数的に減少した¹¹⁾。毛髪においても同様な散乱ピーク強度の低下が観測されたため、X 線照射に伴う散

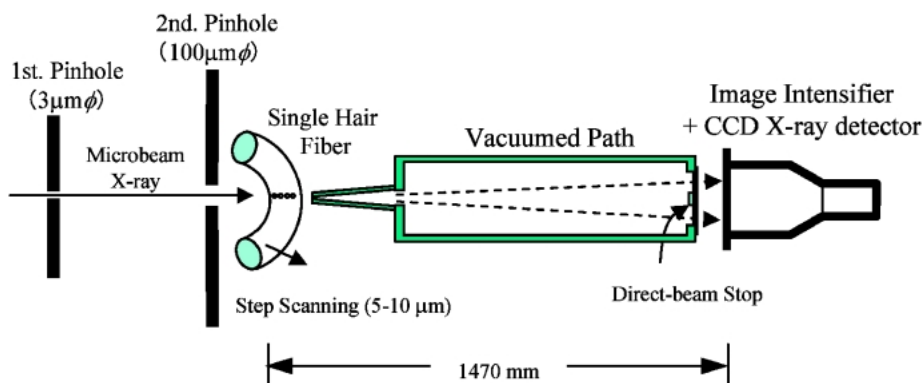


Fig. 2 Measurement of small angle X-ray scattering (SAXS) pattern from a human hair single fiber at BL40XU in SPring-8.

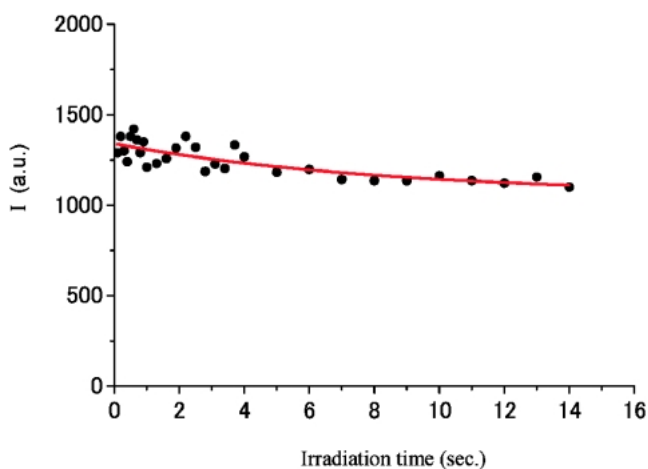


Fig. 3 Decay of the integrated equatorial peak intensity caused by X-ray irradiation for human hair, measured at BL40XU in SPring-8. The experimental data (points) and an eye-guide curve (solid line) are shown.

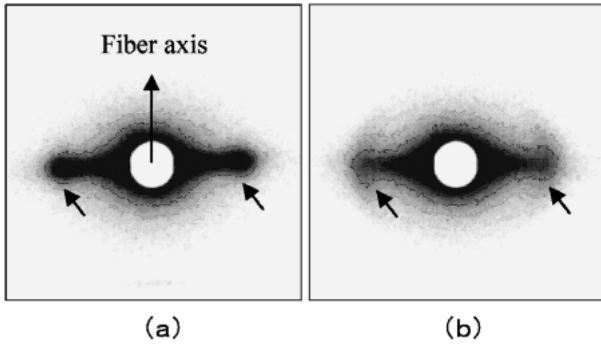


Fig. 4 Typical SAXS patterns obtained from a curly African hair fiber, measured at (a) the inner side and (b) the outer side of the curvature. Short arrows point at the intensity maxima attributed to the IFs arrangement.

乱ピーク強度の時間変化を測定した。Fig. 3 に、SP8 における日本人毛の IF 由来ピーク(後述)の測定結果を示す。測定精度と X 線によるタンパクのダメージを勘案し、1 測定点あたりの X 線照射時間は PF で60秒、SP8 で1.2秒とした。

非常に強くくせ毛(アフリカの毛髪)のカール内側と外側で測定された SAXS 像の 1 例を Fig. 4 (a), (b) に示す。赤道方向にはコルテックス内で密にパッキングした IF 配列⁴⁾に由来するスポットが観測される(図中の小矢印)。この IF 由来のスポットに着目すると、カール内側(Fig. 4 (a))では散乱強度が強くシャープなパターンが得られているのに対して、カール外側(Fig. 4 (b))では内側と比べ散乱強度が低くブロードである。この結果は、IF の配列構造がカール内側と外側で異なっていることを示唆するものである。

このようにカール内側と外側で IF 由来の散乱パターンが異なっているという事実は、放射光を用いた本研究によってはじめて明らかとなった。

3. 解析

カール内側と外側の IF 由来スポットのパターンの違いをさらに詳細に比較するため、2次元 SAXS 像から空気等による寄生散乱を差し引いた後、赤道および方位角方向の 1次元散乱強度プロファイルを切り出した。

赤道方向の散乱強度プロファイル

赤道方向の散乱強度プロファイルを散乱ベクトル $S (= 2 \sin \theta / \lambda$, ただし 2θ は散乱角, λ は X 線波長) に対してプロットした。Fig. 5 は、カールの内側から外側にかけて異なる位置で測定したプロファイルを上下に並べて比較したものである。プロファイル(A)と(G)はカール最内側および最外側の繊維表面付近で測定されたもので、毛髪繊維を覆っているキューティクルからの散乱^{12,13)}が観測され

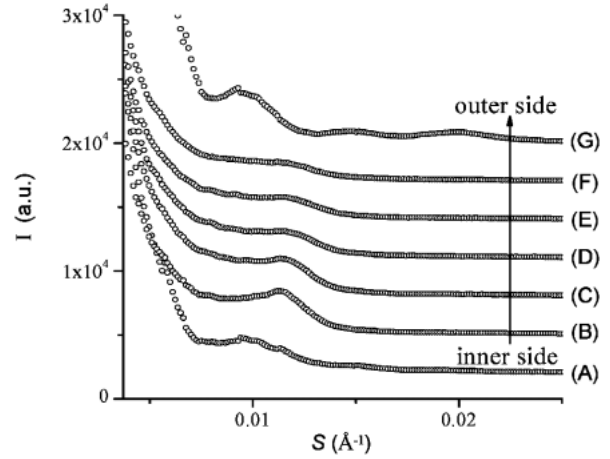


Fig. 5 Equatorial Intensity profiles at different positions. Measurements were performed from the inner side to the outer side of the curvature with the fiber scanned in the transverse direction. Profile (A) is obtained from the inner surface and profile (G), the outer surface.

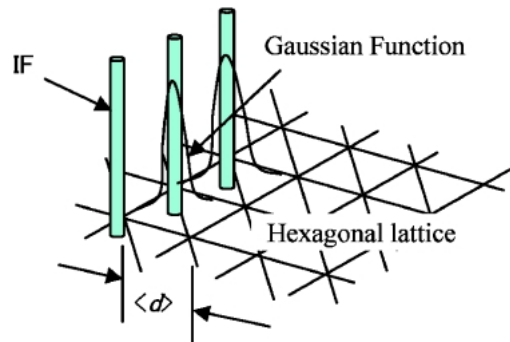


Fig. 6 Model of the IFs arrangement.

る。これに対して(B)~(F)が繊維内部のコルテックスからの散乱で、 $S = 0.012 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に 2 次元 SAXS 像の IF 由来スポットに相当するピークが見られる。このピークを比較すると、測定位置がカール内側から外側に近づくほどピークの強度が低下していることがわかる。

モデルシミュレーション

Briki ら⁵⁾は、X 線による赤道方向の散乱強度プロファイルを理論的に求めるため、IF の配列を Fig. 6 のようにモデル化した。このモデルでは、1 本 1 本の IF を半径 r , 電子密度 ρ の均質な無限円柱と見なし、それらが格子間隔 $\langle d \rangle$ の六方格子の全ての格子点上に配置していると考え。ただし、ある IF (例えば図中の一番左にある IF) に着目したとき、その隣にある IF は、着目した IF から距離 $\langle d \rangle$ の位置にある格子点を中心としてガウス関数に従うような存在確率の分布を持っていると仮定している(パラクリスタル近似)。

X 線が IF に対して垂直に入射したときに生じる散乱強

度 $I(S)$ は、(1)式で求められる。

$$I(S) \propto \{F(S)\}^2 Z(S) + \alpha e^{-\beta S} \quad (1)$$

ただし、 $F(S)$ は IF の形状因子、 $Z(S)$ は IF の配列の仕方によって定まる干渉関数、 $\alpha e^{-\beta S}$ は IF 以外の非晶質に由来するバックグラウンドの散乱である。形状因子 $F(S)$ は均質な無限円柱の場合、(2)式により表される。

$$F(S) = 2\pi\rho r^2 J_1(2\pi r S) / 2\pi r S \quad (2)$$

ここで、 J_1 は 1 次のベッセル関数、 ρ は IF の電子密度、 r は IF の半径、 S は：散乱ベクトルである。また $Z(S)$ は IF の分布関数を $z(x)$ すると、 $z(x)$ のフーリエ変換に等しく (3)式、

$$Z(S) = \int z(x) e^{-2\pi i S x} dx \quad (3)$$

$z(x)$ は IF の分布に対する上記の仮定から (4)式のように表される¹⁴⁾。

$$z(x) = \delta(0) + \sum \{G_{\langle d \rangle, \sigma}(x)\}^{*n} + \sum \{G_{\langle d \rangle, \sigma}(-x)\}^{*n} \quad (4)$$

ここで、 $*n$ は n 回畳み込みを表し、 δ はデルタ関数、 $G_{\langle d \rangle, \sigma}$ は： $x = \langle d \rangle$ の位置に極大点を持ち、標準偏差が σ のガウス関数である。実験で得られた散乱強度プロファイルに対して (1)式をフィッティングすることにより、パラメーターである IF 半径 r 、平均 IF-IF 間隔 $\langle d \rangle$ 、およびガウス関数の標準偏差 σ の値を決定した。Fig. 7 にシミュレーション結果の 1 例を示す。この例では、 $r = 35.9 \text{ \AA}$ 、 $\langle d \rangle = 93.0 \text{ \AA}$ 、 $\sigma = 24.3 \text{ \AA}$ という結果が得られた。

IF 直径と間隔

上記の方法を用いて、毛髪の異なる位置で測定した散乱強度プロファイルのシミュレーションを行った。Fig. 8 はアフリカンの強くカールした毛髪 1 本について調べた実験を、異なる 6 本の試料に対して行い、そこから得られた 6 データセットをまとめて表示したものである。平均 IF-IF 間隔 $\langle d \rangle$ と IF 直径 $D (= 2*r)$ の、測定位置 P による変化を示している。 P は毛髪繊維の直径で規格化されており、 $P=0$ がカール外側表面、 $P=1$ がカール内側表面を表している。Fig. 8 において、 D は P によらずほぼ一定であったのに対し、 $\langle d \rangle$ はカールの外側から内側に向かって拡大する傾向が得られた。このことから、IF の太さは変わらないが IF と IF の間を埋めているマトリックスの厚みがカールの内側では厚く、外側では薄くなっていることがわかった。

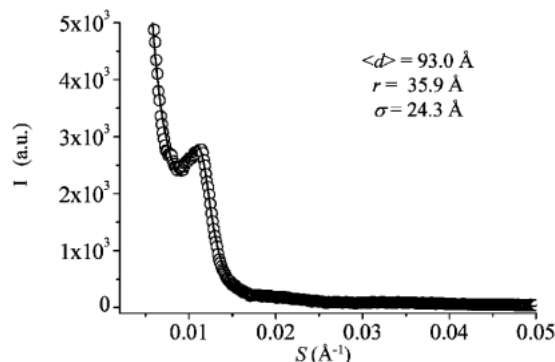


Fig. 7 Example of the simulation of the equatorial intensity profile.

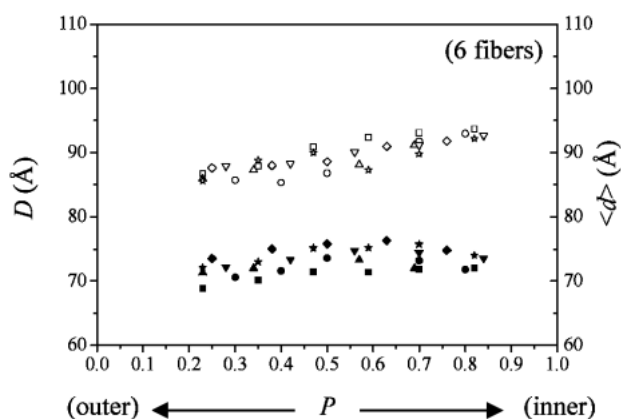


Fig. 8 IF-IF distance, $\langle d \rangle$ (unfilled symbols), and IF diameter, D (filled symbols), for curly African hair fibers.

IF 配向性

IF 由来ピークの方角方向への広がりを変えることによって、IF の配向性が評価できる。即ち、IF が繊維軸方向に完全に配向していれば、散乱ピークは 2 次元 SAXS 像上で赤道方向のみに観測され、方位角方向への広がりはない。IF の配向が毛髪軸に対して傾き、その傾き角に分布があれば、その大きさに応じて散乱ピークは方位角方向に広がりを持つ。我々は、IF 由来の散乱ピークを含む方位角方向の散乱強度プロファイルからピークの半値幅 FWHM を求め、これを毛髪繊維軸に対する IF 配向性の指標とした。

Fig. 9 は、Fig. 8 と同一のアフリカンの毛髪 6 本で FWHM の位置依存性を調べた結果である。FWHM の値は明らかにカールの内側から外側に向かって増大している。これは、カール内側の IF が比較的よく配向し、ほぼ平行に並んでいるのに対し、カール外側では繊維軸に対して傾いた IF が多く、IF の配向性がカール内側よりも低下していることを意味している。

ごく弱いくせ毛の場合

日本人から採取した、ほぼ直毛と見なせる程度のごく弱いくせ毛4本を用いてアフリカの毛髪と同様の解析を行った。その結果は、先に述べたアフリカの強くカールした毛髪とは明らかに異なる傾向を示した。Fig. 10, Fig. 11 に解析結果を示す。Fig. 10 の $\langle d \rangle$, Fig. 11 の FWHM は何

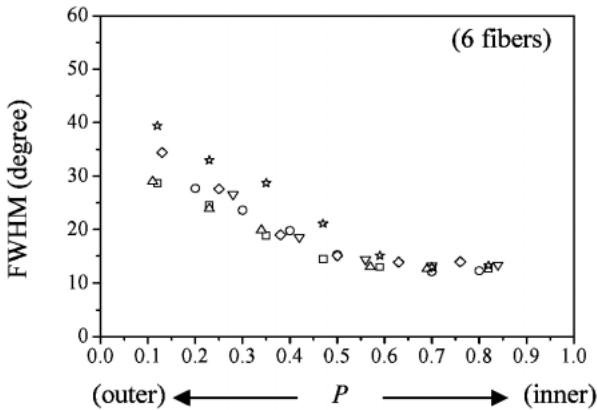


Fig. 9 IF orientation for the same fibers as those in Fig. 8.

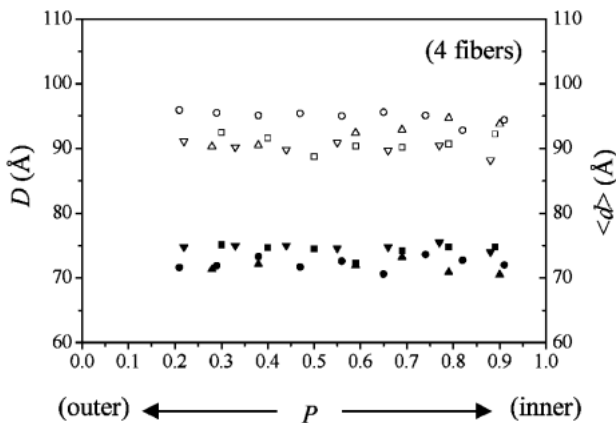


Fig. 10 IF-IF distance, $\langle d \rangle$ (unfilled symbols), and IF diameter, D (filled symbols), for nearly straight Asian hair fibers.

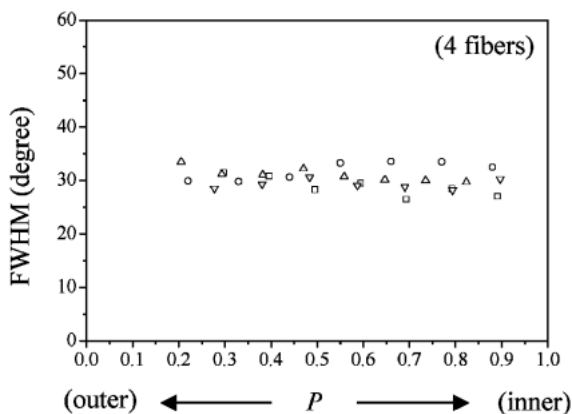


Fig. 11 IF orientation for the same fibers as those in Fig. 10.

れもほぼ一定で、アフリカの毛髪(Fig. 8, Fig. 9)に見られたような P 依存性は見られなかった。このことから、 $\langle d \rangle$ あるいは FWHM の変化の大きさとカールの強さとの間に何らかの相関があると期待される。

IF 配列の乱れ

(1)式中のガウス関数の標準偏差 σ は六方格子点からの IF のズレの大きさを表す指標であり (Fig. 6 参照), 上に述べた毛髪繊維軸に対する配向性とは異なる乱れの尺度となる。アフリカの強くカールした毛髪と日本人のごく弱いくせ毛で σ を比較したところ, 両者ともカール内側から外側にかけて測定位置による依存性は見られず, また両者の値もほぼ等しかった。即ち, カール外側と内側での秩序正しさは変わらない。この結果は, 羊毛で得られた結果¹¹⁾ともほぼ一致している。

4. カールの強さと毛髪内部構造のカール内/外の偏差

アフリカの毛髪において P 依存性が見られた FWHM の値を, カール外側 ($P=0.2\sim 0.4$) と内側 ($P=0.6\sim 0.8$) でそれぞれ平均し, 両者の比 η (=カール外側の平均値/カール内側の平均値) を算出した。 η はカール内側と外側での毛髪内部構造偏差(不均一さ)の程度を表す指標と見なすことができる。

マクロスコピックなカールの強さとミクロスコピックな内部構造偏差の相関を調べるため, 種々の人種の異なる強さのくせ毛で η を算出した。Fig. 12 はその結果をまとめたものである。グラフの横軸の η は, 毛髪繊維の直径 D_f で規格化し, さらに見やすいように100倍してある。縦軸は, くせ毛のカールを円弧と見なした時の曲率半径 (ROC) である。ROC の値が小さいほど強いカール, $ROC = \infty$ は直毛を意味する。Fig. 12 より, ROC は η の増加に伴って単調に減少した。同じ η の値を持った毛髪は人種を問わず ROC もほぼ同じであった。異なる人種の毛

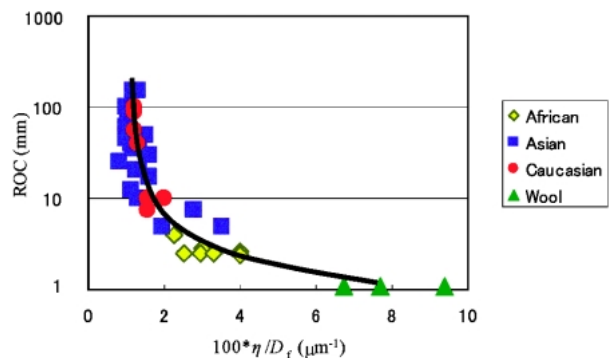


Fig. 12 Relationship between radius of curvature, ROC, and inhomogeneity of the internal structure, h , for human hair and Merino Wool.

髪, 羊毛を含めて全てのデータ点は共通のトレンドカーブ上の上のように見える。なお, Fig. 12 では毛髪の内部構造偏差を FWHM によって評価したが, カール外側 ($P=0.2\sim 0.4$) と内側 ($P=0.6\sim 0.8$) の $\langle d \rangle$ の平均値を用いて η を算出した場合でも ROC と η の間には同様な相関が見られた。

以上の結果から, IF 配列の違いに基づいて定量化したミクロスコピックな内部構造偏差と, マクロスコピックなカールの強さとの間には, 確かに相関があるということが確認された。さらに, 人種間に見られる特徴的なカールの強さの違いは内部構造偏差という共通のパラメーターで, 人種によらず羊毛まで含めて統一的に説明できるという結論が得られた。

アジア人, コーカシアンに比べアフリカ人の毛髪の内部構造偏差が大きい原因は, IF の配列構造を保持しているマトリックスの構成タンパクの違いにあると予想されることから, 今後は毛根部におけるマトリックス中のタンパク質の発現に着目した内部構造偏差の発生メカニズム解明がくせ毛研究の大きな課題の 1 つになってくるとと思われる。

5. おわりに

本稿ではマイクロビーム X 線小角散乱法を毛髪のミクロ構造解析に適用した例について概説した。

本研究において, 従来の X 線装置では測定不可能であった毛髪 1 本からの IF 由来散乱ピークを, 放射光 X 線を用いてはじめて精度良く測定できた。それにより今まで明らかでなかったくせ毛のカール内側と外側での内部構造偏差の検出に成功し, カールの強さとの相関が確認された。

これらの結果が示すように, マイクロビーム X 線小角散乱法は, ミクロンスケールの空間的不均一性を持つナノ構造の解析手法として非常に有力な手段である。しかも, 測定は通常的环境下で行えるので, インタクトなサンプルの情報が得られるばかりでなく, 種々の物理的, 化学的処理を加えながら, その時間変化を追うことも可能である。

最後に, 放射光を利用して実験を行なう事の利点は, 実

験室の X 線発生装置では不可能であった測定が可能になるのは言うに及ばず, 実験室の X 線発生装置だと測定だけで数ヶ月間もかかるような大量のデータを, 放射光では僅か数日で取得できてしまうという点にある。これらの利点は産業利用においても大きな威力を発揮している。

謝辞

本研究は, SPring-8 の一般研究課題 (No. 2004A0630-NL2a-np), および Photon Factory の放射光共同利用研究課題 (No. 2004G387) として行われました。実験をサポートして下さった KEK の飯田厚夫教授, JASRI の八木直人博士, 井上勝晶博士, 太田昇博士に感謝いたします。

参考文献

- 1) J. A. Swift: *Formation and Structure of Human Hair* (Birkhäuser Verlag: Berlin, 1997) 149-176.
- 2) E. H. Mercer: *Text. Res. J.* **23**, 388-397 (1953).
- 3) M. Horio and T. Kondo: *Text. Res. J.* **23**, 373-386 (1953).
- 4) R. D. B. Fraser, T. P. MacRae and A. Miller: *J. Mol. Biol.* **10**, 147-156 (1964).
- 5) F. Briki, B. Busson and J. Doucet: *Biochem. Biophys. Acta* **1429**, 57-68 (1998).
- 6) C. Riekel: *Rep. Prog. Phys.* **63**, 233-262 (2000), and references therein.
- 7) Y. Kajiura, S. Watanabe, T. Itou, K. Nakamura, A. Iida, K. Inoue, N. Yagi, Y. Shinohara and Y. Amemiya: *J. Struct. Biol.* **155**, 438-444 (2006).
- 8) A. Iida and T. Noma: *Nucl. Inst. Methods* **B82**, 129-138 (1993).
- 9) K. Inoue, T. Oka, T. Suzuki, N. Yagi, K. Takeshita, S. Goto and T. Ishikawa: *Nucl. Inst. Methods* **A467-468**, 674-677 (2001).
- 10) Y. Amemiya, K. Ito, N. Yagi, Y. Asano, K. Wakabayashi, T. Ueki and T. Endo: *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2290-2294 (1995).
- 11) Y. Kajiura, S. Watanabe, T. Itou, A. Iida, Y. Shinohara and Y. Amemiya: *J. Appl. Cryst.* **38**, 420-425 (2005).
- 12) L. Kreplak, C. Merigoux, F. Briki, D. Flot and J. Doucet: *Biochem. Biophys. Acta* **1547**, 268-274 (2001).
- 13) N. Ohta, T. Oka, K. Inoue, N. Yagi, S. Kato and I. Hatta: *J. Appl. Cryst.* **38**, 274-279 (2005).
- 14) B. Busson and J. Doucet: *Acta Cryst.* **A56**, 68-72 (2000).

● 著者紹介 ●



梶浦嘉夫

花王株式会社ヘアケア研究所・研究員

E-mail: kajiura.yoshio@kao.co.jp

専門：毛髪科学

【略歴】

1994年3月，日本大学大学院量子理工学専攻修士課程修了，同年4月に花王㈱入社。1999年11月よりヘアケア関連の業務に従事。



篠原佑也

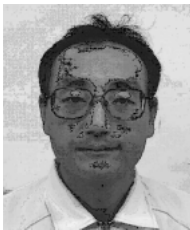
東京大学大学院 新領域創成科学研究科物質系専攻博士2年

E-mail: shinohara@x-ray.k.u-tokyo.ac.jp

専門：X線小角散乱，X線計測学

【略歴】

2003年東京大学工学部物理工学科卒業，2005年東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻修士課程修了，2006年日本学術振興会特別研究員。



伊藤隆司

花王株式会社ヘアケア研究所・副主席研究員

E-mail: itou.takashi1@kao.co.jp

専門：高分子物性，毛髪科学

【略歴】

1987年3月，大阪大学大学院理学研究科高分子学専攻博士課程修了，1987年4月に花王㈱入社。1989年12月よりヘアケア関連の業務に従事。



雨宮慶幸

東京大学大学院新領域創成科学研究科・教授

E-mail: amemiya@k.u-tokyo.ac.jp

専門：X線計測学，X線小角散乱，回折物理

【略歴】

1979年東京大学工学系大学院博士課程修了，1989年高エネルギー物理学研究所・助教授1996年，東京大学工学系大学院・助教授，1998年同上・教授，1999年より現職。

Structural analysis of curly human hair fibers by scanning micro-beam SAXS

Yoshio KAJIURA

Hair Care Research Laboratories, Kao Corporation, 2-1-3, Bunka, Sumida-ku, Tokyo 131-8501

Takashi ITOU

Hair Care Research Laboratories, Kao Corporation, 2-1-3, Bunka, Sumida-ku, Tokyo 131-8501

Yuya SHINOHARA

Department of Advanced Materials Science, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8561

Yoshiyuki AMEMIYA

Department of Advanced Materials Science, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8561

Abstract The origin of the curliness of human hair was revealed based on the nanostructure of keratin fiber arrangement by scanning micro-beam small-angle X-ray scattering (SAXS) with the spatial resolution of micro scale. The differences in the SAXS patterns between the inner and the outer sides of the curvature were successfully detected. It is concluded that the macroscopic curl shape of the hair fiber originates from the inhomogeneity of the internal nanostructure.