

学 位 論 文 要 旨

氏名: 岡本 昌幸

題目: 飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた毛髪表面の構造に関する研究
(Study of chemical structures on hair surface by means of time-of-flight secondary ion mass spectrometry)

本論文では、代表的な表面分析技術の一つである、飛行時間型二次イオン質量分析法 (time-of-flight secondary ion mass spectrometry : TOF-SIMS) を軸にして毛髪表面の研究を行なうことで、毛髪表面の化学構造の詳細な解析に成功し、化学処理によるダメージ機構を明らかにした。

毛髪表面を覆うキューティクルは毛髪内部の組織を保護する役割を担っている。しかし、キューティクルは日常生活のヘアケア行動で物理的および化学的ダメージを受けることで劣化する。特に、化学構造の変化に伴う表面親水化については、手触りなどの感触の悪化や髪のまとまりの低下などの、認知されやすい弊害を引き起こす。よって、これらをケアする技術や、あるいはダメージを受けた髪を改質することで健全な状態に近づけるキュア技術の開発が要求されている。その技術開発のための基礎的研究として、健全な毛髪の表面構造とダメージによる変化について明らかにすることに取り組んだ。

毛髪最表面にダメージを与える因子の一つであるブリーチ処理は、表面の親水化と摩擦の増大、機械強度の低下などを引き起こし、ダメージを与える因子として影響が大きいことが知られている。ブリーチ処理によるダメージでは、酸化によるシスチン架橋の開裂と、最表面に存在する脂質の減少が報告されているが、どちらの影響が重大であるのかについては明確になっていない。そこで、実験室で処理したモデル毛髪試料を用いて、毛髪最表面の脂質成分とその下層のタンパク質の化学構造変化について TOF-SIMS を用いて調べ、ブリーチによるダメージを明確化できた。ブリーチによる毛髪ダメージは二段階あり、初期には毛髪最表面の脂質の酸化解裂が主であり、その後繰り返し処理を行うことで徐々にシスチン架橋の酸化解裂が発生することを示した。さらに、実際の日常生活でダメージを受けた毛髪を採取し、TOF-SIMS を用いて解析を行った結果、ブリーチ処理によってダメージを与えたモデル試料と同じ変化を示すことが確認された。よって、日常生活では複数のダメージ因子が関与しているが、ダメージによる変化としてはブリーチ処理と同様に、初期には最表面脂質が減少し、その後徐々にシスチン架橋の酸化解裂が発生していると考えられた。

次に、健全な毛髪表面の構造を詳細に解析した。毛髪表面のキューティクルは複数の組織で構成されており、大きくは A-layer, exo-cuticle, endo-cuticle に分けられる。さらに最表面では脂質層を形成し、その下に epi-cuticle と証されるアミノ酸組成の異なる組織が存在すると提唱されている。しかし、epi-cuticle の存在については形態観察や組織の分取による研究が行なわれているが、十分な検証は成されていなかった。そこで、近年発展を遂げてきた、クラスターイオン源を使った TOF-SIMS による深さ方向分析を適応することで、毛髪表面の構造を組織分取することなく直接解析することを試みた。まずモデル実験より、C60 クラスターイオンでタンパク質の低ダメージスパッタリングが可能であることを確認し、タンパク質中のアミノ酸組成の深さ方向分析が可能であることを検証した。そして、実

際に毛髪の解析を行った結果、キューティクルの層構造に対応するプロファイルを得ることができ、最表面にはシステイン／シスチンが特異的に多い層が存在することを明らかにした。さらに最表面の脂質成分とチオエステル結合したシステインで構成されていることを示した。この層は **epi-cuticle** と帰属され、毛髪最表面で脂質層を形成する為に重要な役割を担っていると考えられた。

これまでに示したように **TOF-SIMS** は最表面の構造を解析する上で非常に有効な手法であるが、得られるスペクトルは複雑であり、データの単純な比較だけでは十分な解析はできていないのが現状である。このため、スペクトルを単純化するための測定技術や、統計解析によるデータ処理法を駆使すれば、新たなダメージに関する情報を得ることが可能になると期待できる。さらに、**TOF-SIMS** を用いて定量的な解析が可能になれば、直接分析によるアプローチでキューティクル各組織のアミノ酸組成の差異がより明確になり、弾性率や親疎水性、極性などの各組織の性状を理解する上で非常に重要な情報と成り得る。本研究では、統計解析の手法を毛髪のような複雑な試料に適応することを試み、従来の分析法では得られなかった情報が得られる可能性を示した。

このように、毛髪の最表面化学構造を **TOF-SIMS** を用いて明らかにすることにより、これまで詳細が不明であった構造と化学処理によるダメージ機構を明らかにした。さらに、毛髪の **TOF-SIMS** データに多変量解析を応用することにより、従来の単純なスペクトルの比較では分からない情報が得られることも示し、こうしたデータ解析が複雑な実試料の **TOF-SIMS** データにも応用可能なことを示した。