

放射光を用いた単色 X 線 CT 装置による乳化物の相構造解析
Phase structural analysis of emulsion by monochromatic X-ray CT
scan using synchrotron radiation

久米卓志^a, 織田政紀^a, 岸本裕子^a, 岡田譲二^a, 川田裕三^a, 佐野友彦^a, 八木直人^b, 上杉健太郎^b
Takuji Kume^a, Masanori Orita^a, Yuko Kishimoto^a, Jouji Okada^a, Hiromitsu Kawada^a, Tomohiko Sano^a,
Naoto Yagi^b, Kentaro Uesugi^b

^a花王株式会社ケアビューティ研究所, ^b財高輝度光科学研究センター
^aBeauty Care Research Labs. Kao Corp., ^bJASRI

乳化物の構造は、化粧品や医薬品の経時安定性や有効性、感触という機能に関わる重要な情報である。X 線 CT 測定は非破壊で系内の構造を解析できる手法であるが、X 線吸収係数の差が小さく、また対流等の影響がある乳化物では困難でこれまでほとんど実施されていない。我々は、SPring-8 にてモデル乳化物を用いた単色 X 線 CT 測定を行い、連続相・分散相の 3 次元計測及び CT 画像からの各相の成分同定について検証した。

キーワード：化粧品、乳化物、相構造、X 線 CT、イメージング、コントラスト

【背景と目的】

乳化物の系内の μm スケールの相構造は、化粧品や医薬品の安定性や有効性、感触といった物性・機能に関わる重要な情報である。古くから、乳化物系内の直接観察には光学顕微鏡や電子顕微鏡等が、また統計的な観察には光散乱や X 線散乱等が用いられてきた。しかし、乳化物として最も一般的な数 μm ～数百 μm の構造を見るには、常に透過率の問題が付きまとう。即ち、可視光散乱強度が大きすぎて試料が白濁すると光学顕微鏡や光散乱では観察できなくなり、試料を薄くすると油滴等の内部構造が押し潰されて元の状態から異なってしまう等の問題があった。

一方、X 線 CT 測定は、上述のような従来法と比較して、系の内部構造に影響を与えない・非破壊である・3 次元でのその場観察が可能といった利点があるため、近年医療用途を含め幅広く用いられるようになった手法である。しかしながら現在、汎用 CT で観察対象とされている系は、電子部品（金属とプラスチック）や生体（骨と筋肉組織）といった X 線吸収係数の差の大きな成分をもつ物質であり、観察サイズも数 mm サイズ以上が一般的である。X 線吸収係数の差が比較的小さい乳化物等の μm サイズのソフトマターの X 線 CT 解析は困難でこれまでほとんど実施されていない。そのため、X 線 CT によるソフトマターの解析法が確立されれば、化粧品や医薬品の開発に重要な情報を与えるだけでなく、より広く材料物性解析に非常に有効な手法となることが予想される。

そこで我々は、2007A 期より重点産業利用課題にてモデル乳化物を用いた単色 X 線 CT 測定の検討を進めてきた。放射光 (SPring-8) による単色 X 線 CT では、以下のような優位性が想定される。

- ・ X線の輝度が高く検出器が高分解能であることから、汎用CTでは不可能な数 μm からの3次元構造の解析が可能。
- ・ 10 keV程度の、汎用CTに比べて低エネルギーのX線が利用できるため、X線吸収係数の低い水や油などで構成された乳化物に対してもX線吸収係数の差によるコントラストが得られ易い。
- ・ 単色X線であるため、X線吸収係数を見積もることで内部構造の各成分の正確な同定が可能。

今回もモデル乳化物を用いた単色X線CT測定を実施し、油滴に相当する構造の3次元計測および該当構造のCT画像の濃淡（画素値）からの成分同定の可能性等について検証を行った。

【実験方法】

本実験では、ビームラインBL20XUにて単色（8keV）X線を用いてCT測定を行った。前回まで（課題番号2007A1894・2007B1797）の検討から、クライオ装置を利用した急速凍結により対流による滴の移動を防ぐことができ、良好な観測結果を得られることがわかっていた。そこで、クライオ装置を用いた構造の凍結固定は実施することとし、サンプルの保持方法（各種キャピラリー内に保持して凍結する方法や支持体周囲にまわりつけて凍結する方法）およびクライオ装置の凍結条件（冷却温度・窒素流量等）を変えての測定を行った。サンプルには比較的単純な構造のO/W型乳化物等を用いた。

【結果および考察】

今回の実験の主な結果は以下の通りである。

- 1) サンプルをガラスおよびポリカーボネート製キャピラリーに保持して、凍結固定後にCT測定した場合は、前回までの室温で測定した場合よりは良好な測定結果が得られていた。しかしながら、凍結固定した場合でもキャピラリーを使用するよりは、前回検討したサンプルをナイロン製の支持体の周囲にまわりつけて急速冷凍する手法（2007B1797 報告書 Fig.1(a)参照）のほうがサンプルのコントラストについてより良好な結果が得られていた。これは、キャピラリー部分によるX線の減損が影響しているものと思われる。
- 2) クライオ装置の凍結条件による大きな変化は見られなかった。特に支持体の周囲に付着・凍結する手法では観察サンプルがごく少量であるため、瞬間的に十分凍結されることから大きな差が現れなかったものと思われる。一方、窒素流量は凍結具合に与える影響よりも、保持されているサンプルが測定中に揺れる（動く）ことがCT画像の再構成に悪影響を与えていると思われる事例があった。具体的には、キャピラリー／支持体使用にかかわらず、クライオ装置からの低温窒素の吹きつけ具合により大きな霜がついた場合には、霜が窒素噴流を受けてサンプルを揺らしてしまうことがあり、これが結果としてCT画像の再構成に悪影響を与えていた。
- 3) 支持体使用法で測定した、Br-ヘキサデカンが油滴であるO/W型乳化物の測定結果をFig. 1に示す。この再構成CT画像の矩形枠内の部分の画素値（=X線の線吸収係数）のヒストグラム

を表しているものが、右のグラフである。油滴と水相（ほぼ水）の計算から求めた 8keV における線吸収係数の値は、それぞれ 25.53 cm^{-1} と 9.90 cm^{-1} である。一方、ヒストグラムのグラフのピーク位置が約 23 cm^{-1} と 9.5 cm^{-1} 程度となっており、比較的良い一致を示している。このことから、画像中（枠内）の明るい部分の成分が油、暗い部分が水であるという成分の同定ができています。

また、矩形枠内のひとつの油滴について、3 軸不等楕円体近似による油滴の粒子径の見積もりを試みた。その結果は、約 $40\text{-}50\mu\text{m}$ 程度のサイズのラグビーボール状の油滴であることがわかった。

以上のように、クライオ装置による凍結法を用いることで、乳化物の X 線 CT 測定が可能となり、その CT 再構成画像から内部構造の成分同定や 3 次元計測が可能であることを示せたと考えている。しかしながら、現状では、凍結時にサンプル中に氷晶と思われる白い筋が見えたり、2 成分間の融点・収縮率の違いからサンプルに穴が空いていたりする事例が散見される。今後も乳化物等のソフトマター系の X 線 CT 解析には、凍結固定条件の工夫などで、このようなアーティファクトを減らす検討が必要であろう。

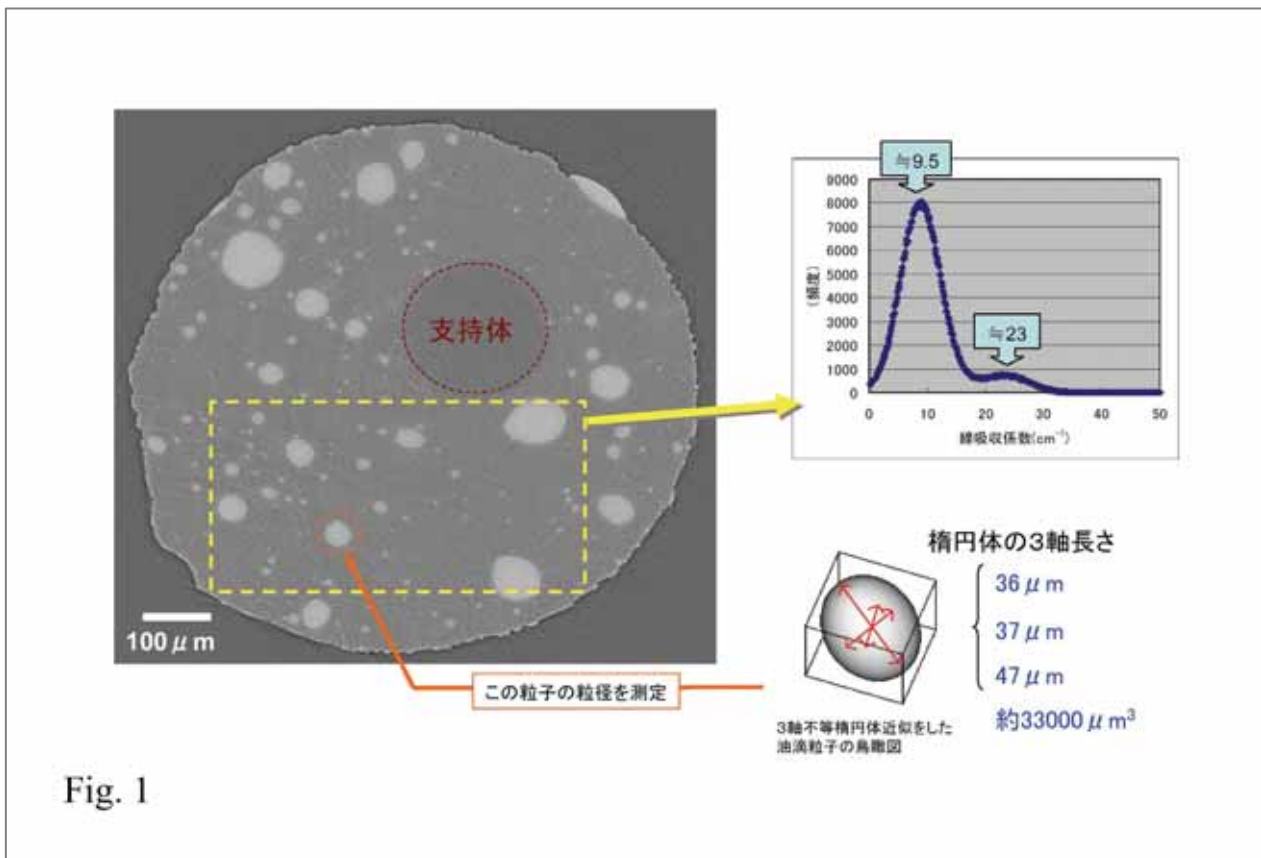


Fig. 1 O/W 型乳化物の測定例。再構成 CT 画像からの X 線の線吸収係数のヒストグラムのピークは、油滴と水相の計算値と比較的良好一致を示す。また、画像中のある油滴について、3 軸不等楕円体近似による粒子径を見積もった結果、約 $40\text{-}50\mu\text{m}$ のサイズのラグビーボール状であることがわかった。