

毛髪組織とそのタンパク質の活用と提案

-セルフリサイクル、ケラチンフィルム、バイオメモリアル、その他

信州大学 繊維学部 名誉教授・特任教授 藤井敏弘

2026年 4月 吉日

はじめに

2014年にホームページを開設してからマイナーチェンジを数回しましたが、何年も放置状態でした。その後“毛髪とその関連した組織のタンパク質”や“ケラチンフィルム”を中心とした研究を続けていましたが、数年前に実験室は閉鎖しています。現在は、特任教授として研究室のみでの気楽な生活をしておりますが、この生活にもピリオドを打つときが近づいてきています。

そこで、毛髪に関連した今までの研究成果をまとめることとしました。自分を振り返るためと毛髪研究に興味がある方々と髪の毛と関連した研究開発に携わっている企業や研究機関の方々の参考になればとの思いからです。2014年度版のHPと重複しているところが多々にありますことにはご容赦願います。今回は、私が関わって作成した文献も本文中に記載することにしました。前半と後半の二部作とし、とりあえず前半を掲載することにします。

スライド0:タイトル

スライド1:「目次」

前半の目次

スライド2:「毛髪組織の役割と特性」

切って捨てている私たちの毛髪を生体由来の貴重な資源と発想の転換をした。ここでリストしたこの組織がもつ12の特性を活用することを中心とした概念と研究の成果。

文献 藤井敏弘: BIO INDUSTRY(バイオインダストリー), 19(12), 22-27 (2002)、藤井敏弘, 小林俊一: 日本香粧品学会誌, 30(1), 5-9 (2006)、藤井敏弘: 毛髪科学, 112, 21-27 (2013)、藤井敏弘: 毛髪科学, 131, 3-8 (2023)

スライド3:「タンパク質の可溶化とケラチンフィルムの作製と分析」

ヒト毛髪は約 80%がタンパク質から作られている。その主成分は繊維タンパク質のケラチンと膠物質とも表現されるマトリックスを構成しているケラチン結合タンパク質(KAPs)から構成されているため、これらのタンパク質に注目した。

詳細は省きますが、私たちが開発した信大法溶液による短時間かつ高収率のタンパク質の回収法から自己集合を利用したケラチンフィルムの作製の流れと分析結果を記載した。この結果、問題のないタンパク質標品であること、自己集合で形成したケラチンフィルムは微細な粒子とフィラメントから

構成されていること、そのアミノ酸組成は毛髪ケラチンとほぼ同一であることを示した。

文献 Nakamura A. et al.: Biol. Pharm. Bull., 25(5), 569-572 (2002)、Fujii T. et al.: Biol. Pharm. Bull., 27(1), 89-93 (2004)、Fujii T. and Ide Y.: Biol. Pharm. Bull., 27(9), 1433-1436 (2004)、Fujii T. et al.: J. Biol. Macromol., 13(3), 92-106 (2013)、藤井敏弘: コスメティックステージ, 8(2), 20-26 (2013)

スライド4:「ケラチンフィルムを中心とした研究展開のイメージ」

研究の出口として、セルフリサイクル用の材料開発、ヘアダメージを評価する代替毛髪、バイオメモリアル製品、その他を提案。

スライド5:「2つの概念とケラチンフィルム」

“セルフリサイクル”、“バイオメモリアル”、“ケラチンフィルム”の定義と目的。

文献 藤井敏弘: BIO INDUSTRY(バイオインダストリー), 19(12), 22-27 (2002)、杉浦宏輔, 他: 感性工学研究論文集, 5(4), 53-56 (2005)、藤井敏弘, 小林俊一: 日本香粧品学会誌, 30(1), 5-9 (2006)、Fujii, T.: J. Biol. Macromol., 12(1), 3-15 (2012)、藤井敏弘: 毛髪科学, 112, 21-27 (2013)、藤井敏弘: 毛髪科学, 131, 3-8 (2023)、藤井敏弘: 毛髪科学, 133, 3-9 (2024)

スライド6:「セルフリサイクル(since 2002年)」

当時話題となった、“セルフリサイクル”の記事と日本科学未来館での展示。

スライド7:「セルフリサイクル材料としてのケラチンフィルムの特性」

必要と想定される特性の列記と結果。研究費の工面やデータの量や質などの諸問題から基礎的な研究は休止。ケラチンフィルムをパーソナル型からノンパーソナル型の代替毛髪と想定する発想に転換して、応用研究面に展開。

文献 井出裕介, 藤井敏弘: 高分子論文集, 61(3), 153-156 (2004)、井出裕介, 藤井敏弘: 繊維学会誌, 60(6), 276-279 (2004)、小林俊一, 藤井敏弘: 日本機械学会誌, 109 (1047), 121 (2006)、藤井敏弘, 小林俊一: 日本香粧品学会誌, 30(1), 5-9 (2006)、Kobayashi S. and Fujii T.: Current Topics Biochem. Res. 9(1), 29-37 (2007)、Fujii T. et al.: J. Mater. Sci.: Mater. Med., 19, 2335-2342 (2008)、Fujii T. et al.: J. Biomed. Mater. Res. Part B, 91, 528-536 (2009)、小林俊一, 藤井敏弘: ケミカルエンジニアリング, 54(2), 36-41 (2009)

スライド8:「毛髪研究の問題点とヘアダメージの要因」

毛髪研究の問題点を“毛髪”組織がもつ試料側と“評価”をする分析・計測する側の両面からまとめた。また、ヘアケア製品などを開発するには必要不可欠である毛髪に生じるヘアダメージの要因をまとめて図示した。

スライド9:「ケラチンフィルムを使用した研究の対象」

研究の項目は、①光(紫外線、他)、②ブリーチ(酸化)、③パーマ(還元-酸化)、④熱、⑤熱+パーマ、⑥カラー剤(酸化染毛剤、半永久染毛料)による染色と退色(光、水)、⑦シャンプー類による刺激

あるいは処理によりケラチンフィルムで生じる応答について、毛髪試料と比較することで表にまとめた。

この後の25枚のスライドは、各刺激に対するにケラチンフィルムの応答性のデータを毛髪試料と比較してまとめた。この順番は私たちが研究を始めた年代を基本とするが、理解しやすくするために関連する内容で再編集した。

スライド10:「① 光刺激によるカルボニル化とシステイン酸の形成」

紫外部を含む太陽光照射システム(300~2500nm)で毛髪試料を照射するとカルボニルとシステイン酸が形成されることが IR での計測データから報告されている。カルボニルと特異的に結合する蛍光剤と反応させた後に蛍光顕微鏡で観察することにより、毛髪試料のみならずケラチンフィルムにおいてもカルボニル形成が確認できた。検出の感度はケラチンフィルム ≫ 毛髪試料(約10倍)であることから、ケラチンフィルムはカルボニル形成を含めた酸化タンパク質の検出に有効な生体材料/試料となることが示唆された。

文献 Kawasoe T. et al.: J. Jpn. Cosmet. Sci. Soc., 34(4), 287-291 (2010)、川副智行, 藤井敏弘: コスメティックステージ, 4(6), 26-32 (2010)、Kawasoe T. et al.: J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn., 45(2), 100-107 (2011)

スライド11:「① カルボニルの形成-毛髪との比較と薬剤の評価」

蛍光顕微鏡から蛍光プレートリーダーを使用したところ、照射時間の短縮とサンプル数を減らすことなどの省力化ができることがわかった。これを使用して、紫外線吸収剤と市販のサンスクリーン剤の評価も可能であることをこのスライドで示した。

文献 勅使河原喬史, 他: Fragrance J., 38(11), 26-32 (2010)、藤井敏弘, 川副智行: 皮膚の測定・評価法バイブル(技術情報協会), 323-328 (2013)、藤井敏弘: コスメティックステージ, 8(2), 20-26 (2013)、藤井敏弘: 毛髪科学, 112, 21-27 (2013)、藤井敏弘: コンパーテック, 10 (499), 97-101 (2014)

スライド12:「① カルボニルの形成-光の種類との関連性」

ケラチンフィルムを使用するとカルボニル形成を高感度で検出できることから、紫外線以外の光照射でカルボニル形成の検出を試した。太陽光照射システムにフィルターを組み合わせた実験と LED ライトを使用した実験を実施した。このスライドでは後者の結果を示した。特に、ブルーライト/高エネルギー可視光線(HEV; High Energy Visible Light: 400~500nm)による照射において、予想以上にカルボニル形成が生じていることが判明した。

長時間ブルーライトを浴びている日常生活となっていることから、特に目や皮膚などの生体への影響を調べることへの利用が示唆された。

文献 藤井敏弘: 毛髪科学, 120, 34-38 (2017)、藤井敏弘, 伊藤弓子: 日本化粧品技術者会誌, 52(2), 99-104 (2018)

スライド13:「① 光刺激によるシステイン酸の形成」

毛髪とケラチンフィルムを構成しているタンパク質の主成分であるケラチンとケラチン結合タンパク質(KAPs)にはシステインを大量に含まれている。スライド10で報告されているシステイン酸の検出は微妙であることや、スライド14で示すブリーチ処理では、過酸化水素を使用した酸化処理であるためにダメージ分子としてカルボニル形成に加えて、システイン酸の形成も知られている。

このため、光照射が引き起こすシステイン酸の形成をケラチンフィルムと毛髪試料で比較したのがこのスライドである。予想通りにフィルムを使用した場合の感度は毛髪と比べて数十倍も高く、定量的とは言えないが照射時間に依存した増大が見られた。

文献 Kawasoe T. et al.: J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn., 45(2), 100-107 (2011)、藤井敏弘: 毛髪科学, 120, 34-38 (2017)

スライド14:「② ブリーチによるカルボニル化とシステイン酸の形成」

カルボニル化とシステイン酸は化学的なダメージの本丸の物質と考えられている。このため、1%過酸化水素水と市販のブリーチ剤を用いてケラチンフィルムと毛髪試料を処理して前のスライドで示したようにカルボニルとシステイン酸形成を調べたところ、毛髪試料と比べてケラチンフィルムにおいては5~10倍も高い感度でこれらのダメージ分子の検出ができた。

特にシステイン酸の検出はコントロール値と比べて有意なピーク高であることから、この計測の熟練度を上げられればダメージレスに繋がる保護剤や施術方法の開発に利用できることが考えられる。

文献 藤井敏弘: Fujii T. et al.: J. Cosmet. Sci., 63(1), 15-25 (2012)、Fujii T.: J. Biol. Macromol., 12(1), 3-15 (2012)、藤井敏弘, 川副智行: 皮膚の測定・評価法バイブル (技術情報協会), 323-328 (2013)、藤井敏弘: 毛髪科学, 112, 21-27 (2013)

スライド15:「③ パーマ剤処理がSH含量と形態へ与える影響」

一般的に直毛の人はウェーブしている毛髪、癖毛の人は直毛に憧れる。この時に行われるのがパーマ施術である。ブリーチ施術と比べてパーマ施術においては酸化処理だけではなく還元処理も含まれるために生じるダメージは気になるところである。ここでは、フィルムのSH/SS状態、質量変化、形態変化について示す。これにより生じるダメージに関して還元処理を中心として示す。

還元剤としてチオグリコール酸(TGA)と酸化剤として臭素酸(BRA)を用いた。またこれらを主剤として組み合わせられた市販のパーマ剤を用いた。ケラチンフィルムでのパーマ処理で驚いたことは、このフィルムが還元-酸化の連続した処理に3回以上も耐えられることであった。SH/SS状態は毛髪ほどではないがフィルムにおいても還元-酸化に伴い変化した。

興味深いことに、ケラチンフィルムにおいてはパーマ1剤による還元状態では不透明型のフィルムが下に置いた文字が読めるレベルの透明型に変化した。この変化はパーマ2剤による酸化処理により元の不透明型フィルムへと戻った。これらの微細構造をSEMで観察すると、フィルムを構築している直径0.5~1 μm の顆粒が連なったネットワーク構造体がパーマ1剤処理により溶解して平滑な構造体に変化しており、これにより透明性を示す性質を生み出していた。次なる酸化処理により、元に近いネットワーク構造体に戻った。つまり、ケラチンフィルムは還元-酸化により微細構造の変化をともなったダイナミックな形態変化も可逆的に生じるフィルムであることが明らかとなった。

文献 大久保和美, 他: 毛髪科学, 110, 20-23 (2012)、藤井敏弘: *Fragrance J.*, 41(7), 88 (2013)

スライド16:「③ パーマ剤処理による質量減少とタンパク質の溶出」

パーマ施術によるヘアダメージとして酸化タンパク質の形成と毛髪から低分子量のタンパク質が溶出することが知られている。後者の溶出においては二段階のステップが想定されている。第一段階では、コルテックス内のケラチンファイバーを主成分とした自己組織化したマイクロフィブリルの SS 結合が解離することから不安定なタンパク質が生成される。第二段階としてはマクロフィブリルを仕切っている細胞膜複合体や外膜にあたるキューティクルにより外部への遊離が抑えられていることが想像できる。分子量的な要因が大きいと考えられるが、詳細な事は今後の研究といえる。

パーマ1剤で還元処理されたケラチンフィルムの質量は有意に低下した。一方、2剤単独の酸化処理をした場合は、減少よりも若干増加していた。各処理溶液を電気泳動で分析したところ、ケラチン (40~65 kDa) は還元状態においてもフィルムを構築して結合しているが、低分子量 (6-30 kDa) の KAPs とその凝集体と推測される高分子量成分 (HMPs) はフィルムから解離していることが明らかとなった。

文献 藤井敏弘: *Fragrance J.*, 39 (7), 46-52 (2011)、Fujii T.: *J. Biol. Macromol.*, 12(1), 3-15 (2012)

スライド17:「③ チオグリコール酸(還元剤)の影響—毛髪との比較」

還元剤としてパーマ施術での多くで使用されているチオグリコール酸 (400 mM) を用いてケラチンフィルムと毛髪試料を処理して溶出されてくるタンパク質量のタイムコースを調べたところ、毛髪では数日間も必要とするのに対してフィルムでは数分以内の短時間で検出が可能であった。また、溶出タンパク質量の増加とそれにとまなう質量減少は反応時間とチオグリコール酸濃度に依存して増大した。いずれの試料からも KAPs が溶出されていた。細胞膜複合体やキューティクルをもたないフィルムの使用は、パーマ施術のダメージを短時間でかつ簡便に分析・評価ができることを示した。

文献 藤井敏弘: *Fragrance J.*, 39 (7), 46-52 (2011)、Kawasoe T. et al.: *J. Jpn. Cosmet. Sci. Soc.*, 35(4), 306-311 (2011)、Fujii T.: *J. Biol. Macromol.*, 12(1), 3-15 (2012)、藤井敏弘: 毛髪科学, 112, 21-27 (2013)、藤井敏弘: *コスメティックステージ*, 8(2), 20-26 (2013)、藤井敏弘: *Fragrance J.*, 41(7), 88 (2013)

スライド18:「③ パーマ1剤がフィルムへ与える詳細な分析」

チオグリコール酸を主剤とする市販のパーマ1剤を希釈して濃度を変え、フィルムの SH 含量、質量、形態に与える変化を調べた。この結果、約 10% の希釈液から SH 含量が上昇し、15% から質量低下が始まり、20% 以上から透明性が生じることがわかった。

質量低下はケラチンフィルムと KAPs 間の SS 結合の切断が、フィルムの透明性はケラチン同士の SS 結合の切断が重要であると想定され、これに必要な還元剤の濃度は異なることが示唆されたため、不安定なタンパク質の生成を抑えるという観点からのダメージが少ないパーマ施術は困難であることが考えられた。しかしながら、加熱処理を上手く組み合わせることによりダメージレスなパーマ施術ができる可能性があるために、これについては後述する(スライド24)。

加えて、これら3つの現象は約 40% 程度の希釈液で十分に見られるために、保存方法などの工夫

をすればパーマ1剤の原材料の節約にも結びつくことが考えられた。

文献 Kawasoe T. et al.: J. Jpn. Cosmet. Sci. Soc., 35(4), 306-311 (2011)

スライド19:「③ 他の還元剤による透明化とシステイン酸の形成」

パーマ施術でよく使用されているチオグリコール酸とそれ以外の還元剤(システイン、チオ乳酸)のケラチンフィルムの形態変化(透明性)に関して比較検討した。この結果、チオグリコール酸 > システイン > チオ乳酸の順で透明化を引き起こすことがわかった。チオグリコール酸と比べてシステインやチオ乳酸のパーマ効果は一般的にマイルドな薬剤として知られているため、これを反映していることが示唆された。

次にシステイン酸の形成をスライド13&14で示したFTIR/ATR測定で分析したところ、市販品のパーマ2剤単独とパーマ1剤+2剤で処理したときに有意なピークを確認することができた。予測していたほどの高いピークではなかったため、市販品に加えてある保護剤などによる効果が考えられるが、確認はしていない。

文献 藤井敏弘: Fragrance J., 39 (7), 46-52 (2011)

スライド20:「④ 加熱処理が与える影響—着色とタンパク質の溶出」

羊毛をヘアドライヤーやアイロンなどで高温処理するとその内部のコルテックスではランチオニン、リジノアラニン、 β -アミノアラニンなどが形成することが知られている。熱によるヘアダメージはキューティクルのリフトアップやプリスターの形成といった形態観察や手触りといった触覚の変化などが中心であるために定性的～半定量的な分析・評価が主となっている。

ケラチンフィルムと毛髪(白髪)を加熱したところ両試料は少なくとも 200°Cまでの加熱に耐えることができた。高温での茶褐色への着色は炭化が始まっていると推定された。しかし、毛髪のみならずケラチンフィルムが 200°Cまでの加熱処理に耐えられることは一般的なタンパク質を取り扱ってきた研究者にとっては驚きで意外であった。見た目の有意な変化は 180°C以上の処理で両試料において見られ、色差によるデータをここに示した。このため、実用的な範囲で加熱の影響を調べるのには着色からの分析は不適切と思われた。

加熱によるランチオニンやリジノアラニンの形成はコルテックス内のフィラメント間に不可逆的な架橋形成が誘導されることが考えられる。このため、還元剤と変成剤を含む溶液を用いて(5mg/ml、50°C、2h 保温の条件)、フィルムおよび毛髪からのタンパク質の溶出量を調べた。加熱温度に依存して両試料からの溶出量が低下することを見いだした。110~170°C付近での溶出量は直線的に低下するため、ドライヤーやヘアアイロンなどのひとつの評価に利用できることを示唆した。この変化量もケラチンフィルムは毛髪試料と比較して、約 1.5 倍高い結果が示された。

文献 Fujii T.: J. Biol. Macromol., 12(1), 3-15 (2012)、藤井敏弘、伊藤弓子: 毛髪科学, 110, 14-19 (2012)、Fujii T. et al.: J. Jpn. Cosmet. Sci. Soc., 37(3), 165-170 (2013)、藤井敏弘: コスメティックステージ, 8(2), 20-26 (2013)、藤井敏弘: 毛髪科学, 125, 17-22 (2020)

スライド21:「④ 加熱処理が与える影響—カルボニル形成」

光照射やブリーチ処理において生成されたカルボニル形成は加熱処理においても誘発されること

が推測できた。スライド10&11で示した方法で調べた結果、フィルムにおいては加熱温度に依存したカルボニル形成が見られた。一方、毛髪試料においては高温処理により僅かに検出できるレベルであった。ドライヤーなどによる加熱により、表面のキューティクルでは僅かであるが内部のコルテックスではカルボニル化によるタンパク質変性が生じていることが示された。

文献 Fujii T. et al.: J. Jpn. Cosmet. Sci. Soc., 37(3), 165-170 (2013)、藤井敏弘、川副智行: 皮膚の測定・評価法バイブル (技術情報協会), 323-328 (2013)

❖❖❖ 加熱とパーマの複合処理へのケラチンフィルムの応答性 ❖❖❖

スライド20&21で示したように毛髪は高温で処理されることにより、その内部では様々な化学修飾が生じていることが示唆された。また、スライド15~19で示したようにケラチンフィルムがもつ刺激-応答性はパーマ施術の時に特に高感度で興味深い変化が見られた。このため、ケラチンフィルムを使用して加熱をする前処理が還元-酸化応答(パーマ)に与える影響を検討した。

スライド22:「⑤ 複合(加熱+パーマ剤)処理による応答性-1」

ケラチンフィルムを加熱(100~200°C)の前処理をした後にパーマ1剤単独処理とパーマ1+2剤の連続処理をした標品のSH含量と形態変化に与える影響を調べた。この実験で使用したパーマ処理をしていないフィルムのSH量は500nmol/mgと高く、その値は150~160°C以上の加熱温度に依存して減少して200°Cにおいては酸化状態に相当する値まで低下した。次に、スライド15で示したようにパーマ1剤処理によりフィルムのSH量は700nmol/mgまで増え、約160°Cまでの加熱フィルムで同様な増加が見られた。170°C以上の高温で処理したフィルムのSH量は、還元処理をしていないフィルムと同様に温度に依存して低下し、200°Cにおいて約400nmol/mgまで減少した。このことは、170°C以上の加熱をしたフィルムにおいてはパーマ効果の低下が始まることを示唆した。

次に、還元-酸化状態に応じたフィルムのダイナミックな形態変化は肉視や光透過性で観測できるため、加熱の影響を調べた。この結果、フィルムの還元剤処理による光透過性の増加は130~140°C以上では処理温度に依存して低下し、180°C以上の加熱により見られなくなった。このことはケラチンフィルムを構成しているタンパク質のSS結合が解離できるネイティブ性が失われて、変性が生じたことが推測された。

文献 藤井敏弘: Fragrance J., 40 (10), 55-60 (2012)、藤井敏弘: 毛髪科学, 125, 17-22 (2020)

スライド23:「⑤ 複合(加熱+パーマ剤)処理による応答性-2」

ケラチンフィルムを加熱(100~200°C)の前処理をした後にパーマ1剤単独処理とパーマ1+2剤の連続処理をした標品の質量変化と溶出物を電気泳動で分析した。加熱処理をしないフィルム(コントロール)で生じていたKAPsの遊離から生じるフィルムの質量低下は興味深いことに加熱した温度に依存して減少し、150°C以上では消失していた。

つまり、スライド16&17で示したパーマダメージの本丸と想定されるコルテックス内部の繊維構造体から還元処理時にKAPsが解離して細胞膜複合体とキューティクルを通り抜けて外部に遊離する第一段階を抑制できることが明らかとなった。つまり、適度な加熱処理はパーマ施術で生じる機械的強度の低下につながるダメージ防止となりうることが示された。

文献 藤井敏弘: *Fragrance J.*, 40 (10), 55-60 (2012)、藤井敏弘: *毛髪科学*, 125, 17-22 (2020)

スライド24:「⑤ 複合処理による応答性からの提案」

そこで、スライド22 & 23のデータを処理温度が 130~200°Cの範囲でまとめた。広範囲の加熱温度 (140~170°C) の処理の中で、特に狭範囲 (150~160°C) の温度において加熱による前処理が SH/SS 変換能力を保ったまま還元時に生じる質量低下を抑えられることから、ダメージレスなパーマ施術に繋がるのがケラチンフィルムを用いた実験で示された。

市販の多くのヘアアイロンは 100~220°Cの加熱温度で設定されており、髪形をセットするのに適当な温度は一般的に 140~160°Cといわれている。特にパーマのユーザーにとっては守るべき温度と考えられる。

文献 藤井敏弘: *Fragrance J.*, 40 (10), 55-60 (2012)、藤井敏弘: *毛髪科学*, 125, 17-22 (2020)

スライド25:「⑥ ヘアカラーリング剤による染色」

ヘアカラーは容姿やファッションなどの面からだけではなく、人生 100 年時代のアンチエイジングに密着した「若さ・美容・健康」といったライフスタイルの観点から注目を集め続けている。

カラーリングで使われている薬剤はその堅牢性から永久染毛剤、半永久染毛料、一時染毛料の3種類に大別されている。最も使用されている永久染毛剤での施術では、酸化染料がキューティクル層での発色だけでなく、この層を通過して内部のコルテックス部位に浸透して過酸化水素などの酸化物質により酸化重合が引き起こされて、この部位に安定にとどまる。キューティクルとコルテックスの両方が着色部位であるために色落ちが少ない長期間のヘアカラーを楽しむことができる利点がある。外部環境の影響を受けにくいコルテックスを主ターゲットとしたヘアカラー剤の開発には、キューティクル層はむしろ邪魔であるために代替のコルテックスとしてケラチンフィルムが利用できることを提案している。ケラチンフィルムの面白い点のひとつとして、今までの①~⑤までで使用してきた不透明型に加えて、光透過性の高い透明型フィルムは光学的な分析に有利と思われるために使用した。透明型フィルムの作製などに関しては、後半で記載の予定である。

ここでは、最もよく使用されている永久染毛剤(モデル処方品)と半永久染毛料(市販品)による2種類のケラチンフィルムと市販されている毛髪への染色性を調べた。毛髪と比べた結果、多くのヘアカラー剤はケラチンフィルムと反応して毛髪と類似した着色性を有していた。

データは示さないが、ダメージ分子であるシステイン酸は予測されるように、永久染毛剤 > 半永久染毛料 ≈ N.D.レベルでの形成が見られた。

文献 藤井敏弘: *Fragrance J.*, 42 (3), 48-53 (2014)、藤井敏弘, 他: *J. Fiber Sci. Technol.*, 72(4), 96-103 (2016)、藤井敏弘: *毛髪科学*, 118, 3-7 (2016)、藤井敏弘, 他: *日本化粧品技術者会誌*, 51(3), 237-245 (2017)

スライド26:「⑥ ヘアカラー後の退色—光」

カラーリング施術を受けた毛髪は、機械的強度の低下や手触り感の劣化といったヘアダメージが生じることが知られている。また、時間とともに色落ちが生じることを補うために頻繁にカラーリングを実施することで発生するダメージも侮れない。この対策のひとつとして色落ちがしにくいカラー剤と施術

による“退色防止”のニーズが生じる。前者の色落ちがしにくいカラー剤の開発には簡便で精度が高い分析システムが必要であり、その候補としてケラチンフィルムの活用が考えられる。

退色の主要因としては、光、シャンプー類と水(洗髪)、熱、などが知られている。ここでは、ケラチンフィルムを使用した光(ソーラーシミュレータ照射)による退色の分析例について述べる。永久染毛剤(ダークブラウン)で染色した透明型ケラチンフィルムと毛髪を使用して、光照射時間が色変化に与える影響を調べた結果、推測した通りケラチンフィルムの退色は毛髪試料よりも数十倍も速く進行することが明らかであった。また、透明型フィルムを使用した場合はスペクトル分析が容易にできることから色相の変化も簡便に観察することが可能であった。

ここではデータは示さないが、スライド11で使用した方法を用いて、紫外線吸収剤として知られているベンゾフェノン-3 と t-ブチルメトキシジベンゾイルメタンが光退色の進行を抑制できることを明らかとした。

文献 藤井敏弘, 他: J. Fiber Sci. Technol., 72(4), 96-103 (2016)

スライド27:「⑥ ヘアカラー後の退色-水」

スライド26と同様に、永久染毛剤(ダークブラウン)で染色した透明型ケラチンフィルムと毛髪を使用して、洗髪を想定した水による退色の分析と行った。ここでは、水道水(長野県上田市)以外に蒸留水と0.5mM CaCl₂の3種類の水で試験をした。この結果、色落ちは、水道水 ≈ 0.5mM CaCl₂ >> 蒸留水の順で見られた。光退色と同様にケラチンフィルムでの退色は毛髪試料よりも速く進行することが明らかであった。興味深いことに、水道水とCaCl₂による色落ちは金属キレート剤のEDTAの添加により抑制されることなどから、金属イオンが関与していることが強く示唆されている(data not shown)。

毛染めの中で、特に永久染毛剤を使用したカラーリングによりかぶれやアレルギーを引き起こすことが時々問題として取り上げられている。この対応としては、アレルゲンとの接触自体あるいは接触回数を減らすことなどが考えられる。皮膚に優しいヘアカラー剤/料の開発に加えて、退色を抑えるシャンプー類と“染髪の洗髪と皮膚に優しい洗髪水”の開発とその廉価な生産、さらに光退色を抑える帽子などの提案によりカラーリングの回数を減らすことができると考えられる。本質的な解決策ではないが緩和策として提案したい。

文献 藤井敏弘: コスメティックステージ, 8(2), 20-26 (2013)、藤井敏弘: Fragrance J., 42 (3), 48-53 (2014)、藤井敏弘, 他: J. Fiber Sci. Technol., 72(4), 96-103 (2016)、藤井敏弘: 毛髪科学, 118, 3-7 (2016)

スライド28:「⑦ キューティクルとケラチンフィルム」

スライド8~27までに示したように、日常の生活で毛髪が受けている様々な刺激により生じるヘアダメージに通じる様々な応答はケラチンフィルムでも同様に観察された。私たちは毛髪内部のコルテックスを二次元状態で具現しているケラチンフィルムは“代替毛髪”になり得ると考えて一連の研究を展開してきた。

では、消費者が髪の毛に求めている「なめらか」、「しっとり」、「つるつる」といった感覚的な要素、つまり毛髪触感を評価するためには毛髪自体(単独とストランド)を対象とする以外に手段はないのかという問題が生まれる。実際、毛髪表面であるキューティクルを想定して高分子材料を微細な加工を

施した板状の製品を試作してその表面を指などでなぞることで官能評価の基準とする試みがなされてきている。しかしながら、薬剤の吸着/結合やそれにもなう物性の変化までは難しいと考えられる。毛髪の表面形状と諸性質を備えた生体由来の材料が求められる。

ケラチンフィルムを再度見直してみると:①指で擦る程度では剥がれない。②シャーレやスライドガラス上に比較的大量に作製することが可能である。③不透明型フィルムの表面はキューティクルレベルのうろこ状ではないが、凹凸を有する。④アミノ酸組成はキューティクルと類似している。⑤ブリーチやパーマ施術と関連した薬剤と反応して毛髪と類似した応答を示すために、ヘアケアと関連した薬剤による物性面への応答性も期待できる。といった多くの特性をもつことを明らかにしてきた。そこで、ケラチンフィルムのシャンプー類処理とその応答性を検討した。

文献 藤井敏弘: *Fragrance J.*, 44 (11), 49-55 (2016)

スライド29:「⑦ シャンプー類処理による応答性-質量と形態」

シャンプー類の評価を行う研究であるために、そこに含まれている界面活性剤がケラチンなどのタンパク質を溶解することなどにより、データに誤りや歪みを生じさせる可能性が考えられる。このため、シャンプー類処理前後による質量と形態の変化について最初に調べた。この結果、質量は減少するのではなく、むしろ微増していた。また、処理後のフィルムにおいては外観上だけでなく、SEMでの観察で見られるネットワーク構造にも特段の変化は見られなかった。これらのことからケラチンフィルムはシャンプー類の処理にも耐えられることから次の段階へ進めることとなった。

文献 藤井敏弘, 他: *日本化粧品技術者会誌*, 49(4), 328-333 (2015)、藤井敏弘: *Fragrance J.*, 44 (11), 49-55 (2016)

スライド30:「⑦ 摩擦計測とシャンプー類処理による影響」

手触り感(なめらか、しっとり、つるつる、さらさら、べたつき、ごわごわ感、ハリやコシ、他)の中のいくつかは、摩擦の変化として数値化して客観的な評価がなされている。このため、ケラチンフィルムと毛髪ストランドにシャンプー類処理をして、摩擦感テスター(KES)を用いて摩擦計測を行い、その結果を比較・検討した。この結果;①毛髪ストランドと比べて、ケラチンフィルムは6~8倍も高い摩擦係数(MIU)を示した。②蒸留水で処理したコントロールと比べて、シャンプー類処理後のフィルムのMIUは83~85%まで有意に減少した。③測定は乾燥状態のフィルムだけでなく、荷重を調整すれば湿潤状態(水中)においても可能であった。また、同一のフィルムで少なくとも20回程度の繰り返し測定も可能であった。④市販されているシャンプー類(5セット)を使用してその影響を調べたところ、いずれの製品においてもS(シャンプー)単独処理の影響は少ないが、C(コンディショナー)単独とS⇒Cの両処理においてMIUは有意に低下していた。つまり、C処理により滑らかさが生じていることが明らかであった。

これらの結果、①ケラチンフィルムは摩擦感テスターと組み合わせた計測は可能であった。②モデル的な実験であるが、一般的にいわれているシャンプー類の頭髪へ作用している“滑り”と関連した手触り感を反映したデータが得られた。③この組み合わせは、毛髪やそのストランドを使用した場合よりも高感度で簡便な分析ができることが示された。

文献 藤井敏弘: *コンパーテック*, 10 (499), 97-101 (2014)、藤井敏弘, 他: *日本化粧品技術者会誌*,

49(4), 328-333 (2015)、藤井敏弘: *Fragrance J.*, 44 (11), 49-55 (2016)、藤井敏弘: *毛髪科学*, 123, 33-37 (2019)

スライド31:「⑦ シリコン(Si)の吸着/結合とMIUへの影響」

スライド30のデータからではシリコン(Si)の含有の有無が MIU 変化へ与える影響の相関性は確認できなかった。この理由として、シリコンがケラチンフィルムには吸着/結合していないことが考えられた。シリコン含有の市販品①と②を使い、摩擦計測後のケラチンフィルムとEDS(エネルギー分散型X線分析)を組み合わせた元素分析を行った。この結果、Si(シリコン)はタンパク質由来のS(イオウ)と同様に、ほぼ均一にフィルムに分布をしていることがわかった。このことから、ケラチンフィルムは少なくともSiの吸着/結合のデバイスとしても使用できうることが示された。

しかしながら、市販品においてはシリコンの添加と MIU へ与える影響は曖昧であるため、ジメチルシリコンとアミノプロピルジメチコンを使用して単独での影響を調べた。その結果、2.5 と 5%の添加で MIU は有意に低下していた。この作用は、アミノプロピルジメチコン > ジメチルシリコンの傾向が見られた。市販品①と②の場合と同様に、この条件でのSiがフィルムにほぼ均一に分布して吸着/結合していることをEDSで確かめている。

文献 藤井敏弘, 他: *日本化粧品技術者会誌*, 49(4), 328-333 (2015)、藤井敏弘, 他: *J. Fiber Sci. Technol.*, 72(8), 166-171 (2016)、藤井敏弘: *Fragrance J.*, 44 (11), 49-55 (2016)

スライド32:「⑦ MIUを低下させる成分の同定-モデル系での分析」

次に、市販品においては成分の含量が不明であることなどから、モデルシャンプー(MS)とモデルコンディショナー(MC)を設計・調製してスライド29~31と同様な実験を試行した。摩擦低下を引き起こすことが予測されるMCの組成は、保湿剤としてジプロピレングリコール、カチオン界面活性剤として塩化ステアリルトリメチルアンモニウム(STAC)、低級アルコールとしてイソプロパノール、高級アルコールとしてステアリルアルコール、液状油分としてパルミチン酸 2-エチルヘキシル(PE)、pH調整剤としてL-グルタミン酸、防腐剤としてフェノキシエタノールを配合して作製した。MSを含めた詳細な組成は、下記の文献を参照。

MSとMCを組み合わせた処理においても市販品の場合と同様に MIU は、D.W. \approx MS単独 > MS \Rightarrow MC > MC単独の順番でのデータが得られた。この傾向は乾燥(Dry)だけでなく、湿潤(Wet)状態でも認められた。乾燥状態と比べて湿潤状態でのMS単独処理における MIU が十分に低下していることは、私たちが洗髪しているときに感じていることを数値として現しており、特筆すべきことかと思われる。

次に5種類の成分ごとでのMIUに与える影響を調べたところ、カチオン界面活性剤のSTAC(塩化ステアリルトリメチルアンモニウム)に低下作用が見られた。その濃度依存性も確認ができた。スライドでは示さないが、高級アルコールのステアリルアルコール(単独では不溶性であるが、STAC が共存すると溶解)を共存させると MC 単独処理のレベルまで低下することから、両物質が摩擦を低下させる原因物質と考えられる。また、処理後のフィルムを回収して FTIR/ATR 測定をすると 2930cm^{-1} 付近のアルケン由来と思われるピークが STAC 濃度に依存して増大することから、ケラチンフィルムへの

STAC の吸着/結合が生じていることが裏付けられている (data not shown)。ケラチンフィルムと摩擦感テスターなどを組み合わせることにより、より詳細で客観的なデータが期待される。

文献 藤井敏弘, 他: J. Fiber Sci. Technol., 72(8), 166-171 (2016)、藤井敏弘: Fragrance J., 44 (11), 49-55 (2016)、藤井敏弘: 毛髪科学, 123, 33-37 (2019)

スライド33:「ケラチンフィルムを使用した成果のまとめ」

スライド9:「ケラチンフィルムを使用した研究の対象」で示した①～⑦項目に対する「測定項目」と「毛髪試料の場合との比較(感度)の比較」を再度掲載した。最初に、ケラチンフィルムは多くの刺激と化学反応の処理に耐えられ、毛髪試料の場合と類似した反応/応答が見られた。次に、毛髪試料と比べて高感度で検出でき、扱い易さとバラツキが少ないデータが得られることが判明した。これらにより、実験回数が減らせることによる時間短縮と諸々の費用の低減、つまりコストパフォーマンスの面でも想定以上の成果が得られた。

文献 Fujii T.: J. Biol. Macromol., 12(1), 3-15 (2012)、藤井敏弘: コンパーテック, 10 (499), 97-101 (2014)、藤井敏弘: Fragrance J., 44 (11), 49-55 (2016)、藤井敏弘: 毛髪科学, 131, 3-8 (2023)

スライド34:「毛髪研究の問題点へのケラチンフィルムによる対処」

スライド8:「毛髪研究の問題点とヘアダメージの要因」で示した「毛髪研究の問題点」に対しての回答として、ここまでの研究で得られた知見から簡単にまとめた。



“ケラチンフィルム自体”と、これを用いた“ヘアダメージの分析”に興味を限定している読者は、とりあえずはここで終了して問題ありません。これ以降は、今までの毛髪研究から派生した加工品や諸々の技術についての説明を予定しております。こちらの方は、後日の掲載となりますので、よろしくお願い致します。

