

Accounts of Materials & Surface Research

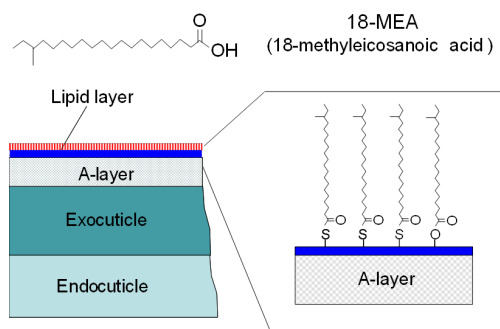
The structure of the outermost hair surface and the changes due to the damage.

Masayuki Okamoto*

R&D – Core Technology, Analytical Science Research, Kao Corporation.
1334 Minato, Wakayama, Wakayama Prefecture 640-8580 Japan.
okamoto.masayuki@kao.co.jp

It is well known that the human hair is damaged by daily hair care routines, such as shampooing, combing, blow-drying, UV radiation, as well as the chemical treatments, permanent waving and hair coloring. The damage leads to the change in not only the physical properties of hair but also in hair appearance. The hair never recovers from the damage by itself, thus the prevention from the damage or the modification should be needed in keeping the natural hair. In this paper, the importance of 18-MEA (18-methyleicosanoic acid) on the outermost surface of the hair and the investigation of the damage mechanism using Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS) are reviewed.

18-MEA is an unusual branched-chain fatty acid that is covalently bonded to the outermost cuticle surface of human hair. 18-MEA is the major component of fatty acids on the hair surface and plays an important role in surface hydrophobicity and in inducing hair to feel smooth to the touch. The changes in the amounts of 18-MEA and cysteic acid were monitored for the hair with different damage levels using TOF-SIMS. 18-MEA is removed from the hair surface in daily life, resulting in the generation of cysteic acid and decrease of hydrophobicity on the hair surface. The influences of bleaching and UV radiation were examined as the damage factors of 18-MEA. Experiments with damage model sample revealed that the hair bleaching is the most dominant factor in the removal of 18-MEA, on the other hand, UV radiation is considered to be the long-term sources of damage. Furthermore, it is suggested that other factors in daily hair care routines, shampooing, combing, blow-drying, cause the damage of 18-MEA, however, degradation might be slowly progressed.



Keyword: human hair, 18-MEA, damage, hydrophilic, TOF-SIMS

Masayuki Okamoto is currently the senior manager in R&D – Core Technology, Analytical Science Research in Kao Corporation. He obtained Master's degree in chemistry from Faculty of Science, Osaka City University, Osaka in 1990. He joined Kao Corporation in 1990 as a research chemist. Following a Senior Research Chemist from 2000 to 2007, he was a Senior Manager from 2007. He received Ph. D. in Agriculture from the United Graduate School of Agriculture Sciences, Tottori University, Tottori in 2013. He is an expert of surface analysis and helping various product developments throughout many categories in R&D division. From 1998 to 2010, his research was focused on hair care science, investigation of structure and physical properties of human hair using surface and microscopic analysis techniques.



毛髪最表面の構造とダメージによる変化

岡本 昌幸

花王株式会社 解析科学研究所

1. はじめに

我々が研究対象とする生体試料の一つである毛髪は、日常的な洗髪やドライヤーによる乾燥、紫外線の影響などの様々な外的因子や、パーマやヘアカラーの普及に伴う化学処理によって構造や物性が変化する。このような変化は、毛髪本来の持つ美しさや感触を損なう要因となり、いわゆる“ダメージ”として認識される。また、毛髪は角化した細胞が頭皮から現れたものであるが、すでに活動を停止しているため、一度変化したものは自然には元に戻らない。すなわち、健全な毛髪的美しさや感触を保つには、日常生活での構造変化を抑制するか、ダメージで変化した構造や物性を健全な毛髪と同等の状態に改質する必要がある。この技術開発の為に、まず毛髪の構造とダメージによる変化を詳細に知ることが重要である。

毛髪の構造を Figure 1 に示した。毛髪は、最表面のキューティクル、大部分を占めるコルテックス、芯の部分に位置するメデュラの、3つの組織に分けることができる[1]。これらの組織の構造や物性は、毛髪的美しさや感触を支配する上で非常に重要な役割を担っている。例えば、古くには毛髪一本の弾性率や表面で

の摩擦および毛髪径が、手触りや櫛通り、光学特性等とどの様に関連しているかを調べた研究報告がある[2-4]。また、毛髪の構造が見え方に影響を与える因子としてキューティクルでの表面反射が注目されたが[5,6]、ヘアカラーの市場が世界的に拡大したことを背景に、髪的美しさを支配する因子として最表面のキューティクルだけでなく、コルテックスやメデュラで発生する光の散乱も影響を与えることが報告されている[7-9]。

毛髪は複雑な組織構造を持つため、ダメージの本質を理解するには組織構造体レベルでの空間分解能を有する分析技術により、現象が発生している場を選択的に解析することが重要である。例えば、髪的美しさやしなやかな手触りの発現には、表面での物性が大きく寄与しているが、そのためには表面選択性に優れた分析手法が威力を発揮する。本稿では、極表面の分析法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) を用いて表面からナノレベルの深さ領域における構造解析を行い、毛髪表面の構造と物性発現の研究に取り組んだ内容について述べる。

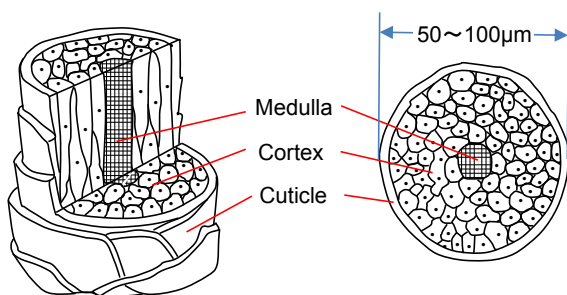


Figure 1. Schematic of the structure of the human hair

2. 毛髪最表面研究の重要性

毛髪表面を走査型電子顕微鏡 (SEM)、および透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した結果を Figure 2 に示した。毛髪表面に存在するキューティクルは、約 500nm 程度の硬い板状組織が 5~10 枚重なって層構造を形成しており、外界から毛髪を防御する役割を担っている[1]。また、TEM 像で見られるように、キューティクル1層はさらに複数の組織に分かれており、

A-layer, exocuticle, endocuticle から構成され

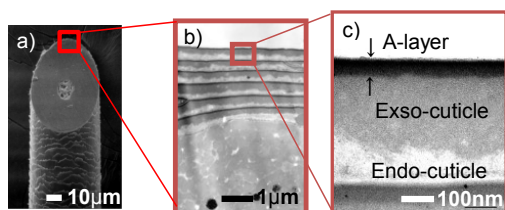


Figure 2. SEM and TEM observations of the human hair. a) SEM image of a whole hair fiber, b) TEM image of cuticle tissue. c) High magnification TEM image of a single cuticle layer

ている[1]。更に、最表面は脂質(脂肪酸)で被覆されており、その主成分は 18-メチルエイコサン酸(18-MEA:Figure 3)である[10-12]。18-MEA は、毛髪表面のタンパク質とエステル結合およびチオエステル結合を形成しているが、チオエステル結合体の方が多い(Figure 3)。18-MEA は、ヒトでは毛髪キューティクルのみに存在し[13]、毛髪表面の性状を支配す

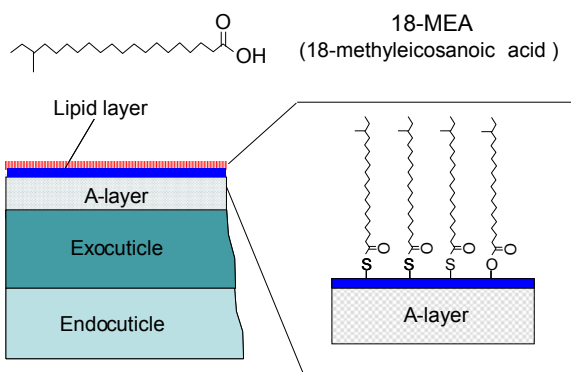


Figure 3. Schematic of the human hair surface.

る上で極めて重要な役割を担っている[14,15]。健全な毛髪では、18-MEA を主成分とした脂肪酸がキューティクル表面を覆っているため疎水的な性質を示すが、ダメージを受けた毛髪では表面が親水化する[16,17]。毛髪表面が親水化すると、メニスカス力により毛髪間に引力が働く為、引っかかる、絡みやすくなるといった手触りの悪化を引き起こす。更に、最近ではスタイルが整わないといった髪的美しさを損なう要因にもなり得ることが報告されている[18]。すなわち、ダメージによる毛髪最表面の親水化現象は、毛髪の感触を低下させるだけでなく、見た目の美しさにも影響を与える因子

としても寄与しているのである。そこで、18-MEA の脱落が毛髪表面の親水化に与える影響を明確にする為、TOF-SIMS を用いて毛髪最表面の組成解析を行い、それに伴う親疎水性変化との関係を詳細に調べた。また、毛髪表面から 18-MEA の脱落を引き起こす因子として、パーマやブリーチなどの化学処理や日常のヘアケア行動の影響について検討し、それぞれの寄与についての知見が得られたので、それらについても述べる。

3. 18-MEA の脱落と表面親水化

Figure 4 に毛髪表面の TOF-SIMS 測定結果を示した。TOF-SIMS は表面に敏感な分析手法であるため、スペクトルには毛髪由来のピーク以外にも、表面に吸着したヘアケア剤由来のピークが多数検出されている。例えば、正イオンでは感触向上剤であるシリコンやカチオン活性剤が、負イオンには洗浄剤由来のアニオン活性剤が典型的なピークとして検出される。また、毛髪最表面に存在している 18-MEA は質量数 341 の負イオンとして検出され、これはチオエステル結合部位で解裂したフラグメントイオンと帰属される。本研究では、18-MEA 由来(質量数 341)の負イオンピーク強度を、毛髪タンパク質由来の CN⁻イオン(質量数 26)のピーク強度で規格化した値を毛髪表面での 18-MEA 量として以後の議論に用い

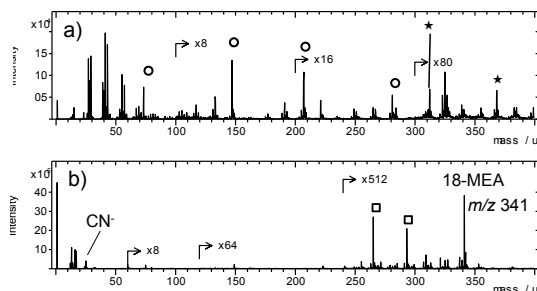


Figure 4. Typical TOF-SIMS spectra of the human hair surface. a) Positive spectrum, b) Negative spectrum. (○ silicone, ★ cationic surfactant, □ anionic surfactant)

た。

63名の被験者より毛髪を採取し、根元から5cmの部分について表面での 18-MEA 量を計測した。毛髪表面の親疎水性評価は、

Wilhelmy 法により水に対する動的接触角を測定することにより行った。表面 18-MEA 量と動的接触角の関係を Figure 5 に示した。本解析より、まず 18-MEA の量については個人差が大きく、殆ど検出されない毛髪も存在していることがわかった。また、動的接触角との相関をみると、18-MEA 量の減少に伴い、前進接触角、後退接触角共に低下する傾向にあり、18-MEA の減少が毛髪表面の親水化に寄与

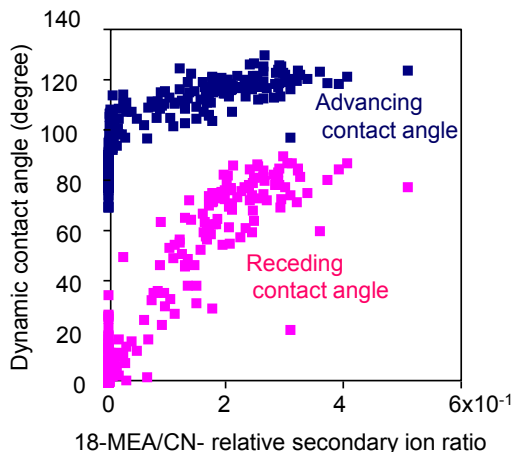


Figure 5. The relationship between the dynamic contact angle and the negative secondary ion ratio of 18-MEA(m/z 341) and CN-(m/z 26).

していることが示された[19]。

Figure 6 に、毛髪表面で発生するダメージの模式図を示した。18-MEA は毛髪タンパク質のシステインを介してチオエステル結合を形成しているが、ダメージによりチオエステル結合が酸化解裂してシステイン酸を生成する。この疎水性である 18-MEA の脱落と、極性基であるシステイン酸の生成により毛髪表面が親水化すると考えられる。さらに、毛髪ケラチンタンパク質に含有されるシスチンのジスルフィド結合も酸化解裂によってシステイン酸を生成し、親水化に影響を及ぼすことが知られている[20-22]。よって、毛髪表面の親水化は2つの因子によって発生している可能性が考えられるが、どちらの寄与が大きいのかについては明確になっていなかった。我々は、毛髪表面でのシステイン酸の生成は、主として18-MEA のチオエステル結合が酸化解裂することで生成していると考え、このことを調べるため 18-MEA 量とシステイン/シスチン量の変

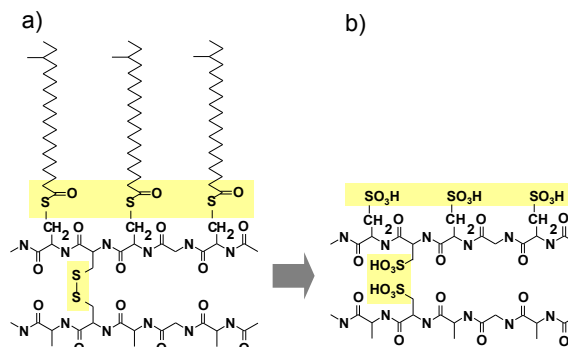


Figure 6. Schematic of the structural changes on the outermost surface. a) undamaged, b) damaged hair.

化を解析した。

TOF-SIMS では、システイン酸とシスチンはアミノ酸残基由来のフラグメントイオンを生成し、質量数 76 の正イオンとして検出される[23]。システイン/シスチンの酸化によりシステイン酸に変化すると、質量数 76 のフラグメントイオン強度が低下する。よって、質量数 76 の正イオンピークの減少を解析することで、システイン酸の生成挙動をモニタリング可能である [24]。21 名の被験者より毛髪を採取 (n=149) し、表面 18-MEA 量とシステイン酸生成挙動の関係を調べた。システイン/シスチン量は、質量数 76 のピークを、文献 23 で報告されている典型的なアミノ酸由来のフラグメントのトータルイオン強度で規格化した値として算出した。結果を Figure 7 に示した。18-MEA 量の減少と共

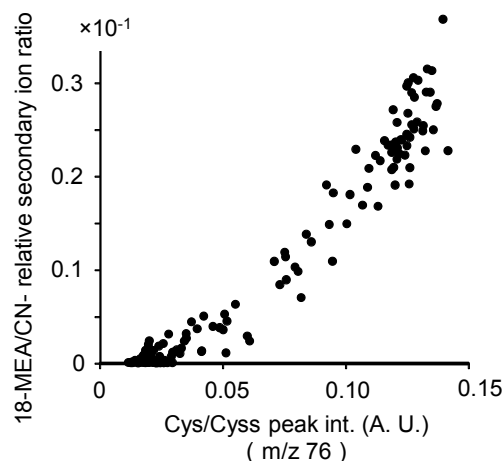


Figure 7. The relationship between the secondary ion ratio of 18-MEA / CN- and the positive ion peaks of Cysteine and Cystine peak (m/z 76). Cys/Cyss peak (m/z 76) intensity was normalized to the total ion intensity of typical amino acid peaks.

にシステイン／シスチン量も直線的に減少しており、18-MEA がほぼ脱落した毛髪では大部分のシステイン／シスチン部位がシステイン酸に変化していることがわかった。以上のことから、TOF-SIMS の分析領域である最表面に存在するシステイン酸は、主として18-MEA のチオエステル結合が酸化解裂することによって生成したものであると考えられた。

4. 外的要因による 18-MEA の脱落

本節では、18-MEA が脱落する因子について検討した結果を述べる。18-MEA の脱落を引き起こす要因としては、日々の洗髪行動やウェザリングによる UV 照射の影響、さらにパーマやブリーチ、ヘアカラーといった化学処理などが挙げられる。これまでに、UV 照射やブリーチの影響を調べた報告があり、バルクのアミノ酸分析によってシステイン酸が生成することが明らかとなっている[20,21]。また、ブリーチ処理については、毛髪最表面のダメージを引き起こし、毛髪表面の親水化や摩擦の上昇といった弊害が発生することが報告されている[14-16]。本稿では、18-MEA の脱落に寄与が大きいと考えられる、ブリーチと UV 照射の影響を調べた結果について述べる。

パーマやブリーチなどの化学処理を行っていない被験者から毛髪を採取し、ブリーチ1回、3回処理を行った毛髪を調製した。UV 照射はソーラーシミュレーターを用いて行い、約 50～500 時間の間で照射時間を変えた試料を調製した。各毛髪の詳しい処理条件については、文献 25 を参照されたい。

ブリーチによる 18-MEA 量の変化を調べた結果を Figure8 に示した。ブリーチ処理1回で8割以上の 18-MEA が脱落し、3回処理後ではほぼ消失することが示された[25]。ブリーチ処理は、アルカリ条件下での過酸化水素によるメラニンの酸化分解反応であるが、チオエステル結合の酸化解裂が副反応として進行するため、18-MEA の脱落を引き起こす要因として影響が大きいと考えられる。

次に、UV 照射による影響を調べた結果について述べる。UV 照射では、酸素ラジカルと

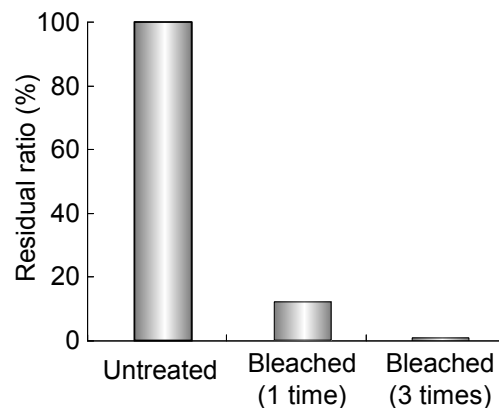


Figure 8. The change in the 18-MEA amounts due to bleaching treatment. The residual ratio of 18-MEA was evaluated by taking the peak intensity ratio of 18-MEA before and after the treatment.

ヒドロキシルラジカルの生成により、チオエステル結合の酸化解裂が発生すると考えられる。UV 照射による 18-MEA 量の変化を調べた結果を Figure9 に示した。18-MEA 量は照射時間とともに減少し、500 時間の照射ではほぼ9割が消失していたことから、ウェザリングによる UV 照射も 18-MEA の脱落に寄与していることが示された。しかし、本実験での 500 時間の照射は日本の平均年間放射露光量 (310～400nm) の5分の1程度に相当するため、実生活でこのレベルに達するには、かなりの期間を要すると考えられる。すなわち、UV 照射は 18-MEA の脱落を引き起こすことが確認されたものの、ブリーチ処理とは異なり、長期間に

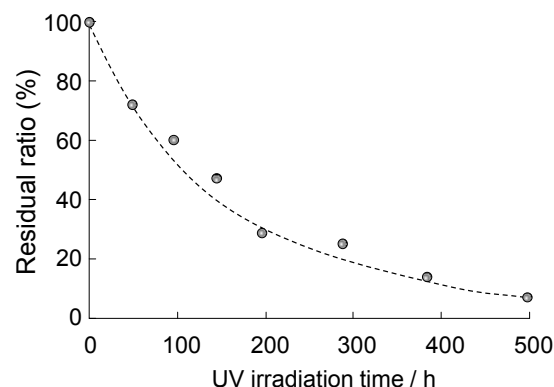


Figure 9. The change in the 18-MEA amounts due to UV radiation. The residual ratio of 18-MEA was evaluated by taking the peak intensity ratio of 18-MEA before and after the treatment.

わたって徐々に蓄積していくダメージであると結論される。

また、ブリーチ等の化学処理を除く、実生活でのダメージが蓄積することで、18-MEA がどの程度脱落するかを見積もるために、本被験者の毛髪について根元から毛先までの18-MEA 量の変化を調べた。Figure10より、根元から毛先にかけて18-MEA 量は徐々に減少し、根元より40cmの部位では約8割が脱落していることがわかる。しかし、毛髪は1ヶ月に1cm程度しか成長しない為、この結果は8割の18-MEAが脱落するには約3年間の年月が

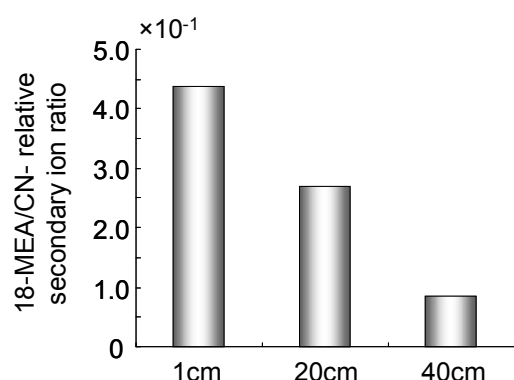


Figure 10. The change in the 18-MEA amount in a chemically untreated hair fiber at 1 cm, 20 cm, and 40 cm from the hair root

必要であることを示している。この時のダメージの因子としては、ウェザリング以外にも洗髪行動やブラッシングによる物理的的刺激、ドライヤーによる熱なども含まれるが、ブリーチ処理と比較するとこれらの影響は小さく、長い年月を経て蓄積するダメージであると考えられる。

5. おわりに

本稿では、毛髪最表面に存在する特異的な脂質成分である18-MEAの重要性と、ダメージによる脱落挙動について調べた研究を概説した。18-MEAは日常生活やヘアケア行動によってダメージを受けて脱落し、これによるシステイン酸生成で毛髪表面を親水化していることが示された。また、18-MEAを脱落させる因子としてはブリーチ処理の影響が大きいことが明らかとなった。さらに、ブリーチ処理と比較して影響は小さいものの、ウェザリングによるUV照射もダメージ因子として寄与している

ことが示された。これらの知見は、今後のヘアケア技術の開発において、重要な情報になり得ると考えている。

我々は、毛髪や皮膚などの対象の研究や、それらへの改質基剤の作用を解明することで、製品の機能を高めるための方向付けや、新たな機能を持った製品の開発に貢献することを目指している。そのためには、日々進歩しつつある材料表面の分析技術を積極的に取り込み、我々の研究対象へ応用していくことが重要である。本研究では、極表面を分析する技術であるTOF-SIMSを毛髪表面研究に応用することで、ダメージ前後での構造変化について明らかにすることができた。今後は、基剤が作用している場での直接観察や、その変化を動的に捉えることのできる分析技術に着目し、それらによる毛髪改質技術研究にも取り組んで行きたいと考えている。

6. 謝辞

本研究を行うにあたり、毛髪試料は花王株式会社ヘアケア研究所から提供頂いた。また、共同研究者として、成蹊大学理工学部青柳里果准教授、花王株式会社品質保証本部棚町宏人室長、花王株式会社ヘアケア研究所徳永晋一室長、丹治範文研究員、花王株式会社解析科学研究所井上滋登主任研究員、波部太一研究員、石川和高研究員からは、多大なる協力と有益な討論、助言を戴いた。ここに深謝の意を表す。

参考文献

- 1) C. R. Robins, *Chemical and Physical Behavior of Human Hair*. 3rd edition (Springer-Verlag, New York), 1994.
- 2) P. Hough, H. Huey and W. Tolgyesi, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1976, 27, 571-578.
- 3) C. R. Robbins and G. V. Scott, *ibid.*, 1978, 29, 783-792.
- 4) C. R. Robbins and C. Reich, *ibid.*, 1986, 37, 141-158.
- 5) R. F. Stamm, M. L. Garcia, J. J. Fuchs, *ibid.*,

- 1977, 28, 571-599 .
- 6) R. F. Stamm, M. L. Garcia, J. J. Fuchs, *ibid.*, **1977**, 28, 601-609.
- 7) S. Nagase, S. Shibuichi, K. Ando, E. Kariya and N. Satoh, *J. Cosmet. Sci.*, **2002**, 53, 89-100.
- 8) M. Okamoto, R. Yakawa, A. Mamada, S. Inoue, S. Nagase, S. Shibuichi, E. Kariya and N. Satoh, *ibid.*, **2003**, 54, 353-366.
- 9) 佐藤, 表面科学, **2006**, Vol. 27, No. 8, 480-484.
- 10) P. W. Wertz and D. T. Dowing, *Lipids*, **1988**, 23, 878-881.
- 11) P. W. Wertz and D. T. Dowing, *Comp. Biochem. Physiol.*, **1989**, 92B, 759-761.
- 12) C. M. Carr, I. H. Leaver and A. E. Hughes, *Textile Res. J.*, **1986**, 56, 457-462.
- 13) S. Naito, M. Ooshima, N. Yorimoto and Y. Kuroda, *Proc. 9th Int. Wool Text. Res. Conf., Biella, Italy, II*, **1996**, 367-374.
- 14) S. Breakspear, J. R. Smith and G. Luengo, *J. Struct. Biol.* **2005**, 149, 235-242.
- 15) C. A. Torre, B. Bhushan, J. Z. Yang and P. M. Torgerson, *J. Cosmet. Sci.*, **2006**, 57, 37-56.
- 16) M. L. Tate, Y. K. Kamah, S. B. Ruetsch and H. D. Weigmann, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **1993**, 44, 347-371.
- 17) M. Yasuda, *J. Hair Sci.*, **2004**, 95, 7-12.
- 18) H. Tanamachi, S. Tokunaga, N. Tanji, M. Oguri and S. Inoue, *J. Cosmet. Sci.*, **2010**, 61, 147-160.
- 19) M. Okamoto, N. Tanji, T. Habe, S. Inoue, S. Tokunaga and H. Tanamachi, *Surf. Int. Anal.*, **2011**, 43, 298-301.
- 20) H. Zahn, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **1966**, 17, 687-701.
- 21) C. Robbins and C. Kelly, *ibid.*, **1969**, 20, 555-564.
- 22) C. Robbins and M. K. Bahl, *ibid.*, **1984**, 35, 379-390.
- 23) M. S. Wagner, D. G. Castner, *Langmuir*, **2001**, 17, 4649-4660.
- 24) M. Okamoto, K. Ishikawa, N. Tanji and S. Aoyagi, *Surf. Int. Anal.*, **2012**, 44, 736-739.
- 25) T. Habe, N. Tanji, S. Inoue, M. Okamoto, S. Tokunaga and H. Tanamachi, *ibid.*, **2011**, 43, 410-412.