

毛髪表面の構造変化と 熱ダメージ解析

岐阜大学 工学部 生命工学科

生命情報工学第二講座

吉田(敏)研究室

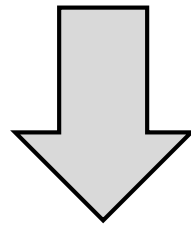
鈴木加菜子

毛髪について

近年での役割 ...

頭部の保護役割範囲のように！

→ 女性を中心にヘアケアが注目され始めた。



毛髪ダメージの機構を明らかにすることが
ヘアケアにつながる

毛髪ダメージの主な原因

- ・ 紫外線 → 太陽光
- ・ 熱 → ドライヤーやヘアアイロン
- ・ 化学処理 → ヘアカラーやパーマ

ドライヤーやヘアアイロン：使い方によって熱量が異なる。



なめらかで
ツヤのある状態



温度による毛髪ダメージの違いを明らかにすることで、日常的にダメージを軽減する手だてを得られるのではないかと？

実験手順

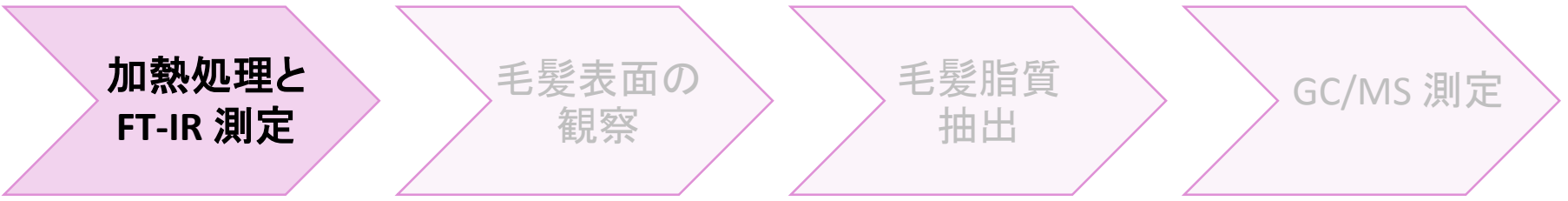
加熱処理と
FT-IR 測定

毛髪表面の
観察

毛髪脂質
抽出

GC/MS 測定

実験手順



サンプル準備
毛髪4 cm × 4 本

◆ (#1)未処理
(Control 1)



(分解能 8 cm⁻¹)



水道水で1 min 洗浄

10 min 放置
→



- ◆ (#2)熱なしブロー 5分 (Control 2)
- ◆ (#3) 3分 熱風
- ◆ (#4) 6分 熱風 (total 9 min)
- ◆ (#5) 10分 熱風 (total 19 min)

| 温度 | 距離 |
|------|-------|
| 60°C | 12 cm |
| 70°C | 10 cm |
| 80°C | 5 cm |

赤外線温度計
SK-8140, SATO KEIRYOKI MFG.CO., LTD



実験手順

加熱処理と
FT-IR 測定

毛髪表面の
観察

毛髪脂質
抽出

GC/MS 測定

薄いガラス板で挟む



デジタルマイクروسコープで観察する
(× 2,100)



Leica DVM5000 (vz100(c) 700x/0.80)

実験手順

加熱処理と
FT-IR 測定

毛髪表面の
観察

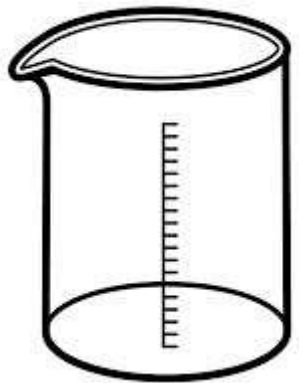
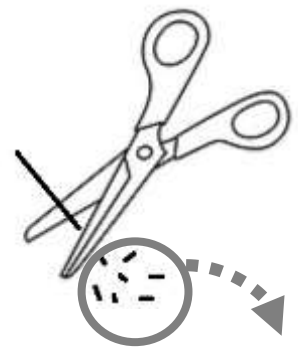
毛髪脂質
抽出

GC/MS 測定

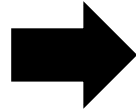
加熱処理した
毛髪サンプル

80% MeOH

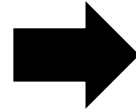
C:M = 1:2
5 ml



サンプルの洗浄



glass-glass homogenizer
でホモジナイズ



冷蔵庫で二日間かけ抽出

↓
ホモジナイズ

↓
3,000 rpm × 10 min で3回遠心

↓
濃縮乾燥

実験手順

加熱処理と
FT-IR 測定

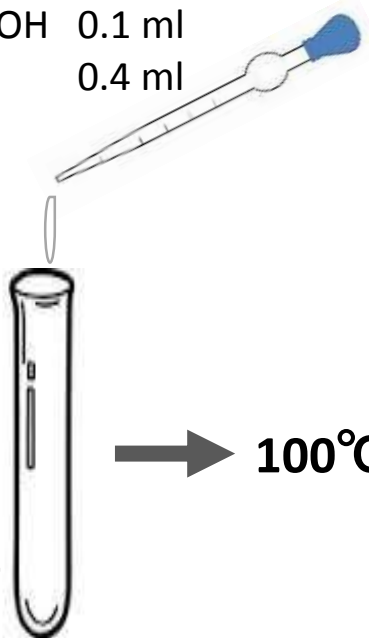
毛髪表面の
観察

毛髪脂質
抽出

GC/MS 測定

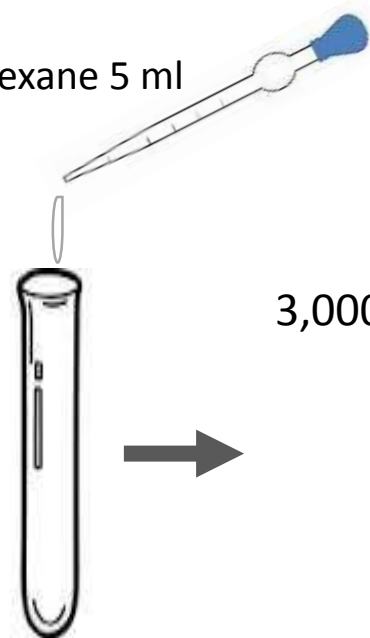
メチルエステル化

5% HCl-MeOH 0.1 ml
脱水MeOH 0.4 ml



100°C で 1hr 加熱

Hexane 5 ml



1min シェイク



3,000 rpm × 5 min 遠心
分離



上層を乾燥



GC/MS 測定

濃縮乾燥させた
毛髪脂質

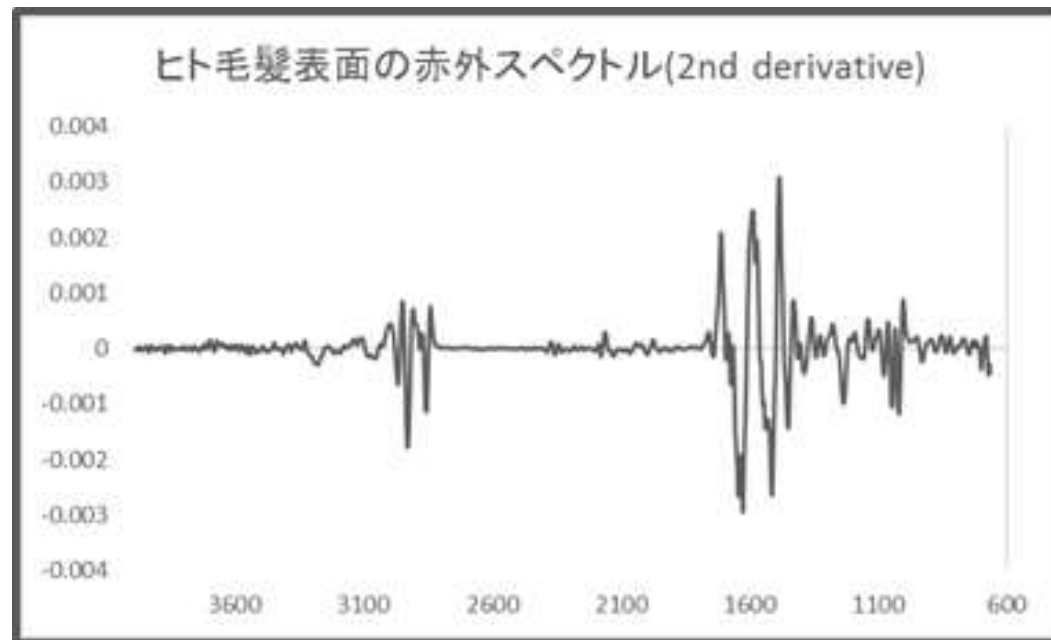
解析方法

解析方法

FT-IR 解析

毛髪表面の
観察

GC/MS 解析



解析方法

FT-IR 解析

毛髪表面の 観察

GC/MS 解析

・ 1020 cm⁻¹

キューティクルとコルテックスの界面にある物質のピーク

→ **キューティクルのはがれやすさの指標**

・ 1710 cm⁻¹

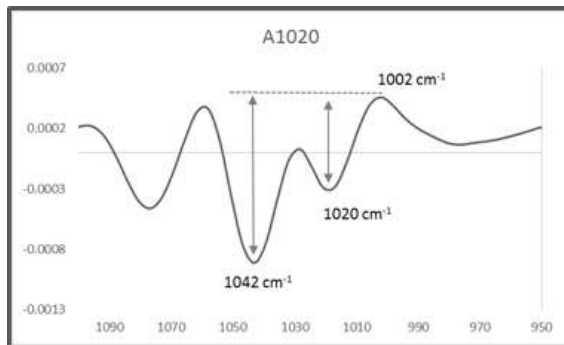
カルボン酸由来の C=O 伸縮によるピーク

→ **遊離脂肪酸の指標**

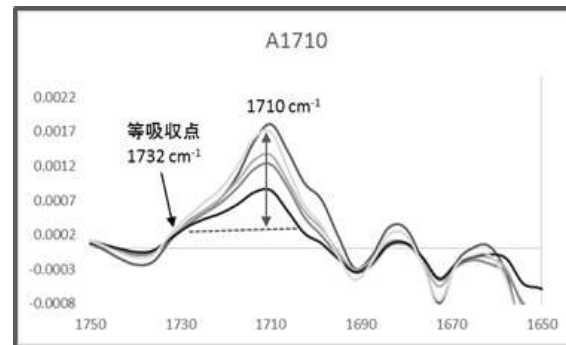
・ 1642 cm⁻¹, 1624 cm⁻¹

アミド I 由来の C=O 伸縮によるピーク

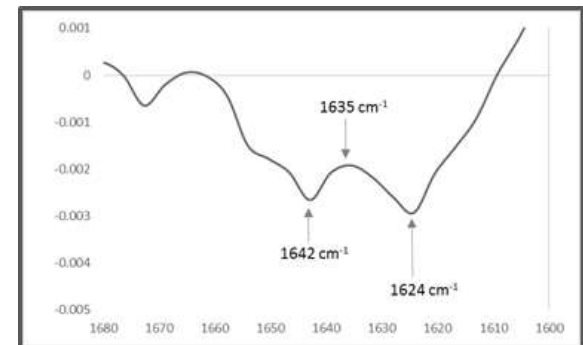
→ ヒト毛髪蛋白質における
αヘリックス構造とβシート構造の指標



$$A_{1020} = \frac{A_{1002} - A_{1020}}{A_{1002} - A_{1042}}$$



$$A_{1710} = A_{1710} - A_{1732}$$



$$A_{1642} = \frac{A_{1642}}{A_{1635}}$$

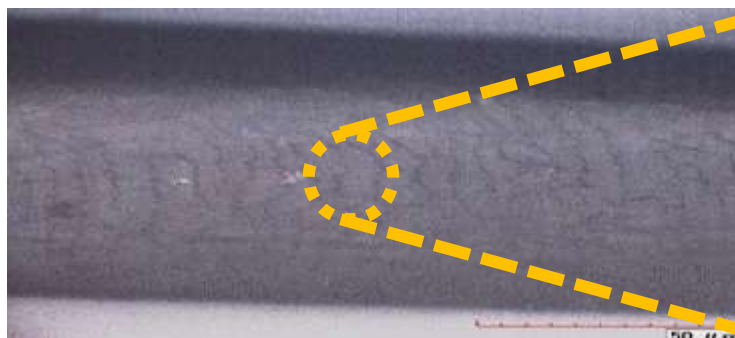
$$A_{1642} = \frac{A_{1624}}{A_{1635}}$$

解析方法

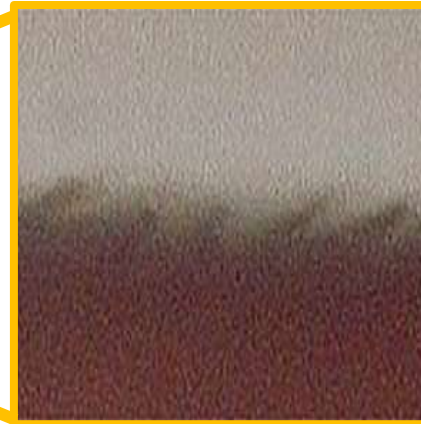
FT-IR 解析

毛髪表面の
観察

GC/MS 解析



キューティクルの形や重なっている部分の様子を見る。



キューティクルの突起部 (cuticle jut) を見る。

(i) 50 μ mあたりのキューティクルの数を数える。

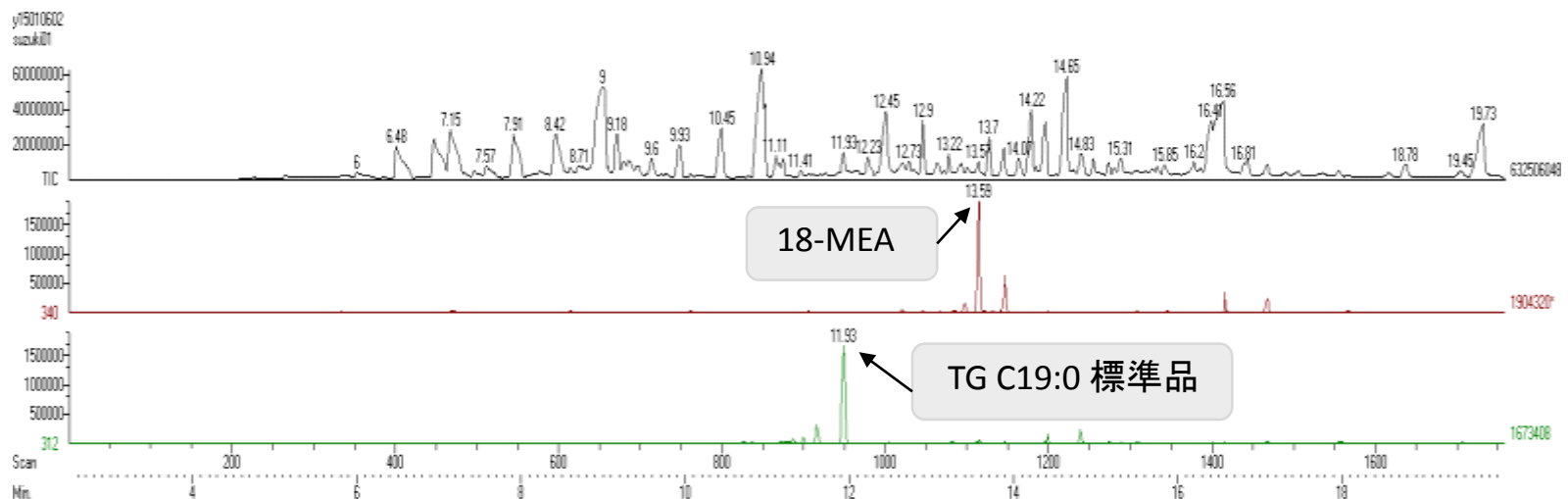
(ii) 突起部の長さを測定する。

解析方法



18-MEA (18-methyl eicosanoic acid)

毛髪表面にチオエステル結合しており、毛髪を健康に保つ役割をしている。



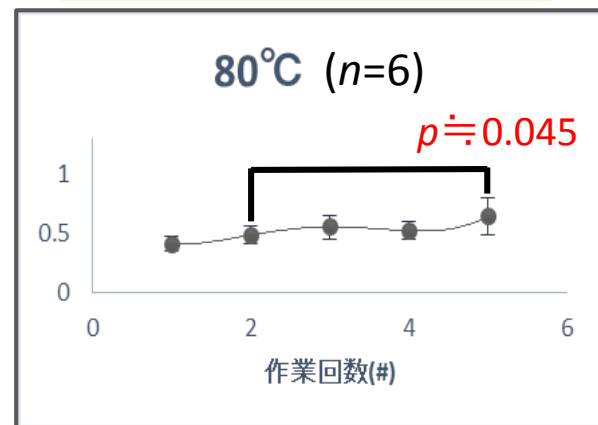
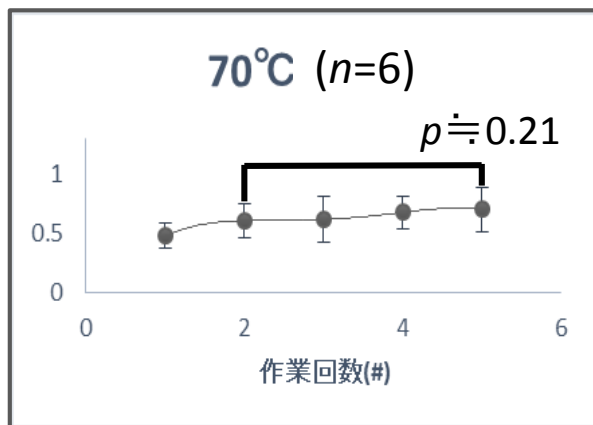
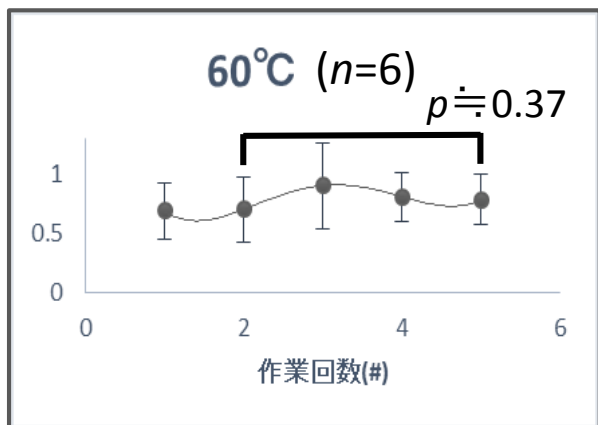
$$18\text{-MEA} [\text{mol/mg}] = \frac{18\text{MEA}(\text{Peak Area})}{\text{TG C19:0}(\text{Peak Area})} \times \frac{10[\mu\text{M}]}{3} \times 10[\mu\ell] \times \frac{1}{\text{hair sample} [\text{mg}]}$$

結果

FT-IR 解析の結果

- #1 未処理 (control 1)
- #2 熱無しブロー 5min (control2)
- #3 熱風 3min
- #4 熱風 6min
- #5 熱風 10min

・ A1020 (キューティクルの指標)



値の増加は、物質の増加を表している

1020 cm^{-1} はキューティクルとコルテックスの界面に存在する物質のピークであり、キューティクルがはがれると検出される。

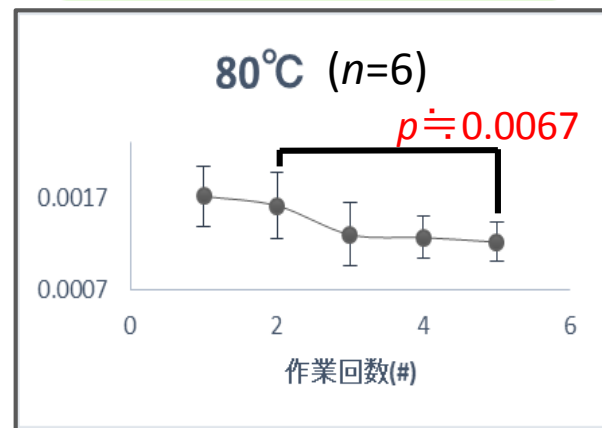
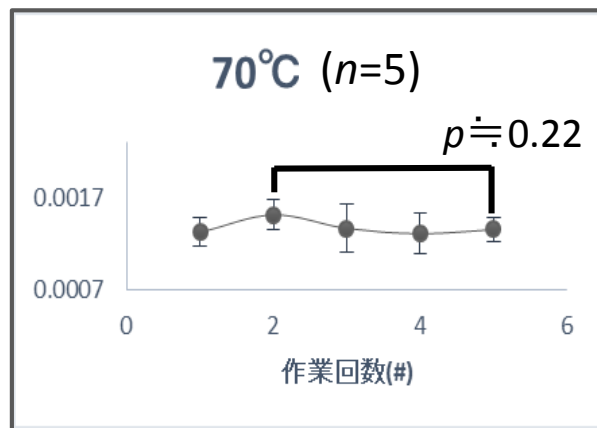
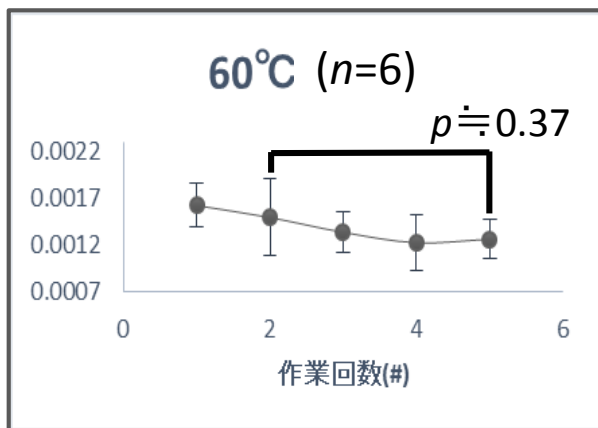


80°C で加熱し続けるとより多くの、キューティクルがはがれると考えられる。

FT-IR 解析の結果

- #1 未処理 (control 1)
- #2 熱無しブロー 5min (control2)
- #3 熱風 3min
- #4 熱風 6min
- #5 熱風 10min

・ A1710 (遊離脂肪酸の指標)



値の減少は、物質の増加を表している

全体的に遊離脂肪酸が増加傾向にあり、特に 80°C のときに大きく変化した。

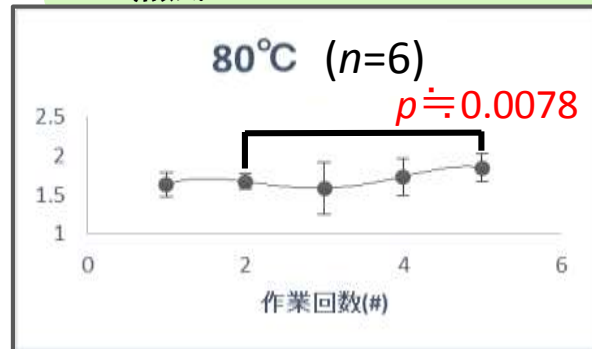
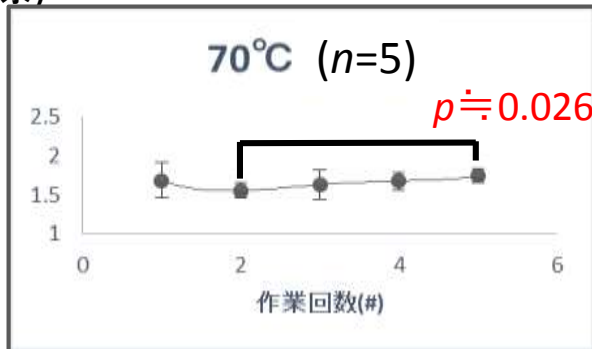
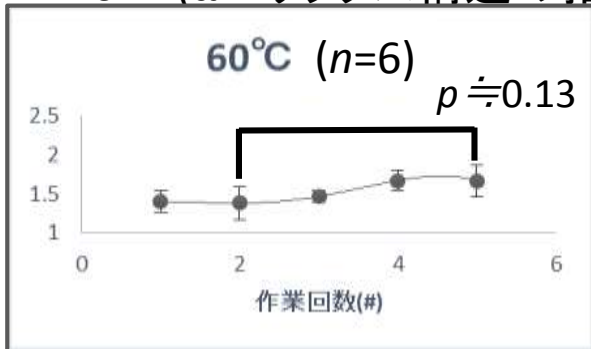


熱によって、毛髪表面にエステル結合していた脂肪酸が遊離したと考えられる。

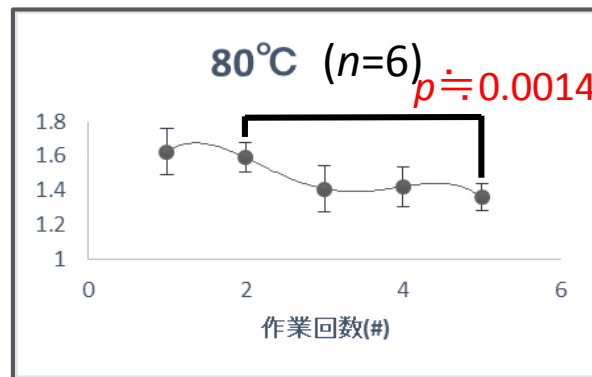
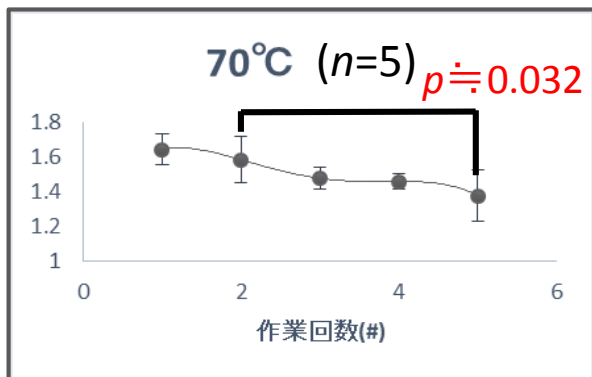
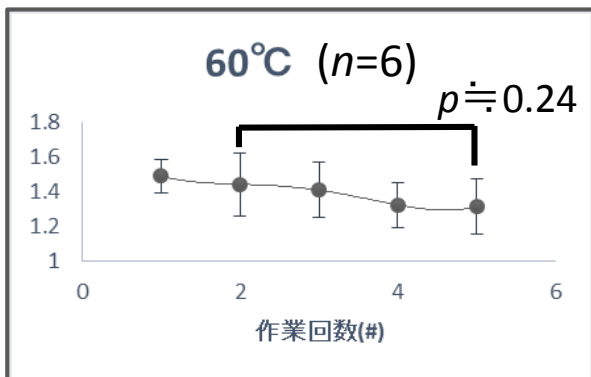
FT-IR 解析の結果

- #1 未処理 (control 1)
- #2 熱無しブロー 5min (control2)
- #3 熱風 3min
- #4 熱風 6min
- #5 熱風 10min

・ A1642 (α ヘリックス構造の指標)



・ A1624 (β シート構造の指標)



値の増加は、物質の増加を表している

α ヘリックスと β シートにおいて
相補的に変化した。
また、温度が高くなるにつれて
変化が大きくなった。



β シート構造が α ヘリックス
構造に、構造変化した可
能性がある。
また、処理熱が高温にな
るほど変化が大きい。

毛髪表面の観察

黒い溝のように見える



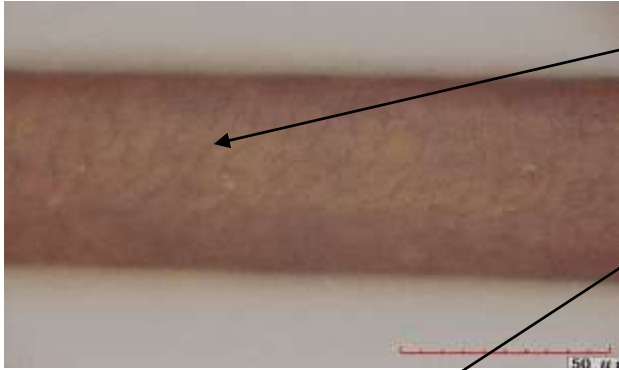
<http://www.fides.dti.ne.jp/~star/hair/hair1.htm>

キューティクル間の溝の幅が
小さくなった。

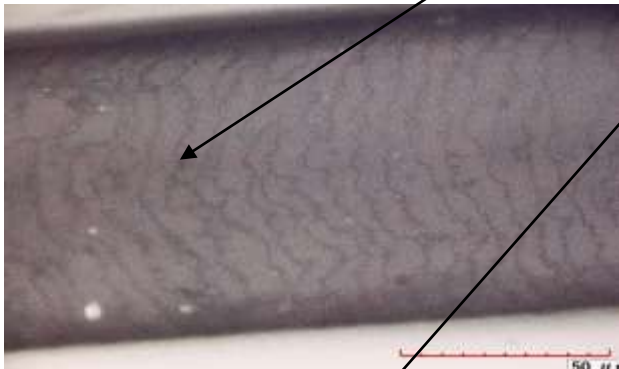


キューティクル間にあるCMC
(cell membrane complex) やエンド
キューティクルが減少したためと
考えられる。

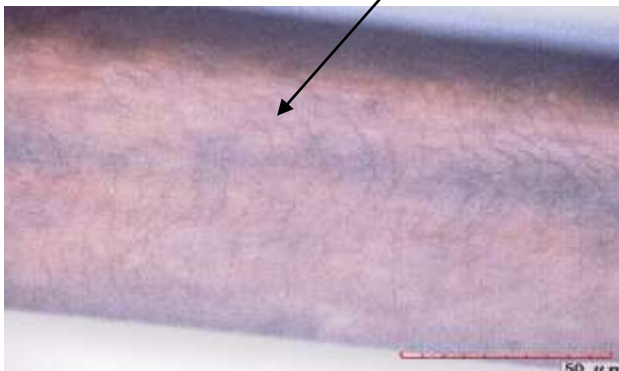
60°C



70°C

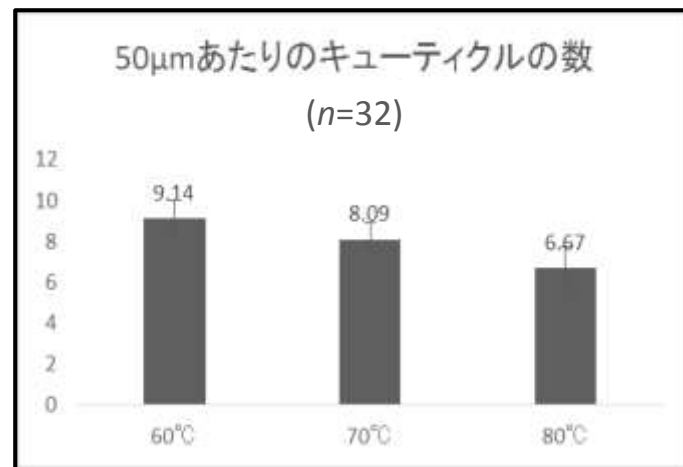


80°C



毛髪表面の観察

キューティクルの突出部の様子



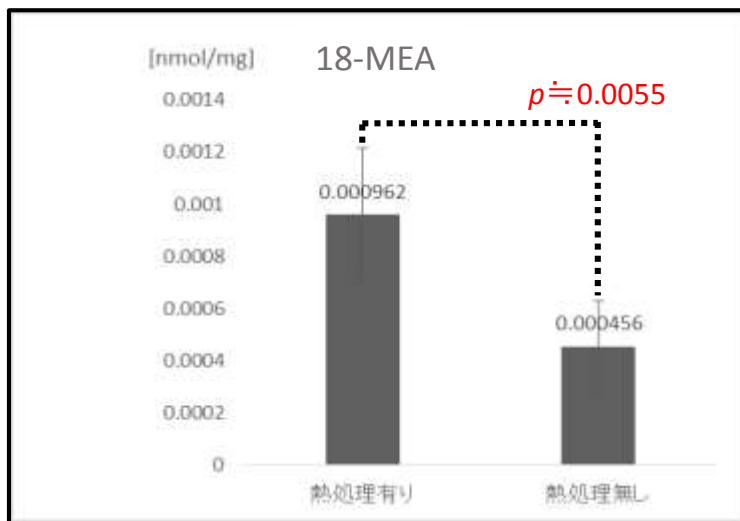
| (n=32) | cuticle jut の長さ [μm] |
|--------|----------------------|
| 60°C | 5.03 ± 0.10 |
| 70°C | 1.82 ± 0.04 |
| 80°C | 0.81 ± 0.03 |

高温で熱処理するほど、観察できるキューティクルの数が減少し、また小さくもなった。



キューティクルとキューティクルの間に存在しているCMCなどが減少したためだと考えられる。

GC/MS分析 結果



脂質抽出した毛髪 1mg に含まれる 18-MEAの量は、加熱処理をした方が多く検出された。



18-MEA は毛髪表面にチオエステル結合しており、キューティクルとキューティクルの間にも存在している。



熱によって毛髪表面から遊離した 18-MEA が増えたと考えられる。

| | [mg] | 18MEA(Peak Area) | C19:0(Peak Area) |
|-------|------|------------------|------------------|
| 熱処理有り | 2.5 | 350544 | 426144 |
| 有り | 2.3 | 864256 | 2540944 |
| 有り | 4 | 7384455 | 6646607 |
| 有り | 4.1 | 4997240 | 3908984 |
| 有り | 3.4 | 3139279 | 3148295 |
| 有り | 3 | 2868416 | 2574784 |
| 熱処理無し | 7.5 | 2713792 | 2925272 |
| 無し | 10.5 | 2677744 | 3372784 |
| 無し | 5.2 | 7038218 | 6796055 |
| 無し | 5.4 | 602325 | 749239 |

まとめ

まとめ

- 熱によってキューティクルがはがれやすくなり、また毛髪表面に結合していた脂肪酸が遊離しやすくなった。さらに蛋白質の構造変化も起こりやすくなった。これらの変化は 80°C から起こった。

→ 毛髪は 80°C あたりからダメージを受け始めると考えられる。

- 毛髪から抽出された 18-MEA は、加熱処理された毛髪の方が多かった。

→ 加熱によって、より多くの 18-MEA が毛髪表面から遊離してしまう。熱によってキューティクルの間にある CMC (cell membrane complex) などが壊れやすくなり、キューティクル間の隙間がなくなる。

ドライヤーなどを使用する際に、髪との距離を遠ざけるなどして毛髪温度の上昇を防ぐとよい。

補助資料

- 毛髪を健康に保つために重要なもの
 - * CMC
 - * キューティクル
 - * 18MEA (18 methyl eiconoic acid)

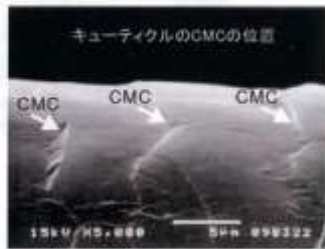
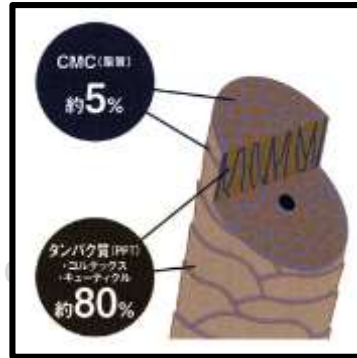
補助資料

● 毛髪を健康に保つために重要なもの

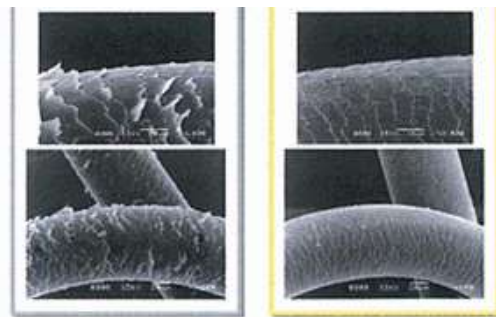
* CMC

* キューティクル

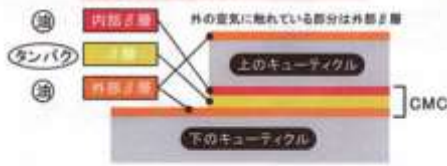
* 18MEA (18 methyl ei)



CMC(細胞膜複合体)はタンパクの層が油の層にはさまれた三層構造になっていて毛髪内の水分やタンパクの流失を防いでいます。



ヘアカラーの褪色を防止！
CMCを補給すると▶ パーマのウェーブ保持力がUP！
しなやかな髪に変化！



■内部(ペーダ)層:18-MEAより低分子の脂肪酸
■中(デルタ)層:マトリクスタンパクに近いタンパク質
■外部(ペーダ)層:18-MEAなど、毛髪表面に露出。

1. 水分や油分、薬剤の通り道

美容室で使うような薬剤は(パーマ液、ヘアカラー剤)このCMCを通して毛髪内部に浸透。また必要以上に入り過ぎないように浸透調整する機能。

2. キューティクル、コルテックス細胞同士の接着

キューティクルの剥離、リフトアップを防いでダメージから守り、バサツキを防ぎ、細胞間のクッションとなり柔軟性を与えます。

3. 適正な水分量の維持

毛髪内部の水分量を一定に保ち毛髪内部から潤いを与えます。

4. 健全毛の証、疎水性の維持

特にヘアカラー毛の方にはCMCの存在はなく、疎水性(水を弾く)効果がなく不必要に水を含みコシがなくなったり、なかなか乾かないなど、非常に不健全な状態になります。

補助資料

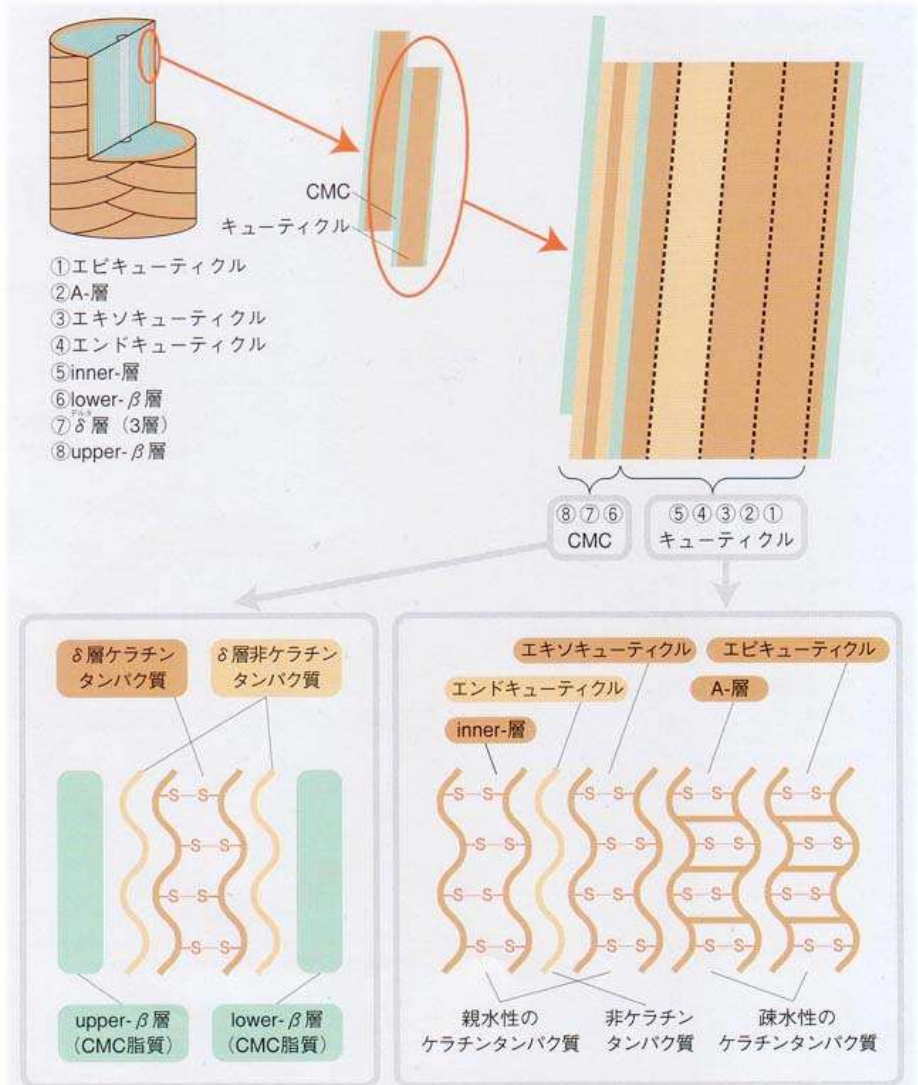
● 毛髪を健康に保つために重要なもの

* CMC

* キューティクル

* 18MEA (18 methyl eiconoic acid)

キューティクルは4~10枚重なって髪の毛の内部組織を守っている。
キューティクルが整っていれば、指で触った時にツルツルしています。逆にガサガサであれば、キューティクルがはがれ、髪にダメージがある証拠です。



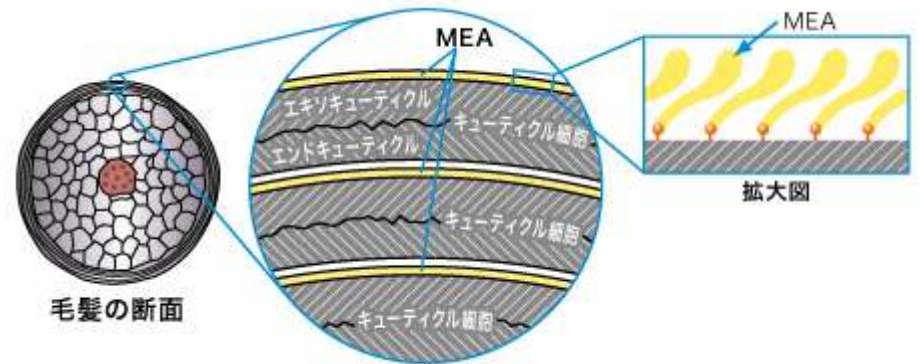
補助資料

- 毛髪を健康に保つために重要なもの

- * CMC

- * キューティクル

- * 18MEA (18 methyl eiconoic acid)



http://www.kao.com/jp/haircare/structure_02.html

キューティクル各層の表面は、「18-MEA(18-メチルエイコサン酸)」と呼ばれる脂質で覆われている。

18-MEAは、髪全体に占める割合はわずか1%未満にすぎないが、毛髪表面の摩擦を低減してまとまりをよくする働きがあり、髪のとツヤや手触りに関わってくる。

ただし紫外線やヘアカラー(ブリーチ)で失われやすく、1回のヘアカラー処理をしただけで、80%が簡単に失われてしまう。

しかも、18-MEAはトリートメントなどに単純に配合するだけでは、毛髪表面に定着させ続けることはできない。