衛生化学
THE JOURNAL OF
HYGIENIC CHEMISTRY
19 (2) 47-52 (1973)

毛髪美容材料の処理による毛髪中、アミノ酸の組成変化と溶出

馬場典子, 中山弓子, 能崎章輔, 田村健夫

ペピリオ研究所¹⁾

Denaturation and Release of Amino Acids in Hairs treated with Cold-waving Lotions, Hair-dyes, Hair-bleaching Solutions and Depilatories

NORIKO BABA, YUMIKO NAKAYAMA,

FUMISUKE NOZAKI and TAKEO TAMURA

Laboratories of Papilio Cosmetics Co., Ltd.¹⁾

(Received August 25, 1972)

1. Human hair treated with cold-waving lotions, hair bleaching lotions, synthetic organic hair dyes, or depilatories was hydrolyzed with hydrochloric acid, and the hydrolyzed solution was submitted to amino acid autoanalyzer. Determined values of various amino acids were compared with the values of normal hair. A marked depletion of cystine and formation of cysteic acid were observed in the hair treated with cold-waving lotions, hair bleaching solutions, and synthetic organic hair dyes. Formation of cysteic acid was not observed in the hair treated with a depilatories but there was a marked decrease in cystine, with formation of a trace of methionine sulfoxide and methionine sulfone.

2. Amino acids formed by the decomposition of keratin when human hair is treated with cold-waving solutions or hair bleaching solutions were determined, both qualitatively and quantitatively, by amino acid autoanalyzer. Damaging effect of these solutions on the hair was proved by the dissolution of various amino acids.

緒 言

毛髪がコールドパーマ液などの美容材料の使用によって、いたんだ場合の変化については、引張り強度の減少や色素吸着能の増大などの物理的变化および毛髪のアミノ酸組成の変化などの化学的变化が知られている。このうち、毛髪のアミノ酸組成の変化については、ヘアダイやヘアブリーチによる処理を行なった場合には cystine が減少して cysteic acid の生成が認められたという報告があり、²⁾ また熱時、水酸化ナトリウム溶液で処理した場合には lantionine 結合の生成が認められたと報告されている。³⁾

さきに著者らの1人田村は、毛髪をコールドパーマ液で処理した場合に、cystine が減少して、新たに cysteic acid が生成することを認め、その1部を報告した。⁴⁾ 今回われわれは、いたんだ毛髪の修復に対する有効物質と、その使用条件を求めることを目的として、まず、毛髪をコールドパーマ液などの美容材料を用いて、種々の条件で処理した場合のアミノ酸組成の変化をアミノ酸自動分析機を用いて検討し、さらに条件によってはケラチンが分解して構成アミノ酸が溶出するのではないかと考え、同様にアミノ酸自動分析機を用いて検討したところ、アミノ酸組成の変化および溶出が認められたので報

1) Location: Minami-azabu, Minato-ku, Tokyo (東京都港区南麻布 3-20-10).

2) H. Zahn, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **17**, 687-701 (1966).

3) M. J. Horn, D. B. Jones, S. J. Ringel, *J. Biol. Chem.*, **138**, 141 (1941).

4) 田村健夫, “美容科学叢書 第2巻 コールドパーマの理論と実際,” 日本毛髪科学協会, 東京, 1970, pp. 44-64.

告する。

実験法

実験材料 毛髪——コールドパーマ液やヘアダイなどの美容材料を使用したことのない18歳女子の毛髪を0.5%ラウリル硫酸ナトリウム溶液に浸漬，水洗し，風乾したのち，温度25°，湿度55%の恒温恒湿の状態で保存した。

コールドパーマ第1液——50%チオグリコール酸アンモニウム溶液に28 w/v アンモニア水を加えて調製したもので，チオグリコール酸として6.32%，pH 9.40，ただし溶出の実験に使用したものはチオグリコール酸として7.0%，pH 9.6。

コールドパーマ第2液——2.1%臭素酸ナトリウム溶液。

ヘアブリーチ液——3 w/v %アンモニア水と6 w/v %過酸化水素水を1:2の割合で用時混合する。

ヘアダイ第1液——*p*-Phenylendiamine 2.7%，*o*-aminophenol 0.2%，resorcinol 0.5%，亜硫酸ナトリウム0.5%，28 w/v %アンモニア水10%，水を加えて100%とする。

ヘアダイ第2液——6 w/v %過酸化水素水。

脱毛剤——チオグリコール酸カルシウム6.0%，水酸化カリウム2.5%，プロピレングリコール12.0%，水を加えて100%とする。

正常毛の処理 毛髪約0.1gを精密にはかり，塩酸（比重1.19）50 mlを加え，還流冷却器をつけて，減圧下50°で44時間煮沸する。この処理によって，毛髪は大部分は溶けるが，1部不溶のものがあるので，これを汙過して乾燥後，精密にはかり，この量を最初の量より差し引いて試料の採取量とする。以上のような操作で得た塩酸分解液を50°以下で減圧乾燥し，残留物を0.2Nクエン酸緩衝液（pH 2）一定量に溶かし，日立製アミノ酸自動分析機に流して，アミノ酸の定性と定量を行なった。以上の加水分解の方法によれば，cystine その他数種のアミノ酸が分解して減量を招く傾向があるが，正常毛と処理毛とを相互に比較する方法をとつたため，処理毛においても同様な方法を用いた。

ただし，正常毛においては前記の方法のほかに，一応加水分解を行なうに先立って，次のような過ギ酸酸化を行なってcystineをすべてcysteic acidとして定量する方法をとった。

毛髪約50 mgを精密にはかり，これを200 mlのなす型フラスコに入れ，あらかじめ0°に冷却した過ギ酸溶液（30%過酸化水素水と88%ギ酸を1:9の割合で混合し，1時間室温に放置する）を加えて冷蔵庫内に16時間

放置する。反応終了後，減圧下30—40°で蒸留して得た残留物について前記の加水分解を実施した。

コールドパーマ液による処理 毛髪約0.1gを精密にはかり，23°および60°に加温したコールドパーマ第1液に20分，40分および60分浸漬したのち水洗し，第2液に1時間浸漬する操作を2回連続して行なったのち水洗し，風乾後，正常毛と同様に保存し，塩酸で分解後，同様にアミノ酸の定性と定量を行なった。

ヘアブリーチ液による処理 毛髪約0.1gを精密にはかり，23°および60°に加温したヘアブリーチ液に30分，60分および120分浸漬したのち水洗し，風乾後，正常毛と同様に保存し，塩酸で分解後，同様にアミノ酸の定性と定量を行なった。

ヘアダイによる処理 毛髪約0.1gを精密にはかり，23°および60°に加温したヘアダイ第1液と第2液と同容量混合した液に30分，60分および120分浸漬したのち，以下ヘアブリーチ液における場合と全く同様に処理した。

脱毛剤による処理 毛髪約0.1gを精密にはかり，脱毛剤中に23°で10分および20分浸漬したのち水洗し，風乾後，ヘアブリーチ液と全く同じ条件で処理し，アミノ酸の定性と定量を行なった。

コールドパーマ液処理によるアミノ酸の溶出 毛髪約4gを精密にはかり，コールドパーマ第1液20 mlに37°において，15分，30分および60分浸漬したのち，浸漬液をイオン交換樹脂Amberlite IR-120に1—2 ml/minの速さで流し，水20 mlで洗う。樹脂に2—3 ml/minの速さで2Nアンモニア水100 mlを流し，吸着したアミノ酸を溶出する。この液を50°以下で減圧乾燥して得た残留物を0.2Nクエン酸緩衝液に溶かし一定量とし，これを日立製アミノ酸自動分析機に流して毛髪のケラチンが分解して溶出するアミノ酸の定性と定量を行なった。

ヘアブリーチ液処理によるアミノ酸の溶出 毛髪約4gを精密にはかり，ヘアブリーチ液に37°において15分，30分および60分浸漬したのち，以下，浸漬液をコールドパーマ液における場合と全く同一の条件において操作し，ヘアブリーチ液によって毛髪のケラチンが分解して溶出するアミノ酸の定性と定量を行なった。

結果

正常毛のアミノ酸組成

Table I に示す結果が得られた。塩酸処理によりcystineは，一般に実際量より低い値が得られるので別に塩酸処理の前に過ギ酸酸化を行ないcystineをcysteic acidとして定量した。

コールドパーマ液による処理の場合のアミノ酸組成

TABLE I. Amino Acid Analysis of Normal Hair

Amino acid	Content (%)	
	a	b
Cysteic acid	0.7	20.0
Aspartic acid	6.4	6.4
Threonine	6.0	6.0
Serine	7.5	7.7
Glutamic acid	14.1	13.9
Proline	6.5	6.7
Glycine	3.4	3.5
Alanine	3.5	3.5
Cystine	13.9	—
Valine	5.6	5.4
Methionine	0.7	—
Isoleucine	3.5	2.9
Leucine	6.7	6.4
Tyrosine	2.7	0.5
Phenylalanine	3.3	—

a : hydrolysis with HCl

b : hydrolysis with HCl after performic acid oxidation

TABLE II. Amino Acid Analysis of the Hair treated by Cold-waving Lotions

Amino acid	Content (%)			
	a	a'	b'	c'
Cysteic acid	1.1	1.5	1.6	1.6
Aspartic acid	6.1	6.0	6.0	6.3
Threonine	6.2	6.5	6.0	6.1
Serine	7.5	7.3	7.0	7.2
Glutamic acid	13.4	12.8	13.4	12.6
Proline	7.0	6.7	6.6	6.0
Glycine	3.4	3.5	3.6	3.3
Alanine	3.5	3.1	3.6	3.3
Cystine	12.8	10.4	8.7	8.5
Valine	5.8	5.5	5.6	5.3
Methionine	0.7	0.7	0.6	0.6
Isoleucine	3.1	3.2	3.2	3.3
Leucine	6.9	6.5	6.5	6.4
Tyrosine	2.7	2.7	2.7	2.7
Phenylalanine	2.2	2.1	2.1	2.1

a : treated by 23°, 20 min

a' : treated by 60°, 20 min

b' : treated by 60°, 40 min

c' : treated by 60°, 60 min

各アミノ酸の定量値は、Table II に示す結果が得られた。これらの数値を正常毛と比較した場合の著しい差異は Fig. 1 のように cystine の減少と cysteic acid の増量であった。

ヘアブリーチ液およびヘアダイによる処理の場合のアミノ酸組成

Fig. 1. Cystine and Cysteic acid Contents of the Hair treated by Cold-waving Lotions

—○— : cystine — : cysteic acid

TABLE III. Amino Acid Analysis of the Hair treated by Hair-bleaching Solutions

Amino acid	Content (%)			
	a	a'	b'	c'
Cysteic acid	1.5	6.3	10.2	11.5
Aspartic acid	5.9	5.9	5.9	6.2
Threonine	6.1	6.1	6.2	6.4
Serine	7.5	7.0	7.0	7.3
Glutamic acid	14.0	13.9	13.8	14.0
Proline	6.7	7.0	6.5	6.9
Glycine	3.5	3.3	3.3	3.2
Alanine	3.4	3.7	3.5	3.7
Cystine	13.2	8.9	6.5	5.0
Valine	5.5	5.7	5.6	5.3
Methionine	0.7	0.6	0.5	0.6
Isoleucine	3.2	3.3	3.4	3.4
Leucine	7.0	6.9	6.9	7.0
Tyrosine	2.9	2.5	2.4	2.7
Phenylalanine	2.1	2.2	2.1	2.2

a : treated by 23°, 30 min

a' : treated by 60°, 30 min

b' : treated by 60°, 60 min

c' : treated by 60°, 120 min

各アミノ酸の定量値は Table III および Table IV に示す結果が得られた。これらの数値を正常毛と比較した場合、特に顕著な差異は Fig. 2 および Fig. 3 に示すように cystine の減少と cysteic acid の著しい増量であった。

脱毛剤による処理の場合のアミノ酸組成

各アミノ酸の定量値は Table V に示す結果が得られた。これらの数値を正常毛と比較した場合、特に著しい差異は cystine の減少であった。そして methionine sulfoxide, methionine sulfone に相当するピークおよび未知のピークが認められた。

TABLE IV. Amino Acid Analysis of the Hair treated by Hair-dyes

Amino acid	Content (%)			
	a	a'	b'	c'
Cysteic acid	1.5	9.3	12.1	13.2
Aspartic acid	5.9	6.4	6.2	6.6
Threonine	6.1	6.7	6.5	6.7
Serine	7.2	7.3	7.5	7.5
Glutamic acid	13.9	13.8	13.4	13.8
Proline	6.9	6.9	6.5	6.6
Glycine	3.3	3.3	3.2	3.3
Alanine	3.4	3.6	3.3	3.5
Cystine	13.2	9.0	6.3	4.9
Valine	5.5	5.7	5.6	5.7
Methionine	0.6	0.4	0.4	0.4
Isoleucine	3.2	3.3	3.6	3.3
Leucine	7.0	7.1	6.7	7.1
Tyrosine	2.7	2.8	2.7	2.7
Phenylalanine	2.2	2.2	2.0	2.1

a : treated by 23°, 30 min

a' : treated by 60°, 30 min

b' : treated by 60°, 60 min

c' : treated by 60°, 120 min

TABLE V. Amino Acid Analysis of the Hair treated by Depilatories

Amino acid	Content (%)	
	10 min	20 min
Cysteic acid	0.7	0.7
Aspartic acid	6.0	6.0
Threonine	5.8	5.1
Serine	6.6	6.5
Glutamic acid	14.1	13.3
Proline	6.9	6.8
Glycine	3.6	3.4
Alanine	3.5	3.5
Cystine	13.0	8.3
Valine	5.8	5.8
Methionine	0.8	0.6
Isoleucine	3.4	3.4
Leucine	6.7	6.7
Tyrosine	2.8	2.8
Phenylalanine	2.2	2.2

other amino acids : methionine sulfoxide
methionine sulfone
one unknown peak

コールドパーマ液による処理の場合のアミノ酸の溶出
毛髪は損傷を受け Table VI に示すようにケラチンの分解によって生ずるアミノ酸の溶出が認められた。

Fig. 2. Cystine and Cysteic acid of the Hair treated by Hair-bleaching Solutions

—○— : cystine — : cysteic acid

Fig. 3. Cystine and Cysteic acid of the Hair treated by Hair-dyes

—○— : cystine — : cysteic acid

ヘアブリーチ液による処理の場合のアミノ酸の溶出

コールドパーマ液の場合と同様、毛髪は損傷を受け、Table VI に示すようにケラチンの分解によって生ずるアミノ酸の溶出が認められた。

考 察

美容材料の中で毛髪を損傷しやすく、使用上注意を要する製品としてコールドパーマ液、合成染毛剤およびヘアブリーチ液があり、これらの製品によって毛髪のアミノ酸組成が変化することについては、その一部が知られている。

著者らはアミノ酸自動分析機によりアミノ酸組成を把握する方法を用いたが、この方法を用いるとき、酸による毛髪の加水分解に際し、cystineのごとく減量する傾向のものがあつて、従つて、これらのアミノ酸の定量値は実際量より低い傾向があるため、実際量を求めるために、測定値にある係数を乗じて得る方法⁵⁾や、あるいは加水分解の時間を変化させて得た系列の分解液をつくり、時間の延長と分解率の増加(測定値の低下)との関

5) C. R. Robins, C. Kelly, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **20**, 555 (1969).

TABLE. VI. Release of Amino Acids of the Hair treated by Cold-waving Lotions and Hair-bleaching Solutions

Amino acid	Cold-wave 1			Hair-bleaching sol.		
	15 min	30 min	60 min	15 min	30 min	60 min
Cysteic acid	+	+	+	+	+	+
Hydroxy proline	+	+	+	/	/	/
Methionine sulfoxide	+	+	+	+	+	+
Aspartic acid	6.7	9.2	9.5	8.7	13.3	14.0
Methionine sulfone	+	+	+	/	/	/
Threonine	+	+	+	+	+	+
Serine	6.7	11.6	12.0	4.6	7.4	9.3
Glutamic acid	3.6	4.6	5.0	9.5	12.7	14.0
Proline	+	+	+	+	+	+
Glycine	5.6	9.6	14.8	10.5	16.7	18.0
Alanine	3.9	5.2	7.2	3.1	4.7	4.9
Valine	5.5	7.1	7.4	+	+	+
Isoleucine	2.6	3.8	4.0	3.0	5.8	6.7
Leucine	3.9	3.9	4.0	2.1	3.8	4.5
Tyrosine	1.6	3.9	3.9	+	1.0	2.7
Phenylalanine	1.4	2.6	3.0	1.8	2.4	3.5

μg/g of hair

係から求める方法⁶⁾などが用いられている。著者らは、各種の美容材料による損傷の場合のアミノ酸の消長を、正常毛のそれと比較する方法をとったため、加水分解の条件を正確に同一にし、かつ、その際のバラツキを考慮して、同一の毛髪を3回加水分解して得られた試料液についての平均の測定値を、ただちに比較して判定する方法をとった。

コールドパーマ液の処理によって cystine の減量と cysteic acid の増量が認められたが、cysteic acid は、従来、ヘアブリーチ液やヘアダイのような酸化剤の使用により生成することが報告され²⁾、著者らも Fig. 2 および Fig. 3 のように著明な生成を認めている。しかるにコールドパーマ液による増量は、第2液の酸化剤によって生成するのか、あるいはチオグリコール酸とアルカリによる作用に、さらに第2液の作用が加わって生成するのか不明であるが、その生成のメカニズムについては今後の検討に待ちたい。

脱毛剤で毛髪を処理した場合には、cystine の著明な減少が認められた。これは脱毛剤の溶解作用によって、毛髪のケラチンが分解、溶出の結果ではないかと推定される。

コールドパーマ液およびヘアブリーチ液によって、いずれもアミノ酸の溶出が認められたが、これらの事実か

ら実際の美容院でのコールドパーマやヘアブリーチあるいはヘアダイに際しても溶出現象が起る可能性があり、注意すべきことと考えられる。

総括および結論

1. コールドパーマ液、ヘアブリーチ液、合成染毛剤および脱毛剤で処理した毛髪を塩酸で加水分解して得られた液をアミノ酸自動分析機を用いて分析し、アミノ酸組成の変化を正常毛と比較して検討した。

2. コールドパーマ液およびヘアブリーチ液を用いて毛髪を処理した場合、ケラチンの分解によって溶出する各種アミノ酸をアミノ酸自動分析機を用いて、定性的および定量的に調査した。

3. コールドパーマ液によって処理した場合の毛髪のアミノ酸組成を正常毛の組成と比較した場合、最も著明な変化は cystine の減少と cysteic acid の生成であった。

4. ヘアブリーチ液および合成染毛剤によって処理した場合の毛髪のアミノ酸組成を正常毛と比較した場合、著明な cystine の減少と cysteic acid の生成が認められた。すなわち、ヘアブリーチの場合には、60° 30分処理では cystine は正常毛の 13.9% に対して 8.9%、60分処理では 6.5%、120分処理では 5.0% に減少を示し、cysteic acid は、60° 30分処理では 6.3%、60分処理では 10.2%、120分処理では 11.5% と著明な増量を示した。

6) 小原哲二郎、鈴木隆三郎、岩尾裕之、“食品分析ハンドブック タンパク質,” 建帛社, 東京, 1969. pp. 32-116.

5. 脱毛剤で処理した毛髪のアミノ酸組成を正常毛と比較すると, cystine の減少は認められたが cysteic acid の生成は認められなかった. また methionine sulfoxide, methionine sulfone に一致する微量のピークが認められた.

6. コールドパーマ液およびヘアブリーチ液を用いて毛髪を処理した場合, ケラチンの分解によって生ずる各種アミノ酸の溶出が認められ, 損傷を受けることが証明

された.

謝辞 本研究を行なうに当り, アミノ酸自動分析機の使用につき多大の便宜を与えられ, さらに操作についても懇篤なご指導を戴いた東京都立衛生研究所微量分析部 戸谷哲也部長および風間成孔主任研究員に厚くお礼申し上げます.