Dyeing and Fading of Human Hair Translucent Keratin Film by Semi-Permanent Hair Colors*

Toshihiro Fujii, Misaki Imai, Kaori Hayashi, Yumiko Ito

** Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University

The dyeing and fading of semi-permanent hair colors were examined using transparent human hair keratin film. Among four kinds of commercial semi-permanent hair colors, the translucent keratin film was significantly dyed with three products. The coloring was dependent on dyeing time and increasing dyeing number, and the latter was important to gain deeper dyeing. When the film was dyed by two different products and analyzed by a spectrophotometer, spectra of the average absorbance were independent of the dyeing order. Compared with the dyeing of oxidative hair color products, no significant formation of cysteic acid was found in the films dyed with semi-permanent hair colors. When the dyed films were immersed in distilled water and tap water, the fading by tap water was faster than that by distilled water. The addition of EDTA to the tap water suppressed the color fading, whereas the addition of CaCl_2 to distilled water caused the fading, indicating that metal ions will be closely related to the fading by water. The fading was also observed when the dyed films were exposed to artificial light (300–2500 nm) using a solar simulator. The fading was conveniently measured and the rate of change indicated the difference between the products. These results suggest that translucent keratin film will be useful to develop damage-free, anti-washout, and less-photofading hair color products.

Key words : keratin film, semi-permanent hair color, single dyeing, double dyeing, spectrophotometric analysis, cysteic acid, water fading, light fading, metal ion, substitute

* Received, December 16, 2016; Accepted, February 24, 2017

** 3-15-1, Tokida, Ueda 386-8567, Japan

半永久染毛料によるヒト毛髪由来の 透明型ケラチンフィルムの染色と退色*

藤 井 敏 弘, 今井美沙季, 林 香, 伊 藤 弓 子

**信州大学 繊維学部

半永久染毛料による染色と退色に関して、透明型ケラチンフィルムを使用して調べた。市販されている4種の製品を使用したところ、3製品においてケラチンフィルムの明確な着色がみられた。着色と退色は分光光度計によるスペクトル（300～800 nm）分析と分光測色計による色差変化により測定ができた。着色は染色回数と染色時間に依存しており、濃い着色を得るには染色時間よりも、染色の回数を増やすことが重要であった。異なる2種類の染毛料で連続して染色したケラチンフィルムは、個々の染色で得られたスペクトルを加算した平均的なスペクトルが得られた。過酸化水素を含有している酸化染毛剤の処理により形成されるダメージ分子のシステイン酸は、染色回数を重ねても半永久染毛料においては検出されなかった。染色ケラチンフィルムからの水洗による色落ちを調べたところ、色差値の低下は蒸留水よりも水道水の方が約2倍も高く、金属イオンが原因物質であった。ソーラーシミュレータを用いた光照射により経時的な退色を観察することができた。これらの退色においては染色に使用した製品間での相違がみられた。ケラチンフィルムは半永久染毛料による染色と退色を簡便に検出し、評価するのに有用であることが明らかとなった。

1. 緒 言

若さと美しさへの意識の高まりから、ヘアカラーの施術率が、特に50歳代以上の年代において高くなっている。人口の減少と高齢化社会に入ったわが国において染毛料は安定した化粧品目の1つであり続けることが推測できる。実際、化粧品全体の出荷統計は2017年と2014年を比較してほとんど伸びていないのに対して、2014年の染毛料の出荷額は2007年と比べて5.3%も増加している¹⁾。最も繁用されている永久（酸化）染毛剤と比較して、半永久染毛料はアレルギー反応を惹起させる物質や過酸化水素などの酸化剤を含まない。そのため、肌や髪の毛を痛めにくく、アレルギーも引き起こしにくい施術と考えられている。しかしながら、半永久染毛料による染髪は退色を起こしやすく、発色とその保持に優れたヘアカラー製品の開発は今後も継続すべき課題と考えられる。

毛髪のコルテックス部位は永久染毛剤ばかりか半永久染毛料のターゲットとして考えられている。コルテックスのタンパク質から作られているケラチンフィルムは代替毛髪として染毛料で使われる原料から製品までの評価に活用で

きることが想定され、実際に永久染毛剤により染色を受けることを明らかにしてきている²⁾。今までのケラチンフィルム（従来型）はほぼ白色で光透過性を示さない不透明型フィルムで、SEMにおいて0.5 μm 以下の微粒子が凝集した微細な網目構造が観察されている^{2), 3)}。ケラチンフィルムの作製条件を変えると光透過性を示す茶色を帯びた透明型フィルムが形成される⁴⁾。透明型フィルムでは不透明型フィルムがもつようなネットワーク構造はみられず、同量のタンパク質量においてフィルム厚は約半分となり、よりパッキングされた状態で自己集合して構築されている。興味深いことに、いくつかの酸化染毛剤により透明型ケラチンフィルムは不透明型フィルム以上の染色を受ける。また、透過光を使用した測定に適していることから、汎用機器として使われている分光光度計を使用しての分析が容易である⁵⁾。

半永久染毛料による頭髪への染色は、酸化物質を使用する永久染毛剤と比べてダメージレスな施術として知られている^{6), 7)}。染料や色素の染色部位はキューティクルとそのやや内側とされている。一方、コルテックスを構成しているケラチンとケラチン結合タンパク質（KAPs）の一部はキューティクルにも分布していることが知られている⁸⁾。このことから、半永久染毛料や一時染毛料に分類されている非酸化染毛剤や天然系の染毛剤がケラチンとKAPsから

* 2016.12.16 受付, 2017.2.24 採用

** 〒386-8567 上田市常田 3-15-1

形成されているケラチンフィルムと結合・吸着し、着色できることが考えられた。そこで、市販されている半永久染毛料を使用して透明型ケラチンフィルムへの染色処理を行ったところ、酸化染毛剤の場合と同様に染色がみられた。

本研究においては、半永久染毛料と透明型ケラチンフィルムを組合せて、① 染色とその分析、② 染毛料の組合せと着色、③ システイン酸の分析、④ 水と光による退色評価への適用を中心とした結果を報告する。

2. 実 験

2.1. 透明型および不透明型ケラチンフィルムの作製と分析

化学的な施術をしていない複数のボランティアから提供された頭髮は、5～20 mmに裁断後、信大法溶液（5 mol/L 尿素、2.6 mol/L チオ尿素、250 mmol/L DTT、25 mmol/L Tris-HCl, pH 9）に浸し、50℃下で約24時間抽出を行った。ろ過と遠心操作を行い、毛髪タンパク質溶液（20～30 mg/mL）を回収した^{4), 5), 9), 10)}。このタンパク質溶液に酢酸を混合し、蒸留水を満たした培養シャーレ（直径35 mm）に素早くキャストイングをしてフィルムを形成させた。透明型のフィルム形成には高濃度酢酸（50～100 mmol/L）、不透明型のフィルム形成には低濃度酢酸（20～30 mmol/L）を用いた。フィルムはフィルター水で24時間以上洗浄した後に、自然乾燥した。タンパク質溶液からフィルムへの変換を示す回収率は、質量測定により調べた。タンパク質量は、Bradford法と質量法で測定した¹¹⁾。

2.2. 半永久染毛料による染色とその評価

市販されているトリートメントタイプで非酸化系の染毛料を4種類購入して使用した（製品A～D）。直径35 mm培養プラスチックシャーレの底面のケラチンフィルムとベージュ色の毛髪束（ビューラックス社から購入；約0.5 g）に約1.5 gの染毛料を添加し、筆で均一になるように迅速な塗布をし、37℃の保温庫に入れて20分間保温した。染色後のフィルムと毛髪はシャワー水約10 Lでの洗浄により染毛料を十分に落とし、室温で一晩以上乾燥させて測定などに使用した。複数回数の染色では37℃下で20分間の反応を基準として、室温で一晩以上乾燥させた後の試料に対して次の染色を行った。これを3回まで繰り返した。

着色は分光測色計（NF 333；日本電色工業）を用いて測定した。白板を基準として $\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$ で色差を計算した^{2), 4), 12)}。 ΔE^* は ΔE (染色後) - ΔE (染色前)とした。透明型ケラチンフィルムの吸光度は紫外可視分光光度計（UV-2700；島津製作所）を用いて測定した。染色したフィルムを試料側のホルダーに両面テープで貼り付

け、未染色のフィルムをブランクとして、300～800 nmまでの波長でスキャンした。1試料/シャーレあたり、4カ所の異なる場所を測定しその平均値±S. D. を求めて使用した。

2.3. フーリエ変換型赤外分光（FT-IR）/ATR測定

未染色と染色後のケラチンフィルムはシャーレから掻き取った後、乳鉢で粉体とした。一方、毛髪試料は細断した後、マルチピーズショッカー（MB755U(S)；安井器械）で粉体とした。赤外線吸収測定はフーリエ変換赤外分光光度計（IR Prestige-21；島津製作所）のATR法を使用した。スキャン回数は50回、分解能は4 cm⁻¹、波数範囲は4000～600 cm⁻¹の条件で測定し、1076 cm⁻¹の吸収スペクトルで規格化を行い解析した^{2), 4), 5), 13)}。

2.4. 退色実験と評価

製品BとCで1回染色した透明型ケラチンフィルム（乾燥品）を40℃に保温した蒸留水、水道水（長野県上田市の水道水；硬度45 mg/L）、0.5 mmol/L CaCl₂液で60分間浸した。最初の浸水液を回収後、全ての試料は蒸留水で洗浄した^{2), 5)}。自然乾燥させたフィルムと最初の浸水液の色差と吸光度の測定から退色を数値化した。

光照射には、太陽光照射システム（セリック株式会社 SXL-500 V2；300～2500 nm）を使用した。紫外線強度（365 nm）は1.8 mW/cm²の条件として、製品BとCで1回染色した透明型ケラチンフィルムの表面ができるだけ全面的に照射されるように配置して、各時間照射後に色差と吸光度を測定した⁵⁾。

3. 結果と考察

3.1. トリートメントタイプ半永久染毛料による染色と観察

市販されているトリートメントタイプの半永久染毛料（製品A～D）の頭髮への染色条件は製品間で異なるが、ここでは37℃で20分間の染色を基準とした。毛髪においては4製品すべて染色されるが、透明型と不透明型ケラチンフィルムにおいては3製品で明確な染色がみられた（Fig.-1）。製品A～Cは7～10種類の染料と色素が含まれるのに対して、製品Dにおいては3種類と少ないことが原因の1つと考えられた。次に、不透明型フィルム（17.7 mg/dish）より少ないタンパク質量の透明型フィルム（13.9 mg/dish）においてより濃く染色されていることが、肉視で判別することができた。この現象は永久染毛剤での染色結果と一致することから⁵⁾、透明型ケラチンフィルムはヘアカラー剤による染着性が高いことが示された。

3.2. 色差とスペクトルでの分析

分光測色計を用いてFig.-1の2種類のフィルムと毛髪

Fig.-1 External view of translucent (T) and non-translucent (N) keratin films and hair (H) after treatment of semi-permanent hair colors.

The keratin films and hair were dyed with the commercial hair color reagents for 20 min at 37°C. Symbols U, A, B, C, and D show Undyed state, Products A, B, C, and D, respectively.

の染色による色差の変化を測定した (Fig.-2 (a)). 不透明型ケラチンフィルムと毛髪は製品 D を除いて類似した色差値を示した。一方、透明型ケラチンフィルムは不透明型フィルムと比べ低いタンパク質量にもかかわらず 1.6~2.0 倍も高い値を示した。両フィルムを可溶化してその成分を電気泳動で分析したところ、ケラチンと KAPs で構成されており、有意な差は見られなかった⁵⁾。このことから、フィルムの構築が製品間の染色性に影響を与えていることが推測された。

次に、透明型ケラチンフィルムの利点を活かし、分光光度計により 300~800 nm までの波長の吸光度を測定した (Fig.-2(b)). 製品 A~C のいずれも 490 nm 付近に最大の吸収ピークをもつ特徴があり、色合いの大きな差が認められない原因の 1 つと考えられた。この極大吸収に加えて、製品 A では 583 nm に、製品 B では 576 nm と 616 nm に、製品 C で 591 nm と 628 nm に小さなピークがみられた。一方、製品 D においては吸収とピークは認められなかった。

これらの結果、各製品はピークの波長、大きさ、数から特有のスペクトルパターンがあり、染着性は透明型ケラチ

Fig.-2 Color difference and absorption spectra of the keratin films and hair after treatment with semi-permanent hair colors.

The color of the samples dyed with the commercial semi-permanent hair colors shown in Fig.-1 were measured by a colorimeter and expressed as ΔE^* (a). Absorbance of the dyed translucent keratin film was measured by a spectrophotometer (b).

ンフィルム/分光光度計の組み合わせで分析できることが明らかとなった。

3.3. 染色回数と染色時間が着色へ与える影響

トリートメントタイプの染毛料は永久染毛剤と比べて染着性が低く色落ちしやすいために短期間に繰り返し染色することが推奨されている。このため、製品 B と C と透明型フィルムを用いて染色回数と染色時間が着色に与える影響を調べた。両製品とも染色回数と染色時間に比例して着色は増大することが視認でき、それらのスペクトルのパターンから色合いは保たれた状態で染着度が増大することが確認できた (Fig.-3(a), (b)). 次に、染色回数と染色時間の変化を 490 nm の波長で数値化したところ、吸光度はこれらのパラメータに対して直線的に比例して増大した

Fig.-3 Effects of dyeing number (solid line ; 20 min $\times$ 3 times) and incubation time (dotted line ; 20, 40, and 60 min) on the dyeing of the translucent keratin film.

Absorption spectra of the translucent keratin film dyed at 37°C with the Product B (a) and Product C (b). Absorbance change at 490 nm ($\Delta 490 \text{ nm}$) vs. dyeing number and incubation time (c).

(Fig.-3(c)). 染色回数と染色時間の関係を比較したところ、20分間を2回繰り返したフィルムは60分間染色処理したフィルムとほぼ同じ吸光度を示した。このため、染色時間の延長は濃く染色するために有効ではあるが、染色回数を増やしたほうがさらに効果的であることが示された。また、透明型ケラチンフィルムは繰り返しの染色処理に耐えられ、着色濃度が変化する性質を保持していることも示された。

3.4. 二重染色と着色

施術したヘアカラーが期待していた色調や染色濃度に染まらないなど気に入らない場合、異なるグレードや他社製品への変更を消費者は選択する。こうしたケースにおいては、根元付近の生え際では問題が少ないが、すでに染色されている毛髪部位においては二重染色となるために、期待していない色合いとなることが想定できる。

そこで、Fig.-3に示した製品BとCによる2回染色(BB, CC)に加えて、B $\rightarrow$ CとC $\rightarrow$ Bの順番による2重染色を行った。B $\rightarrow$ CとC $\rightarrow$ Bの吸光度はBBとCCの間の値を示し、そのスペクトルパターンはB, Cの1回染色での値を足した計算値(点線)と類似していた(Fig.-4(a))。吸収パターンが異なる550~650 nmを詳細に調べると、BBでは576 nmと616 nm, CCでは588 nmと628 nmに低いピークがあるのに対して、B $\rightarrow$ CとC $\rightarrow$ Bでのピークは587 nmと621 nmになっており両者の中間的な値を示した(Fig.-4(b))。L*a*b*表色系を採用している分光測色計を使用して計測したL*a*b*においてもB $\rightarrow$ CとC $\rightarrow$ B染色フィルムはBBとCC染色フィルムの中の値であった(data not shown)。

これらの結果、毛髪ケラチンをターゲットとした染毛料を開発する上で透明型ケラチンフィルムは有用な代替毛髪デバイスになることが示唆された。

3.5. システイン酸の形成

髪に優しいとされている半永久染毛料は、1剤/2剤タイプの永久(酸化)染毛剤の2剤で使用されている過酸化水素などの強力な酸化剤を添加することなく染髪できる特色がある。毛髪タンパク質に多く含まれているシスチン/システインが過酸化水素により酸化を受けるとシステイン酸が生成する。この副生成物はシスチンへの再結合ができないことに加えて表面電荷を大きく変化させることからダメージ分子として知られている。この検出にはアミノ酸分析やフーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR)が使われている^{[4], [5]}。私たちはFT-IR/ATR法を使い、ブリーチや酸化染毛剤で処理したケラチンフィルムにおいてシステイン酸が高感度で検出できることを報告してきている^{[2], [5], [13]}。そこで、製品BとCで1~3回繰り返し染色した透明型ケ

Fig.-4 Effect of double dyeing on the translucent keratin film with the Products B and C.
Absorption spectra at 300–800 nm (a) and the enlarged illustration at 550–650 nm (b) of the double dyeing of the translucent keratin film.

ラチンフィルムを粉末とし、これらに含まれるシステイン酸を3%過酸化水素で処理したフィルムをコントロールとして測定した (Fig.-5)。システイン酸に由来する 1041 cm^{-1} のピークは過酸化水素処理したフィルムにおいてのみ検出することができた。つまり、両製品ともに3回までの染色によりダメージ分子として知られているシステイン酸はほとんど生成していないことが示された。

3.6. 水処理が退色に与える影響

水、光、シャンプー類処理などがカラー毛髪の色退色を引き起こす要因と考えられている。永久染毛剤染色後の不透明型と透明型ケラチンフィルムは水道水により色落ちが著しく生じ、簡便に分析ができることから、染色だけでなく退色の評価への染色フィルムの活用も提案している^{2),5)}。

製品BとCで1回染色した透明型ケラチンフィルムを用いて、退色性に関して調べた。蒸留水と水道水に 40°C で60分間浸した後にフィルムのみならず最初の浸水液を回収して吸収スペクトルを測定した。浸水後のフィルムに

Fig.-5 FT-IR spectra of the translucent keratin film after treatments with Products B and C, and H_2O_2 . The keratin films were treated for 20 min at 37°C (up to 3 times) with Products B and C, and 3% H_2O_2 (a). Spectra after 1 time were normalized as 1 at the peak of 1076 cm^{-1} . Dotted line, untreated film; solid line, films after being treated for 3 times. Relative amounts of cysteic acid (1041 cm^{-1}) from the treatments (1–3 times) (b).

おいては幅広い波長 ($400\sim600\text{ nm}$) での吸光度は低下しており、この退色性は浸水液においても確認することができた (Fig.-6)。永久染毛剤の場合と同様に、水道水における退色性は蒸留水と比べ両製品とも高かった。

永久染毛剤で染色したケラチンフィルムにおいてもその色落ちは蒸留水よりも水道水で処理したほうが顕著で、金属イオンがこの原因物質として知られている^{2),5)}。このため製品BとCで染色したケラチンフィルムを用いてキレート剤のEDTAとカルシウムとマグネシウムイオンの影響を調べた。浸水前後でのフィルムの色差変化を調べたところ、両製品とも蒸留水よりも水道水で処理した方が

Fig.-6 Effect of water on the fading of the dyed translucent keratin films with Products B and C. The dyed keratin films with Products B (a) and C (b) were incubated with distilled water (DW) and tap water (TW) for 60 min at 40°C. Dotted line, film before rinse.

ΔE^* 値は有意に減少していることが確認できた (Fig.-7)。Fig.-6と同様に、測色計での結果においても製品Cは製品Bよりも変化量が多いことから、製品間の水による退色性の相違を検出できることが示された。次に、水道水にEDTAを加えた溶液では ΔE^* 値が低下し、蒸留水に CaCl_2 あるいは MgCl_2 を加えた溶液では ΔE^* 値は高くなった。 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を添加した場合も退色の増大がみられることから塩素イオンの影響はみられなかった。使用した水道水の硬度は45 mg/Lで、このすべてがカルシウムイオンによるものとして計算すると約0.4 mmol/Lの計算値となるため、0.5 mmol/L CaCl_2 による退色は妥当と思われた。これらの結果、カルシウムあるいはマグネシウムイオンが水に依存した退色に密接に関与していることが明らかになった。

ケラチンフィルムは毛髪内部に存在するケラチンフィラ

Fig.-7 Effects of EDTA, CaCl_2 , and MgCl_2 on ΔE^* value of the dyed translucent keratin films with Products B and C.

The dyed keratin films with Product B and Product C were incubated with tap water containing EDTA and distilled water containing CaCl_2 or MgCl_2 for 60 min at 40°C. Decreased ΔE^* (%): $[\Delta E^*(\text{before fading}) - \Delta E^*(\text{after fading})] / \Delta E^*(\text{before fading}) \times 100$.

メントの階層構造、細胞膜複合体 (CMC) やキューティクルをもたない。退色においては、結合・吸着後に解離した染料あるいは色素が CMC やキューティクル層に妨げられることなく外液に漏れることが考えられる。最近、私たちはケラチンフィルムがシャンプー類の処理にも耐えられ、その動的な摩擦が変化することを見つけて報告している^{16), 17)}。このことは染色ケラチンフィルムがシャンプー類による退色の分析にも利用できることを示唆しており、この面からの退色研究を進めている。

3.7. 光照射が退色に与える影響

不透明型ケラチンフィルムは光照射に耐えられ、カルボニル化タンパク質の形成の分析に利用されている^{18), 19)}。また、永久染毛剤で染色した透明型フィルムは太陽光照射システムにより、照射時間に依存した退色をすることを報告している⁵⁾。水による退色実験と同様に、製品BとCで染色したフィルムの太陽光照射システム (キセノン光源; 300~2500 nm) による退色性を調べた。この結果、両製品で染色したフィルムの色差には光照射時間に依存した連続的な低下が観察された (Fig.-8)。相対的な色差の減少率は製品Bよりも製品Cにおいて若干高いことが認められたが、水や金属イオンによる退色と比べてその製品差はわずかであった。同時に測定した吸光度スペクトルからも、照射時間に依存した同様な退色を確認している。

直径 50~100 μm のファイバー構造で不揃いな毛髪試料

Fig.-8 Effect of light irradiation on ΔE^* value of the dyed translucent keratin films with Products B and C.

The keratin films dyed with Product B (●) and Product C (○) were exposed to a solar simulator light for 0–10 h.

と比べ、二次元状態で均質性が高いケラチンフィルムはむらのない均一な光照射が容易にできるばかりか、照射時間に対して高い相関性をもつ退色の分析ができることが明らかとなった。このため定量的な退色を評価することが可能となり、その利便性の高さからも、ケラチンフィルムを光による退色性が少ない製品開発への利用が期待できる。

4. 結 論

透明型ケラチンフィルムの半永久染毛料による着色と退色は永久染毛剤の場合と基本的には類似した性質を示した。染色性に関しては4製品中3製品において毛髪および不透明型ケラチンフィルム以上の着色がみられた。永久染毛剤染色後のスペクトルにおいては450～550 nmに大きなピークを示すのみであるのに対して⁵⁾、半永久染毛料の場合は490 nm付近の大きなピークに加えて、580～630 nmにも小さなピークが確認できた。これは使用した製品に含まれている染料や色素の種類数が多いことによるものと推定された。同一製品では染色回数に比例して染色濃度が高くなることや、異なる製品による二重染色では個々の製品の中間的なスペクトルがみられることから、毛髪で期待される応答がフィルムにおいても生じており、その着色性は簡便に分析できることが明らかとなった。ケラチンフィルムは酸性アミノ酸が約18%、塩基性アミノ酸が約9%含まれ、毛髪ケラチンに近いアミノ酸組成から構成されている³⁾。このため、イオンの相互作用による結合・吸着が染色性に重要であることが考えられる。製品を使用した実験系では多くの薬品が含まれており複雑であるため、最小

限の染料と色素を使用したシンプルな実験系での分析がメカニズムの解明に必要である。

便利な永久染毛剤で多用されているパラフェニレンジアミンは高い抗原性を示すことから、この使用がアレルギーやかぶれを惹起することが問題となってきた^{20), 21)}。また、永久染毛剤(二剤タイプ)で使われている過酸化水素はシステイン酸を生成するが、半永久染毛料による処理ではこのダメージ分子の生成はほとんどみられなかった。高齢化が進むわが国において、50代からヘアカラーをはじめと20年以上は続けることが想定できる。長期間使用する顧客にとっては低アレルギー性でダメージレスな半永久染毛料に対する染色性と退色性への改善要望は、ますます高まるものと思われる。このニーズを満たす原料の探索、染毛料の開発、色落ち防止シャンプー類、洗髪水と光退色の評価に透明型ケラチンフィルムを活用することは研究生産性向上につながるものと考えられる。

引用文献

- 1) 鈴木高広, フレグランスジャーナル, 43 (6), 53–62 (2015)
- 2) 藤井敏弘, フレグランスジャーナル, 42 (3), 48–53 (2014)
- 3) 藤井敏弘, コスメティックステージ, 8 (2), 20–26 (2013)
- 4) 藤井敏弘, 伊藤弓子, 繊維学会誌, 71, 207–212 (2015)
- 5) 藤井敏弘, 田村朋宏, 林 香, 伊藤弓子, 繊維学会誌, 72, 96–103 (2016)
- 6) H. Søstved, U. Hesse, T. Menne, K. E. Andersen, J. D. Johansen, Br. J. Dermatol., 153, 132–135 (2005)
- 7) 安永秀計, 松原孝典, フレグランスジャーナル, 42 (3), 23 (2014)
- 8) L. Langbein, M. A. Rogers, H. Winter, S. Praetzel, J. Schweizer, J. Biol. Chem., 276, 35123–35132 (2001)
- 9) A. Nakamura, M. Arimoto, K. Takeuchi, T. Fujii, Biol. Pharm. Bull., 25, 569–572 (2002)
- 10) T. Fujii, D. Ogiwara, M. Arimoto, Biol. Pharm. Bull., 27, 89–93 (2004)
- 11) M. M. Bradford, Anal. Biochem., 72, 248–254 (1976)
- 12) T. Fujii, Y. Takashima, S. Takayama, Y. Ito, T. Kawasoe, J. Jpn. Cosmet. Sci. Soc., 37, 165–170 (2013)
- 13) T. Fujii, Y. Ito, T. Watanabe, T. Kawasoe, J. Cosmet. Sci., 63, 15–25 (2012)
- 14) V. Signori, D. M. Lewis, Int. J. Cosmet. Sci., 19, 1–13 (1997)
- 15) R. Kon, A. Nakamura, N. Hirabayashi, K. Takeuchi, J. Cosmet. Sci., 49, 13–22 (1998)
- 16) 藤井敏弘, 比嘉善一, 伊藤弓子, 川副智行, 粧技誌, 49, 328–333 (2015)
- 17) T. Fujii, Y. Higa, T. Okazima, Y. Ito, M. Koseki, J. Fiber

- Sci. Technol., 72, 166-172 (2016)
- 18) T. Kawasoe, T. Watanabe, T. Fujii, J. Jpn. Cosmet. Sci. Soc., 34, 287-291 (2010)
- 19) T. Kawasoe, T. Watanabe, T. Fujii, J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn., 45, 100-107 (2011)
- 20) K. Nishioka, M. Murata, T. Ishikawa, Jpn. J. Dermatol., 106, 1397-1401 (1996)
- 21) H. Søsted, T. Agner, K. E. Andersen, T. Menne, Contact Derm., 47, 299-303 (2002)