



アミノエチルチオコハク酸の髪質改善作用の実証とそのメカニズムの解明

佐藤, 聡太郎

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2025-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第9237号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/0100496518>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



(別紙様式 3)

論文内容の要旨

氏 名 佐藤 聡太郎

専 攻 海事科学専攻

論文題目 (外国語の場合は, その和訳を併記すること。)

アミノエチルチオコハク酸の髪質改善作用の実証と

そのメカニズムの解明

指導教員 堀田 弘樹

緒言

毛髪は、紫外線や摩擦等の外部刺激からの防御機能、体温調整機能など生命活動を維持する役割だけでなく美容面でも重要な役割を果たしている。男女問わず美しい毛髪への関心が高まり、パーマ処理、ヘアカラーやブリーチなどの化学処理によるダメージだけでなく、加齢(エイジング)に伴うくせやうねりなどをケアする製品、技術が常に望まれている。このようなヘアケア製品の評価のためには、毛髪の内部構造や表面状態の変化を観察する化学的分析、ハリやコシなど風合いを評価するための物理的分析の両方が重要である。我々研究チームは、髪質改善に用いられるフマル酸とシステアミンを加熱したサンプルを作成した。この技術は、魚介類缶詰内の黒変防止技術でも用いられており、熱に安定な C-S 結合を形成することが知られている。図 1 にアフリカ人毛に対して、それぞれサンプルを処理した結果を示す。この技術はアフリカ人毛のような極めて強い縮毛を矯正できる、従来にはない画期的な技術である。本研究では、この有効成分の同定、その機能性の評価とメカニズムの解明、また、毛髪の物性評価手法に関する検討も行った。

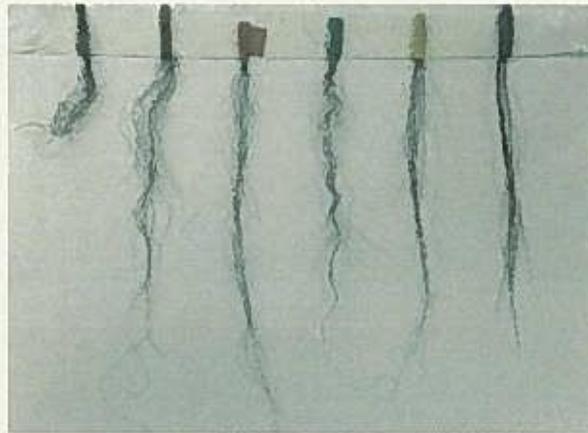


図 1 アフリカ人毛縮毛矯正処理結果写真

研究内容・結果**・有効成分の同定と物性評価手法の検討**

フマル酸とシステアミンを混合・加熱することにより得られる複合体の構造を明らかにするため、加熱混合物に LC/MS 分析を実施した。測定結果により、有効成分フマル酸にシステアミンが付加した、2-(2 アミノエチルチオ)コハク酸であることがわかった(図 2)。また、風合いの評価として様々な測定を行いその時の検出力、効果量をまとめた。検出力とはどれだけ正しく検定が行えているかの確率を表す。効果量とは検出したい差の程度、実験の効果を表す指標である。櫛通り試験や、摩擦試験など集合体としての測定は差が大きく観察されるが、引張試験など個体差が大きい実験、圧縮試験などのサンプル作成が難しい測定では差を見ることが難しかった。これらの結果から、2-(2 アミノエチルチオ)コハク酸を処理した毛髪が櫛通りや、摩擦などの物性が向上したことが確認でき、毛髪の風合いを評価するためにどのような手法が有効かを明らかにした。

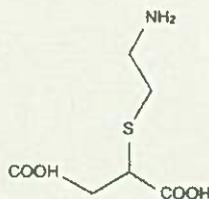


図 2 2-(2 アミノエチルチオ)コハク酸

・縮毛矯正メカニズムの解明

縮毛矯正処理のメカニズムを解明するために、SAXS 測定を行い毛髪内部のタンパク質中間径フィラメント(IF)に関する情報を得ることができた。処理によって IF 間距離が広がり、配列がよくなると分かった。また、アフリカ人毛の SAXS 分析では内部の構造が乱れているため非常にばらつきが大きいということが分かった。熱分析を用いた毛髪内部の水分量の測定では、処理を行ったサンプルは水分量が増加している傾向がみられた。以上より髪質改善処理を行うことによって、毛髪のたんぱく質が修復され毛髪内部の水分量が増加、たんぱく質間の水素結合が切断されることによって、柔らかさが生まれ、物性に変化がみられたと考えられる。

・ブリーチのダメージへの応用

SAXS 測定により 2-(2 アミノエチルチオ)コハク酸が毛髪内部の修復作用を持つことが示されたので、その修復作用をブリーチ処理に応用した。ブリーチ処理したダメージ毛に対して ATS 処理した結果は、毛髪の破断応力が向上していくのが確認されている。更に DSC を用いた毛髪のケラチン融解温度測定により、乾湿系ではブランクと差は認められなかったが、湿式系では ATS によりケラチンの融解温度の低下が緩和された。ATR 測定の結果では、毛髪ダメージの指標であるシステイン酸のピークが小さくなっていた。以上から、ATS がブリーチ処理の際に、システイン酸の生成を抑制し、毛髪内ケラチンの親水化を抑制することで結晶構造の低下を緩和したため、破断強度の低下を抑制したものと考えられる。また、毛髪表面に作用し、代わりに毛髪表面を修飾していることが、ATR 測定からも示唆された。

・マイクロバブルの毛髪への応用

付録ではマイクロバブルの毛髪への応用を考え、実験を行った結果を記した。マイクロバブル (MB) とは、直径数十～百 μm の気泡を指す。MB はその小ささに起因する様々な特性を持ち、工学・医療・環境など広い分野に応用が期待され、近年活発に研究が行われている。MB の特徴の一つとして洗浄能力がある。本研究では、MB の毛髪洗浄への応用を目指し実験を行った。ジアミン色素による染毛試験において、染毛に関与しなかった余分な色素が MB を含む水により効率的に洗い流されることが示され、染毛性を損なうことなくタオル等への色移りが抑制されることを示した。これは MB が多く含まれる水は、通常の水と比べて毛束に対する浸透性が向上するためであると、毛束を用いた浸透性評価により明らかにした。一方で、毛髪内への水の浸透、すなわち毛髪の膨潤は抑えられる結果を示し、毛髪へのダメージを抑制できることも示唆した。単位体積中の気泡の表面積が大きいほど、これらの効果が大きいことが示され、MB の効果が示された。

氏名	佐藤 聡太郎		
論文 題目	アミノエチルチオコハク酸の髪質改善作用の実証とそのメカニズムの解明		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教授	堀田 弘樹
	副 査	教授	蔵岡 孝治
	副 査	教授	岡村 秀雄
	副 査	特命教授	辻野 義雄
	副 査		
印			
要 旨			
<p>アミノエチルチオコハク酸 (ATS) とは、最近我々の研究グループが開発した毛髪化粧品原料である。毛髪ケラチンに作用しケラチンの配列を整えることで、毛髪のうねりを改善することができる。このような強い縮毛矯正作用、すなわち髪質改善作用を示す原料である。ATS はフマル酸とシステアミンから合成される。これらの原料は共に微生物による生合成が可能なることから、自然にやさしい天然由来原料として次世代の化粧品原料として有用である。しかし、当初は化粧品原料であるフマル酸とシステアミンからどのような物質が生成しているか分からなかった。本研究では、これらの反応生成物を分離し、成分の化学分析を行うことで ATS を同定した。さらに ATS が髪質改善作用を示すことを物性測定から明らかにし、よく知られた既存法との比較を行うことでその効果の高さを実証した。さらに X 線分光測定、赤外線測定などの化学分析手法を駆使して、ATS の作用機序を明らかにした。</p> <p>本学位論文は全 6 章 (6 章は業績リスト) と付録 (その他の参考論文) から構成されている。以下に論文の概要を記述する。</p> <p>第 1 章は、本論文の緒言にあたる章として、毛髪の化学構造、縮毛が起こる仕組み、縮毛矯正の技術について歴史的な流れから最近の技術まで説明されている。</p> <p>第 2 章では、まず、髪質改善効果を示す有効成分の同定の過程を示した。フマル酸とシステアミンの反応生成物を LC-MS や NMR により分離・分析し、ATS が選択的に合成されていることを示した。クリックケミストリーの一つとして知られているチオール-エン反応により、選択的に高効率で合成されることを見出した。そこで、ATS の効果を明らかにするため、ATS により処理した毛髪の物理特性を測定し、既報技術との違いを比較・評価した。手触りなどの触感では、大いにその違いを感じ取ることは出来るが、それを数値化し、定量的に違いを評価することは多くの研究者を悩ませる課題である。毛髪科学の分野でよく用いられるカールリテンション試験をはじめ、表面摩擦試験、曲げ試験、ねじり試験、櫛通り試験、引張試験、圧縮試験などを行った。これらは繊維の評価手法として一般的に行われている方法であり、それらが毛髪の評価にもよく適用されている。これらの試験の結果、摩擦、曲げ、ねじり、櫛通りにおいて既存法との違いが観察され、ATS の髪質改善効果を実証できた。本研究では、有効成分である ATS の同定並びに、その有効性の物性評価法を比較し、特に曲げ試験などの手法が評価に適していることを明らかにした。</p> <p>第 3 章では、ATS により処理した毛髪を小角 X 線散乱測定 (SAXS) や熱分析による水分量測定により化学的に髪質改善効果の作用機構を明らかにした。SAXS 測定は兵庫県佐用郡にある大型放射光施設 SPring-8 において、毛髪一本一本について行った。SAXS により毛髪内部を構成するタンパク質からなる中間径フィラメント (IF) に関する情報を得ることができた。ATS 処理によって IF 間の距離が広がり、かつ、各繊維の配列が整い、よりまっすぐに配列するようになることが分かった。特にアフリカ人毛の SAXS 分析では処理前の内部構造が極端に乱れているため、IF 間距離や IF 同士のなす角 (配向角) に非常にばらつきが大きいということが分かった。それに対して ATS 処理を施すとばらつきが小さくなり、</p>			

氏名 佐藤 聡太郎

内部構造の乱れが小さくなっていることが分かった。このように ATS が IF 直接作用していることを示唆する結果が得られ、ケラチン同士の架橋に関わっていると推定された。

また、熱分析を用いた毛髪内部の水分量の測定では、ATS 処理を行ったサンプルは毛髪内に含有する水分量が増加している傾向がみられた。以上の結果から、ATS による髪質改善処理によって、毛髪たんぱく質の配列が修復され毛髪内部の水分量が増加、たんぱく質間の水素結合が切断されることによって、柔らかさが生まれ、曲げ特性等の物性に变化がみられたと考えられた。

第4章では、ブリーチ処理に対する毛髪の傷みを ATS が軽減する効果について検討を行った。一般的にアルカリ条件下で過酸化水素や過硫酸塩により毛髪内メラニンを酸化分解するブリーチ処理は、毛髪表面のみならず毛髪内の構造にダメージを与えることが知られている。このようなダメージの軽減は、毛髪化粧品の開発において重要な課題の一つである。ブリーチ処理により毛髪が脱色されるが、それに伴い引張試験において評価される破断応力の低減が見られる。ブリーチ処理直後に ATS 処理を行った結果、この破断応力の低減を抑え、未処理毛と同等の物理的強度を保つことが示された。脱色の度合いには影響を与えないことからブリーチにおける欠点の一つである強度の低下を抑える働きがあることを実証した。さらに熱分析による毛髪のケラチン融解温度測定により、乾湿系ではブランクと差は認められなかったが、湿式系では ATS によりケラチンの融解温度の低下が緩和された。また赤外線 ATR 測定では、毛髪ダメージの指標であるシステイン酸の生成が抑制されることも明らかとなった。以上の結果を総合すると、ATS がブリーチ処理の際に、システイン酸の生成を抑制し、毛髪内ケラチンの親水化を抑制することで結晶構造の低下を緩和したため、破断強度の低下を抑制したものと考えられる。また、毛髪表面に作用し、代わりに毛髪表面を修飾していることが、ATR 測定から示唆された。

第5章では、これらの結果をまとめている。

第6章にはこれまでの業績リストを示した。

最後に付録として、直径数十～百 μm の気泡を含むマイクロバブル (MB) 水の頭髪洗浄への利用について、毛髪科学誌に掲載された論文 (学会発表プロシーディングを再編集し、まとめなおしたもの) をまとめている。一般的に MB 水は洗浄能力を示すことが知られ、本研究では、毛髪洗浄への応用を検討した。MB 水はジアミン色素による染毛試験 (白髪染め) において、余分な色素を効率的に洗い流すことが示され、染毛性を損なうことなくタオル等への色移りが抑制されることが分かった。普通の水と比べて毛束に対する浸透性が向上する一方で、毛髪内部への水の浸透、すなわち毛髪の膨潤は抑えられる結果を示し、毛髪へのダメージを抑制できることも示唆した。なお、この研究成果に基づき、アドファーマ株式会社より BUBLISS[®] として MB 発生装置を含むシャワーシステムが製品として販売されている。

本研究は自然環境の保全に配慮した新規化粧品成分であるアミノエチルチオコハク酸について、その髪質改善効果について研究したものであり、その効果や作用機構について重要な知見を得たものとして価値のある集積である。提出された論文は海事科学研究科学学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の 佐藤 聡太郎 は、博士 (工学) の学位を得る資格があると認める。