

平成 30 年 5 月 26 日現在

機関番号：44519

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K16185

研究課題名(和文)天然由来材料を化学修飾した染毛料の合成と機能性

研究課題名(英文)Hair Colouring by Dyestuffs from Biobased Materials and Functions

研究代表者

松原 孝典(MATSUBARA, Takanori)

産業技術短期大学・機械工学科・講師

研究者番号：40735536

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：染毛(ヘアカラーリング)において、皮膚のかぶれなどの人体負荷や合成染料を利用することによる地球環境への負荷を低減するため、天然由来材料を用いた染毛の研究を行った。天然由来材料を化学修飾(酸化)することによる染料の合成とその染色特性、化学反応を染色プロセスに活用する染色性向上の方策、実用化を目指した研究などに取り組んだ。さらに、酸化された天然由来材料に機能性(抗酸化性・紫外線保護性)があるため、毛髪の紫外線に対する保護機能についても評価した。本研究成果により、将来染毛による疾病になる人が減ることや、持続可能な開発へ貢献することを期待する。

研究成果の概要(英文)：Oxidation hair dyes are almost used for human hair colouring, and gives skin irritation to some people. In the research, hair colouration by using biobased materials was attempted in order to invent novel milder and safer dyeing for human and environment. The results are the following: (1) the colourants by oxidation of biobased materials were obtained and the dyeing properties were experimented. (2) The dyeability were improved by utilising the oxidation to the dyeing process. (3) The colouring for practical use were tried by using some chemical oxidants. (4) The protection effect on photo-degradation of human hair treated with tea extract was evaluated. It was found that the effective materials are with catechol structure, which are called "Biocatechol" such as catechins, hematoxylin, brazilin and tea extracts. We expects that this research results contribute toward decreasing number of people who are getting the disease and proceeding sustainable development.

研究分野：染色機能加工

キーワード：天然由来材料 染毛 ヘアカラーリング 酸化反応 バイオカテコール バイオベースマテリアル 毛髪の光劣化抑制 白髪染め

1. 研究開始当初の背景

(1) 染毛の現状

近年、髪を染める(染毛)人口が世界的に増加し、染毛によって身体に起こる問題が数多く報告されるようになった。染毛では、頭皮上で化学反応させて染色を進行する酸化染料がほとんど用いられ、その使用に伴い、皮膚のかぶれ・アレルギーなどの急性疾病、薄毛症・脱毛症・白髪化・再生不良貧血・リンパ腫・白血病・悪性腫瘍などの慢性疾病が発生し、それらの疾病は酸化染料の構成成分や反応生成物によるものとされている[]。また、持続可能な社会への転換という社会的要求から、人体と環境への負荷を低減させた天然由来材料を用いた染毛用染料が希求されている。現状では、ヘナなどの天然色素を用いた染毛[]。最近では毛髪の黒色素メラニンの前駆物質を用いた染毛[]が実用化されている。それらは、人体への負荷は低いが、毛髪を十分に染めることはできず、洗髪や光などで染色毛髪の色落ちが大きいという別の問題がある。

(2) ヒトにも地球環境にも優しい染毛法

洗髪や光による色落ちが小さい天然由来材料を用いる染毛法がある[]。茶などに含まれる(+)-カテキンを生体に含まれるチロシナーゼ等の酵素で酸化して得られる染料は、皮膚刺激なしで毛髪を黄~橙~茶色系に染毛可能である。染料の染色性は十分ではないが、染色された毛髪は30回の洗髪や高強度の光を当てても色落ちはほとんどなく、染毛料として希求されている性質をもつ。

そこで、本研究では天然由来材料の酸化反応を利用する染毛法において、染色性の向上と色調幅の拡大を試みた。天然由来材料には、酸化反応により色素化するために重要な構造のカテコール構造(o-ジヒドロキシベンゼン構造)をもつ物質を選び、その中でもカテキン類を中心に研究した。本研究では天然由来のカテコール化合物を「バイオカテコール」と呼ぶ。一方、毛髪は太陽光に含まれる紫外線で劣化するが、染毛により毛髪の保護ができないかどうか評価した。

2. 研究の目的

バイオカテコールの酸化反応を利用する染毛法において、本研究では次の目的を達成することを目指した。

- (i) カテキン類の化学修飾(化学反応)により染色性を向上
- (ii) (i)を様々なバイオカテコールにも適用して色調幅を拡大
- (iii) 染毛することで紫外線による毛髪の劣化を抑制できないかを評価

3. 研究の方法

次の流れで研究を進めた。

- (i) カテキン類由来染料の染色特性調査
- (ii) カテキン類の酵素酸化を用いた染毛

における染色性の調査

- (iii) カテキン類の酸素による化学酸化を用いた染毛における染色性の調査
- (iv) 様々なバイオカテコールをもちいた色調幅の拡大の検討
- (v) 化学酸化剤と組み合わせて実用化の検討
- (vi) 毛髪の光劣化に対する染毛処理の効果の評価

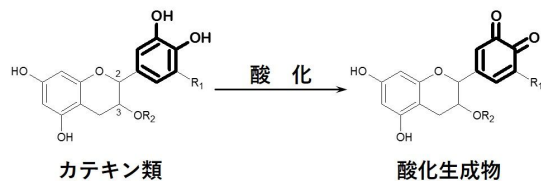
4. 研究成果

(1) カテキン類由来染料の染色特性

先行研究[]では(+)-カテキンとチロシナーゼによる酵素酸化反応により得た染料で白髪が染色されたことを示している。まず、本研究ではその染色における基礎的情報を得て、染色性向上の糸口を探索した。

カテキン類は、我々が日常的に飲用する茶やワインなどに多く含まれるフラボノイドであり、フラバン-3-オールの一類である。代表的なものは図1の8種類である。カテキン類の中で、試薬として最も手に入れやすいものが(+)-カテキンであり、本研究では中心となる物質である。カテコール構造をもつカテキン類の水溶液は無色であるが、酸化処理によって黄赤赤褐色と変化し、毛髪を染色可能な色素となる。酸化方法には、チロシナーゼなどの酸化酵素と酸素ガスを用いる酵素酸化法[]や塩基性下で酸素ガスを供給する化学酸化法[]がある。(+)-カテキンは酸化されて、o-ベンゾキノン構造をもつ色素となる。さらに、反応が進み、2量体や3量体が生成する。それらの副反応は酵素酸化より酸素による化学酸化のほうが起こりやすい。その副生物の中には染料として働く物質があり、毛髪に染着する染料の組成が酵素酸化法で得られるものと化学酸化法で得られるものと若干異なるため、毛髪の染色性に違いが生じる。

表1は、酵素酸化法あるいは化学酸化法でそれぞれ得た(+)-カテキン由来の染料で白髪を染色した結果である。染料粉末を溶解した染液に毛髪を浸漬する方法(再溶解染色法)で染色した。酵素酸化法で得た染料は鮮やか



代表的なカテキン類	R ₁	R ₂	C2, C3
(+)-カテキン	H	H	2R, 3S
(-)-エピカテキン	H	H	2R, 3R
(-)-ガロカテキン	OH	H	2S, 3R
(-)-エピガロカテキン	OH	H	2R, 3R
(-)-カテキンガレート	H	G	2S, 3R
(-)-エピカテキンガレート	H	G	2R, 3R
(-)-ガロカテキンガレート	OH	G	2S, 3R
(-)-エピガロカテキンガレート	OH	G	2R, 3R

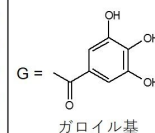


図1 カテキン類の酸化反応。

表1 (+)-カテキン由来染料をもちいた白髪
の染毛結果。

毛髪	未染色の 白髪	染色した毛髪	
		使用した染料の合成法	
		酵素酸化法	化学酸化法
写真			
明度 L^*	69.2	52.7	52.9
赤色度 a^*	5.42	15.9	10.1
黄色度 b^*	25.3	51.3	24.8

な黄色に、化学酸化法で得た染料は暗い茶色に白髪を染める。

酵素酸化法あるいは化学酸化法で得た(+)-カテキン由来の染料溶液の温度や pH などの染色条件と染色性の関係を調査した。染料溶液の温度が高いほど、染色毛髪は濃色となる。温度が高いほど、染料溶液から毛髪内部への染料分子の拡散が促進されるためと考えられる。また、染色溶液の pH は 4~6 付近が適していることがわかった。これには、染料の溶解性や電荷、毛髪全体の電荷の状態とそれによって決まる毛髪タンパク質分子のコンホメーション・ネットワーク構造・膨潤状態・染料-毛髪間の相互作用などが関係していると予想される。

(2) カテキン類の酸化反応を染色プロセスに組み込んだ染毛法

(+)-カテキン由来の染料の染色性は、脱色して損傷度の高い白髪（損傷毛）に対しては高いが、損傷度の低い白髪（健常毛）では低い。そこで、(+)-カテキンの酸化反応を染毛プロセスに活用する染毛法で染色性の向上を試みた。染毛試験では次の3つの手法の染色法を比較した。

再溶解染色法：事前に合成した染料を再溶解して得られる染液によって染色する方法

同時酸化法：染料合成中の溶液に毛髪を加えて、染料合成と染色を同時に行う手法

後酸化法：事前に(+)-カテキンを毛髪中に吸着させて、その後に酸化処理を行う手法

上記の3つの染色法を2つの酸化方法を組み合わせることで染毛した結果を図2に示す。図のように、酵素酸化法による染毛では、再溶解染色法よりも同時酸化法と後酸化法で染色毛髪の明度 L^* 値は低く、彩度 C^* 値は高い。特に、同時酸化法では 20 近く C^* 値が高く、鮮やかな色に染毛できる。化学酸化法による染毛では、同時酸化法の染色性は高くないが、後酸化法で再溶解染色法より L^* 値が 10 程度低い色に染毛できる。

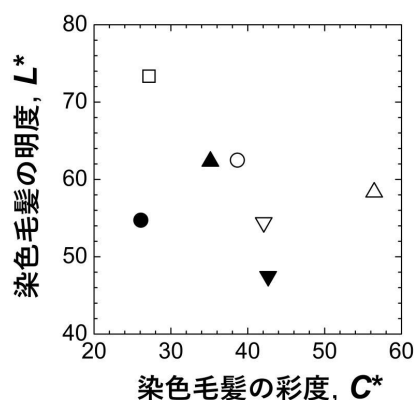


図2 (+)-カテキンの酸化反応を活用する染毛法。白髪（□）を、酵素酸化法で得た染料（再溶解染色法、○）、化学酸化法で得た染料（再溶解染色法、◇）同時酵素酸化法（△）同時化学酸化法（▽）後酵素酸化法（▲）後化学酸化法（●）でそれぞれ染毛した。

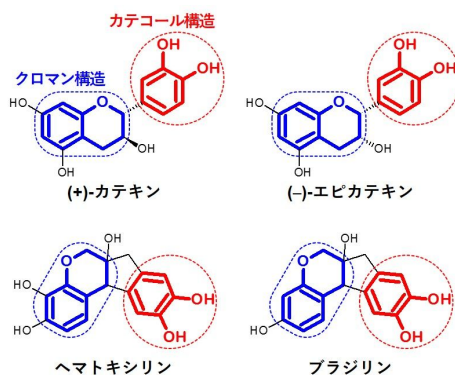


図3 クロマン構造をもつバイオカテコール。

さらに、上記の染色法を(+)-カテキン以外のバイオカテコールに応用した結果、(-)-エピカテキン・ヘマトキシリン・ブラジリンなどでも同様に毛髪を染色できることがわかった。利用したバイオカテコールではいずれも、酵素酸化法では同時酸化法で鮮やかさが増大し、化学酸化法では後酸化法でより濃色に染色できる。(+)カテキン・(-)エピカテキン・ヘマトキシリン・ブラジリンは、カテコール部分とクロマン（ジヒドロベンゾピラン）構造をもっていることが共通している（図3）。これらの構造を併せ持つ物質は天然由来材料に多くあるので、さらなる応用も可能である。また、アントシアニン色素、カテキン類を多く含む緑茶抽出物や紅茶抽出物でも染毛可能であることを見出している。本研究の染料前駆物質には廃材利用の可能性があり、持続可能な開発への貢献が見出された。

(3) 実用化に向けた化学酸化剤を用いる染毛法

人体の一部である毛髪に化学的処理を加えるものが染毛であり、染色法としては時間（短いほど良い）・温度（30~50 程度）・pH（4~10 程度）などに制約条件がある。本研究で見出した酸化反応を活用する染色法で

は、効率的な染料生成のために酸素ガスを外部から供給する必要がある。損傷度の低い毛髪に対してさらに染色性を向上させることも重要な課題である。これらの実用化のための問題を解決すべく、酸素ガスを使用しない酸化方法や損傷度の低い毛髪の染色法について研究した。

実用化を目標とするため、バイオカテコールにはカテキン類を多く含む緑茶抽出物として、染色試験を行った。染色方法は、緑茶抽出物処理（吸着処理）酸化処理 洗浄乾燥という流れである。酸化処理には、酸素ガスを十分に供給した炭酸ナトリウム水溶液（pH 11.5；処理中も酸素ガス供給）過酸化水素（ H_2O_2 ）/モノエタノールアミン混合水溶液（pH 9.5） 過ヨウ素酸ナトリウム（ $NaIO_4$ ）水溶液（pH 7）を比較した。その結果、 H_2O_2 を用いる方法では染色できなかったが、 $NaIO_4$ を用いるとこれまでの酸素ガスをを用いる方法と同等程度に濃色に染色できることが分かった。処理も pH 7 というところで、酸素ガスを使わずに頭皮にも比較的優しい中性 pH で染色が可能であることを見出した。さらに、脱色された損傷毛だけでなく、化学処理を受けていない健全毛も染色可能であり、洗髪に対する色落ちは十分小さい。しかしながら、 $NaIO_4$ の人体に対する安全性については調査されたことがないため、実用化の際には調査を要する。

一方、バイオカテコールと $NaIO_4$ を用いた染色法は、毛髪以外の絹・羊毛・綿・レーヨンなどの布に対しても染色が可能であることを見出している。天然由来材料を用いた布の染色では、金属化合物と組み合わせた金属媒染法が主流であるが、バイオカテコールの酸化反応を伴う本研究の手法の方が低温（30℃）の条件で濃色に染色できる。染色産業では、地球環境に対する負荷や高温多湿による作業への負担が問題となっている。本研究では、地球環境に比較的優しい物質を利用し、低温で濃色に染色できる。

(4) 毛髪の光劣化に対する染毛処理の抑制効果

毛髪は、洗髪・ドライヤーによる乾燥・ヘアカラー・パーマントウェーブ・太陽光など様々な外部刺激によりダメージを受ける機会が多い〔 〕。それらの刺激の中でも太陽光は避けることが難しく、毛髪の引張強度の低下・表面の光沢度の減少・タンパク質の減少など様々な変化が起こる。それらの主要因は、太陽光に含まれる紫外線と空気中の酸素による酸化によるものである。一方で、本研究で取り扱うバイオカテコールは抗酸化物質としてよく知られており、食品・化粧品などで利用されている。特に、カテキン類は抗酸化力が高く、それらが酸化して生成するテアフラビン類となるとさらに抗酸化力が増す。そこで、本研究のバイオカテコールの酸化反応を活用する染毛により、毛髪に色

を与えるだけでなく、紫外線による毛髪の損傷を抑える機能性も与えられないかを評価した。

カテキン類を多く含む、その酸化体も含む緑茶抽出物で白髪を処理して、紫外線（メタルハライドランプ（Fe）；365 nmの紫外線強度 44.6～61.9 $mW\ cm^{-2}$ （晴天時の地上では 1.5 $mW\ cm^{-2}$ 程度））を 10 時間照射した。毛髪の損傷度は、単軸引張試験を行い、得られた応力 - ひずみ線図から、ヤング率・破断応力・破断ひずみ率を得て、各条件で比較した。

未処理で紫外線照射前に破断ひずみ率は約 42%であるが、紫外線照射後は約 32%となり、紫外線照射により破断ひずみ率は約 10%低下し、同じ力でも伸びずに切れやすくなったといえる。一方で、緑茶抽出物処理を行うと、破断ひずみ率は約 36%となり、緑茶抽出物処理による低下が見られたが、紫外線照射後に約 46%と、破断ひずみ率の低下は見られなかった。詳細な毛髪内部の変化などについてはさらなる研究を要する。

全体をまとめると、次の通りである。カテコール構造をもつ天然由来材料（バイオカテコール）を用いて染毛の試みと紫外線による毛髪の劣化抑制に取り組んだ。バイオカテコールの酸化反応を活用する染毛法で実用可能な水準で白髪を濃色に染色でき、紫外線による損傷を抑えていると予想できる結果が得られた。本研究成果を基にして、世界中の染毛による疾病となる人が減ることや持続可能な開発が進展することを期待したい。

引用文献

- Robbins, C.R., *Chemical and Physical Behavior of Human Hair*, 5th edition, Springer, Heidelberg (2012).
Brown, K.C.; et al., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 48, 133 (1997).
Yasunaga, H.; et al., *J. Cosmet. Dermatol. Sci. Appl.*, 2, 158-163 (2012).
Matsubara, T.; et al., *Int. J. Cosmet. Sci.*, 35, 362 (2013).

* 本研究で得られた成果をもとに発表された論文は省略する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計9件)

- 松原孝典; 伊勢直香; 渡邊克樹; 櫻井千寛, “バイオカテコールと化学酸化剤を用いた染毛法”, *毛髪科学*, 121, (2018), 掲載予定. 査読無し
Matsubara, T.; Okada, K.; Yagi, K.; Yasunaga, H., “Dyeing for Silk Fabrics by Utilising Chemical Oxidation of (+)-Catechin (和訳: (+)-カテキンの化学酸化を活用する絹布帛の染色法)”, *Journal of Textile Engineering*, 63(12), 149-152 (2017). 査読有り

<https://doi.org/10.4188/jte.63.149>

松原孝典; 櫻井千寛; 積智奈美; 安永秀計, “バイオカテコールの化学酸化反応を活用した染毛法”, *毛髪科学*, **120**, 9-13 (2017). 査読無し

松原孝典; 安永秀計, “バイオカテコールマテリアルの酸化反応を活用する染毛法”, *日本繊維機械学会誌*, **70(6)**, 403-408 (2017). 査読無し

Matsubara, T.; Seki, C.; Yasunaga, H., “Relationships between Species of Dyestuff Precursor and Dyeability in Hair Colouring Made by Enzymatic Oxidation Technique Using Bio-Catechols (和訳: バイオカテコールを用いる酵素酸化法による染毛における染料前駆物質を染色性の関係)”, *American Journal of Plant Sciences*, **8(6)**, 1471-1483 (2017). 査読有り

<http://dx.doi.org/10.4236/ajps.2017.86101>

Matsubara, T.; Seki, C.; Yasunaga, H., “The Relationships between Dyeing Methods and Dyeability in Hair Colouring by Utilising Enzymatic Oxidation of (+)-Catechin (和訳: (+)-カテキンの酵素酸化を活用する染毛における染色条件と染色性の関係)”, *American Journal of Plant Sciences*, **7(7)**, 1058-1066 (2016). 査読有り

<http://dx.doi.org/10.4236/ajps.2016.77101>

松原孝典; 積智奈美; 安永秀計, “バイオカテコールの酵素酸化反応を活用した染毛法”, *毛髪科学*, **118**, 28-33 (2016). 査読無し

Matsubara, T.; Taniguchi, S.; Morimoto, S.; Yano, A.; Hara, A.; Wataoka, I.; Urakawa, H.; Yasunaga, H., “Relationship between Dyeing Condition and Dyeability in Hair Colouring by Using Catechinone Prepared Enzymatically or Chemically from (+)-Catechin (和訳: (+)-カテキン由来の酵素酸化あるいは化学酸化によって調製したカテキノンの染毛における染色条件と染色性の関係)”, *Journal of Cosmetics, Dermatological Sciences and Applications*, **5(2)**, 94-106 (2015). 査読有り

<http://dx.doi.org/10.4236/jcdsa.2015.52012>

安永秀計; 松原孝典, “染毛の科学・技術と新しい染料の開発”, *日本繊維機械学会誌*, **68(4)**, 227-235 (2015). 査読無し

〔学会発表〕(下記を含む計30件)

松原孝典; 三枝健太; 平山博人; 松下優也; 宮田真; 櫻井千寛; 安永秀計, “Human Hair Colouring by Utilising Chemical Oxidation of Catechins (和訳: カテキン類の化学酸化を活用するヒト毛髪の染色)”, The 14th Asian Textile Conference, 2017年6月27日~30日, 香港理工大学(中国香港) 査読有り・ポスター発表

松原孝典; 岡田魁斗; 渡邊克樹; 大元拓也; 中林卓也; 西村卓磨; 安永秀計, “Dyeing of Fabrics by Oxidation Method and Mordanting Method Using (+)-Catechin (和訳: (+)-カテキンを用いる酸化法および媒染法による布帛の染色)”, The 14th Asian Textile Conference, 2017年6月27日~30日, 香港理工大学(中国香港) 査読有り・ポスター発表

松原孝典, “バイオカテコールマテリアルの酸化反応を活用する染毛法”, 第61回繊維応用技術研究会, 2017年3月9日, ホテルアウィーナ大阪(大阪市) 依頼講演

松原孝典; 綿岡勲; 浦川宏; 安永秀計, “Catechinone Hair Dyestuff Preparation by Chemical Oxidation Method in Water/Alcohol Mixed Solution -Solvent Effect and Reaction Mechanism- (和訳: 水/アルコール混合溶液中における化学酸化法によるカテキノン染毛料の調製溶媒効果と反応機構)”, The 13th of Asian Textile Conference, 2015年11月3日~6日, Geelong, Australia 査読有り・ポスター発表

松原孝典; 積智奈美; 綿岡勲; 浦川宏; 安永秀計, “Novel Oxidation Hair Dyeing by Using Bio-Catechol Materials (和訳: バイオカテコール材料を用いる新しい酸化染毛法)”, The 13th of Asian Textile Conference, 2015年11月3日~6日, Geelong, Australia 査読有り・口頭発表

〔産業財産権〕
出願状況(計1件)

名称: 天然物質を用いた繊維の染色方法
発明者: 松原孝典
権利者: 松原孝典, 岡田魁斗, 櫻井千寛, 渡邊克樹
種類: 特許
番号: 特願2017-56592
取得年月日: 2017年3月3日
国内外の別: 国内

〔その他〕
報道関連情報(新聞)
鉄鋼新聞 掲載, 関西版, 地方欄第5面, 2018年2月22日
掲載内容: 指導学生(研究協力者)がムラサキイモ色素などの化学反応を活用する染色法に関する研究成果を得たことと、その成果発表を文部科学省主催第7回サイエンス・インカレに出場して発表すること。
産業新聞 掲載, 2017年3月31日
掲載内容: 指導学生(研究協力者)が茶などに含まれるカテキン類を用いた染色に関する研究成果を得たことと、その成果発表を文部科学省主催第6回サイエ

ンス・インカレに出場して発表し、サイエンス・インカレ奨励表彰を受賞したこと。
鉄鋼新聞 掲載, 関西版, 地方欄第 5 面, 2017 年 3 月 23 日
掲載内容: と同様
神戸新聞 掲載, 第 29 面, 2017 年 2 月 25 日
掲載内容: 指導学生(研究協力者)が茶などに含まれるカテキン類を用いた染色に関する研究成果を得たことと、その成果発表を文部科学省主催第 6 回サイエンス・インカレに出場して発表すること。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松原 孝典 (MATSUBARA, Takanori)
産業技術短期大学・機械工学科・講師
研究者番号: 4 0 7 3 5 5 3 6

(2) 研究協力者

安永 秀計 (YASUNAGA, Hidekazu)
京都工芸繊維大学・繊維学系・准教授

浦川 宏 (URAKAWA, Hiroshi)
京都工芸繊維大学・繊維学系・教授

綿岡 勲 (WATAOKA, Isao)
京都工芸繊維大学・繊維学系・助教

八木 謙一 (YAGI, Kenichi)
東洋食品工業短期大学・包装食品工学科・教授

積 智奈美 (SEKI, Chinami)
京都工芸繊維大学・大学院工芸科学研究科
バイオベースマテリアル学専攻・博士前期課程学生

岡田 魁人 (OKADA, Kaito)
産業技術短期大学・電気電子工学科・学生

櫻井 千寛 (SAKURAI, Chihiro)
産業技術短期大学・電気電子工学科・学生

渡邊 克樹 (WATANABE, Katsuki)
産業技術短期大学・機械工学科・学生

伊勢 直香 (ISE, Naoka)
産業技術短期大学・機械工学科・学生

井上ひなた (INOUE, Hinata)
産業技術短期大学・機械工学科・学生

佐藤 明日香 (SATO, Asuka)
産業技術短期大学・機械工学科・学生