

バイオベースマテリアルを用いた人体により安全な染毛法の開発

京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科繊維学系

安永 秀計

The author has studied the invention of novel human hair dyeing techniques, which are milder and safer for a human body, in order to decrease the risks accompanying hair dyeing. In the paper, the results on a variety of hair dyeing techniques by using biobased materials are reported. The dyeing technique uses flavonoids such as (+)-catechin (Cat) as the dyestuff precursors. The precursors are oxidised and dyeing hair is performed by three kinds of methods as follows: i) dyeing hair by a redissolved catechinone dyestuff, which is preliminarily obtained by the oxidation of Cat enzymatically or chemically, "redissolution dyeing," ii) dyeing hair with Cat solution during enzymatic or chemical oxidation reaction, "simultaneous oxidation dyeing" and iii) dyeing the hair by oxidising enzymatically or chemically, which is treated previously with Cat, "post-oxidation dyeing." The resulting colours of hair samples were compared in order to find a better technique showing higher dyeability.

Next, the biocatechol materials, such as (-)-epicatechin, L-3,4-dihydroxyphenylalanine, hematoxylin, brazilin, rosmarinic acid, caffeic acid and chlorogenic acid were used to dye hair by the enzymatic simultaneous oxidation or post-oxidation dyeing method and their dyeability was estimated. It was found that the bio-catechols containing chroman (3,4-dihydro-2H-1-benzopyran) structure such as Cat, EC, HX and BZ are useful for hair colouring and a variety of colours are obtained.

On the other hand, dyeing hair by using saccharides and amino acids was tried. Yellowish brown and brown hairs are obtained by heating the dyeing solution, in which they are involved. The colour fastness to ultraviolet light and washing for hair dyed by the technique is very high. It was revealed that the dyeing temperature is decreased and dyeing time is shortened by the addition of bio-polybasic acids.

1. 緒言

現在、人毛の染色(染毛・ヘアカラーリング)には、天然由来の原料を用いた染料に比べて安価で多様な毛髪色が得られる合成染料が多く用いられている。そして、合成染料を用いた染毛法の中では、染色性や堅ろう性が高く、比較的短時間で染色可能で、濃色の毛髪でもより明るい色に染色できる酸化染毛剤が最も多く利用されている。しかしながら、発生率は高くはないものの、酸化染毛剤などによって染毛した後に皮膚にかぶれが生じたり、他の疾病が発生したりする問題がある¹⁻⁴⁾。そこで、より身体に影響を与えないような安全性を高めた染毛法が希求されている。

染毛時にはどうしても染色液は皮膚に触れ、染毛料や染毛剤に含まれる物質が体内に侵入することは避けられない⁵⁾。したがって、適当な期間をおいて繰り返し体内に若干量が浸透したとしても、健康上の害を与えないような物質を用いて染毛しなければならない。

このような背景のもとで、筆者らは人体への負荷のより少ない染毛法の創製を目的として、新しい染毛料と染毛法

の研究を行ってきた。そして、天然由来物質を原料として得られるバイオベースマテリアルを用いて、いくつかのアプローチによる染毛法の開発を試みた。本稿ではこれまでに実施した以下の研究結果について報告する。

- ①染料前駆体として利用可能なフラボノイド物質の内、(+)-カテキンから得られるカテキノン染料を再溶解させて染毛する「再溶解染色法」、②(+)-カテキンを酸化させながら染色を行なう「同時酸化法」、③(+)-カテキンを毛髪に先に吸着させた後に酸化処理を行なう「後酸化法」でそれぞれ毛髪を染色し、その染色性を調べた研究。
- (2) カテコール基を有する物質(バイオカテコール)を用いた染毛における染色性の研究。
- (3) 糖とアミノ酸を用いた染毛の研究。

2. 実験

2.1. カテキノンによる染毛

①(+)-カテキン(Cat)/チロシナーゼ/O₂系の酵素酸化法、あるいはCat/塩基/O₂系の化学酸化法によってカテキノンを合成し、それぞれから得られたカテキノン粉末のリン酸緩衝液(pH = 7.0)を調製した。その水溶液に脱色された白髪人毛(マタイ社)を投入して30℃で40分間染色した(再溶解染色法)。②Cat/チロシナーゼ/リン酸緩衝液(pH = 7.0)、あるいはCat/0.1 M 炭酸ナトリウム水溶液を調製し、それぞれの水溶液に白髪人毛を投入してO₂ガス供給下、30℃で40分間染色をした(同時酸化法)。③Cat水溶液に人毛を40分間浸漬した後、チロシナーゼ/



Development of Safer Hair Dyeing Technique by Using Biobased Materials

Hidekazu Yasunaga

Kyoto Institute of Technology Department of Fibre Science and Engineering

0.1 M リン酸緩衝液、あるいは0.1 M 炭酸ナトリウム水溶液に浸漬し、O₂ ガス供給下、30℃で40分間酸化処理をした(後酸化法)。以上の各方法で毛髪試料を処理し、ドデシルポリオキシエチレン硫酸ナトリウムを主剤とする洗浄剤による洗浄・蒸留水によるすすぎ・自然乾燥をそれぞれ行なった。得られた試料を分光測色計(コニカミノルタ CM-2600d)で測色し、L*a*b*表色系(CIE 1976)で毛髪の色を数値化した。L*は明度、a*は赤-緑色度、b*は黄-青色度、C*は彩度を示す。

2.2. バイオカテコールマテリアルを用いた染毛

(-)エピカテキン(EC)、L-3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン(DOPA)、ヘマトキシリン(HX)、ブラジリン(BZ)、ロスマリン酸(RA)、カフェー酸(CA)、クロロゲン酸(ChA)、エラグ酸(EA)を用いて、酵素酸化による同時酸化法と後酸化法でそれぞれ染毛実験を行なった。染色条件と測色法は2.1.と同様である。

2.3. 糖とアミノ酸を用いた染毛と堅ろう度の評価

D-キシロースと各アミノ酸(グリシン・β-アラニン・L-バリン・L-グルタミン酸ナトリウム・L-(+)-リシン・L-メチオニン・L-トリプトファン・L-セリン・L-チロシン・L-アルギニン)をそれぞれ溶解した炭酸水素ナトリウム水溶液に白髪人毛(ビューラックス社)を浸漬し(浴比:1:62.5)、70℃で4.0h振とうして染色した。得られた毛髪を蒸留水で2回洗浄後に自然乾燥し、2.1.と同様の方法で測色した。

他方、染色毛髪に、高圧水銀ランプ(石井商店 UV-HT型)を用いた紫外線照射(強度は15.1mWcm⁻² at 254 nm、6.3mWcm⁻² at 310 nm、2.88mWcm⁻² at 365 nm)、またはドデシルポリオキシエチレン硫酸ナトリウム水溶液(3.0 wt%)を用いた洗髪を行ない、試料毛の色の変化を追跡した。その際に、酸化染毛剤(花王ブローネシャイニングヘアカラー C1A + 花王クリームヘアカラー KT)または塩基性染料(C. I. Basic Brown 16)を用いて染色した毛髪試料にも同様の実験を行ない、比較した。

さらに、D-キシロース/β-アラニン系の処理水溶液に

クエン酸またはDL-リンゴ酸などのバイオ酸を添加し、そこにビューラックス社白髪人毛を浸漬し、染色温度や染色時間を系統的に変えながら上記と同様な条件下で染色した。その後、得られた毛髪の洗浄・乾燥を行ない、測色して染色性を評価した。

3. 結果と考察

3.1. カテキノンによる染毛⁶⁻⁷⁾

まず、酵素酸化系・化学酸化系の両方で再溶解染色・同時酸化・後酸化の各方法のいずれによっても、カテキノン染料で毛髪が染色されることが明らかとなった。各染色方法で染色した毛髪は黄~黄赤~赤茶色となる。染色した毛髪の写真を図1、測色結果を色度図・色調図でまとめて図2に示す。図1からわかるように、全体的には酵素酸化系よりも化学酸化系で染色した毛髪の方が暗い色調に染色される。酵素酸化系では、再溶解染色法よりも同時酸化法と後酸化法による染色で毛髪のa*値が高くL*値が低くなり、同時酸化法でさらにb*値が高くなる(図2)。化学酸化系においても後酸化法による染毛でa*値が高くL*値が低くなる。

酵素系と化学系酸化法での染色性の差は、①酵素の活性とその変化、②酸化種の寿命、③系の中での酸化種・活性化されたCat・カテキノン染料の発生場所の違いなどによって生まれると予想される。

また、後酸化法では全体で80分間の処理をしていて、他の2方法よりも処理時間が長い。染色では一般に染料前駆体分子や染料分子の拡散が律速となるので、後酸化法で拡散する時間が長くなることが毛髪色をより濃くした主要因ではないかと考えられる。

これまでの研究によりカテキノン染料は皮膚刺激性を示さないことがわかっているので⁸⁾、再溶解染色法での皮膚刺激性は極めて低いと考えられる。一方、同時酸化法・後酸化法では染色時に化学反応が伴うので、実用化にあたっては、この方法での安全性試験が必要である。特に化学酸化法では、中性で反応を行なう酵素酸化法と異なり、塩基性で反応させるので、このpHでの皮膚への刺激その他を

染色法	未染色	再溶解染色法		同時酸化法		後酸化法	
		酵素	化学	酵素	化学	酵素	化学
酸化法	—						
写真							

図1 酵素酸化系または化学酸化系で、再溶解染色法・同時酸化法・後酸化法のそれぞれによってカテキノンで染色した毛髪の写真。反応温度:30℃。

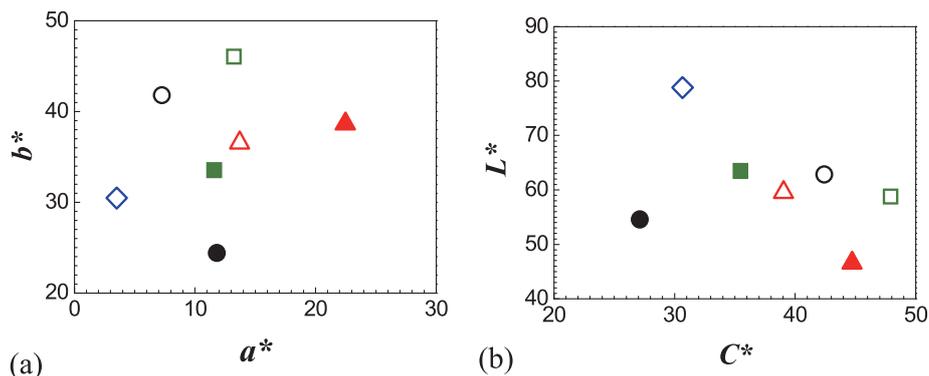


図2 酵素酸化系または化学酸化系で、再溶解染色法・同時酸化法・後酸化法のそれぞれによってカテキンで染色した毛髪の色調結果。(a) 色度図、(b) 色調図。未処理毛髪：◇、酵素系再溶解法染色毛髪（以下同様）：○、酵素系同時酸化法：□、酵素系後酸化法：△、化学系再溶解法：●、化学系同時酸化法：■、化学系後酸化法：▲。

染料前駆体	Cat	EC	DOPA	HX	BZ	RA	CA	ChA
写真								
L^*	58.4	58.3	38.6	35.1	49.4	65.0	65.8	70.5
a^*	16.9	16.9	0.89	6.22	12.1	3.89	3.85	4.18
b^*	53.9	45.7	6.27	21.3	25.9	21.4	22.9	25.7
C^*	56.5	48.8	6.33	22.2	28.5	21.7	23.2	26.1

図3 酵素酸化系同時酸化法で各バイオカテコールマテリアルを用いて染色した毛髪の写真と測色結果。染料前駆体としてのバイオカテコールマテリアルは、(+)-カテキン(Cat)、(-)-エピカテキン(EC)、L-3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン(DOPA)、ヘマトキシリン(HX)、ブラジリン(BZ)、ロスマリン酸(RA)、カフェー酸(CA)、クロロゲン酸(ChA)である。

評価する必要がある。

また、カテキン染料は主要成分の4-(3,4-ジヒドロ-3 α ,5,7-トリヒドロキシ-2H-1-ベンゾ-2 α -イル)-1,2-ベンゾキノンの他に少量の他の色素も含まれている（染料から副産物を除いて4-(3,4-ジヒドロ-3 α ,5,7-トリヒドロキシ-2H-1-ベンゾ-2 α -イル)-1,2-ベンゾキノンを単離して精製するのは極めて困難で、現時点では精製法を確立していない）。酵素酸化系と化学酸化系の染色毛髪の色の違いに、染料分子の組成の相違も要因として考えられる。特に特異性を示す酵素反応に対し、化学酸化系では副産物の種類や量も多いことが予想される。実用化に当たっては、その副産物の作用も考慮し、安全性を評価する必要もある。

3.2. バイオカテコールマテリアルによる染毛⁹⁻¹²⁾

Catに加え、8種のバイオカテコールマテリアルを用いて、それぞれ酵素酸化系で同時酸化法による染毛を試みたところ、ECではCatと同様に黄赤色に、DOPAでは彩度の低い灰色に、HXではくすんだ暗黄赤色に、BZでは黄味があった茶色に毛髪が染まることわかった。一方、

RAまたはCAまたはChAまたはEAを用いた染色系ではほとんど染まらない。染色した各試料毛髪の写真と測色結果を図3に示す。EA系では染色前後の毛髪の色と測色値が変化しないので図3からは除いてある。DOPAとHXの染色系は L^* が低く、毛髪は濃色に染まる。CatとECでは a^* と b^* が高く、その結果彩度 C^* が高い。DOPAでは a^* 、 b^* 、 C^* が低く、ほとんど無彩色といえる。HXとBZでは茶系の色が測色結果にも反映されている。

チロシナーゼを作用させた各反応溶液はEA系を除きCatと同様にいずれも発色し、ECは赤色、DOPA・RA・CA・ChAは黒褐色、HXは紫色、BXは濃い赤色と変化する。したがって、これらの染料前駆体物質でカテコール基が酵素反応によって酸化し、色素が生成しているといえる。しかし、毛髪を濃色に染色するのはCat・EC・DOPA・HX・BZの系である。染色可能な系で用いられる前駆体は、DOPAを除き、カテコールと共にクロマン(3,4-ジヒドロ-2H-1-ベンゾピラン)構造を有する。したがって、毛髪への染着にはクロマン構造が重要な役割を演じていることが示唆される。DOPAは人体においてメラニン色素が合成

される際の原料の一つで主要物質であり、その合成過程でチロシナーゼが働く。本研究のDOPAの系では、生成する色素が毛髪への吸着能を有しているといえる。

3. 3. 糖とアミノ酸による染毛結果と堅ろう度評価¹³⁻¹⁵⁾

まず、D-キシロースとグリシンを用いて毛髪の染色を試みたところ、毛髪が茶色に染まることがわかった。そしてこの系では、より高濃度のグリシン、より長い染色時間、より高温の染色条件でより濃色に染色されることを明らかにした。次に、D-キシロースと他の各アミノ酸を反応させて毛髪の染色処理を行なった。得られた毛髪試料の測色結果を表1に示す。アミノ酸の種類によっては水に対する溶解度が低いものがあり、4.0Mの濃度にならないものは飽和濃度まで溶解させて染色した。アミノ酸を添加せずにD-キシロースのみでも毛髪は染色されるが、アミノ酸を添加した系ではいずれの毛髪のL*値もより低くなる。したがって、アミノ酸を添加することによって染色性が向上するといえる。最も高いa*値を示すのはグリシン添加系で、最も高いb*値を示すのはL-バリン添加系である。最も低いL*値を示すのはβ-アラニン添加系である。これは、添加するアミノ酸の種類によって生成する色素の種類・組成・量が変わるためであると考えられる。

還元性の糖とアミノ酸を加熱するとメイラード反応が起こり、メラノイジンという一群の色素物質が生成することが知られている¹⁶⁾。本研究の系でもこのメイラード反応によって茶褐色の色素が生成し、これが吸着して毛髪が染色されていると考えられる。さらに、アミノ酸を添加しない系でも毛髪が染色されていることから、添加アミノ酸だけではなく、毛髪を構成するケラチンの一部も反応に関与し、色素物質がケラチンと共有結合を形成している可能性

表1 D-キシロースとそれぞれのアミノ酸によって染色した毛髪の測色結果。

試料	c _A /M	L*	a*	b*
Initial hair	—	70.7	4.32	23.8
No amino acids	0	62.7	8.56	35.4
Glycine	4.0	41.7	20.9	36.5
β-Alanine	4.0	37.9	19.9	32.2
L-Valine	4.0	50.6	17.3	43.2
L-Glutamic acid monosodium salt	4.0	58.0	12.7	41.8
L-(+)-Lysine	4.0	58.3	8.35	29.2
L-Methionine	0.32	60.9	11.1	39.2
L-Tryptophan	0.10	54.1	7.21	36.0
L-Serine	2.4	44.8	17.1	35.7
L-Tirosine	2.5 × 10 ⁻³	58.3	8.85	32.0
L-Arginine	0.85	45.9	12.4	29.2

D-キシロース濃度：2.0M, アミノ酸濃度(c_A)：0-4.0M。

がある。

染毛において染色毛髪の色堅ろう性は重要な性質であるので、この染色法で染めた毛髪の紫外線に対する耐光堅ろう度と洗髪堅ろう度を調べた。ここでは、D-キシロース／グリシン系・D-キシロース／β-アラニン系で染色した試料を酸化染毛剤系・塩基性染料系の試料と比較した。

各系で染色した毛髪の染色直後の色と各紫外線照射時間(t)における色の色差(ΔE* = {(ΔL*)² + (Δa*)² + (Δb*)²}^{1/2}、ΔL*、Δa*、Δb*はそれぞれ染色直後と所定処理後の毛髪のL*、a*、b*の差)の変化を図4に示す。ΔE*が小さいほど色の変化が小さいことを示す。紫外線照射下でのD-キシロース／グリシン系またはD-キシロース／β-アラニン系染色毛髪のΔE*は最初の6.0hまでは上昇するが、それ以降は4程度でほとんど一定である。そして、24h紫外線照射時では、酸化染毛剤系または塩基性染料系で染色した毛髪の値と比較すると、糖／アミノ酸染色系のΔE*値は半分以下となっている。この結果より、D-キシロース／グリシン系とD-キシロース／β-アラニン系で染色した毛髪の耐光堅ろう度は非常に高いといえる。毛髪が紫外線に曝されて空気中の酸素による酸化が促進されたり他の反応が起こる場合に、毛髪に吸着しているメラノイジン物質にはさらに反応の進行とともに色素を形成するものがあることが予想される。このことと、染料物質が酸化反応も経て生成した安定な化合物を含むことが高い耐光堅ろう度に寄与しているのではないかと考えられる。

図5は各系の染色毛のΔE*を洗髪回数(n)に対してプロットした結果である。酸化染毛剤系または塩基性染料系ではΔE*が大きく上昇していくのに対して、糖／アミノ酸染色系の色変化はとても小さい。D-キシロース／グリシン系またはD-キシロース／β-アラニン系において、ΔE*は5回目まで緩やかに増加し、それ以降は4または3程度でほとんど一定である。この結果から、D-キシロース／グリシン系とD-キシロース／β-アラニン系で染色した毛髪

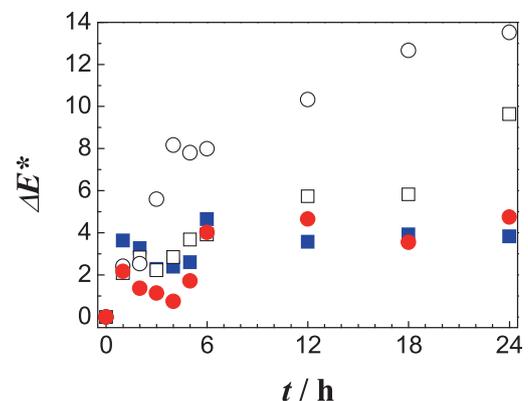


図4 D-キシロース／グリシン系(■)・D-キシロース／β-アラニン系(●)・酸化染毛剤系(□)・塩基性染料系(○)で染色した毛髪の紫外線照射時間(t)に対する色差(ΔE*)の変化。

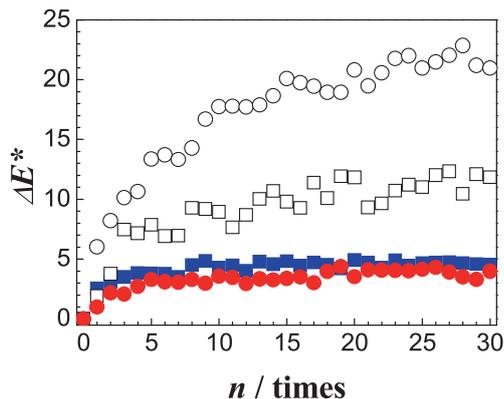


図5 D-キシロース/グリニン系(■)・D-キシロース/β-アラニン系(●)・酸化染毛剤系(□)・塩基性染料系(○)で染色した毛髪の洗髪回数(n)に対する ΔE^* の変化。

は洗髪堅ろう度も非常に高いといえる。先に述べたように、これは染料物質が毛髪ケラチンと共有結合を形成して強固に染着していることに起因している可能性がある。

この染毛法においては、濃色に染めるために70℃での加熱と4時間の染色時間を必要としていて、実用化のために、より低温・短時間で染色することが求められる。そこで、染料生成反応を促進し、染色温度を下げたり染色時間を短縮できるような添加物質を検討した。

D-キシロース/β-アラニン系に様々な化合物を添加して染毛した結果、クエン酸またはDL-リンゴ酸を添加することで、毛髪はより濃色に染色されることがわかった¹⁷⁾。図6に各染色系における染色時間(t)と染色毛の450nmにおけるK/S値(K/S_{450})の関係を示す。K/Sは、Kubelka-Munkの理論により定義され、 $[K/S]_{\lambda} = (1-R_{\lambda})^2 / 2R_{\lambda}$ により算出される。Kは吸光係数、Sは散乱係数、 R_{λ} は着色物の波長 λ の光の反射率である。K/S値が高い程、より濃色に着色されていることを示す。染色時間が1.0hまでの処理ではいずれの系もほとんど同じ色調を示すが、1.25から2.0hの間でK/S値に大きな差が生じる。そして例えば、1.5h処理をしたクエン酸添加染色系の毛髪($L^* = 36.4$)は、4.0h処理をした無添加系の毛髪($L^* = 37.6$)よりも濃い色を示す。また、DL-リンゴ酸添加系でも濃色効果が観察される。この結果より、クエン酸またはDL-リンゴ酸を添加することで染色時間の短縮が可能だといえる。一方、各染色系の染色温度について $L^* = 40$ 付近の値と比較すると、クエン酸の添加系では15℃、DL-リンゴ酸の添加系では12℃染色温度が下がる。

4. 総括

本研究によって、バイオベースマテリアルを染料前駆体として用いる酵素酸化法・化学酸化法・メイラード反応法などにより、毛髪を様々な色に染色できることを明らかにした。バイオベースマテリアルを用いた本研究の染色法で

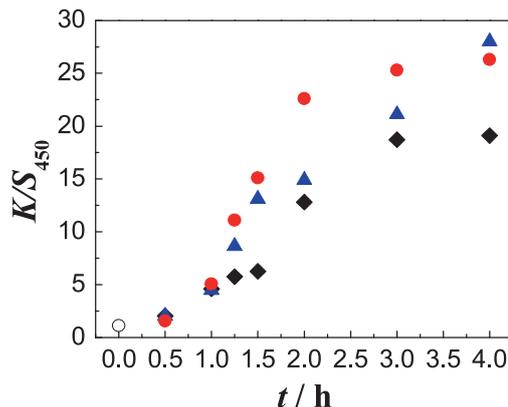


図6 染色時間(t)と染色毛の K/S_{450} の関係。記号は、未染色毛(○)、D-キシロース/β-アラニンのみで染色した毛髪(◆)、D-キシロース/β-アラニン+クエン酸で染色した毛髪(●)、D-キシロース/β-アラニン+DL-リンゴ酸で染色した毛髪(▲)を表す。

得られる毛髪の色堅ろう度は高いといえる。

今後の課題として、①染色機構の解明、②染色性の向上、③安全性の評価が挙げられる。

謝辞

本研究の遂行にあたり、公益財団法人コスメトロジー研究振興財団から助成を戴いたことに感謝致します。

(引用文献)

- 1) Søstved, H.; Agner, T.; Andersen, K. E.; Menné, T., 55 Cases of allergic reactions to hair dye: a descriptive, consumer complaint-based study, *Contact Dermatitis*, **47**, 299-303 (2002).
- 2) Ishida, W.; Makino, T.; Shimizu, T., Severe hair loss of the scalp due to a hair dye containing para phenylenediamine, *ISRN Dermatol.*, **2011**, 947284 (2011). doi: 10.5402/2011/947284
- 3) 消費者庁消費者安全調査委員会, 毛染めによる皮膚障害, 報告2015年10月23日, URL: http://www.caa.go.jp/csic/action/pdf/8_houkoku_honbun.pdf (2015).
- 4) Gupta, M.; Mahajan, V. K.; Mehta, K. S.; Chauhan, P. S., Hair Dye Dermatitis and p-Phenylenediamine Contact Sensitivity: A Preliminary Report, *Indian Dermatology Online Journal*, **6(4)**, 241-246 (2015). doi: 10.4103/2229-5178.160253
- 5) Goetz, N.; Lasserre, P.; Roré, P.; Kalopissis, G., Percutaneous absorption of p-phenylene diamine during an actual hair dyeing procedure, *Int. J. Cosmetic Sci.*, **10**, 63-73, (1988).
- 6) 積智奈美; 松原孝典; 綿岡勲; 浦川宏; 安永秀計, (+)-カテキンを用いた染毛法 I. 酸化・染色条件と染色性,

- 繊維学会秋季研究発表会, **70**, 27 (2015).
- 7) Takanori Matsubara; Chinami Seki; Hidekazu Yasunaga, The Relationships between Dyeing Methods and Dyeability in Hair Colouring by Utilising Enzymatic Oxidation of (+)-Catechin, *American Journal of Plant Sciences*, **7**, 1058-1066 (2016). doi: 10.4236/ajps.2016.77101
- 8) Yasunaga, H.; Takahashi, A.; Ito, K.; Ueda, M.; Urakawa, H., Hair Dyeing by Using Catechinone Obtained from (+)-Catechin, *Journal of Cosmetics, Dermatological Sciences and Applications*, **2(3)**, 158-163 (2012). doi: 10.4236/jcda.2012.23031
- 9) T. Matsubara; C. Seki; I. Wataoka; H. Urakawa; H. Yasunaga, Novel Oxidation Hair Dyeing by Using Bio-Catechol Materials, *The 13th Asian Textile Conference*, **3(c)**, 1061-1064 (2015).
- 10) 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, 毛髪科学技術者協会第7回研究発表会(2016).
- 11) YASUNAGA, Hidekazu; TAKAHASHI, Akiko; ITO, Kazue; UEDA, Masahisa; TANIGUCHI, Saina; YANO, Asami; SEKI, Chinami; MATSUBARA, Takanori, Hair Dyeing Using Biobased Materials Prepared by Enzymatic and Chemical Reactions, *9th International Conference on Fiber and Polymer Biotechnology*, **39** (2016).
- 12) Takanori Matsubara; Chinami Seki; Hidekazu Yasunaga, Relationships between Species of Dyestuff Precursor and Dyeability in Hair Colouring Made by Enzymatic Oxidation Technique Using Bio-Catechols, *American Journal of Plant Sciences*, **8**, 1471-1483 (2017). doi: 10.4236/ajps.2017.86101
- 13) 安永秀計; 大崎洋; 綿岡勲; 浦川宏, 糖とアミノ酸を用いた染毛 II. 染色性に及ぼすアミノ酸種依存性と染色毛髪の堅ろう性の評価, 日本繊維機械学会年次大会, **68**, 98-99 (2015).
- 14) YASUNAGA, H.; OSAKI, H., Wool and Hair Dyeing by Using Saccharides and Amino Acids I. Dyeing Conditions and Dyeability, *The 13th Asian Textile Conference*, **3(c)**, 1106-1108 (2015).
- 15) YASUNAGA, Hidekazu; OSAKI, Hiroshi, Hair Dyeing by Using Saccharides and Amino Acids I. Relationships between Dyeing Conditions and Dyeability, *tekstilec*, in preparation.
- 16) Maillard, L. C., *Ann. Chim. Sér.* **9(5)**, 258-317 (1916).
- 17) 木田智康; 安永秀計, 糖とアミノ酸を用いた染毛 III. 染色性に対する酸添加の効果, 染色化学討論会, **53**, 25-27 (2016).