

头发的损伤与头发结构和组分的相互关系

何学民

(上海家化有限公司, 上海 200082)

摘要: 头发损伤与头发角蛋白, 脂质密切相关。研究头发损伤与头发结构和组分的相互关系已成为当今发用类产品开发的重要基础研究课题。为此, 对有关此方面的最新研究动态作一综述。

关键词: 护发用品; 角蛋白; 脂质; 头发损伤

中图分类号: TQ 658.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1803(2000)04-0034-03

发用类产品在国内外化妆品市场上占有相当大的比重。随着人们生活水平的提高以及城市环境污染的增加, 人们对发用类产品的需求越来越大, 对发用类产品品质的要求越来越高。发用类产品品质的提高取决于发用类产品科研开发的水平。近年来, 大多数化妆品科技工作者将头发的基础研究主要集中在头发物理性能和头发形态学方面, 例如: 采用扫描电镜(SEM)观察毛小皮层的脱落, 毛鳞片的翘起和头发末端的分叉^[1]; 采用 Instron Tensile Tester 来测定梳理性能^[2], 头发摩擦系数和头发的疲劳行为^[3,4]; 采用显微荧光测定法对头发表面进行分析^[5]; 采用Wilhelmy平衡技术来测定单根头发的可湿性^[6]。通过以上的技术手段来研究日光(主要为紫外线)^[7], 烫发剂, 漂白剂, 染发剂^[8]以及头发的整理(洗发, 吹风和梳理)^[9]等对头发造成的损伤。头发发质的好坏取决于头发结构和组分的完整程度。头发受到各种环境和物理化学因素的影响导致的损伤主要是头发结构和组分受到破坏。由此可见, 仅仅注重头发形态学和物理性能的研究是不够的, 因为它不能揭示出头发损伤与头发结构与组分的相互关系, 所以不可能解决头发损伤的修复及头发抗损伤的问题。目前, 对头发损伤与头发结构与组分相互关系的研究已逐渐引起了人们的重视, 本文就有关这方面的研究进展作一简要综述, 以供大家参考。

1 头发的主要结构和组分

头发的主要成分为角蛋白(约占80%以上), 它是由毛干和毛囊二部分组成。毛干可分为毛小皮(cuticle), 皮质(cortex)和髓质(medulla)三层。毛小皮为毛干的最外层, 由3层~7层毛小皮细胞围绕着毛干, 每个毛小皮细胞的厚度为 $0.5\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$, 长约 $45\mu\text{m}$, 毛小皮层的总厚度约 $3\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$, 毛小皮细胞的结构又可分为上表皮, 外表皮和内表皮, 其中上表皮和外表皮内含有丰富的高硫蛋白, 能抵御外界物理和

化学因素的影响。皮质紧密地围绕着髓质周围。皮质细胞的直径约为 $2\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$, 皮质细胞由许多粗纤维, 细纤维和原纤维组成。原纤维的直径仅 $2 \times 10^{-3}\mu\text{m}$ 是由2股~3股 α -螺旋的角蛋白组成; 由许多原纤维形成直径为 $8 \times 10^{-3}\mu\text{m}$ 的细纤维; 再由许多细纤维构成粗纤维。上述这些纤维均被包埋在由高硫蛋白组成的细胞基质中并组成非常紧密的纤维束, 其角蛋白的组成中, 低硫蛋白占60%, 高硫蛋白占40%。皮质细胞的基质中含有色素颗粒, 色素颗粒的多少决定着头发的颜色。髓质位于毛干的中心, 由2层~3层多角形角化细胞组成。除髓质细胞的角蛋白结构为 β 折叠以外, 毛小皮和皮质细胞的角蛋白结构均为 α -螺旋^[10,11](见图1)。

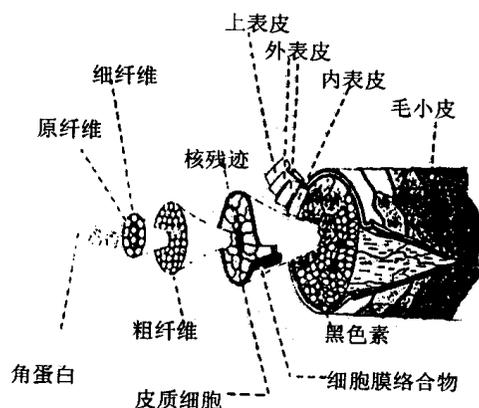


图1 头发的结构

近年来的研究发现, 除头发外有一层非极性脂质复盖以外, 头发中还含有内部脂质, 它主要位于毛小皮细胞之间以及毛小皮与皮质细胞之间的细胞间隙中, 称为细胞膜络合物(cell membrane complex, 简称CMC)^[12]。CMC的脂质分布占整个毛干纤维的57%, 是头发的主要结构脂质, 占头发质量分数的5%~7%, 在毛小皮和皮质细胞之间的CMC的厚度约为

收稿日期: 1998-11-04; 修回日期: 1999-01-18

第一作者简介: 何学民(1952-), 男, 1981年毕业于华东师范大学, 高级工程师。联系电话: 65456400X3450。

28nm。CMC 脂质与蛋白质结合形成脂蛋白,能围绕头发纤维形成一个连续的网状结构,起到对毛小皮细胞之间,毛小皮与皮质细胞之间的粘合作用。CMC 脂质与人表皮角质层脂质类同,其主要组分为: Ceramides, 胆固醇硫酸酯,胆固醇,脂肪醇和游离脂肪酸。

2 头发损伤与头发角蛋白、脂质的相互关系

在现实生活中,城市环境的污染,紫外线辐照,烫发剂,染发剂,漂白剂以及头发的整理(洗头,吹风和梳理)等均会不同程度地造成头发的损伤。头发毛小皮和皮质细胞内的高硫蛋白是抵御外界各种物理和化学因素的重要组分,一旦高硫蛋白受到破坏,严重的可导致头发纤维的断裂。头发内部的结构脂质(主要是指CMC)是毛小皮和皮质细胞的重要粘合剂。头发受到上述各种物理化学因素的影响,也会导致头发中CMC含量的减少,结果会使毛小皮细胞脱落,毛鳞片翘起。

最近,Hoting等人报道了人头发组分的光化学变化^[13,14]。他们将人头发分别置于UV-B,UV-A,可见光,红外光和日光下进行辐射。结果发现,浅褐色头发在UV-B和UV-A辐射下,其胱氨酸含量明显减少;而黑头发仅在UV-B辐照下其胱氨酸含量才降低;由UV-B和UV-A引起的脯氨酸和缬氨酸的降解程度,浅褐色头发比黑头发要高;用薄层层析(TLC)法分离和测定头发的内部脂质,发现黑色和褐色头发在脂质的光化学变化上有明显差异,就胆固醇和游离脂肪酸而言,其在可见光下辐照造成的破坏要比在UV-B和UV-A大得多,头发中黑色素的存在可大大减缓头发中脂质的光化学破坏。Pande等人采用荧光分析技术监测了人头发在人工光源和自然日光条件下,角蛋白中色氨酸含量的变化。发现色氨酸在295nm~315nm的紫外光下极不稳定,易产生光分解,头发经日晒雨淋也会导致色氨酸含量明显减少,同时角蛋白的结构也会发生化学变化,例如,二硫键的氧化产生磺基丙氨酸。他们认为,头发中的色氨酸可以作为头发光损伤的一个灵敏的标志物。Sukhvinder等人建立了一个简单、灵敏的测定方法来分析人头发表面的损伤^[15]。他们将人发束在不同实验条件下处理后,分析人头发角蛋白的丢失情况。结果表明,对照组发束角蛋白丢失为 $2.62 \pm 0.19 \text{ mg/g}$ 头发,烫发发束为 $6.24 \pm 0.41 \text{ mg/g}$ 头发,漂白发束为 $6.65 \pm 0.19 \text{ mg/g}$ 头发,漂白发束加烫发为 $9.00 \pm 0.74 \text{ mg/g}$ 头发;活体人头发经同样条件处理,头发角蛋白丢失情况也有相同的趋势,没有损伤的头发其角蛋白丢失为 $1.71 \pm 0.17 \text{ mg/g}$ 头发,烫发损伤的为 $2.13 \pm 0.06 \text{ mg/g}$ 头发,漂白加烫发损伤的为 $2.50 \pm 0.24 \text{ mg/g}$ 头发。Kon等人用生化技术分析了烫发后头发组分的损伤情况^[16]。结果发现,每二至三个月烫发的头发有约80%以上的头发末端分叉,毛小皮层减少,微纤维蛋白明显降低而相对高分子质

量蛋白显著增高;氨基酸分析表明,烫发与未烫发相比较,头发中胱氨酸含量降低而磺基丙氨酸含量增高。烫发导致头发角蛋白损伤主要是氧化作用的结果。十八甲基二十碳烯酸(十八methylreicosanoic acid,简称MEA)仅存在于毛小皮细胞间脂质(CMC)中,对MEA测定中发现,烫发后头发中MEA明显下降,说明烫发对头发的CMC也有明显损伤。Sabine等人研究了烫发后头发脂质的变化^[17]。结果发现,未烫发的头发其CMC的含量约占头发总脂质的57%,而烫发后头发中的CMC含量下降至35%。Nishimura等人研究了头发脂质与头发保湿的相互关系^[18]。结果表明,头发脂质中胆固醇含量与头发中含水量成正比关系;烫发与未烫发相比,烫发后头发胆固醇含量及水分含量均明显降低,未烫发的头发水分百分含量为 11.52 ± 0.40 ,胆固醇含量为 $56.52 \pm 20.35 (\mu\text{g}/50\text{mg}$ 头发),而烫发后头发水分百分含量为 10.99 ± 0.42 ,胆固醇含量为 $29.97 \pm 22.13 (\mu\text{g}/50\text{mg}$ 头发)。

法国L'Oréal公司的Hussler等人采用气相色谱和质谱联用仪(GC/MS)来分离和鉴别人头发脂质中的Ceramides^[19],发现人头发脂质中的Ceramides主要为Ceramides II和Ceramides V二种,其中Ceramides II占88%,Ceramides V占12%。同为L'Oréal公司的Braidá等人^[21]应用乙酸双氧铈和棕檬酸铅染色在电镜中观察到位于毛小皮细胞之间和毛小皮和皮质细胞之间的CMC。CMC由脂质和蛋白质组成,其中脂质主要组分为Ceramides。CMC对各种环境和物理化学因素的影响较敏感,例如,头发电烫处理或长期在日光下曝晒均会导致头发中CMC的丧失。他们用含0.1%经¹⁴C标记的Ceramides和0.5%表面活性剂的乳白色悬液处理头发,用次级离子质谱仪(SIMS)进行分析。结果表明,在毛小皮A、B、C三个不同层次的细胞间隙中均出现了¹⁴C标记的Ceramides,说明Ceramides能渗透进入毛小皮细胞间隙中,可填充和修补细胞间的CMC;用上述同样条件来处理头发与对照组相比较,可使超声波引起的毛小皮碎片量减少;经H₂O₂处理的头发再经Ceramides处理,与对照组比较,在洗头过程中头发多肽的丢失减少了20%左右,经Ceramides处理的头发其多肽丢失为 $258 \pm 14 \mu\text{g/g}$ 头发,而对照组为 $313 \pm 15 \mu\text{g/g}$ 头发,与头发光损伤有关的应变/应力曲线证实,用Ceramides处理的头发应力较对照组降低了9%;用Ceramides处理还可使头发由于受到损伤(如日晒雨淋等)而失去的疏水性得到了恢复和增强;在感觉评估中,专家组的10位成员均一致认为用微量的Ceramides处理可给头发带来明显不同的光滑感觉。1997年L'Oréal公司的Maubra等人在头发烫发剂和漂白剂中添加了Ceramides,同为该公司的Laurevt等人在氧化型的头发染发剂中添

加了 Ceramides, 并均已申请了专利^[20, 21]。头发烫发剂, 漂白剂和染发剂在使用时均会不同程度地造成头发损伤, 添加 Ceramides 的目的在于缓解上述化学物质对头发结构和组分的破坏, 修补 CMC, 起到保护头发的作用。1995 年 L'Oréal 公司在市场上第一个推出了含 Ceramides 的“Fortavive Performance”香波, 1998 年日本花王公司也推出了含 Ceramides 的蓝蓓丝品牌香波。

3 从头发的基础研究谈发用类产品开发

头发的结构与功能是头发基础研究的主要内容, 只有了解了头发结构与功能的相互关系, 了解了头发损伤与头发结构和组分的相互关系, 才能开发出具有较高科技含量的发用类产品。目前, 就发用类产品开发的市场创意来讲, 本人认为有三个方面是值得探讨的:

(1) 头发 CMC 的补充和修复。CMC 是头发中主要的结构脂质, 又是连接毛小皮和皮质细胞的主要粘合剂。但 CMC 很容易受到各种环境和物理化学因素的影响而从头发中丢失, 因此头发中的 CMC 需要及时得到补充和修复。

(2) 头发的保湿。头发是皮肤的衍生物, 头发也像皮肤一样需要保湿, 这也是头发的基础护理。头发的角蛋白和脂质与头发的保湿密切相关, 一旦头发中角蛋白或脂质受到破坏, 头发的保湿功能也会丧失。

(3) 头发抗损伤。在了解了头发损伤与头发结构和组分的相互关系后, 可以开发抗各种环境和物理化学因素损伤的发用类产品。例如: 防晒香波, 防烫发损伤的香波和护发素等。

参考文献:

[1] Kaplan I J., et al Effects of cosmetic treatments on the ultrastructure of hair [J]. cosmet Toiletr, 1982, 97: 22-26
 [2] Brener M. M., et al Physical chemistry of hair conditioning [J]. cosmet Toiletr, 1979, 94: 29-34
 [3] Schwartz A. M. and Knowles D. C. Frictional effects in human hair [J]. J. Soc Cosmet Chem., 1963, 14: 455-463
 [4] Robbins C. and Crawford J. Cuticle damage and the tensile properties of human hair [J]. J. Soc Cosmet Chem., 1991, 42: 59-67.
 [5] TaTe M. L., et al Quantification and prevention of hair damage

[J]. J. Soc Cosmet Chem., 1993, 44: 347-371.
 [6] Kamath, Y. K., et al Wettability of keratin fiber surfaces [J]. J. Soc Cosmet Chem., 1977, 28: 273-284
 [7] Pande C. M. and Jachowicz J. Hair photodamage — measurement and prevention [J]. J. Soc Cosmet Chem., 1993, 44: 109-122
 [8] Swift J. A. and Brown A. C. The critical determination of the fine changes in the Surface architecture of human hair due to cosmetic treatment [J]. J. Soc Cosmet Chem., 1972, 23: 695-702
 [9] Kelly S. E. and Robinson V. N. E. The effect of grooming on the cuticle [J]. J. Soc Cosmet Chem., 1982, 33: 203-205
 [10] Charles Z. and Rodney P. R. D. “Hair structure, function and physicochemical properties” in the science of hair care [M]. Z. Charles, Ed Marcel Dekker N.C. New York and Basel: 1986 74-82
 [11] 何学民, 严品华. 用 N-(3-P)NEM 标记毛发角蛋白研究毛发中低硫和高硫蛋白的状态 [J]. 华东师范大学学报, 1992(2): 74-82
 [12] Braid, D., et al Ceramide: A new approach to hair protection and conditioning [J]. Cosmet Toiletr., 1994, 109: 49-57.
 [13] Hoting E., et al Photochemical alterations in human hair, I Artificial irradiation and investigation of hair proteins [J]. J. Soc Cosmet., 1995, 46: 85-99.
 [14] Hoting E., et al Photochemical alterations in human hair, III investigation of internal lipids [J]. J. Soc Cosmet., 1996, 47: 201-211.
 [15] Sukhvinder, S. S. and Clarence, R. R. A simple and sensitive technique, based on protein loss measurements, to assess surface damage to human hair [J]. J. Soc Cosmet Chem., 1993, 44: 163-175.
 [16] Kon R., et al Analysis of the damaged components of permed hair using biochemical technique [J]. J. Cosmet Sci., 1998, 49: 13-22
 [17] Sabine H. and Zahn H. Contributions to the chemistry of human hair moisture [J]. Int J. Cosmet Sci., 1989(11): 167-174
 [18] Ishimura K., et al Interrelationship between the hair lipids and the hair moisture [J]. Nippon Koshohin Kagakkaishi, 1989, (13): 134-139.
 [19] Hussler G. and Kaba G. Isolation and identification of human hair ceramides [J]. Int J. Cosmet Sci., 1995(17): 197-206
 [20] Maubru M. Hair perming or bleaching compositions containing ceramides and oxidizing agents [P]. PCT. Int Appl WO 97 15, 273
 [21] Laurent, F. Oxidative hair dye compositions containing oxidation dye and ceramide-type compounds [P]. PCT. Int Appl WO 97 15, 271.

Relationship Between the Damage of Hair and the Structure and Composition of Hair

HE Xue-min

(Shanghai Jahwa Co. Ltd., Shanghai 200082, China)

Abstract This paper introduces the structure and composition of hair, the relationship between the damage of hair and keratin and lipid of hair, and the recent advance in the research

Keywords keratin; lipid; hair care; hair damage