

## 電気インピーダンス法を用いた毛髪の脱色による損傷評価法の検討

## Investigation of Estimation of Bleaching Damaged Human Hair

## Using Electrical Impedance Spectroscopy

○ 中澤有理(筑波大院・シス情工) 若槻尚斗(筑波大・シス情) 水谷孝一(筑波大・シス情)

Yuri NAKAZAWA, University of Tsukuba  
Naoto WAKATSUKI, University of Tsukuba  
Koichi MIZUTANI, University of Tsukuba

**Abstract:** In this paper, estimation of bleaching damaged human hair using electrical impedance spectroscopy is investigated. We proposed to estimate a damage of human hair by measuring frequency characteristic of its electrical impedance. Human hair was modeled as an electrical equivalent circuit, and changes of circuit parameters were investigated as an index of hair healthiness. We performed some experiments and found that the tendency of a circuit parameter change of damaged hair was obvious more than that of normal hair. We also measured the breaking stress of hair in terms of hair healthiness. By comparing these results, we found that the proposed method could distinguish bleaching damaged hair from normal hair by observing change in frequency characteristic of hair noninvasively.

**Key Words:** Electrical Impedance Spectroscopy, Equivalent Circuit, Damage, Bleach, Breaking Stress

## 1. はじめに

女性の美しさを形容するものとして健康で美しい毛髪に関する表現が用いられるなど、毛髪の状態が人間の見た目を与える影響は大きい。近年、毛髪に対し染色やパーマ等の加工を施すことが容易となり、ファッションの一部として広く普及している。しかし染色などの化学的な処理は毛髪構造を損傷することから、健康で美しい毛髪の状態を維持することがより困難となっている。

毛髪は構造に損傷を受けると水分の保持力が変化し、結果的に水分量が変化することが知られている。すなわち、毛髪の水分を測定することで毛髪構造の損傷を評価できる可能性がある。従来、毛髪の水分を測定する手法としては加熱水分法、近赤外分光法や、カールフィッシャー法が用いられてきた<sup>(1)</sup>。しかし、それらの手法は毛髪を侵襲し、かつ測定に時間がかかる問題がある。近年では非侵襲の測定手法として毛髪の電気容量測定法が報告されているが、実用には至っていない<sup>(2)</sup>。そこで本研究は電気インピーダンス特性を指標とする毛髪の水分測定によって、毛髪の損傷を評価する。うち本稿では、脱色処理による水分の保持量やインピーダンスの変化を検討する。そして、毛髪の脱色処理による破断応力の変化を測定し、電気インピーダンス法による損傷評価と破断応力測定による損傷評価を比較することで本手法の妥当性を検証する。

## 2. 毛髪試料の作成

試料として無処理の黒色毛髪(BS-B-A, ビューラックス)の束(長さ約100mm, 質量約1g)を用いる。試料は計6本で、うち脱色処理した試料, 水浸漬処理した試料, 無処理の試料がそれぞれ2本ずつである。それぞれの試料2本のうち一方をインピーダンス測定に、もう一方を破断応力測定に使用した。脱色処理は市販の脱色剤(モノエタノールアミン, 過酸化水素水, 過硫酸アンモニウム, 過硫酸カリウム, 過硫酸ナトリウムの混合液)に対し試料を30分間浸漬し、その後、流水で洗浄することで行った。水浸漬処理は脱色剤を塗布した時の吸水の影響を考慮するため、試料を水に浸漬し、濡れたままの状態です30分(脱色処理に相当する時間)

間放置した。各試料は処理後自然乾燥するまで静置した。

**Table 1** に各試料の処理前後における各質量ならびに質量変化の平均値を示す。

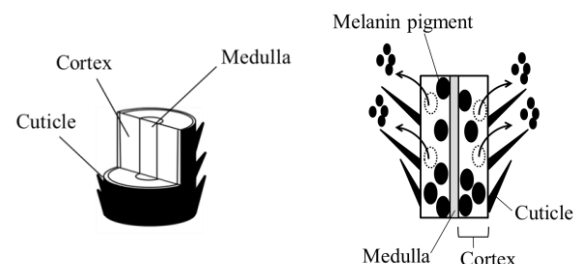
## 3. 脱色の仕組み

毛髪は **Fig. 1(a)** に示すように、非ケラチンタンパク質からなる Cuticle, ケラチンタンパク質を主成分とする Cortex および中心部に毛髄質の Medulla により構成されている<sup>(3)</sup>。主に Cortex にメラニン, 水分が存在し, メラニンの量によって毛髪の色が決定する。脱色剤を毛髪に塗布すると, 毛髪表面の Cuticle と内部を結合しているジスルフィド結合(S-S 結合)がアルカリによって開裂し, 薬剤が Cortex に浸透する。そして過酸化水素による酸化によってメラニンが分解され毛髪外へ抜け脱色が起こる。**Fig. 1(b)** に脱色の略図を示す。また脱色処理を行うことで毛髪構造が損傷をうけ, 内部にあった水分が保持できなくなり蒸発することでパサツキをも引き起こす。

Table 1 Average mass of hair before and after treatment

Treatment	Before	After	Difference
Bleach	0.9845	1.0080	+0.0235
Water	0.9920	0.9970	+0.0050
Nothing	1.0280	1.0285	+0.0005

(unit: g)

(a) Detail of human hair (b) The system of bleaching  
Fig 1 Structure of human hair

## 4. 測定手法の原理

### 4-1 電気インピーダンス法

入力信号として様々な周波数における交流電流を対象に印加し、インピーダンスを測定することで対象の状態を推定する手法である。入力信号は微小交流信号であるため、測定による構造への損傷を与えることなく、非侵襲での測定が可能である。インピーダンス  $Z$  は電圧を  $E$ , 電流を  $I$  として次式で表される。

$$Z = \frac{E}{I}. \quad (1)$$

また複素数であるインピーダンス  $Z$  は,  $R$ ,  $X$  をそれぞれ抵抗, リアクタンスとすると以下のように表記できる。

$$Z = R + jX. \quad (2)$$

交流電流の周波数を変化させることによりインピーダンスの周波数特性(インピーダンススペクトル)が得られ, 複素平面上で Cole-Cole プロットとして表示される。あらかじめ計測対象の物性を電気的な等価回路でモデル化しておけば, 測定結果の Cole-Cole プロットに等価回路モデルを照らし合わせることで, 等価回路定数として各素子に分離することができる。すなわち, 対象の物性変化を等価回路定数変化として検証することが可能となる。

### 4-2 等価回路解析と毛髪の等価回路

各等価回路定数は, 測定値に対し等価回路モデルのインピーダンスの理論式を複素非線形最小二乗法(CNLS 法)によりフィッティングすることで算出する<sup>(4)</sup>。毛髪の構造は抵抗的な性質と誘電的な性質を併せ持っている。本論文では毛髪内部構造の不均一を考慮し毛髪の等価回路として Constant phase element (CPE) と抵抗を並列接続した等価回路を使用した, 毛髪の等価回路を Fig. 2(a) に示す<sup>(5)(6)</sup>。CPE のインピーダンス  $Z_{CPE}$  は次式により表される。

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^P T}. \quad (0 < P \leq 1) \quad (3)$$

ただし  $P$ : CPE 指数,  $T$ : CPE 定数 [ $Fs^{P-1}$ ],  $\omega$ : 角周波数である。

$P$  は計測対象内部の細胞や電解性の不均一性によって変化する。 $P$  は位相角を決定し,  $P = 0$  のとき CPE は抵抗と等価に,  $P = 1$  のときはキャパシタとして働き  $T$  はキャパシタンス  $C$  と等価になる。等価回路が Fig. 2(a) で表現できるとき Cole-Cole プロットは楕円を描き,  $P$  が 0 に近づくほど Fig. 2(b) のように虚軸方向に扁平になる。Fig. 2(a) に示される等価回路のインピーダンス  $Z$  は次式で表される。

$$Z = \frac{R}{1 + (j\omega)^P TR}. \quad (4)$$

CNLS 法を用いて測定値に式(4)をフィッティングすることで, 毛髪の等価回路モデルにおける各定数( $T, P, R$ )を求める。なお  $T$  は  $P$  によってその単位が変化する。計測対象の容量成分を正確に比較するために,  $T$  を見かけ上の静電容量  $C$  に変換する。インピーダンス  $Z$  が Cole-Cole プロット上の円弧において頂点にある時の角周波数を  $\omega_{max}$  とする。 $\omega_{max}$  が時定数  $RC$  によって  $\omega_{max} = 1/(RC)$  で表され一定であると仮定するとき  $C$  は  $T$  と  $P$  を用いて次式で表される<sup>(7)</sup>。

$$C = T(\omega_{max})^{P-1}. \quad (5)$$

よって  $C$  は次式で求めることができ, 本研究ではこの  $C$

を毛髪の静電容量と定義する。

$$C = T^{1/P} \times R^{(1-P)/P}. \quad (6)$$

## 5. 吸湿過程における毛髪のインピーダンス測定実験

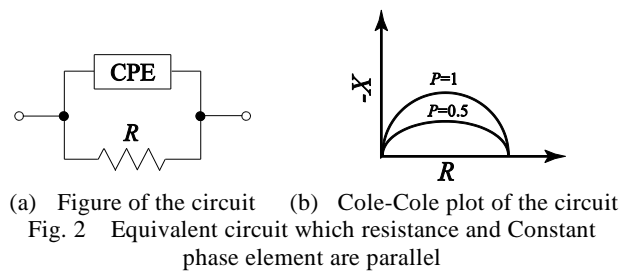
脱色処理による毛髪の水分量変化ならびにそれらがインピーダンスに与える影響を実験により検証する。

### 5-1 測定条件

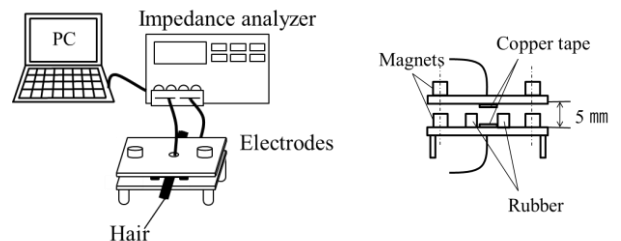
第2章における各処理を施し予め自然乾燥させた毛髪試料を使用する。改めて含水率を変化させるため 30°C, 相対湿度 90% に設定した恒温恒湿槽(SH-241, ESPEC)中に各毛髪試料を 5 分間静置し吸湿させる。その後質量とインピーダンスを測定しこれを試料の質量が定常となるまで繰り返した。実験系を Fig. 3(a) に示す。インピーダンスの測定には LCR メータ(3532-50 HIOKI)を使用した。対象の毛髪に 100Hz~1MHz の周波数帯の 81 点を log 掃引し, 各測定点について 32 回の平均処理を行った。印加する電圧は 5 V とした。水分量の測定には加熱水分計(MS-70, A&D)を用いた。吸水実験終了後に 110°C で各毛髪試料を加熱乾燥させ, 絶乾状態の毛髪の質量を基準とした吸湿による質量の変化率を含水率  $M$  と定義する。水の質量を  $w$ , 絶乾状態の毛髪の質量を  $d$  とすると, 含水率  $M$  は式(7)のように表せる。

$$M = \frac{w}{w+d} \times 100. \quad (7)$$

測定に使用した電極を Fig. 3(b) に示す。電極は 10mm 四方の銅製テープを上下に貼ったアクリル板からなり, 磁石(ネオジム ND0084)で測定対象を挟み込むことができる。毛髪を上下アクリル板の間で挟み測定を行った。電極間の距離は常に 5 mm とし, 電極から導線で LCR メータに接続した。



(a) Figure of the circuit (b) Cole-Cole plot of the circuit  
Fig. 2 Equivalent circuit which resistance and Constant phase element are parallel



(a) The experimental system (b) The electrodes  
Fig. 3 Figure of the electrodes and the system for the electrical impedance measurement of human hair by the electrodes

## 5-2 測定結果

Fig. 4 に脱色処理を行った試料, Fig. 5 に浸水処理を行った試料, Fig. 6 に無処理の試料の Cole-Cole プロットをそれぞれ示す。Cole-Cole プロットはインピーダンスの特性であるため対象の含水率が変化すると円弧形状が変化すると考

えられる。Fig. 4 より脱色処理した試料に関して, 含水率が高くなるにつれ Cole-Cole プロットの円弧形状が小さくなっていることがわかる。対して Fig. 5, Fig. 6 から浸水処理と無処理の試料に関する Cole-Cole プロットには含水率による違いはあまりみられない。また実験中に測定した各試料間の含水率の最大値にも違いがみられた。脱色処理を施した試料が最も含水率を高くすることができ 20.27% となった。浸水処理, 無処理の試料の最大含水率はそれぞれ

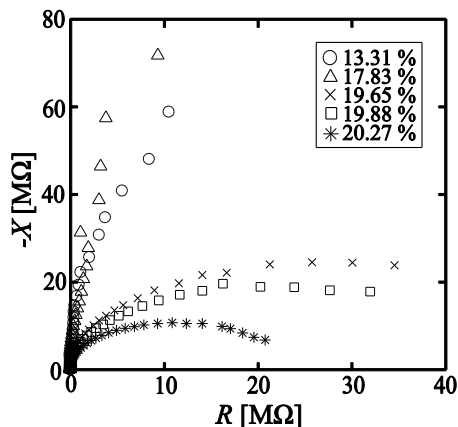


Fig. 4 Change in Cole-Cole plot of human hair treated by bleaching

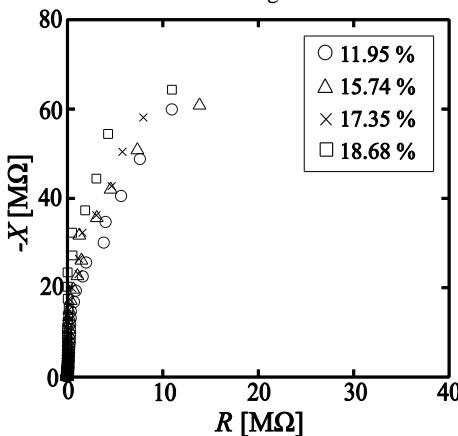


Fig 5 Change in Cole-Cole plot of human hair treated by soaking in water

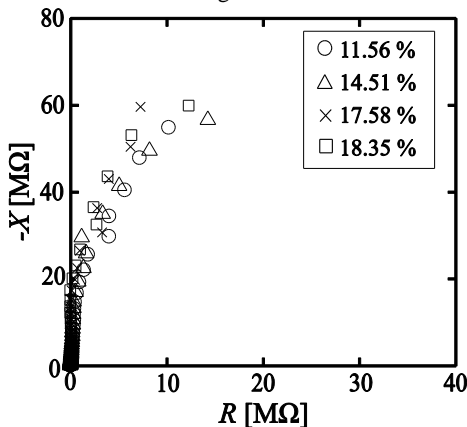


Fig 6 Change in Cole-Cole plot of human hair in original condition

18.68%, 18.35%であった。

またそれぞれの試料における含水率による抵抗値の変化を比較したものを Fig. 7 に, 静電容量値変化の比較を Fig. 8 示す。測定中に低周波域では電流が非常に小さくなりインピーダンスの測定値が乱れるため 177Hz 以上の測定値を用いて解析を行った。Fig. 7 より脱色処理を施した試料の抵抗は含水率増加に伴い急激に減少する様子がみられた。浸水処理, 無処理の試料は脱色処理をした場合に見られた抵抗値の大幅な減少は見られず, むしろ高含水率の場合に若干抵抗値が増加した。Fig. 8 からはどの毛髪試料においても, 含水率の変化による静電容量の大幅な変化はみられなかった。

## 5-3 考察

Figs. 4-6 をみると, 薬剤を用いる脱色処理は水処理では見られないインピーダンスへの影響を与えていることがわかる。Fig. 1(b)に示すように脱色処理により毛髪構造が損傷を受け Cuticle が浮き上がり, 特に内部 Cortex に空洞が生じるため, 脱色処理を行った毛髪は吸湿の過程で内部の空洞に水分を取り込み膨潤し, インピーダンスの周波数特性が大きく変化したことが考えられる。このことは脱色処理した毛髪を用いたときの含水率が実験中で最も大きくなる値をとったことからわかる。また Fig. 7 をみると脱色処理した試料は急激に減少しているが, 毛髪の内部に水分を取り込んだことが原因と考えられる。一方で浸水処理と無処理の試料毛髪は高含水率では若干上昇している。これは水分が毛髪の内部ではなく外部に付着し毛髪の束が広がったことによる影響が考えられる。また含水率が増加すれば水の誘電性により静電容量の増加が考えられるが, Fig. 8 に関してどの試料においても静電容量の大幅な変化は見られなかった。これは, 測定の際電極部の全面をしっかりと覆うほどの毛髪の量が足りていなかった可能性があり, 電極面の一部が露出したことによる影響が考えられる。

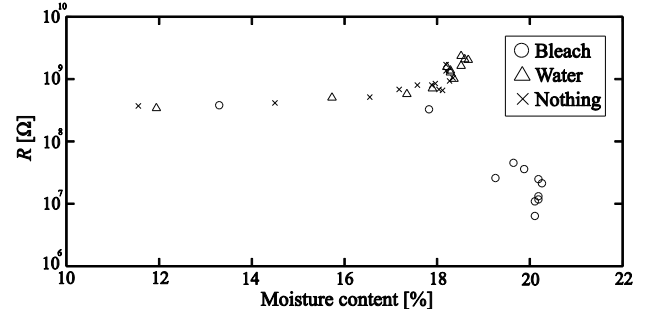


Fig 7 Change in the resistance of human hair every different treatment in the process of moisture absorbing

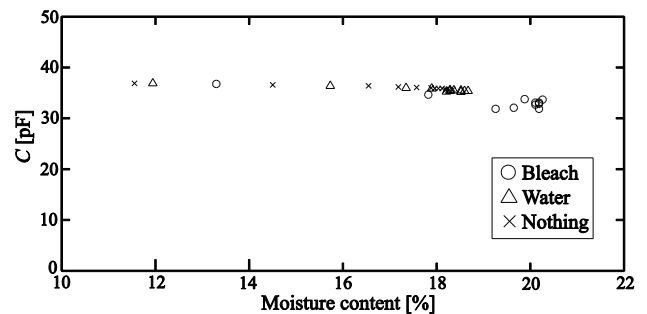


Fig 8 Change in the capacitance of human hair every different treatment in the process of moisture absorbing

## 6. 毛髪の破断応力測定実験

処理, 自然乾燥後の毛髪試料に関して, 処理の違いによる破断応力の変化を測定し, 電気インピーダンス法での結果と比較する。

### 6-1 測定条件

脱色剤の影響のみを考慮するため脱色処理, 浸水処理し自然乾燥した試料を使用した。毛髪1本に対し繊維軸方向に荷重をかけ, 破断するときの応力を求める。実験系をFig.9に示す。毛髪を両端から約30mmの長さをフック付の磁石で挟み固定した。上端は吊り下げて固定し, 他端のフックに荷重をかける。毛髪が破断したときの荷重を量り(EJ-610, A&D)で測定する。また断面積は毛髪の直径を顕微鏡観察により測定し, 断面が円であることを仮定して破断荷重測定前後の断面積を算出する。破断時の荷重を  $F$ , 破断時の最小断面積を  $A$  とすると破断応力  $\sigma$  は式(8)のように表せる。

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (8)$$

各試料から5本ずつ無作為に採取, 測定し平均値を算出する。

### 6-2 測定結果と考察

破断応力を求めた結果を Table 2 に示す。応力の平均の比較から脱色処理を行った試料の方が破断応力が低い結果となった。毛髪の強度は Cuticle と Medulla の構造に依存している<sup>(3)</sup>。しかし毛髪は脱色剤による処理を行うと Fig.1(b) に示すように Cuticle や Medulla のタンパク質やメラニンが溶解し, 毛髪外へ流出することにより毛髪内部に空洞ができる<sup>(8)(9)</sup>。これを考慮すると, 実験で見られた破断応力の差は脱色処理によるものであると考えられる。以上から脱色処理によって構造に損傷を受け性質が変化していることを測定により確認することができた。また第5章との比較から電気インピーダンス法による測定結果から脱色処理による毛髪の損傷を知ることができる可能性が示された。また, 破断応力の測定は毛髪を破損するが, 電気インピーダンス法は非侵襲であり, 本手法は有用であると考えられる。

## 7. まとめと今後の展望

本稿では, 毛髪の脱色処理による損傷の評価法として毛髪をモデル化し, 電気インピーダンス法を用いて実験を行った。また損傷評価の比較として毛髪の破断応力の測定も同時に行った。実験の結果, 電気インピーダンス法により脱色処理して損傷した毛髪と, 損傷していない通常の毛髪の電気的特性の相違を確認することができ, 本手法は非侵襲な評価法として有用であることを見いだした。またここでは損傷として脱色を1回行ったが, 今後は複数回脱色を行った場合やその他の処理による損傷とを比較し, 損傷の度合いについても検討する予定である。

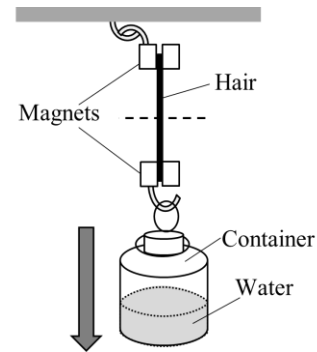


Fig.9 Figure of the system for the breaking stress measurement of human hair

Table 2 Breaking stress of human hair

	Bleaching	Water treatment
1	25.47	62.94
2	48.24	22.33
3	52.36	93.89
4	49.89	63.91
5	64.35	107.19
Average	48.06	70.05

(unit: MPa)

## 参考文献

- (1) 小川信明, 近赤外分光法装置を用いる毛髪の水分量・保湿力の測定, *Cosmetic stage*, vol. 4-6, pp. 18-25, 2010.
- (2) 笹井喬司, 新宅栄治, 戸張真臣, 永山升三, 高周波容量式の毛髪水分迅速測定機器の開発とその応用, *日本化粧品科学学会誌*, vol. 5-2, pp. 82-88, 1981.
- (3) クラーレンス R ロビンズ, 毛髪の科学 第4版, フレグランスジャーナル社, 2006.
- (4) J. Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, *Annals Biomedical Engineering*, vol. 20, pp. 289-305, 1992.
- (5) 板垣昌幸, 電気インピーダンス法 第2版, 丸善, 2011.
- (6) 中澤有理, 若槻尚斗, 水谷孝一, 電気的手法を用いる頭髪の水分測定に関する研究, 機械学会関東学生会卒業研究発表講演会, 2013.
- (7) C.H. Hsu and F. Mansfeld, Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter  $Y_0$  into a Capacitance, *ProQuest*, vol. 57, no. 9, pp. 747-748, 2001.
- (8) 佐藤直紀, 美しい髪機構と毛髪構造, *表面科学*, vol. 27, no. 8, pp. 480-484, 2006.
- (9) 川副智行, 藤山泰三, 清水秀樹, 毛髪の損傷に伴う毛髪微細構造の変化, *日本化粧品学会誌*, vol. 31, no. 4, pp. 273-279, 2007.