

과산화수소에 의한 모발의 화학적 손상에 관한 분광학적 평가

하병조

울지대학교 피부관리학과

(2011년 7월 25일 접수, 2011년 8월 8일 심사, 2011년 8월 16일 채택)

Spectroscopic Evaluation on the Chemical Damage of Hair by Hydrogen Peroxide

Byung-Jo Ha

Department of Dermatological Health Management, Sungnam 461-250, Korea

(Received July 25, 2011; Revised August 8, 2011; Accepted August 16, 2011)

과산화수소에 의한 모발의 화학적 손상을 SEM/EDS, CLSM, FT-IR을 통해 평가하였다. SEM/EDS상에서 과산화수소 처리된 모발은 미처리 모발에 비해 표면의 비늘구조 사이의 간격이 벌어졌고, 구성원소를 분석한 결과 황의 비율이 감소하였으며 산소의 비율은 상대적으로 증가하였다. CLSM 관찰 결과 미처리 모발은 강한 형광을 나타내었지만, 탈색모발은 낮은 형광을 보여주었다. 이는 미처리 모발의 경우 자동형광을 나타낼 수 있는 방향족 아미노산이 많이 존재하는데 비해, 탈색모발은 방향족 아미노산이 파괴되어 형광이 낮게 나온 것으로 볼 수 있다. 또한 FT-IR 분석결과 탈색의 증가에 따라 시스테인산(cysteic acid)이 증가되었으며, 이는 폴리펩타이드 사슬사이에 다리결합을 하고 있는 시스틴의 산화에 의한 것으로 볼 수 있다. 이러한 결과들은 산화적 손상이 S-S 결합을 파괴하고 모발 섬유유인장력을 낮추어 주는 것을 의미한다.

Spectroscopic evaluation of hair chemical damage was performed by SEM/EDS, CLSM, and FT-IR spectroscopy. In SEM/EDS, hydrogen peroxide treated hair showed the loose packing of surface scales, lower ratio of sulfur element and higher ratio of oxygen atom. In the optical single section by using CLSM, high fluorescent intensity appeared in untreated hair. However, in case of treated hair, low fluorescent intensity appeared. This results the aromatic amino acids which can be auto-fluorescent were more abundant than bleached hair. FT-IR spectra showed that cysteic acid band intensity was increased by performing the bleaching treatments. These results indicate that the oxidative damage cleaves the S-S bond and results in the lower working force of hair fiber.

Keywords: hydrogen peroxide, morphological changes, SEM/EDS, CLSM, FT-IR

1. 서 론

모발의 가장 바깥층인 모표피는 얇은 케라틴 단백질로 비늘모양으로 되어 있고, 내부에 존재하는 멜라닌의 함량에 따라 색상이 정해진다[1,2]. 모발의 색상을 밝게 변화시키는 가장 간단한 방법은 화학적으로 멜라닌을 분해하는 것이다. 과산화수소는 분자량이 적은 산화제의 일종으로 물에 잘 녹을 뿐만 아니라 탈색 후 모발에 잔류하지 않기 때문에 오래전부터 탈색의 목적으로 널리 사용되어 왔다[3]. 그러나 모발은 멜라닌 외에 아미노산으로 이루어진 폴리펩타이드 주쇄가 시스틴결합으로 상호 연결된 나노구조물 형태를 가진 케라틴으로 되어 있어 탈색을 반복하게 되면 폴리펩타이드 주쇄를 변형시켜 모발손상의 원인이 된다. 그 결과 모발은 결국 인장강도가 감소되며, 표면이 거칠어지고 부드러움은 적어지고 건조해져서 쉽게 갈라지게 된다. 모발 케라틴에 존재하는 화학결합으로는 펩타이드결합, 시스틴결합, 염결합, 수소결합이 있는데 이중 시스틴 결합이 물리화학적 성질을 나타내는

데 가장 중요한 역할을 한다[4]. 시스틴결합은 특히 모표피에 많이 분포하는데 모표피가 차지하는 비율이 높을수록 건강한 모발이라고 할 수 있다. 모표피의 표면 즉, 비늘층의 상태에 따라 모발 손상의 정도를 알 수 있다. 과산화수소에 의한 모발손상에 대해서는 주로 전자현미경을 이용한 형태학적인 변화, 인장강도와 신장률에 의한 역학적 성질의 변화, 열분석 등을 통해 연구되어 왔다[5]. 그러나 분광학적 방법으로 모발의 화학적 변화를 관찰한 결과는 미미한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 과산화수소에 의한 탈색에 따른 손상을 SEM/EDS, CLSM, FT-IR을 통해 상호비교 평가하고자 하였다.

2. 실험

20세 한국인 여성의 모발(길이 15~20 cm)로 염색이나 퍼머와 같은 화학적 처리를 하지 않은 버진헤어(virgin hair)를 후두부에서 약 10 g 채취하여 사용하였다. 이 모발을 Triton X-100 (Aldrich) 1% 용액 250 mL에 담그고 10 min간 고루 흔들어서 세척하였다. 세척액에서 거품이 일어나지 않을 때까지 증류수로 수세하고 여과한 후 24 h 동안

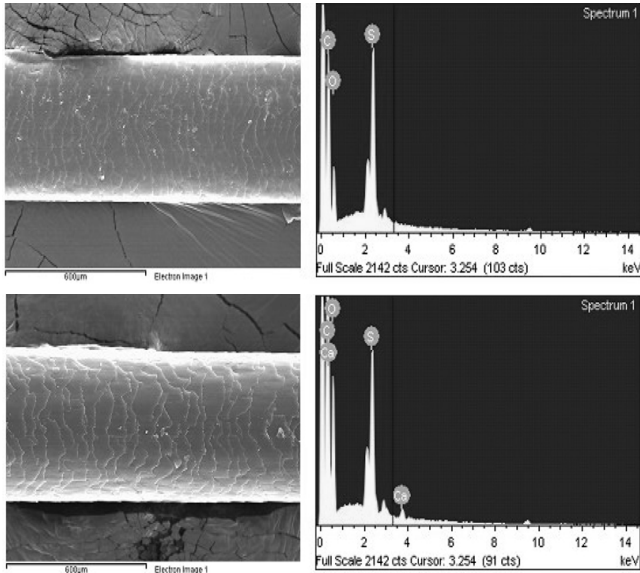


Figure 1. SEM/EDS images of virgin hair and bleached hair (up : untreated hair, down : bleached hair).

실온에서 건조하여 실험에 사용하였다. 산화제로 사용된 과산화수소 (30% 용액)는 국내 OCI(주)에서 구입하여 사용하였다. 기타 시약은 cosmetic grade를 구입하여 사용하였다. 증류수 23 g에 올레인산 19.5 g, 이소프로필알코올 8.8 g, 카비톨 2.8 g, 글리세롤 3.7 g, 프로필렌글리콜 8.2 g, 노녹시놀-4 14.0 g, 이소세틸알코올 8.8 g, 소듐라우릴설페이트 2.8 g을 차례로 혼합한 후 실온에서 30 min간 교반하였다. 최종적으로 암모니아(28% 용액)를 가하여 pH 10.4가 되도록 하여 알칼리제를 제조하였다. 산화제의 제조를 위해 증류수 79.95 g, 과산화수소 (30% 용액)를 가하여 10 min간 교반하여 균일하게 하였다. 최종적으로 인산 0.05 g을 가하여 pH가 4.0이 되도록 하여 산화제를 제조하였다. 탈색을 위해 100 mL 비이커에 알칼리제 20 g, 산화제 20 g을 각각 혼합하고, 모발 4 g을 가해 30 min간 실온에서 방치하였다. 탈색 후 흐르는 물로 골고루 씻고 다시 증류수로 세척한 후 24 h 실온에서 건조하였다. 모발의 색상측정을 위해 Portable Sphere Spectrophotometer (Model SP 64, X-rite, USA)을 사용하였다. 모발의 표면관찰과 원소 분석을 위해 FE-SEM (Model S-4700, Hitachi, Japan)과 EDS (Model EX-200, Horiba, Japan)을 사용하였다. CLSM (Model 510, Carl Zeiss, Germany)을 사용하여 형광 이미지를 분석하였다. 광원은 488 nm를 방출하는 아르곤 레이저를 이용하였고, 515 nm filter를 사용하여 형광 이미지를 관찰하였다. 탈색 전후에 따른 작용기의 변화를 관찰하기 위해 FT-IR (Model FTS 155, Bio-Rad, Switzerland)을 사용하였으며, KBr법으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

미처리 모발의 색상을 측정된 결과 L^* 19.6, a^* +2.0, b^* +1.5였으며, 탈색모발의 경우 L^* 은 23.8, a^* +4.9, b^* +4.2를 나타내었다. Hunter의 CIE Lab 색차계에서 L^* 은 명도를 나타내며, 흑색을 0으로 하고 백색을 100으로 표시한다. a^* 값이 (+)이면 적색도를 나타내며 (-)이면 녹색도를 의미하고, b^* 값이 (+)이면 황색도를, (-)이면 청색도를 나타낸다. 따라서 탈색 후 명도의 증가와 함께 황적색이 동시에 증가됨을 알 수 있다. 이는 모발 내부에 존재하는 흑갈색의 유멜라닌(eumelanin)과 황

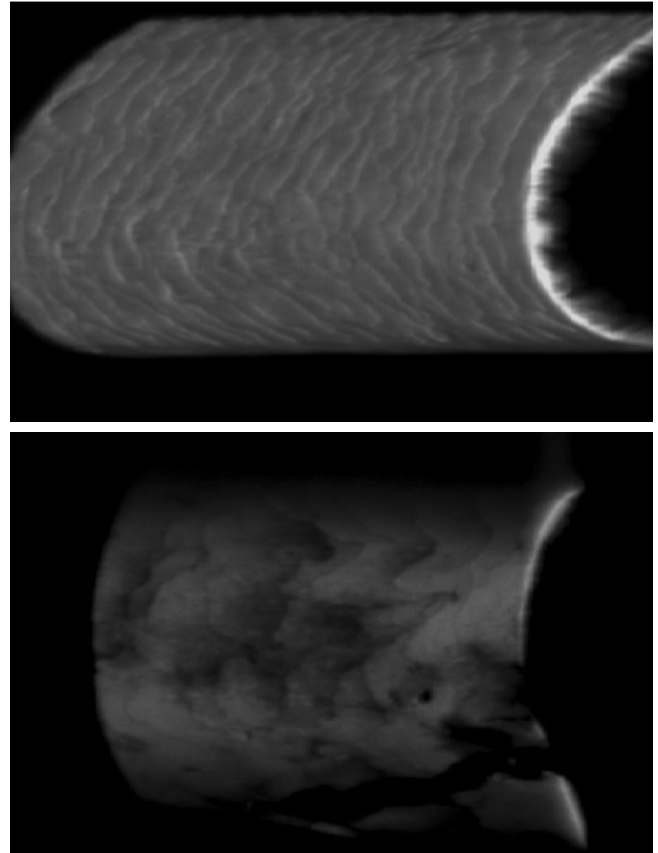


Figure 2. CLSM of virgin and bleached hair (up : untreated hair, down : bleached hair).

적색의 페오멜라닌(pheomelanin) 중 과산화수소에 의해 유멜라닌이 상대적으로 많이 분해되었음을 의미한다[3]. Figure 1에는 미처리 모발과 탈색모발의 SEM/EDS 결과를 나타내었다. 탈색 전후 모발의 표면을 비교한 결과 미처리 모발의 표면에 비늘구조가 촘촘히 배열되어 있는데 비해, 탈색 모발은 비교적 느슨한 형태를 보이는 것으로 보아 과산화수소에 의해 모발의 비늘층이 일부 소실되었음을 알 수 있었다. 또한 구성원소의 비교를 위해 에너지분산형 X-선 분석결과 미처리 모발의 경우 탄소 63.52%, 산소 21.30%, 황 15.18%였고, 탈색모발은 탄소 61.31%, 산소 28.41%, 황 9.3%, 칼슘 0.98%를 나타내었다. 즉, 산소 원소의 비율이 높아졌으며 황의 비율은 상대적으로 낮아졌다. 이는 과산화수소와의 반응으로 폴리펩타이드 사슬에 산소가 결합되었음을 나타낸다. 소량의 칼슘이 검출된 것은 탈색모발의 경우 과산화수소에 의한 표면구조의 변화로 칼슘이 일부 흡착된 결과로 여겨진다[6]. Figure 2에는 공초점레이저주사현미경(CLSM) 측정결과를 나타내었다. CLSM 관찰결과 미처리 모발의 형광강도는 탈색 모발에 비해 높게 나타났다. 이는 미처리 모발의 모표피층에서 과산화수소가 모발 단백질의 구성물질인 각종 아미노산들과 결합하여 화학적 구조변화를 일으킨 것으로 여겨진다[7]. 특히, 히스티딘(histidine), 트립토판(tryptophan), 페닐알라닌(phenylalanine), 티로신(tyrosine) 등의 방향족 곁사슬을 갖는 아미노산은 자가형광(autofluorescence)을 발생시키므로 미처리 모발의 형광강도가 높게 나타난데 비해서 탈색모발은 낮게 나타난 것으로 볼 수 있다. Figure 3에는 대조용과 탈색모발의 FT-IR spectrum을 나타내었다. 탈색 횟수의 증가에 따라 1077, 1041, 801 cm^{-1} 에서의 흡수 피크가 현저히 증가됨을 알 수 있었다. 이는 폴

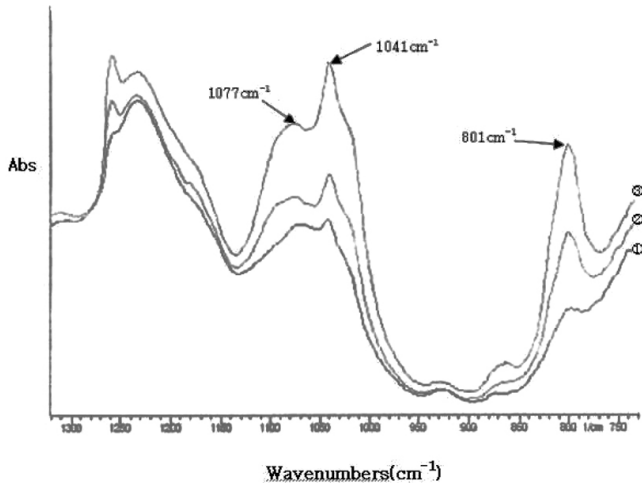


Figure 3. FT-IR spectra of virgin and bleached hairs (① : virgin, ② : bleach (1x), ③ : bleach (2x)).

리펩타이드 사슬사이에 가교결합을 이루고 있는 시스틴의 산화에 의한 것으로 1077 cm^{-1} 은 시스틴모노옥사이드(cystine monooxide), 1041 cm^{-1} 과 801 cm^{-1} 는 시스테인산(cysteic acid)의 생성에 기인한다. 특히 1041 cm^{-1} 과 801 cm^{-1} 의 흡수 피크가 탈색에 따라 증가하는 것을 볼 때 과산화수소가 폴리펩타이드 사이의 시스틴 결합을 분해하는 데 결정적인 역할을 함을 알 수 있다.

4. 결 론

염색이나 퍼머를 하지 않은 20대 한국인 여성의 모발을 대상으로 과산화수소에 의한 탈색에 따른 모발의 화학적 손상을 분광학적인 방법을 중심으로 평가하였다. SEM/EDS상에서 과산화수소 처리된 모발은 대조용에 비해 표면의 비늘구조 사이의 간격이 벌어졌으며, 구성 원소를 분석한 결과 황의 비율이 감소하였으며 산소의 비율은 상대적으로 증가하는 경향을 나타내었다. CLSM관찰결과 미처리 모발은 강한 형광을 나타내었지만, 탈색모발은 낮은 형광을 보여주었다. 이는 미처리 모발의 경우 자동형광을 나타낼 수 있는 방향족 아미노산이 많이 존재하는데 비해, 탈색모발은 방향족 아미노산이 파괴되어 형광이 낮게 나온 것으로 볼 수 있다. 또한 폴리펩타이드 사슬사이에 가교결합을 하고 있는 시스틴의 산화에 의해 시스테인산(cysteic acid)의 비율이 탈색에 따라 증가하였다. 결과적으로 이러한 화학적 손상이 반복될 경우 모발의 표면이 거칠어짐은 물론 비늘층의 저하로 수분저하를 초래하여 물리적 손상으로 발전될 것이다.

참 고 문 헌

1. H. S. Raper, *Biochem. J.*, **21**, 89 (1927).
2. H. S. Mason, *J. Biol. Chem.*, **172**, 83 (1948).
3. V. Bollert and L. Eckert, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **19**, 275 (1968).
4. C. Reese and H. Eyring, *Textile Res. J.*, **20**, 743 (1950).
5. C. R. Robbins and M. K. Bahl, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **35**, 379 (1984).
6. B. J. Ha, S. M. Kim, C. R. Kim, and O. S. Jung, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**, 1 (2010).
7. L. Wolfram, K. Hall, and J. Hui, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **21**, 875 (1970).