

고농도의 미네랄을 실리콘 네트워크 필름에 포집한 젤 에센스 제형의 피부 밝기 개선 효과

김 선 경[†] · 김 영 소 · 주 경 미 · 김 은 주 · 이 지 은 · 채 병 근 · 조 준 철 · 한 상 훈

아모레퍼시픽 기술연구원 화장품연구소
(2011년 9월 9일 접수, 2011년 9월 15일 수정, 2011년 9월 16일 채택)

Skin Brightening Effect of Gel Essence Containing High Concentrated-Marine Minerals in Silicon Copolyol Network Film *in vivo*

Sun Kyong Kim[†], Young So Kim, Kyung-Mi Joo, Eun Joo Kim, Jieun Lee,
Byung Gun Chae, Jun Cheol Cho, and Sang Hoon Han

R&D Center, Amorepacific Corporation, 314-1, Bora-dong, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 449-729, Korea
(Received September 9, 2011; Revised September 15, 2011; Accepted September 16, 2011)

요약: 미네랄은 이온 상태로 존재하기 때문에, 카보머나 아크릴레이트 계 점층 시스템의 저점도 가용화 제형에서는 고농도로 안정화하기 어렵다. 본 연구에서는 젤 에센스 제형 내 고농도의 미네랄을 안정화하기 위하여, 염류에 안정한 실리콘 코폴리올을 이용한 네트워크 필름을 만들고, 네트워크 내에 미네랄을 고농도로 포집하여 피부에 오랜 시간 동안 고농도의 미네랄이 천천히 피부에 흡수될 수 있도록 제형을 설계하였다. 설계한 최적의 제형을 시료로 이용하여 6주간 의 임상실험을 진행하였으며, 그 결과 피부 각질층의 미네랄 함량이 증가하고, 아미노산이 증가함으로써 각질층의 수분량이 증가하여 피부 투명도가 증가하였고 묵은 각질이 탈락하고 각질층이 정돈되어 피부 칙칙함과 피부 밝기가 개선됨을 확인하였다.

Abstract: Since minerals are in ionic forms in aqueous phase (like deep sea water), it is very hard to incorporate concentrated minerals in gel like cosmetic formulations which are generally composed of carbomer or acrylates polymer. In this study, we invented a salt-resistant network formulation made of silicon copolyol. It was found that the network formulation traps minerals (especially from marine) in a mesh-like silicone copolyol structure. Since the mineral-containing formulation makes a very thin film on the skin, minerals could be easily absorbed into stratum corneum. In 6 weeks *in vivo* test, it was found that the novel mineral formulation increased the amounts of amino acids, major components of natural moisturizing factors (NMFs), as well as levels of minerals. It was also found that the moisture contents and the brightness of the skin increased.

Keywords: mineral, silicon copolyol network film, skin-brightening

1. 서 론

미네랄은 피부에 존재하는 천연보습인자의 구성성분 일 뿐만 아니라[1,2] 진피층에서 콜라겐과 엘라스틴의 생합성을 촉진하고 피부 세포 활성화 사이클의 필수 조

효소로 작용한다[2,5-7,11-14]. 이러한 미네랄이 풍부한 해양 심층수는 대기와의 접촉이 없이 오랜 시간 동안 저온이 유지되어 세균이 거의 없고 마그네슘, 칼륨, 칼슘 등 신체의 체액 및 혈액의 미네랄 조성과 거의 동일하다 [3,8-10]. 이러한 장점 때문에 해양 미네랄을 화장품 산업에 접목시키려는 시도가 이루어져 왔다[11].

미네랄은 수상에 녹아 이온의 형태로 존재하기 때문에

[†] 주 저자 (e-mail: sakami@amorepacific.com)

화장품 산업에서 흔히 적용되는 카보머나 아크릴레이트 계 폴리머가 사용된 젤 에센스 제형에서는 고농도로 안정화하기 쉽지 않다[8,9]. 본 연구에서는 저점도 제형 내 고농도의 미네랄을 안정화하기 위하여 염류에 안정한 실리콘 코폴리올을 사용하여 네트워크 필름을 만들고, 네트워크 내에 미네랄을 고농도로 포집하여 피부에 오랜 시간 동안 고농도의 미네랄이 피부에 천천히 흡수될 수 있도록 제형을 설계하였다. 설계한 최적의 제형을 시료로 이용하여 임상실험을 진행하였으며, 그 결과 피부 각질층의 미네랄 함량이 증가하고, 각질층의 아미노산이 증가함으로써, 각질층의 수분량이 증가하여[13,14] 피부 투명도가 증가하는 것을 확인하였다. 또한 묵은 각질이 탈락하고 각질층이 정돈되어 피부 칙칙함과 밝기가 개선된 것을 확인하였다. 이러한 기술 개발로 인하여 화장품 원료로서 미네랄을 제형에 접목할 수 있게 되어, 소비자에게 피부 밝기 개선의 효능을 나타내는 미네랄 화장품을 제공할 수 있을 것이다. 또한 미네랄뿐만 아니라 피부 효능 측면에서 뛰어난 장점을 가지고 있지만 화장품 제형에 적용하기 어려웠던 이온 형태의 물질의 화장품 제형 내 안정화에 기여할 수 있을 것으로 생각한다.

2. 재료 및 실험

2.1. 기기 및 측정

젤 에센스 제형 점도 측정은 Viscometer LV DV-II+ PRO (Brookfield, USA)를 이용하여 각각의 범위에 맞는 spindle을 선택하여 12 rpm, 2 min의 시간 동안 측정하였다. 피부 수분량 측정은 Corneometer® CM825 (Courage+KHzaka GmbH, Germany)를 이용하여 측정하였다. 피부 밝기는 CIE 색상 기준에 따른 L^*a^*b 의 L^* 로 측정하였다. L^*a^*b 값은 Spectrophotometer CM2600d (Minolta, Japan)를 사용하여 측정하였다. 각질 면적 분석을 위하여 각질을 투명한 Black D-Squame®으로 수집한 후 각질 영상을 Charm view (1/3 inch CCD, Moritex, Japan)로 700배 확대 촬영하여 영상분석 프로그램(Image-Pro+®)으로 각질의 면적(%)을 분석하였다. 각질의 미네랄(칼슘, 마그네슘, 칼슘) 함량을 분석하기 위하여 각질을 투명한 Black D-Squame®으로 수집하여 이온크로마토그래피 Ionchromatography (ICS 2500, Dionex)를 사용하여 ED50 (conductivity mode)으로 검출하였다. 또한 아미노산 분석을 위해 형광 유도체화하여(AccQ-Tag derivatization) HPLC (AQUITY UPLC, Waters)로 분석하였으며 PDA로 검출하였다[4].

Table 1. Gel Essence Viscosity and Gel Essence Composition

	Control	+ mineral ingredients (0.02 wt%)	+ silicon copolyol (3 wt%)	+ (silicon copolyol + minerals)
Viscosity	15470	1359.9	14810	11330
Name		wt %		
Distilled water		to 100		
Glycerin		5		
Butylene glycol		5		
Dimethicone		5		
Silicon copolyol		0 ~ 3		
Marine mineral		0 ~ 0.02		
Carbomer		0.1		
KOH (90 %)		0.05		
Preservative		0.5		
Fragrance		0.3		

2.2. 고농도 미네랄 포집 가용화 제형 제조

화장품 업계에서 통용되는 많은 종류의 폴리머(카보머, 아크릴레이트 계 폴리머 등)를 적용하여 고농도의 미네랄을 안정화하려고 하였으나, 폴리머 점증 시스템의 특성상 이온성이 강한 물질을 함유할 경우 점증 시스템이 무너지는 것을 확인하였다. 따라서 이온에 강한 네트워크 시스템을 만들기 위하여 화장품 업계에서 보습, 사용감 등의 목적으로 통용되는 실리콘 코폴리올을 적용하여 고농도의 미네랄을 네트워크 내에 안정화하였다. 이러한 네트워크는 미네랄을 구조 내에 가두어 둘 수 있었기 때문에 실리콘 코폴리올과 미네랄을 따로 교반하여 안정화한 후 젤 제형 내에 투입할 경우, 다른 점증 시스템을 방해하지 않고 젤 에센스 제형을 형성할 수 있다 (Table 1). Table 1의 점도 결과는 3회씩 제조하여 30 °C에서 24 h 보관 후 확인한 점도 결과이며, 표준편차는 나타내지 않았다. 젤 에센스는 화장품 업계에서 통용되는 원료를 사용하여 제조하였다.

2.3. 피부효능 평가

34 ~ 39세 사이의 건강한 여성 21명을 대상으로 외부 임상기관인 아이이씨코리아의 자문을 받아 임상 실험을 진행하였다. 피험자들은 하루에 두 번 아침저녁으로 미네랄이 함유된 시료를 6주 동안 사용하였다. 피험자의 피부 측정은 직사광선이 없는 항온항습조건(22 ± 2 °C, 50 ± 5 %)이 유지되는 공간에서 0, 2, 4, 6주에 진행하였다.

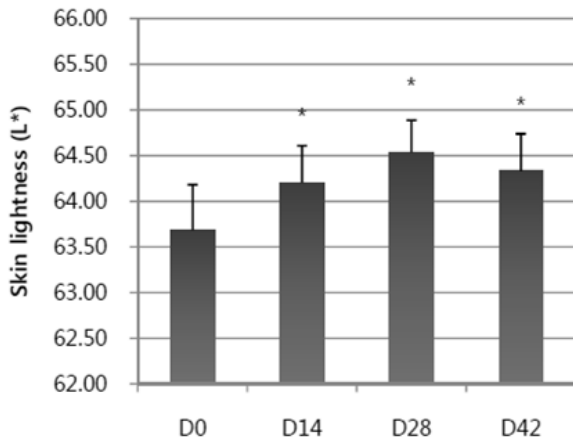


Figure 1. Skin lightness (L* value). Skin lightening effect of gel essence with marine minerals for 6 weeks. * $p < 0.05$ (paired *t*-test).

Table 2. Improved Rates of Skin Lightness (%)

	Improved rates
2 weeks later	0.82 %
4 weeks later	1.34 %
6 weeks later	1.02 %

Skin Lightening Effect of Gel Essence with Marine Minerals for 6 Weeks. Improved Rates of Skin Lightness (%) = $(Dx - D0) / D0 \times 100$, $n = 23$.

2.4. 통계분석

통계 분석 프로그램으로 SPSS® 14.0을 사용하여 데이터의 정규성을 Shapiro-Wilk test로 검증하였다. 정규성을 만족할 경우($p > 0.05$) 시료 사용 전 후 비교는 paired *t*-test ($p < 0.05$)로 통계적 유의성을 검증하였고 정규성을 만족하지 않을 경우($p < 0.05$) 시료 사용 전후 비교는 Wilcoxon test ($p < 0.05$)로 검증하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 피부 밝기 향상(L* value)

시료 사용 전과 사용 후 2주, 4주, 6주 후 피부색(L*, lightness)을 Spectrophotometer CM2600d (Minolta, Japan)를 사용하여 측정하였다(Figure 1). 시료 사용 전과 비교하여 피부색 밝기는 시료 사용 2주 후부터 통계적으로 유의하게 밝아지는 것을 확인하였다($p < 0.05$). 또한 피부색 밝기 개선율은 6주 사용 후 1.02 %로 나타나는 것을 확인하였다(Table 2).

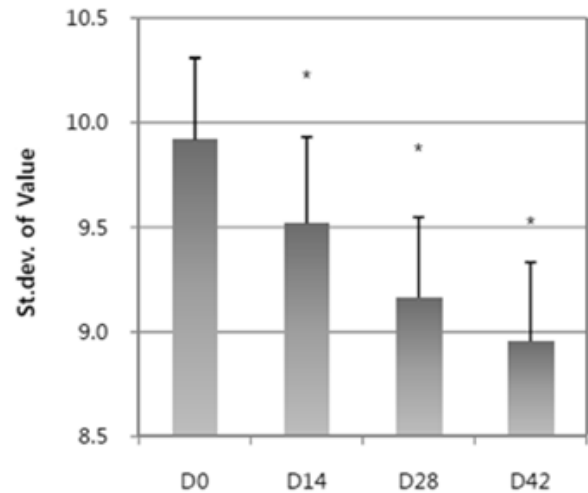


Figure 2. Standard deviation of skin value. Skin lightening effect of gel essence with marine minerals for 6 weeks. * $p < 0.05$ (paired *t*-test).

Table 3. Decreasing Rates of Skin Standard Deviation of Value (%)

	Decreasing rates
2 weeks later	-4.04 %
4 weeks later	-7.82 %
6 weeks later	-9.72 %

Skin lightening effect of gel essence with marine minerals for 6 weeks. Decreasing rates of skin standard deviation of value (%) = $(Dx - D0) / D0 \times 100$, calculated by mean value (negative mark means decreasing of decreasing rates of skin standard deviation of value, therefore, increasing of degree of uniformity). $n = 23$.

3.2. 피부색 밝기 균일도 향상

얼굴 임상 사진(Digital camera, D2X, Nikon)의 뺨 영상을 분석하여(Image-Pro+®) 피부색 HSV값의 표준편차를 분석하였다(Figure 2). 그 결과 시료 사용 전과 비교하여 피부색 밝기(value)의 표준편차가 사용 2주 후 유의하게 감소하였고 이는 피부색 밝기가 균일해진 것으로 해석할 수 있었다. 시료 사용 6주 후, 피부색 밝기의 불균일도는 9.7 % 감소하였다(Table 3).

3.3. 피부 수분량 증가($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

시료 사용 2주, 4주, 6주 후 뺨의 수분량을 Corneometer® CM825 (Courage+Khazaka GmbH, Germany)로 측정하였다. 그 결과 수분량은 시료 사용 4주 후부터

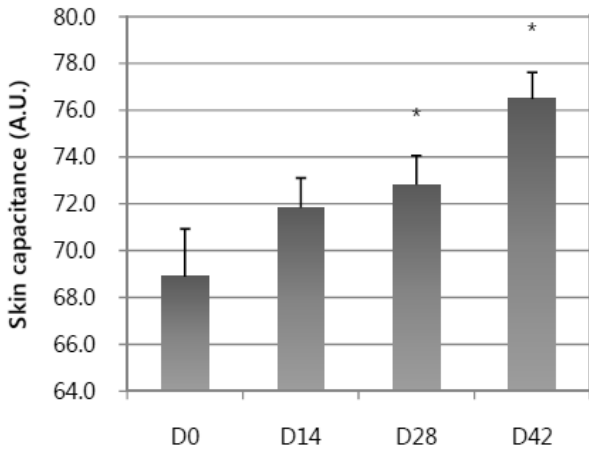


Figure 3. Skin capacitance (A.U.), Skin moisture contents increasing effect of gel essence with marine minerals for 6 weeks. * $p < 0.05$ (paired t -test).

Table 4. Improved Rates of Skin Moisture Contents (%)

	Improved rates
2 weeks later	4.29 %
4 weeks later	5.72 %
6 weeks later	11.04 %

Skin moisture contents increasing effect of gel essence with marine minerals for 6 weeks. Improved rates of skin moisture contents (%) = $(Dx - D0) / D0 \times 100$, calculated by mean value. $n = 23$.

사용 전과 비교하여 유의하게 증가하였다(Figure 3). 또한 시료 사용 6주 후의 피부 수분량 개선율은 11.0 %로 나타났다(Table 4).

3.4. 각질 면적 감소

각질을 시료 사용 전, 사용 2주, 4주, 6주 후에 Black D-Squame®으로 수집 후 영상 분석 프로그램(Image-Pro+®)으로 분석하였다. 그 결과 시료 사용 4주 후부터 사용 전과 비교하여 유의하게 각질 면적이 감소하였다(Figure 4). 오래되고 묵은 각질이 시료 사용 6주 후에는 감소하였고, 각질세포의 모양이 육각형으로 회복되는 것을 확인하였다(Figure 5). 또한 시료 사용 6주 후에는 38.2 %의 피부 각질 개선 효과를 확인할 수 있었다(Table 5).

3.5. 각질 내 미네랄(칼슘), 아미노산 함량 증가

각질을 시료 사용 전, 사용 2주, 4주, 6주 후에 Black

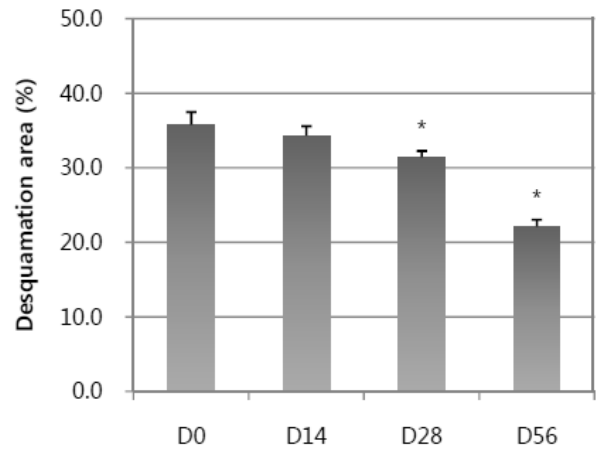


Figure 4. Desquamation area (%). Desquamation decreasing effect of gel essence with marine minerals for 6 weeks. * $p < 0.05$ (Wilcoxon test).

Table 5. Decreasing Rates of Desquamation Area (%)

	Decreasing rates
2 weeks later	-4.01 %
4 weeks later	-12.21 %
6 weeks later	-38.17 %

Desquamation decreasing effect of gel essence with marine minerals for 6 weeks. Decreasing rates of desquamation area (%) = $(Dx - D0) / D0 \times 100$, calculated by mean value (negative mark means decreasing of decreasing rates of desquamation Area, therefore, increasing of degree of Uniformity). $n = 23$.

D-Squame®으로 수집 후 각질 내 미네랄(칼슘)과 아미노산 함량을 정량 분석하였다. 그 결과 시료 사용 6주 후 미네랄과 아미노산 농도가 증가하는 경향이 나타났으며(Figures 6, 7), 사용 6주 후 아미노산 함량 개선율은 7.0 %, 칼슘 함량 개선율은 36.3 %로 증가하였다(data not shown, $p > 0.05$, $n = 23$). 아래 데이터는 $p > 0.05$ 로 유의차는 없었다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 고농도의 미네랄이 피부 밝기를 증진시키는 새로운 화장품의 효능 원료로 사용할 수 있음을 확인하였다. 실리콘 코폴리올을 사용하여 제조한 네트워크 필름은 고농도의 미네랄을 네트워크 사이에 포집하여 안정한 젤 에센스 제형을 만들 수 있게 하였다. 이러한 제형을 임상에 적용한 결과 피부 밝기가 증가하였

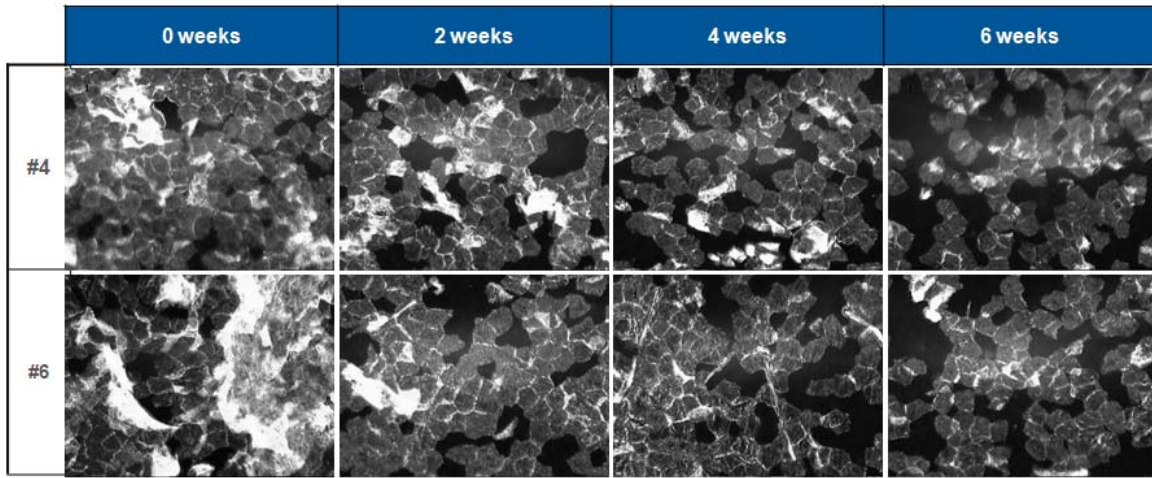


Figure 5. Decreasing of desquamation area (photo). Desquamation decreasing effect of gel essence with marine minerals for 6 weeks.

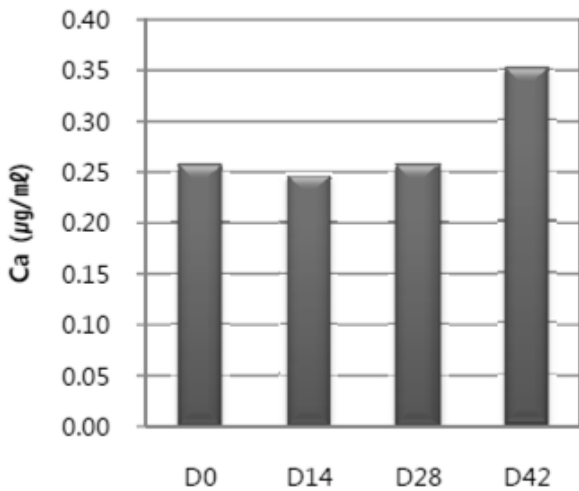


Figure 6. Mineral concentration (calcium, µg/mL). Increasing effect of mineral concentration in stratum corneum for 6 weeks. n = 23.

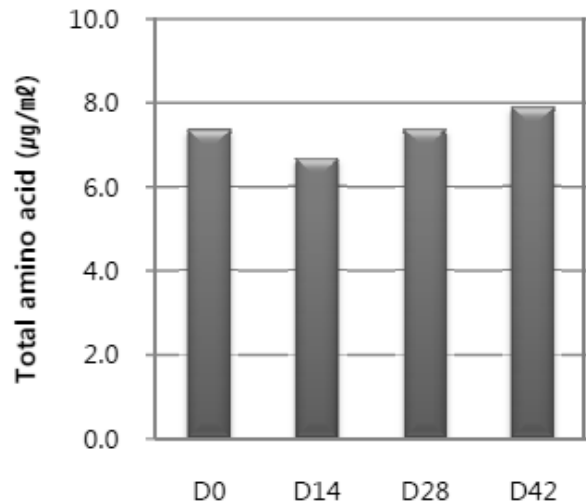


Figure 7. Total amino acid concentration (µg/mL). Increasing effect of total amino acid concentration in stratum corneum for 6 weeks. n = 23.

고, 피부의 수분량이 증가하였으며 각질 면적이 감소하였고 각질층 내의 아미노산과 특정 미네랄 함량이 증가하였다. 이러한 연구 결과를 통해 미네랄은 각질층의 천연보습인자의 양을 증가시킴으로써 피부 투명도를 증가시키고, 각질층을 정돈하고 묵은 각질을 탈락시킴으로써 피부 밝기를 증대시킨다는 사실을 알 수 있었다. 또한 본 연구를 통해 새롭게 개발된 실리콘 코폴리올 네트워크는 다른 이온성 효능물질을 안정하게 담지하는 기술로써 그동안 기존 제형에는 적용하기에 제약이 따르던 피부 효능물질을 담지하는 제형 기술로 응용할 수 있을 것이다.

단, 실리콘 코폴리올의 미네랄 포집 구조에 대한 기작 및 그 실제 규명 작업은 추후 연구가 더 요망된다.

참 고 문 헌

1. J. P. Marty, NMF and cosmetology of cutaneous hydration, *Annales de Dermatologie et de Venereologie*, **129**(1 Pt 2), 131 (2002).
2. H. Brown, The mineral content of human skin, *Journal of Biological Chemistry*, **75**, 789 (1927).

3. S. G. Massry, The effect of calcemic disorders and uremia on the mineral content of skin, *Isr. J. Med. Sci.*, **7**(3), 514 (1971).
4. N. R. Cha, Determination of iron, copper, zinc, lead, nickel and cadmium in cosmetic matrices by flame atomic absorption spectroscopy, *Analytical Letters*, **43**(2), 259 (2010).
5. M. Denda, J. Hosoi, and Y. Asida, Visual imaging of ion distribution in human epidermis, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **272**, 134 (2000).
6. J. J. Grzesiak and M. D. Pierschbacher, Shifts in the concentrations of magnesium and calcium in early porcine and rat wound fluids activate the cell migratory response, *J. Clin. Invest.*, **95**, 227 (1995).
7. B. Forslind, Y. Werner-Linde, M. Lindberg, and J. Pallon, Elemental analysis mirrors epidermal differentiation, *Acta Derm. Venereol. (Stockholm)*, **79**, 12 (1999).
8. Y. Ito, N. Nagai, M. Syumiya, K. Inomata, H. Tai, Y. Hataguchi, K. Nakagawa, and H. Nakajima, Influence of the magnesium and the calcium content in high mineral water adjusted from deep sea water affect the cataract delay effect of a hereditary cataract rat SCR, *The 42th Japanese Society for Cataract Research*, **126** (2003).
9. M. J. Staquet, J. Peguet-Navarro, A. Richard, D. Schmitt, and A. Rougier, *In vitro* effect of a spa water on the migratory and stimulatory capacities on human Langerhans cells, *Eur. J. Dermatol.*, **12**, 59(LIX) (2002).
10. E. Proksch, H. P. Nissen, M. Bremgartner, and C. Urquhart, Bathing in a magnesium-rich Dead Sea salt solution improves skin barrier function, enhances skin hydration, and reduces inflammation in atopic dry skin, *Int. J. Dermatol.*, **44**(2), 151 (2005).
11. J. Shani, S. Barak, D. Levi, *et al.*, Skin penetration of minerals in psoriatics and guinea-pigs bathing in hypertonic salt solutions, *Pharmacol. Res. Commun.*, **17**, 501 (1985).
12. A. Grangsjö, I. Pihl-Lundin, M. Lindberg, *et al.*, X-ray microanalysis of cultured keratinocytes: methodological aspects and effects of the irritant sodium lauryl sulphate on elemental composition, *J. Microsc.*, **199**, 208 (2000).
13. S. H. Lee, P. M. Elias, E. Proksch, *et al.*, Calcium and potassium are important regulators of barrier homeostasis in murine epidermis, *J. Clin. Invest.*, **89**, 530 (1992).
14. M. Denda, C. Katagiri, T. Hirao, *et al.*, Some magnesium salts and a mixture of magnesium and calcium salts accelerate skin barrier recovery, *Arch. Dermatol. Res.*, **291**, 560 (1999).