천연 폴리페놀 가교제를 이용한 중간처리가 펌 효율과 모발보호에 미치는 영향

김민경¹ · 박새롬² · 이상현^{3,*}

¹건국대학교 대학원 생물공학과, 대학원생

²건국대학교 대학원 생물공학과, 박사후 연구원

³건국대학교 생물공학과, 교수

The Effect of Intermediate Treatment Using Natural Polyphenol Cross-linker on Perming Efficiency and Hair Protection

Min-Kyoung Kim¹, Saerom Park², and Sang Hyun Lee^{3,*}

¹Graduate Student, Dept. of Biological Engineering, Konkuk University

²Postdoctoral Researcher, Dept. of Biological Engineering, Konkuk University

³Professor, Dept. of Biological Engineering, Konkuk University

This study investigated the effect of intermediate treatment using natural polyphenol cross-linking agent on perming efficiency and hair protection during Perm treatment. Among various polyphenols and organic acids, tannic acid and green tea extract, which are materials with high cross-linking efficiency, were selected as intermediate treatment agents, and a solution of optimal concentration of 1% was used for the intermediate treatment of the experimental group. As a result, first, when a wave Perm was performed using tannic acid and green tea extract as an intermediate treatment agent, both tannic acid and green tea extract groups showed higher perming efficiency and wave maintenance than the control group. In particular, green tea extract showed higher efficiency than tannic acid in improving the perming efficiency and hair protection of natural, permed and dyed hair. Second, tannic acid and green tea extract behaved as antioxidants, decreasing the hair damage caused by the oxidizing agent during the Perm process of the hair, thereby improving the tensile strength of the hair. Third, the hair surface of the experimental group was firmer and smoother than that of the control group, and in particular, the surface of the green tea extract experimental group was smoother than that of tannic acid experimental group. On the other hand, the cuticle surface of the control group appeared rough. This study showed that the natural polyphenol cross-linkers can be efficiently used as intermediate treatment agents during Perm treatment.

Keywords: Cross-linker, Green tea extract, Intermediate treatment, Permanent wave, Tannic acid

I. 서 론

모발은 외부환경이나 충격으로부터 머리를 보호해주는 역할을 하고 용모를 단정하게 보이는 상징적인 기능을 가지고 있다 (Ahluwalia & Fabi, 2019). 현대인들은 개인의 이미지가 경쟁이 되는 사회 환경 속에서 자신만의 개성을 살리는 외적이미지를 표현하고자, 펌이나 염색 등의 화학적 기술을 통해 아름다운 형태를 유지하고자 하는 욕구가 있다(Choi et al., 2011). 한편,

현대인들은 환경적, 생리적 요인에 의해 모발이 가늘고 힘이 없어지는 휴지기성 탈모가 늘어나면서 펌은 아름답게 꾸미는 용도 외에 두상골격 상태에 볼륨감을 나타내어 밸런스를 맞추는데 중요한 역할을 하며, 풍성하고 아름다운 헤어스타일의 형태는 사회활동에 있어서 긍정적인 심리효과가 나타나기도 한다(Lee & Ham, 2010). 펌 시술과정은 모발의 케라틴 단백질 내에 존재하는 가교결합(cross-linking)을 제어함으로써 이루어지며, 모발의 손상을 줄이는 조건에서 효율적으로 가교결합을 재형성할 수 있는 방법에 대한 연구가 매우 중요하다.

가교결합은 공유결합, 이온결합, 수소결합 등의 화학결합을 이용하여 하나의 고분자 사슬을 다른 사슬로 연결하는 결합을 말한다. 단백질의 경우, 아미노산 측쇄가 서로 가교결합을 형

*Corresponding author: Sang Hyun Lee

Tel : +82-2-2049-6269

E-mail : sanghlee@konkuk.ac.kr

접수일(2021년 4월 12일)/수정일(2021년 5월 1일)/채택일(2021년 7월 26일)

성하고 단백질 3차 구조를 안정화하여 강도와 밀도를 증가시킨다. 모발을 구성하는 케라틴 단백질의 대표적인 가교결합이 이황화결합(disulfide bond)인데, 이는 두 개의 인접한 시스테인(cysteine) 잔기의 산화적 커플링에 의해서 형성된다(Gerrard, 2002). 펄의 원리는 케라틴 단백질의 이황화결합을 환원시켰다가 다시 산화시켜서 원래의 상태로 돌리는 과정으로 이루어진다. 이황화결합을 환원하기 위해서는 티오글리콜산(thioglycolic acid), 시스테인, cysteinamine 등의 펄 1제(환원제)를 사용한다. 펄 2제(산화제)는 브롬산나트륨이나 과산화수소를 사용하며, 환원된 시스테인을 다시 산화시켜서 이황화결합(시스틴)을 형성한다(Choi et al., 2011). 펄 1제와 2제는 서로 다른 pH를 가지는데, 펄 1제는 알칼리 조건에 의해서 모발의 팽창을 유도하고, 펄 2제는 산성의 조건에서 산화가 이루어져서 모발의 저항성 약화 및 퇴색 등의 모발 손상을 유발할 수 있다(Kim et al., 2019). 이러한 펄 시술시의 펄 효율을 증가시키고 모발의 손상도를 낮출 수 있는 방법으로 가교제(cross-linker)를 이용한 방법이 사용된다.

가교제는 고분자와 고분자 사이를 연결할 수 있는 공유결합을 형성할 수 있는 물질을 말하며, 단백질의 가교제로 사용되는 대표적인 것으로 글루타알데히드(glutaraldehyde)가 있다. 글루타알데히드는 양쪽 끝에 각각 알데히드 그룹을 가지고 있어서 알데히드 그룹이 aldol condensation 또는 Michael-type addition 반응으로 단백질의 측쇄와 결합하여 단백질 사이의 가교결합을 형성할 수 있다(Migneault et al., 2018). 파라포름알데히드(paraformaldehyde), 포름알데히드(formaldehyde), osmium tetroxide 등도 단백질의 가교결합 형성에 사용될 수 있다. 펄 시술시 가교제를 첨가하면 모발이 환원되어 형성된 시스테인 또는 아민을 포함하는 아미노산(lysine, arginine, histidine) 등에 가교결합을 추가적으로 형성함으로써 펄의 효율을 향상시키고 케라틴 단백질의 유출을 막아서 모발을 보호할 수 있는 장점을 가진다. 하지만, 이러한 화학 가교제는 호흡기 등을 통해 노출되었을 때 암을 유발하는 등의 심각한 인체독성을 지니고 있다.

헤어샵의 공기는 다양한 휘발성 유기물(volatile organic compounds, VOCs)에 의해서 오염되어 있는데, 특히 발암물질인 포름알데히드의 농도가 높아서 헤어디자이너와 고객의 건강을 위협하고 있다(Hadei et al., 2018). 일반적으로 살균 목적으로 사용되는 포름알데히드는 펄제와 염모제에 포함되어 모발의 가교결합을 향상시켜서 펄 효율을 높이기 위한 목적으로 여전히 광범위하게 사용되고 있다. 예를 들어, 브라질리언 케라틴 트리트먼트는 흑인 곱슬을 컨트롤하기 위해서 개발된 스트레이트 펄 방법인데, 포름알데히드의 강력한 가교결합 능력을 이용한 방법으로 건강상의 많은 문제를 유발하여 브라질에서는 사용이 금지되는 추세이다(Miranda-Vilela et al., 2014). 현재는 포름알데히드를 대체할 수 있는 가교제로 글루타알데히드와 같은 대체제를 사용하고 있는데, 여전히 인체 독성 문제

를 피해가지 못하고 있다. 그러므로, 현재 펄제에 사용되는 독성이 강한 화학적 가교제를 대체할 수 있는 친환경 가교제의 개발이 매우 중요하다.

최근 펄 시술시 펄 효율을 향상시키고 모발을 보호하기 위한 중간처리제로 무독성 가교제를 사용한 선행연구로 다양한 유기산을 이용한 결과가 보고되었다. Xu et al.(2017)은 sodium hypophosphite의 촉매 반응에 의해서 환원된 모발이 citric acid와 가교결합을 형성할 수 있도록 하여 모발의 펄 효율과 모발 보호 효과를 얻었다. 그리고, adipic acid, tartaric acid, aspartic acid를 중간처리제로 사용하여 유기산이 모발과 다양한 화학결합을 형성함으로써 큐티클 보호와 모발 구조의 손상을 방지하고 펄 효율과 지속력을 향상시킨 결과가 보고되었다(Jeon, 2019; Jung, 2021; Park & Kang, 2019).

최근 활발히 연구되기 시작한 천연 가교제로 폴리페놀(polyphenol) 기반의 소재들이 있다. 폴리페놀은 자연에서 발견되는 여러 개의 phenol unit을 가지고 있는 유기물로 phenolic acids, flavonoids, stilbenes, lignan 등으로 분류할 수 있다. 특히, 식품에는 catechin(차, 과일), hesperetin(감귤류), cyanidin(붉은 과일과 베리류), daidzein(콩), proanthocyanidins(사과, 포도, 코코아), quercetin(양파, 차, 사과) 등의 다양한 flavonoids가 발견된다(Higdon, 2016). 그리고, 염료로 사용되어온 tannic acid와 ellagitannin 등이 있다(Quideau et al., 2011). 이러한 폴리페놀은 화학적 결합력이 좋아 다양한 물질과 화학결합을 형성할 수 있는데, 산화를 통해서 생성된 quinone이 아민기(amine group)나 티올기(thiol group)와 반응하여 공유결합(C-N 또는 C-S)을 형성할 수 있고, 추가적으로 많은 수소결합을 형성할 수 있다(Choi et al., 2018). 따라서 폴리페놀은 단백질, DNA, 탄수화물과 같은 다양한 소재와 공유결합을 형성하기 위한 천연 가교제로 사용할 수 있다. 천연 폴리페놀 가교제는 식품의 저장 분야, 의약품 소재의 표면 개질, 약물 전달 기술 등에 활용하기 위한 연구가 진행되고 있으나, 미용 산업에서의 활용에 대한 연구는 부족한 현실이다.

본 연구에서는 미용 현장에서의 펄 시술 시 중간처리제로 사용할 수 있는 천연 폴리페놀 가교제가 펄 효율, 펄 지속력, 모발의 인장강도, 모발의 표면 상태에 미치는 영향을 알아보았다. 다양한 중간처리제의 효과를 비교한 결과로 본 연구에서 선정된 tannic acid와 green tea extract가 모발에 다양한 화학결합을 형성할 수 있는지를 FT-IR과 모발의 작용기 함량 변화를 통하여 확인하였고, 이를 근거로 정상모, 퍼머모, 염색모의 펄 시술시 펄 효율에 미치는 영향을 알아보았다. 또한, tannic acid와 green tea extract는 강력한 항산화능을 보유하고 있어서 펄 시술 과정에서 산화제에 의한 모발의 손상을 억제하여 모발의 인장강도와 표면 상태를 유지할 수 있는지를 확인하였다. 이러한 결과를 바탕으로 펄 시술시의 펄 효율 향상과 모발 보호 효과를 동시에 얻을 수 있는 중간처리제 개발을 위한 기초 자료를

마련하는 것을 본 연구의 목적으로 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 연구재료

1) 시약

Green tea extract(epigallocatechin gallate, EGCG 함유량 50%), 포도씨 추출물(proanthocyanidins 함유량 95%)은 Bulk supplements.com사(네바다, 미국)의 제품을 구매하였다. Tannic acid, adipic acid, citric acid, succinic acid, lactic acid, malic acid, oxalic acid, urea, cysteine, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DTNB(5,50-Dithiobis-(2-nitrobenzoic acid)), ethylene glycol monomethyl ether, ninhydrin, sodium hydroxide, isopropanol, 과산화수소는 삼전(경기도, 대한민국)에서 구매하였다. 치오글리콜산, EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid)는 Sigma-Aldrich(제인트루이스, 미국)에서 구매하였다.

2) 실험용 모발의 준비

시료모발은 규칙적인 생활을 하는 여성 중 화학적 시술을 하지 않은 모발에서 후두부로부터 15 cm 떨어진 곳을 묶어 다발로 채취하여 모발을 0.5 g씩 정량하고 철사로 마감하여 모다발로 만들었으며, 25 cm 길이로 맞추어 자연모를 제작하고 엘라스틴 삼푸(LG생활건강)로 세척 후 자연 건조하여 준비하였다. 퍼머모는 3S Aqua Multi Cysteine 펴미제(Medicis Korea Cosmetic)를 사용하여 제작된 자연모에 1제 도포 후, 크로키놀 방식으로 와인딩하여 40°C에서 열처리 20분 및 상온에서 10분 방치하고 다음으로, 2제 도포 후 실온에서 12분 방치한 후에 릿드를 제거하고 증류수로 세척 후 건조하여 펴미 1회모를 제작하였고, 동일한 방법을 반복하여 펴미 3회모도 제작하였다. 염색모는 호일 위에 제작된 자연모를 올리고 파이모아 임페리얼 헤어칼라 임페리 AB 9레벨(Paimore Korea)의 염모제를 사용하여 염모제:산화제(1:1.5)의 비율로 도포 후 40°C에서 열처리 20분 및 상온에서 15분 방치한 후 삼푸하여 염색 1회모를 제작하였고, 동일한 방법을 반복하여 염색 3회모도 제작하였다.

3) 펴미 용액의 제조

펴미 1제를 만들기 위해서는 치오글리콜산 3 mL를 증류수 47 mL로 희석하여 6% 농도로 만든 후, 수산화나트륨을 소량씩 첨가하여 pH를 9.5로 조정하였다. 중간처리에 사용되는 용액으로 대조군은 증류수를 사용하였고, tannic acid 실험군은 tannic acid 0.4 g을 증류수 40 mL와 혼합하여 1% 용액을 만들었고, green tea extract 실험군은 green tea extract 0.4 g을 증류수 40 mL와 혼합하여 1% 용액을 만들어서 사용하였다. 펴미 2제를 만들기 위해서는 과산화수소(34.5%) 3.9 mL를 증류수 46 mL로

희석하여 3% 농도로 만든 후, 1 M의 염산을 소량씩 첨가하여 pH를 3.5로 조정하였다.

2. 다양한 가교제를 이용한 중간처리 및 펴미 시술

자연모에 펴미를 시행하기 위해서 준비된 모발에 치오글리콜산 펴미(bosnic spring perm)를 도포하고 37°C에서 35분간 연화한 후 세척하고 물기를 가볍게 닦아내어 직경 8 mm의 원형 릿드에 spiral식으로 와인딩 하였다. 와인딩 후에는 중간처리제 용액에서 5분간 실온 방치한 후 용액을 가볍게 닦아내고, 140°C에서 10분간 열처리 하였다. 다음으로, 열을 식히고 중화제를 도포하여 실온에서 5분 방치한 후에 릿드를 제거하고 증류수로 세척하였다.

3. 천연 폴리페놀 가교제와 모발 사이의 화학결합 분석

1) FT-IR 스펙트럼 분석

모발 시료는 5%의 cysteine과 2 M의 urea를 용해한 용액(sodium carbonate를 사용하여 pH 9.5로 조정)에 넣고 50°C에서 20분간 처리하여 환원한 뒤 증류수를 사용하여 충분히 세척하였다. 그리고, 환원된 모발을 1%의 가교제(tannic acid, green tea extract) 용액에 넣고 37°C에서 24시간 동안 충분히 가교결합을 진행하였다. 가교결합된 머리카락 시료는 증류수로 세척한 뒤 상온에서 자연 건조시켜 잘게 잘라 사용하였다(Song et al., 2016; Xu et al., 2017). 준비된 자연모, 환원모, tannic acid 처리모, green tea extract 처리모 샘플의 FT-IR 스펙트럼은 FT/IR-4100 type A(JASCO, 일본) 기기를 이용하여 4000-700 cm^{-1} 의 범위에 대해서 16번의 스캔(스캔 간격 1 cm^{-1} , 해상도 4 cm^{-1}) 결과를 평균하여 구하였다.

2) 모발내 티올기(thiol group) 함량의 측정

모발 내의 티올기를 정량하기 위하여 우선 8 M urea, 3 mM EDTA, 0.2 M Tris-HCl (pH 8.0)을 포함하는 용액 1과 DTNB를 2 mg/mL로 용해한 용액 2를 각각 제조하였다. 모발 시료(5 mg)는 1 mL의 용액 1에 넣고 여기에 50 μL 의 용액 2 및 증류수 100 μL 를 넣어 5 분간 실온에서 반응시킨 뒤 원심분리하여 상층액의 흡광도를 UV/Vis spectrophotometer를 사용하여 412 nm에서 측정하였다. 머리카락 내의 티올기의 함량은 cysteine을 표준물질로 사용하여 만든 검량선을 이용하여 아래의 식을 사용하여 구하였다(Song et al., 2016; Xu et al., 2017).

$$\text{Content of thiol group (mmol/g)} = \frac{C}{m} \times V$$

(C: 시료 내 티올기 농도 (mmol/L), m: 시료의 양 (g), V: 반응 부피 (L))

3) 모발내 아민기(amine group) 함량의 측정

모발 내의 아민기를 정량하기 위하여 우선 1.05 g의 citric acid를 400 mg의 NaOH, 40 mg의 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 함유하는 용액 10 mL와 섞은 뒤 증류수를 넣어 25 mL로 만든 용액 3과 25 mL의 ethylene monomethyl ether에 1 g의 ninhydrin을 용해한 용액 4를 1:1의 비율로 45분간 섞어서 반응 용액을 준비하고, 반응 용액은 차광하여 보관하였다. 모발 시료(5 mg)는 1 mL의 반응용액에 넣고 여기에 100 μL 의 증류수를 넣어 90°C에서 10 분간 반응 후 실온에서 냉각시킨 후 50%의 isopropanol을 사용하여 희석하여 흡광도를 UV/Vis spectrophotometer를 사용하여 570 nm에서 측정하였다. 모발 내의 아민기 함량은 glycine을 표준물질로 사용하여 만든 검량선을 이용하여 아래의 식을 사용하여 구하였다(Cui et al., 2014).

$$\text{Content of amine group (mmol/g)} = \frac{C}{m} \times V$$

(C: 시료 내 아민기 농도 (mmol/L), m: 시료의 양 (g), V: 반응 부피 (L))

4. Tannic acid와 green tea extract를 이용한 중간처리 및 펄 시술

자연모, 퍼머모, 염색모에 펄을 시행하기 위해서 미용현장에서 활용도가 높은 열 펄의 원리를 적용하여 시술하였다. 준비된 모발에 펄 1제(6% 치오글리콜산, pH 9.5)를 도포하고 37°C에서 7분간 연화한 후 세척하고 물기를 가볍게 닦아내어 직경 8 mm의 원형롯드에 spiral식으로 winding 하였다. 와인딩 후에는 중간처리제(대조군: 증류수, 실험군: 1% tannic acid 또는 1% green tea extract) 용액에서 5분간 실온 방치한 후 용액을 가볍게 닦아내고, 140°C에서 10분간 열처리 하였다. 다음으로, 열을 식히고 펄 2제(3% 과산화수소, pH 3.5)를 도포하여 실온에서 5분 방치한 후에 롯드를 제거하고 증류수로 세척하였다(Lee & Kang, 2012).

5. 중간처리 및 펄 시술 후의 모발상태 측정

1) 모발의 펄 효율과 웨이브 지속력 측정

펄 효율과 웨이브 지속력은 기존에 보고된 방법을 사용하였다(Jeon, 2019; Park, 2020). 시료 모발에 철사로 고정된 부분을 기준으로 모발 끝까지 측정하여 실험 전 25 cm에서 얼마나 줄었는지를 백분율(%)로 표시하였고, 웨이브 지속력은 1일 1회 샴푸 후 건조 과정을 1회, 10회, 20회, 30회 실행하여 측정하였다.

$$\text{Perming efficiency (\%)} = \frac{W_0 - W_P}{W_0} \times 100$$

(W_0 : 펄 시술 전의 모발 길이, W_P : 펄 시술 이후의 모발 길이)

2) 모발의 인장강도 측정

펄 시술 후, 각 시료의 모발에서 10 가닥을 무작위로 선별한 뒤 비정상적인 모발을 제외하여 3 가닥을 선정한 뒤 만능재료강도 시험기(Model No. 4465, Instron, USA)로 측정하였다. 클램프간 거리가 75 mm가 되도록 설정 후 양쪽이 벌어지는 속도를 300 mm/min으로 설정하여 시료가 절단될 때까지 인장력을 가하여 인장강도를 측정하여 평균값을 내었다.

3) 모발의 주사전자 현미경(FE-SEM) 촬영

자연모, 펄 3회모, 염색 3회모의 대조군과 실험군의 표면 특성을 관찰하고자 각 시료모발을 15 cm로 자른 후 carbon tape를 접착한 표면에 나열하였다. 이온침착기(Baltec SCD 005, Swiss)를 사용하여 20 mm 두께로 백금 코팅한 다음에 주사전자현미경(Hitachi SU8010, Japan)으로 15 kV에서 표면을 1000배 확대하여 측정하였다.

6. 자료 분석 및 통계 처리

모든 결과는 독립된 3번의 실험 결과의 평균과 표준편차를 계산하여 나타내었다. 결과에 대한 통계분석은 SPSS Program (ver 20.0)을 사용하였고, ANOVA 분석을 통해 대조군과 실험군 측정값의 유의성을 검정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 펄 시술시 다양한 가교제를 이용한 중간처리가 펄 효율과 웨이브 지속력에 미치는 영향

펄 시술시에 가교제를 이용한 중간처리가 펄 효율과 웨이브 지속력에 미치는 영향을 알아보기 위하여 다양한 가교제를 사용하여 비교하였다(Fig. 1). 모든 가교제를 이용하여 중간처리 한 경우에 가교제를 포함하지 않은 증류수로 중간처리 한 경우보다 높은 펄 효율이 확인되었다. 특히, 본 연구에서 신규로 사용한 천연 폴리페놀 가교제인 green tea extract, tannic acid, proanthocyanidins은 유기산 보다 펄 효율을 높이는데 더욱 효과적이라는 것을 알 수 있었다. 증류수로 중간처리 한 경우의 펄 효율은 47%인 반면에, green tea extract, tannic acid, proanthocyanidins으로 중간처리 한 경우의 펄 효율은 각각 71%, 69%, 69%였다. 웨이브 지속력을 확인하기 위하여 10회까지 샴푸를 한 이후의 펄 효율을 비교한 결과, green tea extract와 tannic acid를 이용한 중간처리가 가장 효과적임을 알 수 있었고, 유기산 중에서는 malic acid가 펄의 지속을 위해서 효과적임을 확인하였다. Green tea extract와 tannic acid로 중간

Fig. 1. Effect of intermediate treatment using various cross-linkers on the formation and maintenance of waves in perm process. Significant difference compared to the control (distilled water) group was determined using ANOVA analysis: ** $p < .01$.

처리한 경우, 모발은 10회의 샴푸를 한 이후에도 56%와 52%의 펴밍 효율을 유지하였다. 이러한 결과로부터 본 연구에서는 green tea extract와 tannic acid를 중간처리제로 선정하여 정상모, 퍼머모, 염색모를 포함한 다양한 모발의 펴밍 시술시 중간처리제가 펴밍 효율과 모발의 특성 변화에 미치는 영향을 알아보았다.

2. 천연 폴리페놀 가교제의 농도가 펴밍 효율에 미치는 영향

펴밍 효율과 웨이브 지속력 향상에 좋은 효과를 나타낸 가교제

Fig. 2. Effect of cross-linker content on the perming efficiency. Significant difference compared to the control (no cross-linker) group was determined using ANOVA analysis: ** $p < .01$.

인 tannic acid와 green tea extract의 농도가 펴밍 효율에 미치는 영향을 알아보았다(Fig. 2). 가장 높은 펴밍 효율을 나타낸 green tea extract 1%로 중간처리 한 경우를 100% 펴밍 효율로 계산하여 비교하면, 중간처리제를 사용하지 않은 경우의 펴밍 효율은 약 70%이었다. Green tea extract의 함량이 1%까지 증가하면 펴밍 효율이 급격히 증가하였지만, 1% 이상의 농도는 펴밍 효율 향상에 도움이 되지 못하여 중간처리를 위한 최적의 농도는 1%로 정하여 이후의 실험을 진행하였다. Tannic acid의 경우도 이와 유사한 결과를 나타냈는데, 1% tannic acid로 중간처리 한 경우에 펴밍 효율이 90%로 측정되어 1%를 최적의 농도로 정하여 이후의 실험을 진행하였다. 이러한 결과로 green tea extract와 tannic acid는 펴밍 시술시 중간처리를 위한 효과적인 가교제로 활용 가능한 것을 확인하였고, green tea extract가 tannic acid 보다 조금 더 좋은 펴밍 효율을 유도할 수 있음을 알 수 있었다.

3. 천연 폴리페놀 가교제와 모발 사이의 화학결합

1) FT-IR 스펙트럼 변화를 통한 분석

Tannic acid와 green tea extract가 펴밍 시술시 가교제로 작용하여 모발과 화학결합을 형성하는지 여부를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 진행하였다. Fig. 3은 정상모를 환원하고, 환원한 이후에 tannic acid와 green tea extract로 중간처리 한 경우의 FT-IR 스펙트럼 변화를 나타낸 것이다. 아무런 처리를 하지 않은 모발의 경우에 C=O stretching과 연관된 amide I(1690-1600 cm^{-1}), N-H bending과 C-H stretching에 의한 amide II(1575-1480 cm^{-1}), 그리고 C-N, C-O stretching, N-H, O=C-N bending vibration과 관련된 amide III(1230-1300 cm^{-1}) 구역에서 선명한 피크(1640 cm^{-1} , 1530 cm^{-1} , 1240 cm^{-1})가 관찰되었으나(Shui-qing et al., 2017; Zhang et al., 2013), 환원 후의 모발의 그래프에서는 amide I과 amide II 피크가 사라진 것으로 나타났다(Fig. 3b). Tannic acid 또는 green tea extract를 사용한 중간처리 이후에는 다시 amide I과 amide II 피크가 낮은 wave number 쪽으로 이동하면서 세기가 약하게 나타났는데, 이는 모발의 환원과 정에서 끊어졌던 이황화 결합에 의해 케라틴 단백질의 구조가 변형되었다가 가교 결합 과정을 거치며 다시 일부분의 단백질 구조가 재구성되었기 때문인 것으로 보여진다. 또한 원래의 모발과 비교하였을 때, 가교 결합을 진행했어도 산화가 완전히 이루어진 것이 아니어서 원래 상태의 이황화 결합을 모두 재형성하지는 않았기 때문에 피크가 약하게 나타난 것으로 생각된다. 또한 Fig. 3에는 나타나 있지 않지만 tannic acid와 green tea extract의 FT-IR 스펙트럼을 모발의 FT-IR 스펙트럼과 비교하였을 때, amide 구간을 포함하는 1800-1000 cm^{-1} 범위에서 다수의 피크가 강하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 그러므로 이는 tannic acid와 green tea extract가 환원된 모발과 화학결합을 형성하여 모발의 FT-IR 피크에 영향을 주고, 피크 중첩에

Fig. 3. Fourier transform-infrared spectra of original hair, reduced hair, tannic acid-treated hair, and green tea extract-treated hair in range of 700-4000 cm^{-1} (a) and 1400-1800 cm^{-1} (b).

의해 amide를 나타내는 피크의 이동을 유발하거나 피크의 세기를 약화시켰을 것으로 보여 진다. 콜라겐을 tannic acid 또는 EGCG로 가교 결합시킨 Wu 그룹의 연구 결과에서도 가교 결합 후 콜라겐과 가교제 간의 수소 결합으로 amide 구역을 나타내는 피크가 낮은 wave number 쪽으로 이동하는 것으로 보고하였다(Wu et al., 2019). 따라서 이러한 결과를 통해 tannic acid와 green tea extract가 환원된 모발과 화학결합을 형성하여 단백질 구조의 재구성을 유도하였음을 확인할 수 있었다.

2) 모발내 작용기 함량의 변화를 통한 분석

Tannic acid는 갈롤기(galloyl group)와 카테콜기(catechol group)로 구성되어 있어서 다양한 분자들과 수소결합 또는 소수성 결합의 비공유 결합을 형성한다. 또한, 갈롤기의 하이드록시기는 약한 알칼리 조건에서 퀴논(quinone)으로 산화되며, 퀴논은 아민기(-NH₂ group) 또는 티올기(-SH group)와 Michael-type addition 또는 Schiff base formation 반응에 의해서 공유결합을 형성한다. 그러므로, tannic acid는 펩타이드, 단백질, DNA, 탄수화물 등의 생체물질에 대한 가교제로 사용할 수 있는 것으로 보고되었다(Li et al., 2016; Park et al., 2019). 예를 들어, tannic acid는 가교결합을 통하여 젤라틴의 물리적인 강도를 증가시킬 수 있었다. 젤라틴을 구성하는 lysine, arginine, histidine 아미노산이 가지고 있는 아민기와 cysteine이 가지고 있는 티올기는 tannic acid와 반응하여 공유결합을 형성하였고, serine, threonine의 히드록시기(hydroxyl group)도 유사한 반응으로 공유결합을 형성하는 것으로 추측되었다. 또한, tannic acid의 phenolic hydroxyl group과 카르복시기(carboxyl group)는 젤라틴과 수소결합을 형성할 수 있었다(Zhang et al., 2010). Green tea extract의 주성분인 EGCG도 tannic acid와 유사한 반응을 통하여 단백질과 다양한 화학결합을 형성할 수 있다. EGCG의 갈롤기가 산화되어 형성되는 퀴논은 단백질의 아민

기 또는 티올기와 공유결합을 형성할 수 있고, 콜라겐과 소수성 결합 또는 수소결합을 형성할 수 있다는 것이 보고되었다(Elder et al., 2017). 그러므로 tannic acid와 green tea extract는 환원된 모발과 공유결합, 수소결합, 소수성 결합을 형성하여 모발을 안정화시킬 수 있을 것으로 예상되며, 이를 확인하기 위하여 펴 시술 과정에서 모발에 존재하는 티올기와 아민기 함량의 변화를 분석하였다(Fig. 4).

모발을 환원하면 케라틴을 구성하는 이황화결합이 환원되어 티올 그룹이 늘어나게 되는데, Fig. 4a에서 볼 수 있듯이, 모발을 환원하고 나면 티올기의 농도가 0.0024 mmol/g에서 0.35 mmol/g으로 약 150배 증가하였다. 그리고 환원된 모발을 tannic acid와 green tea extract로 처리하면 티올기의 농도가 각각 0.053 mmol/g과 0.023 mmol/g으로 감소하였다. 이는 tannic acid와 green tea extract가 환원된 모발의 티올기와 공유결합을 형성하여 환원된 모발에 존재하는 티올기의 농도가 크게 줄어든 것을 의미한다. Tannic acid와 green tea extract를 비교해보면, 모발 내 존재하는 티올기는 green tea extract로 처리한 경우에 더 많이 줄어든 것을 알 수 있고, 이는 green tea extract가 tannic acid 보다 모발 내 티올기와의 반응성이 더 좋다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 Fig. 2에서 green tea extract를 중간처리 가교제로 사용한 경우에 tannic acid 보다 더 높은 펴 효율을 얻은 결과를 설명할 수 있는 근거로 볼 수 있다.

모발을 환원하여 케라틴을 구성하는 이황화결합이 환원되면 케라틴 단백질 내부에 존재했던 아미노산이 외부로 노출되어, 아민기를 포함하는 아미노산 잔기의 함량 변화를 확인할 수 있다. Fig. 4b에서 볼 수 있듯이 모발을 환원하고 나면 아민기의 농도가 5.7 mmol/g에서 14.2 mmol/g으로 약 2.5배 증가하였다. 그리고 환원된 모발을 tannic acid와 green tea extract로 처리하면 아민기의 농도가 각각 10.7 mmol/g과 9.6 mmol/g으로 감소하였다. 이는 tannic acid와 green tea extract가 환원된 모발의 아

Fig. 4. Effect of treatment using tannic acid or green tea extract on the contents of thiol groups and amine groups of reduced hair. Significant difference compared to the control (reduced hair) group was determined using ANOVA analysis: ** $p < .01$.

민기와 공유결합을 형성하여 표면으로 노출된 아민기가 줄어든 것을 의미한다. Tannic acid와 green tea extract를 비교해보면, 외부로 노출된 아민기는 green tea extract로 처리한 경우에 더 많이 줄어든 것을 알 수 있다. 이러한 결과로 green tea extract는 환원된 모발의 티올기와 아민기에 대해서 tannic acid보다 높은 효율로 공유결합을 형성하여 펌 시술시 펌 효율의 향상에 더 효과적일 것이라는 것을 예측할 수 있다.

4. 펌 시술시 천연 폴리페놀 가교제 중간처리가 펌 효율과 웨이브 지속력에 미치는 영향

1) 자연모의 펌 효율과 웨이브 지속력

Tannic acid와 green tea extract를 이용한 중간처리가 펌 효율과 웨이브 지속력에 미치는 영향을 알아보기 위하여 자연모에

펌 시술을 하여 펌 효율을 측정하고, 샴푸를 1일에 1회씩 진행하고 건조하여 30일까지 펌의 지속 여부를 확인하였다(Fig. 5). 펌 시술 후 1회 샴푸 시 대조군은 펌 효율이 25.6%이었고, tannic acid로 중간처리 한 실험군의 펌 효율은 32.4%로 대조군보다 약 1.3배 높았으며, green tea extract로 중간처리 한 실험군의 펌 효율은 36%로 대조군보다 약 1.4배 높게 나왔다. 또한, 10회, 20회, 30회 샴푸횟수가 증가하여도 대조군보다 실험군의 펌 효율과 웨이브 지속력이 좋았고, 30회 샴푸 시 펌 효율은 대조군이 16%이고, 실험군 tannic acid는 28%로 대조군에 비해 약 1.8배 높게 측정되었으며, 실험군 green tea extract는 34%로 대조군에 비해 약 2.1배 높게 나타났다. 이와 같이 샴푸 횟수가 증가함에 따라서 실험군의 웨이브 지속력이 대조군에 비하여 매우 우수한 결과를 나타냈고, tannic acid 보다는 green tea extract가 펌 지속에 효과적이었다. 선행 결과로 adipic acid(Jeon

Fig. 5. Effect of intermediate treatment using tannic acid or green tea extract on the formation and maintenance of waves in the perm process of natural hair (a: Hair images after Perm process, b: Perming efficiency after Perm process). C, T, G represent control (distilled water), tannic acid, and green tea extract, respectively. Significant difference compared to the control (distilled water) group was determined using ANOVA analysis: ** $p < .01$.

& Kang, 2019), tartaric acid(Park & Kang, 2019), aspartic acid(Jung, 2021) 등의 유기산을 중간처리제로 사용한 경우에 웨이브 효율과 지속력이 향상된다는 것이 보고되었다. 이는 유기산이 모발의 케라틴 단백질과 다양한 화학결합을 형성함으로써 모발을 안정화시킨 결과로 이해할 수 있었다. 본 연구에서의 green tea extract는 특히 모발 지속력에서 유기산 보다 뛰어난 결과를 나타냈는데(Fig. 1), 이는 유기산과 달리 green tea extract의 EGCG가 효과적으로 공유결합을 형성하여 모발을 안정화 시켰기 때문으로 이해할 수 있다.

2) 퍼머모의 펴름 효율과 웨이브 지속력

Tannic acid와 green tea extract를 이용한 중간처리가 퍼머모의 펴름 시술에 미치는 영향을 알아보기 위하여 펴름 1회모와 펴름 3회모를 펴름 시술하여 펴름 효율과 웨이브 지속력을 확인하였다(Fig. 6). 펴름 1회모의 펴름 시술 후 1회 샴푸시 대조군은 펴름 효율이 32%였고, tannic acid 실험군은 펴름 효율이 35.2%로 대조군 보다 1.1배 높았으며, green tea extract 실험군은 펴름 효율이 37.6%로 대조군 보다 약 1.2배 높게 나왔다. 또한, 10회, 20회, 30회 샴푸 횟수가 증가하여도 대조군보다 실험군의 펴름 효율과 웨이브 지속력이 좋았고, 30회 샴푸 시 펴름 효율은 대조군이 26%이고, tannic acid 실험군은 34%로 대조군에 비해 약 1.3배 높게 측정되었으며, green tea extract 실험군은 37.6%로 대조군에 비해 약 1.5배 높게 나타났다(Fig. 6a). 이와 같이 샴푸 횟수가 증가함에 따라서 실험군의 웨이브 지속력이 대조군에 비하여 매우 우수한 결과를 나타냈고, 펴름 1회모의 경우도 자연모의 경우와 비슷하게 tannic acid 보다는 green tea extract가 펴름 지속에 효과적이었다. 펴름 1회모의 펴름 시술 및 가교제를 이용한 중간처리시 실험군의 펴름 효율 개선 효과는 자연모의 경우만큼 크지 않았다. 유기산을 이용한 선행연구에서도 유사한 결과가 보고되었는데, 유기산 중간처리가 퍼머모의 웨이브 효율과 지속력을 높일 수

있었다(Jung, 2021; Jeon & Kang, 2019; Park & Kang, 2019). 본 연구에서 샴푸 횟수에 따른 펴름 1회모의 펴름 지속력은 유기산 보다 green tea extract를 이용한 경우에 더 높게 측정되었다. 매우 흥미롭게도 펴름 1회모를 green tea extract로 중간처리 한 경우에 30회 샴푸를 진행하고 30일이 지난 이후에도 펴름 효율이 처음과 거의 비슷하게 유지되어 웨이브 지속력은 자연모 보다 높게 측정되었다.

펴름 3회모의 펴름 시술 후 1회 샴푸시 대조군은 펴름 효율이 30.8%이었고, tannic acid 실험군은 펴름 효율이 32.8%로 대조군 보다 약 1.1배 높았으며, green tea extract 실험군은 펴름 효율이 38%로 대조군 보다 약 1.2배 높게 나왔다. 또한, 샴푸횟수가 증가하여도 대조군보다 실험군의 펴름 효율과 웨이브 지속력이 좋았고, 30회 샴푸 시 펴름 효율은 대조군이 24.8%이고, tannic acid 실험군은 30.4%로 대조군에 비해 약 1.2배 높게 측정되었으며, green tea extract 실험군은 38%로 대조군에 비해 약 1.5배 높게 나타났다(Fig. 6b). 이와 같이 펴름 3회모의 경우도 펴름 1회모와 거의 비슷한 경향을 나타냈다. 특히, 펴름 3회모를 green tea extract로 중간처리 한 경우에 펴름 1회모와 유사하게 매우 높은 웨이브 지속력을 나타냈다. 중간처리 한 퍼머모의 웨이브 지속력은 자연모 보다 더 높게 측정되었는데, 이는 손상된 모발에서 노출된 케라틴이 green tea extract에 의해서 정상모 보다 더 효과적으로 공유결합을 형성했기 때문으로 생각된다.

3) 염색모의 펴름 효율과 웨이브 지속력

Tannic acid와 green tea extract를 이용한 중간처리가 염색모의 펴름 시술에 미치는 영향을 알아보기 위하여 염색 1회모와 염색 3회모를 펴름 시술하여 펴름 효율과 웨이브 지속력을 확인하였다(Fig. 7). 염색 1회모의 펴름 시술 후 1회 샴푸시 대조군은 펴름 효율이 28.4%이었고, tannic acid 실험군은 펴름 효율이 32.8%로 대조군 보다 약 1.2배 높았으며, green tea extract 실험군은 펴름 효

Fig. 6. Effect of intermediate treatment using tannic acid or green tea extract on the formation and maintenance of waves in the perm process of one time permed hair (a) and 3 times permed hair (b). Significant difference compared to the control (distilled water) group was determined using ANOVA analysis: $**p < .01$.

Fig. 7. Effect of intermediate treatment using tannic acid or green tea extract on the formation and maintenance of waves in the perm process of one time colored hair (a) and 3 times colored hair (b). Significant difference compared to the control (distilled water) group was determined using ANOVA analysis: ** $p < .01$.

율이 35.2%로 대조군 보다 약 1.2배 높게 나왔다. 또한, 샴푸 횟수가 증가하여도 대조군보다 실험군의 펌 효율과 웨이브 지속력이 좋았고, 30회 샴푸 시 펌 효율은 대조군이 23.6%이고, tannic acid 실험군은 30%로 대조군에 비해 약 1.3배 높게 측정되었으며, green tea extract 실험군은 32%로 대조군에 비해 약 1.4배 높게 나타났다(Fig. 7a). 이와 같이 샴푸 횟수가 증가함에 따라서 실험군의 웨이브 지속력이 대조군에 비하여 매우 우수한 결과를 나타냈고, 염색 1회모의 경우도 자연모나 퍼머모의 경우와 비슷하게 tannic acid 보다는 green tea extract가 펌 지속에 효과적이었다. 염색 1회모의 펌 시술 및 가교제를 이용한 중간처리에서 실험군의 펌 효율 개선 효과는 자연모의 경우보다는 적었지만, 퍼머모와는 비슷하였다.

염색 3회모의 펌 시술 후 1회 샴푸시 대조군은 펌 효율이 28.8%이었고, tannic acid 실험군은 펌 효율이 33.6%로 대조군보다 약 1.2배 높았으며, green tea extract 실험군은 펌 효율이 35.6%로 대조군 보다 약 1.2배 높게 나왔다. 또한, 샴푸횟수가 증가하여도 대조군보다 실험군의 펌 효율과 웨이브 지속력이 좋았고, 30회 샴푸 시 펌 효율은 대조군이 24%이고, tannic acid 실험군은 30%로 대조군에 비해 약 1.3배 높게 측정되었으며, green tea extract 실험군은 32.4%로 대조군에 비해 약 1.4배 높게 나타났다(Fig. 7b). 이와 같이 염색 3회모의 경우도 염색 1회모와 거의 비슷한 경향을 나타냈다.

5. 펌 시술시 천연 폴리페놀 가교제 중간처리가 모발의 인장강도에 미치는 영향

1) 펌 시술 후 자연모의 인장강도 변화

Tannic acid와 green tea extract를 이용한 중간처리가 펌 시술 후 모발의 물리적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 자연모의 펌 시술 전후 인장강도를 측정하였다(Fig. 8). 펌 시술 전

자연모의 인장강도는 194.0 gf/strand로 측정되었고, 펌 시술 후 대조군의 인장강도는 175.7 gf/strand로 펌 시술 전에 비하여 크게 감소한 결과를 보였으며, tannic acid 실험군의 인장강도 역시 176.0 gf/strand로 펌 시술 전 인장강도에 비하여 크게 감소하여 tannic acid는 모발의 인장강도 감소를 억제하지 못하였다. 반면에 green tea extract 실험군의 인장강도는 187.3 gf/strand로 대조군에 비하여 크게 향상된 인장강도를 보였고($p < .01$), 펌 시술 전 모발의 인장강도와 통계적으로 유의미한 차이가 없을 정도로 유사하였다. 모발의 인장강도는 모피질 내의 이황화 결합과 수소결합을 통한 가교결합에 영향을 받으며, 펌 시술시의 온도, 방치 시간, 수분 함량 등에 따라서 모발의 내부구조가 변형되어 인장강도가 변할 수 있는 것으로 보고되었다(Park & Kang, 2019). Jeon(2019)의 연구결과에서 adipic acid는 모발 섬유간의 결합을 증가시키고 단백질을 응축시켜 모발의 인장강도를 증가시켰다고 설명하였다. 본 연구에서 green tea extract가 펌 시술 이후에도 모발의 인장강도를 높게 유지시켜줄 수 있었던 이유는 두 가지로 볼 수 있다. 먼저 펌 시술시 적용하는 고온의 조건이 모발을 구성하는 케라틴의 변성을 유발하여 과산화수소를 통한 산화 과정에도 이황화결합이 효과적으로 재구성되지 못할 수 있는데, 이때 green tea extract를 이용한 추가적인 공유결합 형성이 모발 사이의 화학결합을 증가시켜서 모발의 물리적인 강도를 높일 수 있을 것이라 생각한다. 또한, 과산화수소를 이용한 모발의 산화 과정은 높은 산화력으로 인하여 케라틴 단백질의 변성을 유발할 수 있는데, green tea extract는 항산화 작용을 통하여 과산화수소에 의한 단백질의 산화적 손상을 어느 정도 억제할 수 있을 것으로 생각된다. Green tea extract의 주성분인 EGCG는 비타민C 보다 항산화 효과가 10배 정도 높다고 알려져 있기 때문에(Du et al., 2012), 중간처리 이후 모발에 남아있는 EGCG가 항산화 효과를 유발하여 과산화수소의 과도한 산화능을 억제할 수 있을 것이다. Tannic acid

Fig. 8. Tensile strength of natural hair before and after perm process with intermediate treatment using tannic acid or green tea extract. Significant difference compared to the control (distilled water) group was determined using ANOVA analysis: $**p<.01$.

또한 항산화 효과가 잘 알려져 있어서 green tea extract와 유사하게 과산화수소에 의한 단백질 변성을 어느 정도 억제할 수 있을 것으로 기대되었지만, 자연모의 펴름 시술시 모발의 인장강도 감소를 억제하는 효과는 거의 나타나지 않았다.

2) 펴름 시술 후 퍼머모의 인장강도 변화

Tannic acid와 green tea extract를 이용한 중간처리가 펴름 시술 후 퍼머모의 물리적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 펴름 시술 전후 퍼머모의 인장강도를 측정하였다(Fig. 9). 높은 온도를 이용한 펴름 시술 과정은 모발 케라틴 섬유의 손상을 일으켜서 모발의 인장강도를 감소시키고 탄력의 저하를 유발한다. 또한 펴름 시술시 알칼리조건에서의 환원제 적용 과정은 단백질의 유실을 일으키기 때문에, 중간처리제를 적용하여 단백질의 유실을 막아주면 모발의 손상을 억제할 수 있는 것으로 보고되었다(Park, 2020; Jeon, 2019). 본 연구에서 펴름 시술 전 펴름 1회모의 인장강도는 196.0 gf/strand로 측정되었고, 펴름 시술 후 대조군의 인장강도는 179.0 gf/strand로 펴름 시술 전에 비하여 크게 감소한 결과를 보였으며, tannic acid 실험군의 인장강도 역시 174.3 gf/strand로 펴름 시술 전 인장강도에 비하여 크게 감소하여 tannic acid는 모발의 인장강도 감소를 억제하지 못하였다. 반면에 green tea extract 실험군의 인장강도는 194.7 gf/strand로 대조군에 비하여 크게 향상된 인장강도를 보였고($p<.001$), 펴름 시술 전 모발의 인장강도와 통계적으로 유의미한 차이가 없을 정도로 유사하였다. Green tea extract 실험군의 인장강도는 펴름 시술전 펴름 1회모의 인장강도의 약 99%에 이를 정도로 펴름 시술시 인장강도 감소 억제 효과가 매우 높게 측정되었다. 이러한 결과는 Fig. 6a의 결과와 연결하여 생각해볼 수 있는데, green tea

Fig. 9. Tensile strength of permed hair before and after perm process with intermediate treatment using tannic acid or green tea extract. Significant difference compared to the control (distilled water) group was determined using ANOVA analysis: $*p<.05$, $***p<.001$.

extract는 퍼머모의 펴름 시술시 웨이브 지속력이 특별하게 높아서 30회의 샴푸를 진행한 이후에도, 거의 처음 상태의 펴름 효율을 유지하였다. 그러므로 green tea extract는 자연모 보다는 모발의 손상이 어느 정도 유발된 퍼머모에 대해서 화학결합을 형성하여 케라틴 단백질을 안정화시키는 능력이 특별하게 우수한 것으로 판단된다.

펴름 시술 전 펴름 3회모의 인장강도는 167.7 gf/strand로 측정되었고, 펴름 시술 후 대조군의 인장강도는 90.0 gf/strand로 펴름 시술 전에 비하여 크게 감소한 결과를 보였다. 반면에, tannic acid 실험군의 인장강도는 114.7 gf/strand로 대조군 보다 향상된 결과가 나타났다($p<.05$). 자연모와 펴름 1회모의 펴름 시술시에는 tannic acid가 인장강도 개선 효과를 보이지 못했지만, 펴름 3회모의 경우에는 통계적으로 유의미한 정도로 인장강도를 증가시켰다. Green tea extract 실험군의 인장강도는 140.3 gf/strand으로 대조군 보다 크게 향상된 결과를 나타냈고($p<.001$), 대조군 보다 약 1.6배 높은 인장강도가 측정되었다. 하지만, green tea extract 실험군의 인장강도는 펴름 시술 전 펴름 3회모 인장강도의 84% 정도로 측정되어 펴름 1회모 만큼의 획기적인 인장강도 개선 효과를 얻지는 못했다.

3) 펴름 시술 후 염색모의 인장강도 변화

Tannic acid와 green tea extract를 이용한 중간처리가 펴름 시술 후 염색모의 물리적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 펴름 시술 전후 염색모의 인장강도를 측정하였다(Fig. 10). 염색 시술 과정은 펴름 시술 과정 보다는 모발에 미치는 손상이 적지만, 모발에 물리적 및 화학적 변형을 유발하여 인장강도의 감소를 일으킨다. 반복되는 염색 과정은 탈색 과정 또한 포함하

Fig. 10. Tensile strength of colored hair before and after perm process with intermediate treatment using tannic acid or green tea extract. Significant difference compared to the control (distilled water) group was determined using ANOVA analysis: $**p<.01$.

기 때문에 모발의 케라틴이 소실되고, 모피질의 피브릴 간의 결합력을 약화시켜서 인장강도를 감소시키는 것으로 알려져 있다(Choi & Kang, 2015; Kim, 2001). 염색모의 펴밍 시술시 중간처리제인 adipic acid의 적용은 인장강도의 감소를 억제할 수 있다는 것이 보고되었다(Jeon, 2019). 본 연구에서 펴밍 전 염색 1회모의 인장강도는 203.3 gf/strand로 측정되었고, 펴밍 시술 후 대조군의 인장강도는 191.3 gf/strand, tannic acid 실험군의 인장강도는 195.0 gf/strand, green tea extract 실험군의 인장강도는 195.7로 측정되었다. 펴밍 시술 후 대조군은 펴밍 전보다 인장강도가 감소하였고, 실험군은 대조군 보다 높은 인장강도를 나타냈지만, 통계적 유의성 검정결과에서 유의미한 차이는 없었다.

펴밍 시술 전 염색 3회모의 인장강도는 196.7 gf/strand로 측정되었고, 펴밍 시술 후 대조군의 인장강도는 176.0 gf/strand로 펴밍 시술 전에 비하여 크게 감소한 결과를 보였으며, tannic acid 실험군의 인장강도 역시 181.3 gf/strand로 펴밍 시술 전 인장강도에 비하여 크게 감소하여 tannic acid는 염색 3회모의 인장강도 감소를 효과적으로 억제하지 못하였다. 반면에 green tea extract 실험군의 인장강도는 187.0 gf/strand로 대조군에 비하여 크게 향상된 인장강도를 보였다($p<.01$). 염색모의 경우, 반복된 염색의 시행 이후에 모발의 인장강도는 크게 감소하지 않아서 펴밍 모 보다 인장강도가 높게 유지된 것을 알 수 있는데, 펴밍 모 보다 모발 손상의 정도가 약하기 때문에 tannic acid나 green tea extract에 의한 인장강도 개선 효과가 적게 나타난 것으로 판단된다.

염색은 모피질의 영역에서 모표피를 팽윤하여 멜라닌 색소를 분해하여 큐티클을 열어 원하는 색을 입히는 과정이다

(Park, 2017). 이때 분해되어 제거된 멜라닌 색소를 염료가 대체하여 화학적으로 결합을 하게 되면 염색 이후에 인장강도의 감소를 줄일 수도 있다. 본 연구에서 자연모의 인장강도가 194(± 3.6) gf/strand였던 반면에, 염색 1회모의 인장강도가 203(± 3.6) gf/strand로 증가된 것을 근거로 염료를 이용한 염색 과정은 새로운 화학결합의 형성으로 인장강도가 증가할 수도 있음을 설명할 수 있다. 그러므로, 이러한 염료에 의해서 새로운 화학결합이 이미 생성된 상황에서는 중간처리 가교제에 의한 인장강도 개선 효과가 적게 나타날 수 있을 것으로 생각된다.

6. 펴밍 시술시 천연 폴리페놀 가교제 중간처리가 모발의 표면 특성에 미치는 영향

펴밍 시술시 폴리페놀 가교제를 이용한 중간처리가 모발의 표면 특성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 자연모, 펴밍 3회모, 염색 3회모의 대조군(증류수)과 실험군(tannic acid와 green tea extract)의 주사전자현미경(SEM) 사진을 촬영하여 큐티클 사이의 벌어짐, 파절, 조각화 등의 특징을 서로 비교하였다(Fig. 11). 모든 대조군 모발(Fig. 11a, 11d, 11g)의 큐티클은 불규칙한 구조로 들떠있고, 큐티클의 박리와 이탈로 인해 거친 표면 형태를 나타냈으며, 이는 케라틴 단백질의 심한 변성에 의해서 유발된 것으로 판단된다. 펴밍이나 염색 등의 화학적 처리가 된 모발에 펴밍 1제를 도포하면 환원제에 의해서 모발이 팽윤되는데, 이때 펴밍제는 모발에 빠르게 침투하여 단백질의 변성을 유발하고 모표피의 들뜸 현상 및 모발의 퇴색과 같은 심각한 손상을 유발한다(Park, 2020; Nagase et al., 2000). 또한 반복되는 펴밍 시술은 큐티클층의 말단 부분을 뺏아내거나 각진 상태의 불규칙한 구조로 변화시킨다는 것이 보고되어 있는데(Ha, 2013), 본 연구에서도 대조군은 모두 이러한 특징을 나타냈다.

천연 폴리페놀 가교제로 중간처리 한 경우에는 모발의 표면 손상이 크게 억제되는 결과를 확인하였다. 정상모의 경우, 중간처리제를 사용하지 않은 대조군(Fig. 11a)에 비하여, tannic acid 실험군(Fig. 11b)과 green tea extract 실험군(Fig. 11c)은 큐티클의 들뜸이 적고, 좀 더 매끄러운 표면을 나타냈다. 특히, green tea extract 실험군은 tannic acid 실험군 보다 더 촘촘한 문리 형태를 보였다. 펴밍 3회모의 경우도 유사한 경향으로 나타났는데, 대조군(Fig. 11d)의 경우에는 표면이 거칠고 큐티클이 들떠 있는 반면에 green tea extract 실험군(Fig. 11f)의 경우에는 들뜸이 적고 매끄러운 표면을 나타냈다. 염색 3회모에서도 마찬가지로 대조군(Fig. 11g)은 큐티클의 파절 및 조각화가 심하게 나타난 반면에 green tea extract 실험군(Fig. 11i)의 표면은 상대적으로 매우 정돈되고 매끄럽게 나타났다.

펴밍 시술에 사용되는 펴밍 1제(알칼리 조건의 치오글리콜산)는 모발의 연화 과정을 유발하여 모발을 보호하는 큐티클 층을 팽윤되도록 하여 케라틴 단백질의 이황화 결합을 끊는다. 이러한

Fig. 11. FE-SEM images ($\times 1000$) of natural hair (a, b, c), permed hair (d, e, f), and colored hair (g, h, i) after perm process with intermediate treatment using tannic acid or green tea extract.

과정은 케라틴 단백질의 유출과 모발의 화학적 손상을 유발할 수 있기 때문에, 케라틴 단백질의 이황화 결합이 효과적으로 재구성되도록 하는 펌 2제(과산화수소)를 통한 산화 과정이 중요하다(Jung, 2021). 천연 폴리페놀 가교제를 이용한 중간처리는 케라틴 단백질 사이의 추가적인 화학결합(수소결합, 소수성결합, 공유결합 등)을 형성함으로써 케라틴 단백질의 효율적 재구성을 도와주고, 폴리페놀 소재의 항산화 효과로 인하여 산화제에 의한 모발의 손상을 막아줄 수 있다고 생각한다. Tannic acid와 green tea extract로 중간처리 한 실험군의 표면 특성이 대조군에 비하여 매끄럽게 나타난 것은 중간처리 과정을 통하여 모발 내 케라틴 단백질의 유출이 억제되고, 산화제에 의한 모발의 화학적 손상이 최소화 된 것을 보여주는 것이라고 판단된다. 특히, green tea extract 실험군 모발의 매끄러운 표면 특성은 대조군 보다 높은 인장강도를 지니는 물리적 특성과도 연관 지어서 이해할 수 있다. 본 연구에서 사용한 천연 폴리페놀 가교제와 작용 원리는 다르지만, 유기산을 중간처리제로 사용한 이전의 결과에서는 유기산이 큐티클의 닫힘을 유도하여 모발 손상을 억제하는 효과를 얻었다고 보고하였는데(Jeon & Kang, 2019; Park, 2020), tannic acid나 green tea extract도 이와 유사한 효과 또한 나타냈을 것으로 기대된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 펌 시술시 천연 폴리페놀 가교제를 이용한 중간처리가 펌 효율과 모발보호에 미치는 영향을 연구하였다. 펌 시술시의 펌 효율을 향상시키기 위한 목적으로 유기산과 폴리

페놀을 포함하는 다양한 가교제를 중간처리제로 사용한 결과, tannic acid와 green tea extract가 매우 효과적으로 펌 효율과 펌 지속력을 향상시킬 수 있음을 확인했다. 중간처리제로 사용된 tannic acid와 green tea extract가 모발과 화학결합을 형성하는 것을 검증하기 위해서 FT-IR 분석과 모발내의 티올기와 아민기 함량 변화를 분석하였고, 모발과 중간처리제 사이에 공유결합을 포함하는 화학결합이 생성되었음을 확인하였다. 이러한 결과를 바탕으로 자연모, 퍼머모, 염색모의 펌 시술시 tannic acid와 green tea extract를 이용한 중간처리가 펌 효율, 펌 지속력, 모발의 인장강도, 모발의 표면 상태에 미치는 영향을 알아보았으며, 다음과 같은 결과를 얻었다.

첫째, tannic acid와 green tea extract를 중간처리제로 사용하여 펌 시술을 하였을 때, tannic acid 실험군과 green tea extract 실험군 모두 대조군보다 높은 펌 효율을 나타냈고, 30회까지 샴푸를 한 이후에도 높은 펌 효율을 유지하여 펌 지속력이 크게 향상되는 것을 확인했다. 특히, green tea extract는 자연모, 퍼머모, 염색모의 펌 효율과 지속력 향상에 있어서 tannic acid 보다 우수한 성능을 나타냈다. 이는 모발과 폴리페놀 가교제 사이의 화학결합을 확인한 결과와 일치하는 것으로써, green tea extract는 tannic acid 보다 효율적으로 모발과의 화학결합을 형성함으로써 더 높은 중간처리 효과를 얻을 수 있었던 것으로 판단된다.

둘째, tannic acid와 green tea extract를 중간처리제로 사용한 실험군의 경우, 정상모, 퍼머모, 염색모의 인장강도는 대조군 보다 높게 측정되었다. 특히, green tea extract를 중간처리제로 사용한 모발의 인장강도는 대조군에 비하여 매우 높게 향상되

는 결과를 얻었고, 이는 green tea extract가 모발과 높은 가교 결합을 형성할 수 있는 능력을 보유함과 동시에 항산화능을 가지고 있어서 모발을 산화적 조건에서 보호할 수 있었던 결과로 판단된다.

셋째, tannic acid와 green tea extract를 중간처리제로 사용한 실험군의 표면은 대조군에 비해 견고하고 매끄럽게 나타났고, green tea extract로 중간처리 한 경우에 가장 매끄러운 표면을 나타냈다. 반면에 대조군은 큐티클 표면이 들떠있고 거친 특성을 나타냈다. 이는 중간처리제와 모발 사이의 화학결합이 증가하여 케라틴 단백질의 유출을 막을 수 있었기 때문으로 판단된다.

본 연구의 결과는 펌 시술시의 펌 효율 향상, 펌 지속력 증대, 모발 보호 효과를 동시에 얻을 수 있는 중간처리제 제품을 개발하는데 큰 기여를 할 것으로 기대된다.

References

- Ahluwalia, J., & Fabi, S. G. (2019). The psychological and aesthetic impact of age-related hair changes in females. *Journal of Cosmetic Dermatology*, 18, 1161-1169. doi:10.1111/jocd.12960
- Choi, E. J., Song, J. H., & Kim, B. J. (2011). The study of the physical change of hair and the change of hair shape at permanent wave agent procedure according to the method of reducing agent application. *Journal of The Korean Society of Cosmetology*, 17(1), 160-167.
- Choi, I. Y., Lee, S. E., Chang, Y. J., Lacroix, M., & Han, J. J. (2018). Effect of oxidized phenolic compounds on cross-linking and properties of biodegradable active packaging film composed of turmeric and gelatin. *LWT-Food Science and Technology*, 93, 427-433. doi:10.1016/j.lwt.2018.03.065
- Cui, L., Jia, J., Guo, Y., Liu, Y., & Zhu, P. (2014). Preparation and characterization of IPN hydrogels composed of chitosan and gelatin cross-linked by genipin. *Carbohydrate Polymers*, 99(2), 31-38. doi:10.1016/j.carbpol.2013.08.048
- Du, G. J., Zhang, Z., Wen, X. D., Yu, C., Calway, T., Yuan, C. S., & Wang, C. Z. (2012). Epigallocatechin gallate (EGCG) is the most effective cancer chemopreventive polyphenol in green tea. *Nutrients*, 4(11), 1679-1691. doi:10.3390/nu4111679
- Elder, S., Clune, J., Walker, J., & Gloth, P. (2017). Suitability of EGCG as a means of stabilizing a porcine osteochondral xenograft. *Journal of Functional Biomaterials*, 8(4), 43-56. doi:10.3390/jfb8040043
- Gerrard, J. A. (2002). Protein-protein cross-linking in food: methods, consequences, applications. *Trends in Food Science & Technology*, 13(12), 391-399. doi:10.1016/S0924-2244(02)00257-1
- Jane Higdon. (2016). *Flavonoids*. Micronutrient Information Center, Linus Pauling Institute, Oregon State University.
- Jeon, Y. H. (2019). The effect of intermediate treatment with adipic acid on permanent wave and hair protection. *Doctoral dissertation, Konkuk University*, pp. 86.
- Jeon, Y. H., & Kang, S. M. (2019). The effects of intermediate treatment with adipic acid on virgin hair during perming. *Korean Journal of Aesthetics and Cosmetics Society*, 15(2), 165-172.
- Jung, G. A. (2021). The effects of intermediate treatment with aspartic acid on permanent waves and hair protection. *Doctoral dissertation, Konkuk University*, pp. 99.
- Ha, E. J. (2013). Morphological study of hairs by the methods using intermediate agents on heat perm. *Master's thesis, Konkuk University*, pp. 56.
- Hadei, M., Hopke, P. K., Shahsavani, A., Moradi, M., Yarahmadi, M., Emam, B., & Rastkari, N. (2018). Indoor concentrations of VOCs in beauty salons; association with cosmetic practices and health risk assessment. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 13(30), 1-9. doi:10.1186/s12995-018-0213-x
- Kim, K. Y., Kwon, O. H., Kim, K. R., Kim, S. H., Kim, Y. S., Park, E. J., Ahn, K. M., Lee, S. Y., Lee, H. S., & Choi, E. M. (2019). *Introduction to cosmetology*. Gyeonggi-do. Medician, pp. 88.
- Kim, S. H. (2001). Changes in the mechanical properties of hair according to physical chemical treatment conditions. *Journal of The Korean Society of Cosmetology*, 7(3), 89-96.
- Lee, H. N., & Ham, M. Y. (2010). Hair damage rates and morphological changes from application of a reducing agent prescribing ginseng extract. *Korean Journal of Aesthetics and Cosmetics Society*, 8(1), 211-223.
- Lee, S. H., & Kang, S. M. (2012). Curl formative power and degree of hair damage during middle rinsing in permanent wave. *Journal of The Korean Society of Cosmetology*, 18(5), 1096-1103.
- Li, Y., Jongberg, S., Andersen, M. L., Davies, M. J., & Lund, M. N. (2016). Quinone-induced protein modifications: Kinetic preference for reaction of 1,2-benzoquinones with thiol groups in proteins. *Free Radical Biology & Medicine*, 97, 148-157. doi:10.1016/j.freeradbiomed.2016.05.019
- Migneault, I., Dartiguenave, C., Bertrand, M. J., & Waldron, K. C. (2004). Glutaraldehyde: behavior in aqueous solution, reaction with proteins, and application to enzyme crosslinking. *Biotechnology*, 37(5), 790-802. doi:10.2144/04375RV01
- Miranda-Viela, A. L., Borelho, A. J., & Muehlmann, L. A. (2014). An overview of chemical straightening of human hair: technical aspects, potential risks to hair fibre and health and legal issues. *International Journal of Cosmetic Science*, 36, 2-11. doi:10.1111/ics.12093
- Nagase, S., Ohshika, M., Ueda, S., Satoh, N., & Tsujii, K. (2000). A universal structural model for human hair to understand the physical properties 1. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 73(9), 2161-2167. doi:10.1246/bcsj.73.2161
- Park, E. S., Sin, M. K., & Lee, H. S. (2019). Surface modification and medical formulation technology using adhesion of plant tannic Acid. *Journal of Adhesion and Interface*, 20(2), 71. doi:10.17702/jai.2019.20.2.71
- Park, H. R. (2020). The Effects of intermediate treatment with tartaric acid on permanent waves and hair protection. *Master's thesis, Konkuk University*, pp. 86.
- Park, H. R., & Kang, S. M. (2019). Intermediate treatment with tartaric acid during curly perm on natural hair. *Journal of The Korean Society of Cosmetology*, 25(6), 1293-1300.
- Park, M. G. (2017). The effect of detergent pH to duration of dyeing

- and damage of hair after dyeing procedure. *Master's thesis, Hansung University*, pp. 62.
- Quideau, S. P., Deffieux, D., Douat-Casassus, C. L., & Pouységu, L. (2011). Plant polyphenols: Chemical properties, biological activities, and synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(3), 86-621. doi:10.1002/anie.201000044
- Shui-qing, J., Lin, Z., Haixia, W., & Gang, C. (2017). Study on effective extraction of keratin from human hair wastes. *Integrated Ferroelectrics*, 180(1), 102-107. doi:10.1080/10584587.2017.1338506
- Song, K., Xu, H., Xie, K., & Yang, Y. (2016). Effects of chemical structures of polycarboxylic acids on molecular and performance manipulation of hair keratin. *RSC Advances*, 63(6), 58594-58603. doi:10.1039/c6ra08797c
- Wu, L., Shao, H., Fang, Z., Zhao, Y., Cao, C. Y., & Li, Q. (2019). Mechanism and effects of polyphenol derivatives for modifying collagen. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 5(9), 4272-4284. doi:10.1021/acsbmaterials.9b00593
- Xu, H., Song, K., Mu, B., & Yang, Y. (2017). Green and sustainable technology for high-efficiency and low-damage manipulation of densely crosslinked proteins. *ACS Omega*, 2(5), 1760-1768. doi:10.1021/acsomega.7b00154
- Zhang, J., Li, Y., Li, J., Zhao, Z., Liu, X., Li, Z., Han, Y., Hu, J., & Chen, A. (2013). Isolation and characterization of biofunctional keratin particles extracted from wool wastes. *Powder Technology*, 246, 356-362. doi:10.1016/j.powtec.2013.05.037
- Zhang, X., Do, M. D., Casey, P., Sulistio, A., Qiao, G. G. Lundin, L., Lillford, P., & Kosaraju, S. (2010). Chemical modification of gelatin by a natural phenolic cross-linker, tannic Acid. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 58(11), 6809-6815. doi:10.1021/jf1004226