동충하초 추출물에 의한 모발의 화학적 · 물리적 개선효과

김정화*

Chemical and Mechanical Improvement of Damaged Hair Treated with *Cordyceps militaris* Extract

Jung-Hwa Kim*

접수: 2013년 4월 30일 / 게재승인: 2013년 6월 25일
© 2013 The Korean Society for Biotechnology and Bioengineering

Abstract: *Cordyceps militaris* (CM) occurring from a fruiting body by a host insect is a kind of mushroom, which is composed of animal host and plant fruit body. CM contains large amounts of useful ingredients including polysaccharides, vitamins, amino acids, minerals, etc. The essential amino acids from CM including cystine, lysine, and methionine can be expected to improve damaged hair treatment as effective ingredients. In this study, the improvement effect of the CM extracts on chemical and physical properties for damaged-hair treatment was investigated. The cysteic acid and cystine monooxide produced by oxidation of cystine were analyzed their chemical structure by FT-IR spectroscopy. It was confirmed that the vibration absorption peak ($1,041\text{ cm}^{-1}$) of cysteic acid was reduced and increased sulfur content considerably which means meaningful improvement effect on damaged-hair treatment. Apparently, the cuticle morphology of the damaged-hair was improved significantly by treatment with CM extracts. Especially, confocal laser scanning microscope images of the damaged-hair treated with the extract showed highly increased fluorescence intensity which means promising effect in hair treatment. The tensile strength of the damaged hair treated also increased by 168% compared with the damaged hair.

Keywords: *Cordyceps militaris*, Hair treatment, Damaged hair, Fluorescence intensity

1. 서론

모발을 산화반응에 의해 밝게 하는 것, 탈색 (bleaching)은 과격한 반응조건에 의해 색소과립은 파괴된다. 이때 산화제와 모발 단백질 사이의 부반응도 동시에 일어나며 모발의 탈색에 의한 손상을 야기한다. 모발 단백질과 산화제의 주요 반응은 cystine에서 일어나며 모발을 탈색시키면 탈색제인 산화제 (과산화수소)는 섬유 중의 시스틴 잔기의 디설파이드 (disulfide)에 작용하지만, tyrosine, threonine, methionine 등의 중성 아미노산인 수산기 (OH)에 작용하여 파괴시킨다 [1]. Robbins와 Kelly [2]에 의하면, 보통의 탈색으로도 disulfide bond의 15~20%가 파괴되며, 검은색, 흑갈색 모발을 금발 또는 백색화 처리시 45% disulfide bond 결합이 파괴된다. 과도하게 탈색시킨 모발에는 cystine 이외에 methionine, tyrosine, lysine, histidine이 상당 정도 분해된다고 보고하였다. 18개의 모발 아미노산 중 이들은 산화되기 쉬운 아미노산으로 볼 수 있다. Methionine은 쉽게 산화되며, 산화된 메티오닌은 설퍼옥사이드와 메티오닌 설펜이 될 가능성이 있다. 전자밀도가 높은 페놀기를 갖는 tyrosine은 lysine, histidine의 아민염보다는 산화되기 쉽지만 이들 아미노산의 유리아미노기가 탈색용액 중에서 서서히 산화될 가능성이 있다 [3].

건강하고 윤기나는 머릿결을 유지하기 위해 많이 사용하는 재료는 아미노산을 이용하는 방법이 있다. 머리카락의 주성분인 케라틴을 포함한 아미노산 콤플렉스를 함유한 제품이 손상모의 화학적 물리적 개선효과 효과가 있음이 보고되었

다 [4]. 또한 천연 유래 실크 단백질은 피부세포 증식에 관여하며, 생체 적합성이 우수한 재료로 의료분야에 적용되고 있으며, 특히 실크 세리신 단백질은 피부친화성이 우수하여 미용소재로 적용 가능성이 우수함이 보고되었다. 그리고 헤어트리트먼트 제품의 최근 트렌드는 바이오실크 (biosilk) 실크 테라피이며, 모발과 동일한 17개 아미노산을 함유하고 있는 천연실크 성분이 머리카락의 단백질 구조를 강화시키는 것으로 알려져 있어 부스스한 머리 정돈에 좋으며, 특유의 달달한 향과 바른 후 부드러운 촉감 때문에 만족도가 높다. 특히 에센스 자체가 약간의 끈적임이 있어 두피 가까이보다는 머리카락 끝 쪽에 바르는 편이 헤어트리트먼트 효과가 좋은 특징이 있다고 보고되었다 [5-7].

동충하초 (*Cordyceps militaris*)는 곤충을 기주로 하여 자실체를 발생하는 버섯으로서 동물성인 기주와 식물성인 자실체로 이루어진 버섯이며, 항암활성, 항세균, 항진균 효과가 우수하며, 다당체, 비타민, 아미노산, 무기질 등의 유용 성분을 다량 함유하고 있다 [8]. 특히 cystine, methionine 등을 포함한 필수아미노산은 헤어트리트먼트 성분의 하나로 손상모발의 개선효과를 기대해 볼 수 있다. 동충하초 자실체 열수추출물을 탈색 손상모에 처리하여 (1) 모발 큐티클의 형태 변화, (2) 모발의 화학적 변화, 그리고 (3) 모발의 인장강도, 신장율 등의 물리적 개선효과를 측정하여 동충하초 열수추출물의 손상모 개선효과를 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

동충하초 자실체의 열수추출은 Cha [9]가 제시한 방법으로 실시하였으며, 동충하초 자실체 100 g을 증류수 1,000 mL와 함께 가정용 소형약탕기 (대웅 DWP-3800P)에 넣고 100~120 °C에서 120분간 가열하여 얻은 추출물 1 (extract 1)을 여과하여 사용하였고. 이를 50°C에서 감압증발 (evaporation)시켜 부피를 500 mL로 농축시켜 농축액 2 (extract 2)를 시료로 사용하였다. 아미노산 함유량은 2.51 mg/mL으로 Table 1에 함유한 아미노산의 성분과 함량을 나타내었다. 탈색모 시편 제작에 사용한 탈색제 (아모스 칼라제닉 블리치)는 과산화수소, 과산화칼륨 등의 모발탈색 보조제가 포함된 제품을 사용하였고, 산화제는 과산화수소 6% 용액을 사용하였다. 40세 여성의 모발 시료는 건강모를 사용하여 탈색 처리하여 손상모의 제작에 사용하였다.

2.2. 손상모의 제작 및 처리방법

모발시료는 2가지 모두 두피로부터 모발을 잘라내지 않았으며, 40세 여성 (모발의 길이 15~20 cm)의 버진헤어 (virgin hair) 후두부에 100가닥 이상 탈색 처리하였으며, 45세 손상모는 탈색의 과정 없이 후두부 모발에 동충하초 추출물 1과 농축액 2를 처리하여, 모발의 화학적 처리 여부에 따른 모질의 개선효과 및 화학적 변화를 관찰하였다. 건강모발에 탈색

Table 1. Composition of free amino acids in the *Cordyceps militaris* extract*

Component	Concentration (unit: mg/mL)
Taurine	0.04
Aspartic acid	0.21
Threonine	0.13
Serine	0.10
Glutamic acid	0.35
Proline	0.25
Glycine	0.11
Alanine	0.13
α -Aminobutyric acid	0.03
Valine	0.12
Cystine	0.03
Methionine	0.05
Isoleucine	0.11
Leucine	0.17
Tyrosine	0.11
Phenylalanine	0.12
β -Aminoisobutyric acid	0.05
γ -Aminobutylysine	0.03
5-Hydroxylysine	0.02
Ornithine	0.02
Lysine	0.10
Histidine	0.04
3-Methylhistidine	0.02
Arginine	0.17
Total	2.51

*data of extract 1 from amino acid analyzer

제 10 g을 6% 과산화수소 30 mL에 섞어서 paste를 만들어 실온에서 모발에 도포하였다. 20분 후 린스하여 탈색 손상모를 제조하였다. 손상모의 처리에 사용된 동충하초는 95% 수분을 함유한 추출물 1과 50% 수분을 함유한 농축액 2를 사용하였으며, 각각의 시료를 탈색 및 손상모발에 마사지하듯이 5분간 도포하여 37°C에서 20분간 방치 후 린스하였다. 이렇게 동충하초 추출물을 이용한 손상모에 7일 간격으로 70일까지 처리하여 손상모의 화학적 물리적 개선효과를 조사하였다. 또한 45세 여성의 손상모를 탈색처리 없이 그대로 사용하여 비교 조사하였다.

2.3. 분석

모발의 화학적 구조변화는 FT-IR (Jeol, JNM-AL300), EDS (JEOL, JSM840A)를 이용하여 손상모와 동충하초 처리모에 대한 모발 단백질의 화학적 구조 변화와 손상모의 단백질 사슬내의 황 (S) 함유량을 조사하였다. 모발의 인장강도 및 신장율은 UTM (Shimadzu, AGS500D)을 이용하여 측정하여 비교하였으며, 모발 시편은 모두 10개 이상을 측정하여 평균값을 나타내었다. 모발의 모폴로지는 FE-SEM (JEOL, JSM-840A)을 이용하여 모발의 큐티클의 변화를 조사하였으며, 공초점레이저주사현미경 (CLSM, CC004)을 이용하여 모발의 형광물질의 농도를 측정하였다.

2.4. 통계 처리

모발의 인장강도와 신장율은 UTM- Shimadzu AGS500D 기기로 10회 측정하여 오차범위를 읽어준 것으로, 평균의 표준오

Table 2. Sulfur contents of the bleached and treated hair (EDS)

Content (%)	Before bleaching	After bleaching	Treatment for 70 days	
			Extract 1	Extract 2
	3.73	2.65	4.53	4.08

차 (Standard error of the mean, $SEM = SD/\sqrt{M}$) 통계 처리 방법을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화학적 특성변화

EDS를 이용하여 모발의 황 함유량을 조사하여 Table 2에 나타내었다. 조사 결과는 40세 여성 모발의 탈색 전 건강모의 황함유량은 3.73%이며, 탈색 후 2.65%로 감소하였으며, 추출액 1과 농축액 2로 각각 70일 처리 후 황 함유량이 각각 4.53%, 4.08% 증가함을 관찰하였다 (Fig. 1). 이는 손상된 큐티클의 느슨해진 조직으로 비교적 낮은 농도의 동충하초 추출물 1이 더 잘 침투하여 헤어트리트먼트 효과가 있음을 예측할 수 있으며, 농축액 2 역시 손상모 개선효과가 있음을 보여 주었다.

FT-IR을 이용하여 동충하초 추출물을 처리한 손상모의 화학적 변화를 관찰하였는데, 케라틴 단백질내의 시스틴이 산화하여 시스틴모노옥사이드 (cystine monoxide)와 시스테인산 (cysteic acid)이 손상모에서 생성되는지 관찰하였고, 동충하초를 처리한 모발과 비교 조사하였다 [9]. Fig. 2에 40세의 손상모와 동충하초 처리모의 FT-IR spectra에서 건강모의 경우, $1,041\text{ cm}^{-1}$ 의 시스틴모노옥사이드와 $1,080\text{ cm}^{-1}$ 의 시스테인산 피크가 상대적으로 낮은 흡수강도를 보이지만, 탈색모

에서는 특히 $1,041\text{ cm}^{-1}$ 의 시스틴모노옥사이드 피크의 강도가 급격히 증가함을 보였다. 이는 과산화수소가 폴리펩타이드 사이의 시스틴 결합을 분해하여 생성되었음을 알 수 있다. 그리고 동충하초 추출물을 처리한 모발에서 시스틴모노옥사이드와 시스테인산 피크의 흡수 강도가 비교적 낮아짐으로, 추출물의 아미노산 성분의 헤어트리트먼트 효과를 예측할 수 있다. 그리고 Fig. 3의 FT-IR에서, 45세 여성 손상모의 화학적 변화는 40세 여성의 탈색모와 약간 다른 경향을 보였

Fig. 2. FT-IR spectra of the bleached and treated hair (40 year-old woman's).

Fig. 1. EDS data of the bleached and treated hair (40 year-old woman's) before (a) and after (b) bleaching, treated for 70 days with extract 1(c) and extract 2(d).

Fig. 3. FT-IR spectra of the damaged and treated hair (45 year-old woman's).

아저, 농축액 2의 처리효과와 비교하여 추출액 1의 헤어트리트먼트 효과가 더 우수함을 알 수 있었다. 이는 산화제에 의해 손상된 모표피층에 동충하초 추출물의 유리 아미노산이 흡수되고, 결합하여 화학적 변화를 일으킨 것으로 예측된다. 40세 여성 탈색모의 경우는 시스테인산과 시스틴모노옥사이드의 피크가 처리모와 비교하여 상대적으로 큰 반면, 45세 손상모에서 처리전후의 화학적 변화의 큰 차이를 보이지 않았고 이는 SEM 이미지에서 보여주듯이 상대적으로 모발의 큐티클이 거의 벗겨져서 시스틴모노옥사이드와 시스테인산의 흡수강도가 낮은 것으로 보이며, 처리후의 인장 강도 개선 효과는 처리모 (40세)와 비교해서 그리 크지 않음과 일치하는 결과를 보였다.

3.2. 큐티클의 모폴로지

손상모와 동충하초 추출물 처리모의 모폴로지는 FE-SEM을 이용하였으며, Fig. 4~5에 나타내었다. 40세 여성의 손상모의 큐티클은 탈색에 의해서 아주 많이 손상되었으며, 수분을 다량 함유한 동충하초 추출물 1을 처리한 모발의 큐티클 개선효과를 관찰하였다. 이는 큐티클의 손상으로 모수질 (cortex) 및 내부로 추출물 1의 흡수가 쉬어지며, 수분의 공급으로 모질의 개선 및 큐티클의 개선을 유도함을 예측할 수 있다. 그리고 45세 여성의 손상모의 경우, 추출물 1과 농축액 2 처리모에서 모두 모질의 개선 효과를 관찰할 수 있었다.

3.3. 모발의 형광강도

생체 고분자 단백질의 구성 성분인 히스티딘 (histidine), 트립토판 (tryptophane), 페닐알라닌 (phenylalanine), 티로신 (tyrosine) 등의 방향족 결사슬을 갖는 아미노산은 자가형광 (auto-fluorescence)을 방출한다 [9]. 공초점 레이저 주사현미경 (CLSM)을 이용하여 탈색모와 동충하초 처리모의 모발 내 형광강도를 측정하였다. 탈색 전과 후의 40세 여성 모발의 형광강도는 현저한 차이를 보이며, 모발의 손상이 큼을 알 수 있으며, 동충하초 추출물 1을 처리한 경우 모발내의 형광물질이 고루

Fig. 4. FE-SEM images of 40 year-old woman's hair.

Fig. 5. FE-SEM images of 45 year-old woman's hair.

Fig. 6. CLSM images of 40 year-old woman's hair.

분포되고, 형광강도가 크게 증가함을 관찰할 수 있었다. 또한 동충하초 농축액 2의 경우 모발의 겉표면의 형광 강도가 더 밝다는 것을 알 수 있다 (Fig. 6). 40세 손상모의 바깥쪽에

Table 3. The physical properties of the bleached and treated hair (UTM)

	Hair	Before bleaching	After bleaching	Treatment for 70 days	
				extract 1	extract 2
Tensile strength (g _f /denier)	40 year-old	1.048±0.242	0.863±0.152	1.455±0.249	1.041±0.148
	45 year-old	-	0.666±0.238	1.055±0.092	0.880±0.112
Elongation (%)	40 year-old	50.88±1.071	53.87±1.479	67.97±1.310	47.23±3.552
	45 year-old	-	41.02±5.681	46.30±1.390	45.43±7.719

Fig. 7. Tensile strength and elongation of 40 year-old woman's hair.

아미노산의 흡수가 더 많이 되어 더 밝게 보이며 이는 모발 내부로 깊숙이 침투하여 들어가지 않음을 관찰하였다.

3.4. 모발의 인장강도와 신장율

40세, 45세 여성 모발의 UTM을 이용한 인장강도와 신장율은 Table 3에 나타내었으며, 동충하초를 70일간 처리한 40세 여성 모발의 인장강도가 1.45 g_f/denier로 탈색모발 (0.8625 g_f/denier)보다 168% 증가하여 손상모의 인장강도의 개선 효과가 있음을 확인하였다. 신장율 (elongation, %) 역시 40세 여성의 손상모에서 큰 개선효과를 보였는데, 이는 손상이 많이 된 40세 여성의 모발 내부에 동충하초 추출물 1의 침투가 쉬워, 효과가 큼을 예측할 수 있으며, 이는 모발의 형광강도의 증가와 함께 일치하는 결과를 보였다.

4. 결론

Cystine, lysine, methionine 등을 포함한 필수아미노산을 함유한 동충하초 추출물을 손상모의 화학적·물리적인 헤어 트리트먼트효과를 조사하였다.

(1) 동충하초 추출물 1과 농축액 2를 처리한 탈색 처리한 모

발의 모표피 (cuticle) 개선효과가 우수하며, 특히 40세 여성의 손상모의 CLSM의 결과는 모발 내부의 아미노산 형광강도가 크게 증가하여 손상모의 헤어트리트먼트 효과가 있음을 알 수 있었다. (2) 동충하초 추출물 1과 농축액 2을 처리한 손상모의 화학적 변화는 시스틴 분해에 의해 생성된 1,041 cm⁻¹의 시스테인산의 피크가 감소하였고, 동충하초 추출물을 70일 처리한 모발의 S의 함량이 증가함으로 손상모의 화학적 개선 효과가 있고, (3) 40세 여성 모발의 인장강도 (1.45 g_f/denier)가 손상모의 인장강도보다 168% 증가하였다.

REFERENCES

- Zahn, H. (1966) Chemische vorgange beim bleichen von wolle und menschenhaar mit wasserstoffperoxid und peroxysauren. *J. Soc. Cosmet. Chem.* 17: 687-701.
- Robbins, C. and C. Kelly (1969) Amino acid analysis of cosmetically altered hair. *J. Soc. Cosmet. Chem.* 20: 555-564.
- Robbins, C. R. (2012) Chapter 5, Bleaching and oxidation of Human Hair, *Chemical and Physical Behavior of Human Hair*, Springer 263-328.
- Shin, I. S. (2009) Chemical and physical changes in the hair after processing with a PPT on damaged hair, *J. Korean Soc. Cosm.* 15: 689-699.
- Jeong, R. R., W. I. Park, G. A. Na, J. H. Hyeon, and H. J. Jin (2006) Synthesis and application of Protein Polymers-silk and elastin. *Fiber Technol. Ind.* 10: 158-173.
- Han, S. M. (2004) Effect of *Bombyx moro*, *Antheraea Yamamai* and *Antheraea pernyi* silk protein in skin fibroblast cell proliferation after injury. *Korean J. Seric. Sci.* 46: 72-76.
- Kweon, K. Y. (2005) Silk polymer for biomrdical applications, *Poly. Sci. Technol.* 16: 568-576.
- Furuya, T. (1983) A biologically active compound from cultured mycelia of *Cordyceps* and *Isaria* species. *Phytochemistry* 22: 2509-2512.
- Cha, W. S. (2004) A Study on the composition of *Cordyceps Militaris* extract and mycelium. *J. Life Sci.* 14: 727-731.
- Ha, B. J. (2011) Spectroscopic evaluation on the chemical damage of hair by hydrogen peroxide. *Appl. Chem. Eng.* 22: 579-581.