석류 과피 추출물을 이용한 모발염색

조아랑¹ · 신윤숙¹ · 류동일[†]¹전남대학교 의류학과, 전남대학교 응용화학공학부

Hair-dyeing by using Pomegranate Hull Extract

A-Rang Cho¹, Younsook Shin¹ and Dong Il Yoo[†]¹Dept. of Clothing and Textiles, Chonnam National University, Gwangju, 500-757, Korea

School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju, 500-757, Korea

(Received: July 28, 2008/Revised: September 18, 2008/Accepted: November 24, 2008)

Abstract— The objective of this study is to investigate the efficacy of pomegranate hull colorant as a natural hair coloring dye. The extract of pomegranate hull was concentrated and freeze-dried to get colorant powder. Effect of dyeing condition and mordanting on the dye uptake of hair by using Al, Fe, Cu, Cr, Sn compounds, color change and colorfastness were explored. In addition, tensile strength was measured and the surface of the hair was observed. Dye uptake of hair measured by K/S value (400 nm) indicated that ionic bonding seems to be involved in the sorption of pomegranate colorant to hair. Maximum sorption was obtained at pH 3.5 and the concentration of 50% (on the weight of hair, o.w.h.). Acidic dyeing condition (pH 3.5~5.0) showed yellow color however alkaline dyeing condition (pH 7~11) gave reddish yellow color. Pomegranate hull colorant produced greyish brown color on hair and the hair mordanted with Fe showed dark brown color. Mordants except Fe did not increase dye uptake significantly. Mordants except Cu increased light fastness and mordants except Cr increased washing fastness level slightly. According to SEM observation and the tensile strength retention measurement, the mordant dyed hair gave more damage to hair by ultraviolet light and washing than the hair dyed without mordanting. Experimental results of K/S value and colorfastness(light and washing) supported that pomegranate hull colorant without mordanting can be used as a semi-permanent natural hair coloring dye.

Keywords: natural hair-dye(hair coloring dye), pomegranate hull, mordant, K/S value, tensile strength, SEM, colorfastness(washing, light)

1. 서 론

현재 가장 오래된 천연염모제는 인도, 중동 등 열대지방에서 자생하는 식물에서 채취하는 헤나(henna)이다. 헤나는 수천 년에 걸쳐 인류의 모발염색에 사용되어 왔으며 고고학적으로 BC 3000년경 이집트 SES 여왕의 모발염색에 쓰인 사실이 알려져 있다. 천연 소재를 대체하는 합성염모제는 1883년 프랑스 모네(Monnet)에 의한 *p*-phenylenediamine의 특허 취득을 시발점으로 하고 있다.

모발염색은 개성을 중요시하는 시대의 흐름에 따라 흑색-갈색 일변도에서 다양한 칼라를 추구하는 방향으로 나아가고 있다. 이는 호감을 주는 인상과 함께, 성형에 비하여 저렴하고 주기적으로 변화를 줄 수 있는

장점 때문이다. 그러나 합성염모제는 모발 손상, 발진 및 접촉성 피부 반응, 시력 장애와 함께 자주 사용할 경우 백혈병¹⁾, 방광암²⁾, 자궁암과 유방암^{3,4)} 등 암 발생을 일으키는 잠재적 유해요인을 내포하고 있다. 이러한 문제를 해결하는 방안으로서 인체에 무해하며 친환경적인 천연염모제의 개발이 요청된다. 현재 천연염모제로는 헤나가 대표적인 물질이며, 그 밖에 먹물, 월넛(walnut), 인디고(indigo), 카모마일(camomile) 등이 사용되고 있다. 그 색상으로서 헤나는 적색 계열, 월넛은 갈색 계열, 먹물은 흑색 계열, 인디고는 남색 계열, 카모마일은 황색 계열을 나타낸다.

지금까지 알려진 천연염모제는 일반적으로 직물염색과 모발염색이 모두 가능한 장점을 지니고 있다. 모발염색 분야에서 헤나는 적색 계열에서 독보적인

[†]Corresponding author. Tel.: +82-62-530-1773; Fax.: +82-62-530-1779; e-mail: diyoo@chonnam.ac.kr

위치를 점하고 있지만 천연염모제의 다변화를 통한 폭넓은 색상구현 또한 충분한 가능성을 지니고 있다. 무엇보다도 식물성 천연염료들은 친수성과 소수성을 포함하는 모발에 흡착하기 풍부한 친수성과 소수성을 포함하고 있어 염모제로서의 적용가능성이 매우 크다.

식물성 천연염료를 추출하는 석류(pomegranate) 과피는 전통적으로 설사나 이질의 치료약으로 쓰이며 피부부가려움증, 무좀, 버짐, 옴 치료에도 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다. 또한 잉크, 식품 등의 분야에서 사용되고 있는데⁵⁻⁷⁾ 폐자원을 활용한다는 환경친화성과 함께 피부 트러블을 일으키지 않으며 항균, 항암 효과를 지녀 천연염모제로서 높은 가능성을 갖는다. 석류 과피는 ellagitannin, ellagic acid, gallic acid 등의 페놀류를 다량 함유하며 항암, 동맥경화예방 및 치료 등에 생리활성을 지니고 있다⁸⁾. 이중 ellagitannin은 punicalin과 punicalagin으로, 그리고 punicalin은 gallagylidilactone과 glucose, punicalagin은 gallagylidilactone, ellagic acid와 glucose로 가수분해하는 것으로 알려져 있다⁹⁾. 석류 과피의 대표적인 색소성분인 ellagitannin은 glucose 반복단위가 다양한 물질로 구성되어 있다. Fig. 1은 ellagitannin의 단량체와 함께 포함된 화합물인 ellagic acid, gallic acid의 구조식을 나타내고 있다.

Fig. 1. Structures of gallic acid, ellagic acid and ellagitannin monomer.

본 연구의 목적은 석류 과피 색소가 모발염색에 적용 가능한지를 모색하기 위함이다. 이를 위하여 사전 연구⁵⁾에서 얻은 실크직물 염색에 대한 염착거동을 바탕으로 모발염색 조건을 확립하고 매염처리에 따른 염색견뢰도(일광 및 세탁) 및 인장강도 유지율의 변화를 평가하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

광주지역 석류나무에서 채취한 석류의 과피는 그늘에서 건조하여 사용하였고 모발은 시판되고 있는 염색용 모발을 사용하였다. 매염제로는 aluminium ammonium sulfate($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$), ferric sulfate($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), cupric sulfate($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), potassium dichromate($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 그리고 stannic chloride ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)를 시약 1급 그대로 사용하였다. 대략적인 pH 조정을 위해 1% NaOH와 pH-meter를 사용하였으며 설정에는 일반 시판 샴푸를 사용하였다.

2.2 색소 추출 및 분말 제조

말린 석류 과피 500g에 증류수 10ℓ를 가하고 100℃에서 60분간 환류냉각장치를 사용하여 추출하였다. 추출 용액은 진공증류장치로 감압농축 후 -80℃로 냉동하고, 동결건조기로 건조시켜 분말을 얻었다. 이때 추출 원액의 pH는 3.5, 색소 수율은 약 68%였다.

2.3 염색, 세정 및 매염처리

모발염색은 미용 현장에서 사용하는 조건을 선택하였다. 염색은 모발 무게 0.4g에 대해 10~200%(on the weight of hair, o.w.h.)에 해당하는 색소를 욕비 1:5로 물에 녹여 모발에 처리하고 알루미늄 포일에 싸서 40℃, 처리시간 10~60분, 그리고 다양한 pH 조건(3.5~11)에서 염색을 진행하였다. 염색에 이은 세정(수세)은 시판 샴푸액(욕비 1:200)에 10초 동안 수세한 후 자연 건조하였다. 매염처리 조건으로서 매염제 농도 1%(o.w.h.)에서 40℃, 20분 동안 선매염, 동시매염, 후매염을 선택하였다.

2.4 분광 분석

석류 과피 추출액의 UV-Vis. 분광 분석은 UV-Vis. Spectrophotometer(Agilent 8453 Spectrophotometer, USA), 추출 분말의 FT-IR 분석은 KBr 펠릿법에 의해 시편을 제조하고 Fourier-transform Infrared Spectroscopy(Nicolet 520, USA)에 의해 수행하였다.

2.5 색 측정

색차계(Color-Eye 3100, Macbeth)로 400 nm에서 K/S값을 얻고 이를 염착 정도의 평가에 이용하였다. 염색조건(pH, 매염제 종류) 및 견뢰도 평가기준(광 조사시간, 세탁 횟수)에 따른 표면색 변화는 색차계와 CIELAB 색차식을 이용하여 10° Observer, Illuminant D66에서 명도지수 L^* , 색좌표 지수인 a^* , b^* 값으로 나타내었다. 또한 H V/C값의 산출에는 Color iControl (Color-Eye 3100, Macbeth) 프로그램을 이용하였다.

2.6 견뢰도 측정

모발의 일광견뢰도는 Xenon Test Chamber(Q-Sun Xe-1-B, USA)에서 KS K 0700-1990에 따라 5, 10, 20, 40시간 광조사한 다음 전후 색차로 등급을 결정하였다. 또한 세정견뢰도는 10초 동안 삼푸액(액비 1:200)에 문지르고 수세와 자연 건조를 거쳐 등급을 평가하였다(KS K 0700).

2.7 표면 관찰 및 인장강도 분석

모발 표면은 주사전자현미경(Hitachi, S-4800, Japan)을 이용하여 관찰($\times 1,000$)하였으며 모발 굽기는 직물 두께측정기(Mitudoyo, Dial Upright Gage 7050, Japan)를 이용하여 측정하였다. 또한 모발의 인장강도는 인장하중시험기(Minebea PT-200N, Japan)를 사용하여 파지거리 50mm, 인장속도 100mm/min 조건으로 파단시점의 인장강도를 5회 반복 측정하여 평균값을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 석류 과피 색소의 분광 분석

Fig. 2(a)는 추출한 석류 과피 색소의 UV-Vis 흡수 스펙트럼으로서 372 nm에서 최대 흡수를 보이고 있다. 이는 석류 열매가 나타내는 510 nm와는 뚜렷이 구분되는 색소임을 보여준다¹⁰⁾. 천연 색소에서 흔히 관찰되는 것처럼 석류색소의 최대흡수파장 또한 가시광선 영역에서 다소 빗겨 존재하고 있다. 이에 저자들은 정량적인 염료흡착을 평가하는 기준(최대흡수파장의 K/S 값)에 가장 가까운 조건으로서 색차계의 측정한계(400 nm)를 선택하였다.

Fig. 2(b)는 석류 과피 색소 분말의 FT-IR 스펙트럼이다. 석류 과피 색소는 3300cm^{-1} 에서 페놀성 O-H 신축 피크, 2900cm^{-1} 부근의 지방족 C-H 신축 피크, 1700cm^{-1} 에서 공액 C=O 신축 피크, 1600cm^{-1} 에서 방향족 C=C 신축 피크, $1000\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 에서 C-O 신축 피크를

Fig. 2. (a) UV-Vis and (b) FT-IR spectra of Pomegranate colorants extracted.

각각 나타내고 있다. 여기에서 미세 구조를 확인할 수 있는 매우 날카로운 ellagic acid의 FT-IR 스펙트럼⁵⁾과 본 연구에서 제시하는 석류 과피 색소의 스펙트럼을 비교할 때 추출 성분은 대부분 페놀류이자 매우 복잡하고 다양한 형태를 갖는 구조이다. 이미 연구된 구조로서 분석결과에 부합하는 형태는 ellagitannin 구조를 포함하는 혼합물로 판단된다.

본 연구는 석류 과피 색소의 성분분리 및 정량분석을 연구범위에서 제외하였다. 이는 분리과정의 어려움도 있거니와 현 단계에서 모발염색에 적용하는데 반드시 순수한 성분을 선택할 필요는 없다고 판단하였기 때문이다. 그러나 앞으로 빠르고 경제적인 분리방법이 출현하면 순수한 성분분리와 선별적인 응용은 새로운 연구과제로 다루어질 것으로 본다.

3.2 염착량과 색상에 미치는 염색조건의 영향

Fig. 3~4는 석류 과피 색소의 농도, 염색 시간 및 pH에 따른 염착 정도를 나타내고 있다. 석류 과피 색소에 의한 모발에의 염착거동은 양쪽성 단백질 분자와 산성 색소 분자 사이의 이온결합에 의해 가장 잘 설명할 수 있다. 먼저 색소 농도를 50%(o.w.h.), 염색

Fig. 3. Effect of dye concentration (40°C/20min) (a) and dyeing time (40°C/50%(o.w.h.)) (b) on the dye uptake of hair.

Fig. 4. Effect of pH on the dye uptake of hair (50%(o.w.h.), 40°C/30min).

온도를 40°C로 고정(피부가 가장 안정을 느끼는 온도: 38~40°C)하고 석류 과피 농도를 달리하여 염색하면, 50%(o.w.h.)에서 최고의 염착을 보이고 그 이상의 농도에서는 오히려 K/S 값이 조금 감소하고 있다(Fig. 3(a)). 실제 100%(o.w.h.) 이상에서는 점도가 급격히증가하는 경향을 보인다. 이러한 점도의 급증은 당-색소 및 색소-색소 사이의 응집 구조로 설명할 수 있는데 색소를 포함하는 집합체 구조가 커지면 모발 내로 침투가 점점 어렵게 된다.

점도의 증가는 석류 과피 색소분말 제조과정과 관련을 지닌다. 포도 분말을 제조하는 고¹¹⁾의 연구의 경우, 함유 당분으로 인하여 분말제조가 어려운 포도의 당분을 먼저 제거한 다음 염료를 제조하는 방법을 선택하고 있다. 그러나 본 연구에서 사용한 석류는 당분이 비교적 적어 당분을 제거하지 않고도 동결건조(분말제조)가 가능하였다. 석류 과피 분말의 경우, 당분의 존재는 점도를 조절하는 역할을 하여 제거하지 않고 염색하는 것이 더 용이한 결과를 보이는 것으로 생각한다. 당분은 염색 후에 세정과정에서 제거가 가능하다. 석류 과피 색소로 모발염색을 할 경우, 염색 초기 20분까지는 급격히 증가하다가 대략 30분 정도에서 최대

염착에 도달하였다(Fig. 3(b)). 시중에서 판매하는 모발 염제의 염색 시간이 보통 20~35분임을 고려하면 이 결과는 실제 모발 염색에 활용 가능한 수준으로 본다. 석류 과피 색소는 pH를 조절하지 않은 상태(pH 3.5)로 염색을 하면 최고의 K/S 값을 나타내었다(Fig. 4). pH가 증가하면 K/S 값이 급격하게 떨어지고 있는데 이는 모발의 등전점(pH 4.5~5.5) 이하의 pH에서는 모발 표면의 양이온기는 석류 과피 색소의 음이온기와 이온결합을 활발히 하다가 pH가 증가하면서 정전기 반발이 생기는 때문으로 보인다. 본 연구와 유사한 탄닌 계 색소에 의한 실크 염색의 경우, 섬유 표면에 (-) 계면전위와 색소내의 음이온 사이의 전기적 반발이 K/S 값을 감소하는 것으로 설명하고 있다¹²⁾. 이상의 결과를 바탕으로 적정 모발 염색 조건은 40°C에서 30분, pH 3.5, 염료의 농도를 50%(o.w.h.)으로 결정하였다.

Table 1은 pH에 따른 색상 변화를 보이고 있다. 여기에서 K/S값이 최대인 pH 3.5에서는 탈색 모발에 비해 a^* 와 b^* 값이 감소하였고 Y(Yellow) 계열의 색상을 보이고 있다. 산성 조건(pH 3.5~5)에서는 Y 계열의 색상을 나타냈으나 시각적으로는 회갈색에 해당하였다. 한편 알칼리 조건(pH 7~11)에서는 a^* 값이 증가하고 b^* 값이 감소하여 YR(Yellow Red) 계열에 해당하는 회갈색에 붉은 기운이 다소 포함된 색상을 보였다.

선행 연구⁵⁾와 본 연구의 결과를 비교하면 모발보다 견직물에 처리한 경우가 더 우수한 염착을 보였다. 그러나 모발염색 조건을 결정하는데 염착량만을 기준으로 선택하기 어렵다. 이는 모발염색은 인체에 직접 접촉-반응하는 과정이어서 높은 온도와 오랜 시간을 부여할 수 없는 점을 고려하여야 하기 때문이다.

3.3 염착량과 색상에 미치는 매염처리 효과

직물과 달리 모발에 대한 매염처리가 필수적인가에 대해서는 의문을 제기할 수 있다. 예컨대 매염처

리를 생략하는 편이 견뢰도를 제외한 나머지 측면(예컨대 피부친화성, 경제성 등)에서 유리하다. 특히 일시 혹은 단기적인 모발염색을 원한다면 매염처리는 필요하지 않는다. 매염처리의 효용성은 종합적인 연구검토를 요구하는 과제이나 본 연구에서는 견뢰도 증진의 측면에서 접근하고자 한다.

Table 1. Effect of pH on the L^* , a^* , b^* , & HV/C value of dyed hair

	L^*	a^*	b^*	
Bleached hair	63.30	3.21	22.01	
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
pH 3.5	-15.57	0.87	-5.58	16.56
pH 5.0	-16.41	0.77	-5.82	17.43
pH 7.0	-16.64	2.53	-6.82	18.16
pH 9.0	-14.68	2.51	-6.31	16.18
pH 11.0	-12.49	2.12	-5.50	13.81

Fig. 6. Effect of mordant on the (a) light and (b) wash fastness of dyed hair.

Fig. 5. Effect of mordant on dye uptake of hair(dye conc.: 50%(o.w.h.), 40°C/30min, mordant conc.: 1% (o.w.h.), 40°C/30min).

Fig. 5는 매염제와 매염 방법에 따른 염착량을 나타낸 그래프이다. 동시매염과 선매염은 매염처리를 하지 않은 모발에 비해 염착량이 낮았고 후매염은 매염처리 하지 않은 모발과 비슷하거나 증가했는데 특히 Fe의 선매염과 후매염은 다른 매염제에 비해 염착량이 높았다.

Table 2는 매염에 따른 색상을 나타내고 있는데 매염 방법과 매염제의 종류에 관계없이 대부분 Y 계열의 색상이었으며 Fe 매염의 경우에만 YR 계열이었다. 모든 매염제의 후매염과 Fe 매염은 L^* 값이 (-)값으로 색상이 어두워졌고 Δa^* 값과 Δb^* 값도 (-)로 전반적으로 조금씩 낮아졌으나 Cu 매염의 경우 Δb^* 값이 증가하였다. 색상은 Fe 매염한 모발이 가장 큰 감소를 보여 어두워졌고 명도와 채도가 낮아 색상이 어두워져서 흑색에 가까워졌다. 이 결과는 Fe 매염에 의한 착화합물은 선명도가 낮고 어두우며 청색을 중심으로 한 다수색의 혼합에 의한 흑색이 얻어진다는 보고와 일치하고 있다¹³⁾.

Table 2. L*, a*, b* & H V/C value of the mordant-dyed hair

		H V/C		L*	a*	b*	C*	h°
Un-		2.1Y	5.1/2.5	48.77	2.83	17.62	17.85	80.88
		-		ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	Δh^*
Al	pre-	3.8Y	5.2/3.0	4.70	-1.63	3.59	3.40	2.00
	sim-	2.8Y	5.2/2.5	4.21	-0.94	-0.04	-0.17	0.93
	post-	2.6Y	4.6/2.4	-1.41	-0.79	-1.00	-1.10	0.64
Cu	pre-	5.2Y	5.3/3.7	5.41	-2.66	8.97	8.74	3.33
	sim-	3.1Y	5.0/2.8	2.19	-0.80	2.02	1.89	1.06
	post-	3.3Y	4.3/2.8	-5.25	-0.57	1.96	1.87	0.83
Fe	pre-	8.6YR	2.9/0.7	-18.71	-1.19	-13.71	-13.61	-2.05
	sim-	9.3YR	4.3/1.7	-4.60	0.65	-6.90	-6.58	-2.19
	post-	6.8YR	2.5/0.1	-23.12	-2.73	-16.80	-17.02	0.17
Cr	pre-	2.6Y	5.0/2.5	2.30	-0.76	-0.68	-0.78	0.66
	sim-	3.0Y	5.3/3.0	4.90	-0.59	2.90	2.79	0.97
	post-	1.1Y	3.6/2.4	-11.86	1.25	-2.13	-1.83	-1.66
Sn	pre-	2.7Y	5.9/3.5	11.50	-0.01	6.87	6.80	0.93
	sim-	2.8Y	4.9/2.2	1.81	-1.20	-2.31	-2.45	0.88
	post-	3.4Y	4.6/2.3	-1.92	-1.66	-1.47	-1.66	1.48

Table 3. Light and wash fastness of the hair dyed with colorants extracted from pomegranate hull

		Irradiation time(hr)				Number of washing		
		5	10	20	40	1	5	10
Unmordanted		3/4	3/4	3	2/3	4	4	3/4
Post-	Al	4	3/4	3/4	3	4/5	4/5	4
	Cu	3	3	2/3	2/3	4	4	4
	Fe	4/5	4/5	3/4	3	5	4/5	4/5
	Cr	4/5	4	4	3/4	3/4	3	2/3
	Sn	4	4	3	3	4	4	4

3.4 견뢰도 분석

견뢰도 평가에는 후매염 모발을 사용하였으며, 매염처리를 거친 모발과 매염처리를 하지 않은 모발의 일광 및 세정견뢰도를 Table 3에 나타내었다. Cu 매염을 제외한 모든 매염처리에 의해 일광견뢰도 등급이 향상되었다. 또한, Cr 매염의 경우를 제외한 매염처리에 의해 세정견뢰도 등급이 향상되었다. 실크 직물을 대상으로 한 선행 연구⁵⁾에 비하여 본 연구의 대상인 모발의 경우 각종 견뢰도가 우수하게 나타났다. 이는 실크 직물이 모발에 비해 상대적으로 빛에 노출한 부분에서 광취화가 더 많이 발생한 때문으로 보인다¹³⁾.

Fig. 6은 일광과 세정 조건에 따른 염색 모발의 색차를 나타내고 있다. 일반적으로 조사시간이 증가함에 따라 색차가 증가하고 있다. 매염처리를 하지 않은 모발과 비교했을 때 일광은 Cu 매염의 경우 색차가 커서 일광견뢰도가 낮으며 나머지는 견뢰도 개선 효과를 보이고 있다. 세정견뢰도의 경우, Cr 매염은 매염처리를 하지 않은 모발에 비하여 2배 이상의 색차가 나타났으나 나머지 매염은 다소 견뢰도 증진 효과가 있었다.

보통 염모제의 견뢰도는 일시적, 준영구적, 영구적으로 구분한다¹⁴⁾. 일시적인 염모제는 색소에 수지를 혼합한 형태로서 수지의 접착능력에 의해 중성 염모제 분자가 모발 표층에 물리흡착을 하며 세정하면 씻겨 내려가 기존의 모발색을 회복한다. 이는 모발 손상이 없

Fig. 7. SEM pictures of dyed hairs (unmordanted and Fe post-mordanted).

으며 색상변화가 다양하며 사용방법이 간편한 장점을 지닌다. 준영구적 염모제는 주로 pH 2~4에 해당하는 산성염료에 해당하며 표층을 통과하여 피질까지 들어가 이온결합을 하며 3~4주에 걸쳐 세정과정에서 탈색이 진행된다. 한편 영구적 염모제로는 식물성, 금속성, 산화형 등이 있는데 식물성은 염색효과가 낮으며 금속성은 인체에 유해하여 산화형이 널리 사용되고 있다. 산화형 염모제는 염모제(1제)와 산화제(2제)로 구성되는데 이를 혼합하여 모발에 처리하면 피질까지 침투하여 자체적인 중합-산화반응이 발생한다.

이 과정에서 산화반응과 중합반응이 일어나는데 산화반응에 의해 멜라닌 색소가 산화하여 무색으로 바뀌며 중합반응에 의해 염료중간체(전구체)와 염료개질제(결합제)의 결합을 유도하여 발색이 일어난다. 본 연구에서 사용한 석류 과피 색소는 이온결합을 하며 세정 과정에서 점차적인 탈색이 이루어졌는데 이러한 것들은 모두 준영구적 염모제에 해당되는 사항이다.

3.5 모발표면 및 인장강도 변화

Fig. 7은 매염처리를 하지 않는 모발과 Fe 매염 처리한 모발의 SEM 사진이다. 매염처리를 거치지 않은 모발은 스케일이 약간 남아 있으나 매염처리 후에는 스케일이 관찰되지 않았다. 일광을 40시간 조사한 결과 매염처리하지 않은 모발과 매염 처리한 모발 모두 스케일이 사라지고 표면에 구멍이 발생하였으며 또한 매우 거칠어져 일광에 의해 모발이 손상되었음을 알 수 있다.

10회 세정 후에는 일광 조사만을 거친 모발보다는 매끈한 표면구조를 나타내는데 이는 세정과정에 팽윤과 마찰에 의해 스케일이 제거된 때문으로 보인다. 모발에 손상을 주는 요인으로서는 마찰, 열, 컷, 펌, 염색, 탈색, 빗, 세정 등이 있다. 알칼리제에 의한 모발의 시술(탈색)은 모발 표피층에 많은 손상을 주는데 이는 산화에 의해 모발의 시스틴(-S-S-) 결합 절단이 발생한 결과이다. 산화과정이 진행되면 모발의 장력은 약해지며 큐티클 층 또한 줄어든다. 특히 일광에 포함된 자외선은 모발 단백질의 변형과 함께 세포를 파괴시키는 것으로 보고되고 있다¹⁵⁾.

일반적으로 동양인의 모발 굵기는 0.05~0.15mm 범위이며 평균 굵기는 0.08~0.09mm 정도이다¹⁶⁾. 탈색의 횟수가 증가할수록 모발의 굵기는 감소하는데¹⁷⁾, 본 연구에서 사용한 모발(시판 탈색모발)은 평균 굵기가 0.05±0.002mm로 자연 상태에 비하여 다소 얇아진 상태였다.

Fig. 8(a)은 일광 조사 시간에 따른 인장강도 보유율을 나타낸 그래프이다. 자외선은 모발내의 -S-S- 결합을 분해하여 시스테인 잔기를 생성하여 자외선 조사시간에 따라 모발의 인장강도는 감소하였다. Al 매염의 경우를 제외하면 매염처리를 하지 않은 모발보다 매염 처리한 모발의 인장강도가 더 낮았으며, 자외선 조사시간이 길어질수록 강도가 급격하게 저하하였다.

한편 Fig. 8(b)은 세정 횟수에 따른 인장강도 보유율의 그래프로서 매염처리를 하지 않은 모발과 Al 매염한 모발은 1번 세정에 의해서는 거의 감소하지 않았으나 이후 완만한 감소를 보였다.

Fig. 8. Effect of (a) irradiation time and (b) number of washing on tensile strength retention.

Cr과 Fe 매염한 모발은 인장강도가 급격하게 떨어지며, Fe 매염한 모발은 세정 후 인장강도와 일광 조사 후 인장강도가 비슷한 경향을 나타내었다. 즉 일광 조사와 세정에 의해 모발의 인장강도는 점진적으로 감소하며 매염처리에 의해 감소의 정도가 더 커졌다.

전반적으로, 석류 과피 색소로 염색한 모발은 일광 노출조건과 세정 횟수가 일정할 때 매염처리에 의해 강도저하가 더 발생함을 보여주고 있다.

현재까지 염색과정(또는 모발)의 안전성을 평가하는 기준은 확립되지 않은 상태이다. 체계적인 접근이 이루어진다면 표면관찰이나 강도저하 정도(혹은 인장강도유지율)는 모발 안전성을 평가하는 척도가 될 수 있을 것으로 본다.

4. 결 론

식물 추출물을 이용한 모발용 천연 염료 개발을 위해 석류 과피에서 색소를 추출하여 얻었다. 또한 염색조건에 따른 염착과 함께 염착량, 색상 및 견뢰도에 미치는 매염제의 영향, SEM 관찰 및 인장강도 측정을 바탕으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 석류 과피 색소의 모발에 대한 염착은 K/S 값(400 nm)을 이용하여 결정하였다. 석류 색소는 농도 50% (o.w.h.), pH 3.5에서 최대 염착을 보였으며 산성 조건(pH 3.5~5.0)에서는 Y 계열의 색상, 알칼리 조건(pH 7~11)에서는 YR 계열의 색상을 나타내었다.
2. 선매염과 동시매염에 의해 염착량이 감소하였고 후매염의 경우 매염처리를 하지 않은 모발과 비슷하거나 약간 증가하였다. 색상은 모두 Y 계열이고 Fe 매염한 모발은 YR 계열이었으나 명도와 채도가 낮아서 흑갈색이었다. Cu 매염을 제외한 모든 매염제는 일광견뢰도, 그리고 Cr 매염제를 제외한 모든 매염제는 세정견뢰도를 향상시켰다. 염색견뢰도(일광 및

세정) 분석에 따르면 석류 과피 색소는 준연구적 염모제에 해당하였다.

3. SEM 관찰을 통해 매염처리 여부와 무관하게 자외선과 세정에 의해 모발손상이 발생하였다. 특히 자외선 조사에 의한 모발손상은 매염한 모발에서 더 심하게 나타났으며 이는 인장강도 보유율의 결과와 일치하였다.

감사의 글

본 연구는 2006년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행되었음.

참고문헌

1. G. H. Rauscher, D. Shore, and D. P. Sandler, Hair dye use and risk of adult acute leukemia, *Am. J. Epidemiol.*, **160**(1), 19-25(2004).
2. A. S. Andrew, A. R. Schned, J. A. Heaney, and M. R. Karagas, Bladder cancer risk and personal hair dye use, *Int. J. Cancer*, **109**, 581-586(2004).
3. K. M. Stavraky, E. A. Clarke, and A. Donner, Case-control study of hair dye use by patients with breast cancer and endometrial cancer, *J. Natl. Cancer Inst.*, **63**, 941-945(1979).
4. L. S. Cook, K. E. Malone, J. R. Daling, L. F. Voigt, and N.S. Weiss, Hair product use and the risk of breast cancer in young women, *Cancer Causes and Control*, **10**(6), 551-559(1999).
5. Y. Shin and E. K. Cho, Dyeing properties of silk fabric with pomegranate colorant, *J. Korean Soc. of Cloth. & Text.*, **25**(2), 268-274(2001).
6. Y. H. Park and H. J. Oh, The antibacterial activity and deodorization of textiles dyed with pomegranate

- extract, *J. Korean Soc. of Cloth. & Text.*, **25**(3), 598-605(2001).
7. P. S. Negi, G. K. Jayaprakasha, and B. S. Jena, Antioxidant and antimutagenic of pomegranate peel extracts, *Food Chemistry*, **80**, 393-397(2003).
 8. Y. M. Her, Screening and extraction optimization of antioxidation active materials from *Punica granatum* Linne, Master Thesis, Kangwon National University, Korea, 2005.
 9. T. B. Machado, I. C. R. Leal, A. C. F. Amaral, K. R. N. dos Santos, M. G. da Silva, and R. M. Kuster, Antimicrobial ellagitannin of *punica granatum* fruits, *J. Braz. Chem. Soc.*, **13**(5), 606-610(2002).
 10. P. M. Sirimanne, M. K. I. Senevirathna, E. V. A. Premalal, P.K.D.D.P. Pitigala, V. Sivakumar, and K. Tennakone, Utilization of natural pigment extracted from pomegranate fruits as sensitizer in solid-state solar cells, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **177**, 324-327(2006).
 11. Y. S. Ko, Fabric dyeing using anthocyan pigment from grape skin, Master Thesis, Korea National University of Education, Korea, 1998.
 12. M. H. Soe and Y. Shin, Dyeing properties of silk with black tea colorant, *J. Korean Soc. of Cloth. & Text.*, **22**(5), 557-564(1998).
 13. K. R. Cho, Studies on the Natural Dyes(9): Dyeing properties of Acorn Tannin for Silk Fibers, *J. Nat. Sci. of Pusan Women's Univ.*, **3**, 207-226(1997).
 14. 하병조, “화장품학”, 수문사, 서울, 1999.
 15. S. K. Na, Study on the physico-chemical change of human hair shaft following radiation with ultra-violet, Master Thesis, Hanseo University, Korea, 2006.
 16. K. I. Choi, Research on the effects of hair growth agents on hair growth, Master Thesis, Kyungsan University, Korea, 2002.
 17. Y. Jung, The study of the hair change by doing a perm, a hair coloring, a hair bleach, a coating, Doctoral Thesis, Catholic University of Daegu, Korea, 2001.