

# Natural Ghana Cacao Powder의 Polyphenol 성분분석 및 피부개선효과 연구

심승보<sup>1</sup>, 오성근<sup>1</sup>, 전용진<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>한양대학교 화학공학과, <sup>2</sup>청운대학교 화장품학과

## The Study of Composition Analysis of Natural Ghana Cacao Powder and Evaluation on its Skin Improvement Effect

Seung-Bo Shim<sup>1</sup>, Seong-Geun Oh<sup>1</sup> and Yong-Jin Chun<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Chemical Engineering, Hanyang University

<sup>2</sup>Dept. of Cosmetic Science, Chungwoon University

요 약 가나는 카카오의 최대산지이며, 카카오는 식품으로 이용하는 초콜릿 재료가 되는 원료이며 오래전서부터 항산화 효과등이 알려져서 다양한 식품에 사용되어 왔다. 또한 가나산 카카오는 다른지역 카카오에 비해 폴리페놀 함량이 높은 것으로 알려져 왔으며 알칼리 처리를 하지 않아 약산성의 자연그대로의 특징이 남아 있다. 이 천연 가나산 카카오의 폴리페놀 함량을 분석하고 이것을 이용한 화장품 팩제를 개발하여 피부자극실험과 피부개선효과를 연구하였다. 그 결과 가나산 카카오파우더에는 약 3.6%의 탄닌성분이 포함 되어 있는 것으로 나타났으며 pH는 5.6을 나타내었고 가나산 카카오 파우더를 15% 함유한 팩제의 실험결과 일차피부자극실험에서는 피부자극이 나타나지 않았으며 120분후의 피부개선효과를 본 실험에서는 피부 수분량은 20%증가, 피부수분증발량은 17% 감소 피부pH는 5.3수렴, 피부탄력도는 24% 증가하는 것으로 나타나 피부개선 효과가 나타난 것으로 연구되었다.

**Abstract** Ghana is the country that produces world's biggest production of Cacao. Cacao is the main ingredient of chocolate, which has been widely used in a variety of food as its anti-oxidantal effect is well known to public. Moreover, Ghana-produced Cacao is known to have a bigger amount of polyphenol compared to the ones produced elsewhere, and as they are not processed with alkali Ghana-produced Cacao is slightly acidic as it is. This project aimed at analysing this natural Ghana Cacao's polyphenol composition, developed cosmetic mask using it and don skin irritation tests in order to study skin improvement effect. As a result, it was found that Ghana-produced Cacao contains approximately 3.6% of tannin, showing 5.6 pH. From the result of the first skin irritation test, the result of experiment of the cometic masks which contain 15% of Ghana cacao powder showed that the irritation was not shown. After 120 minutes, in the experiment of skin improvement effect, it was proved to have skin improvement effect, appearing 20% increase in skin moisture, -17% decrease in skin moisture evaporation, convergence of 5.3pH, 24% increase in skin elasticity.

**Key Words** : Cacao, Polyphenol, Cosmetics

### 1. 서론

탄닌은 단백질과 결합하는 특성을 가진 폴리페놀의 총칭으로서 그 분자량은 약 500이상이고 탄닌분류에 관해

서는 Freudenberg은 이미 1920년에 그 성질에 따라 가수분해 되어지는 것과 가수분해 되어지지 않는 것이 있다고 보고되었다[1,2]. 탄닌은 가수분해형 탄닌과 축합형 탄닌으로 분류하고 있다. 이 분류에 포함되지 않는 형의 탄

본 논문은 (재)산학협동재단 2009년 학술연구비 지원과제로 수행되었음.

\*교신저자 : 전용진 (yjchun@chungwoon.ac.kr)

접수일 11년 04월 01일

수정일 11년 04월 21일

게재확정일 11년 05월 12일

닌도 있는데 이런 형은 신형 탄닌으로서 분류되고 있다.

카카오라는 이름은 원래 나무의 이름과 발효되지 않은 pods를 언급하는 것으로 설명되고 있으며 카카오는 공장에서 가공목적의 식품이나 음료로서의 의미를 뜻하나 최근에는 대부분 발효된 Cocoa bean을 지칭할 때 사용되고 있다. 원래의 초콜릿은 bean이나 nibs(껍질을 제외한 상태)를 roasting하고 여기에 설탕을 많이 함유시켰는데 이것은 높은 지방(cocoa butter) 함량 때문이었다. 코코아로부터 천연지방산 생산은 네덜란드의 Van Horten에 의해 1826년 시도되었는데 우리는 이것을 cocoa butter라고도 표현하고 현재카카오 분말과 함께 산업체에서 이용되고 있으며 정확한 표현으로는 cocoa essence라고도 하며 cocoa bean을 파쇄시켜 놓은 paste상을 cocoa mass(cocoa liquor 또는cocoa bitter)라고도 한다. Cocoa bean은 산업적으로 나무의 열매를 이용하는 것으로 Theobroma cocoa L. 종으로서 Theobroma속은 약 20여종의 관목과 나무로 종이 구성되어 있으며 Theobroma cocoa는 상업적으로 이용가치가 있는 유일한 종으로서 크게 두 그룹으로 나눌 수가 있으며, Criollor와 Forastero이다. 이 중 가장 중요한 상업적 품종은 Forastero로서 초콜릿 원료의 대부분을 차지하고 있으며 Criollor는 좋은 향과 고급원료로서 세계시장에 통용되고 있다. Cacao bean은 카카오 나무의 과실 속에 쌓여 있는 종자로서 cocoa butter 및 mass를 함유하고 있으며 전분, 단백질, phenolicacid, anthocyanin, leucoanthocyanin, purine, tannin, thebromine, caffein 및 다수의 효소들이 함유되어 있는 것으로 알려져 있다. Bean은 형태학적으로 외피, 내피, 배유, 배아 등으로 구성되어 있고, 산업체에 응용되고 있는 cocoa mass(cocoa liquor)는 전체 bean 성분 중 외피(shell)이 탈각된 85% 정도로서 초콜릿 음료, 초콜릿, 밀크초콜릿 등으로 가공되고 있다. 카카오내 다량으로 존재하는 폴리페놀 화합물이 생리활성이 높다는 것이 확인되었다[3].

코코아(카카오)나무는 적도를 기준으로 북위20도, 남위 20도 사이의 열대 지역에서 자라나는데 중미에서는 멕시코, 동남아지역에선 인도네시아 및 말레이시아, 그리고 아프리카에선 가나 및 아이보리코스트가 주된 생산국이다. 코코아나무는 그늘지고 물이 잘 흡수되는 땅에서 잘 자라는데, 특히하게도 가나의 기후는 우기와 건기가 1년에 두 번씩 번갈아 가면서 있기에 코코아 수확기가 1년에 두 번 있다. 즉, 우기 때는 코코아 나무가 빠르게 자라고, 우기가 끝나고 건기가 시작되면 곧바로 수확철이 시작되며, 건기 덕분에 바로 태양에 자연건조가 가능하게 된다. 모든 코코아제품은 코코아원두를 가공 처리하는 과정을 거치는데 이렇게 원두자체를 강렬한 태양 빛에 건조시키는 것은 아프리카이고, 기타 국가는 스콜현상 때문

에 자연건조가 어려워, 기계 건조를 하기 때문에 영양성분 및 아로마에서 차이가 난다. 기계건조를 하면 속성 및 대량 생산은 가능하지만, 영양파괴가 일어난다. 그래서 런던이나 시카고에서 열리는 국제 곡물시장에서도 아프리카 산과 동남아 산의 가격차이가 나게 된다. 아프리카산 카카오의 최대산지인 가나는 생활환경의 변화에 따라서 친환경적이며, 기능성이 향상된 카카오의 생산이 증가하며, 이에따른 국제적인 수요가 증가하는 추세이다[4].

카카오는 식품으로 이용하는 초콜릿 재료가 되는 원료이며 오래전서부터 항산화 효과 등이 알려져서 다양한 식품에 사용되어 왔다. 또한 가나산 카카오는 다른 지역 카카오에 비해 폴리페놀 함량이 높은 것으로 알려져 왔으며 알칼리 처리를 하지 않아 약산성의 자연건조로의 특징이 남아 있다. 이 천연 가나산 카카오의 폴리페놀 함량을 분석하고 이것을 이용한 화장품 팩제를 개발하여 이 팩제의 피부자극실험과 피부개선효과를 연구하였다.

## 2. 분석 및 실험

가나산 카카오파우더에 대하여 폴리페놀분석을 실시하였다[5,6].

### 2.1 가나산 카카오파우더의 폴리페놀 분석

가나산 카카오파우더의 폴리페놀 분석을 위하여 HPLC(Agilent 1200series HPLC)를 사용하였으며, 페놀표준물질로는 tannic acid(tannin)을 사용하였다.

가나산 카카오파우더 시료 2g을 ACN(Methanol/Glacial acetic acid HPLC grade) 10mL와 0.1N HCl 2mL를 가하여 2시간동안 shaking bath에서 추출하여, 추출용액은 filtering 후 freeze drier(-40℃)를 사용하여 완전 농축 건조시킨다. 건조된 추출물을 80% Methanol 10mL로 재용해하여 0.45µm syringe-filter를 이용하여 불순물 제거한 뒤, 그 추출물 0.5mL를 80% Methanol 50mL로 희석하여 검액으로 사용하였다. 표준용액은 tannic acid 100mg을 DMSO(dimethyl sulfoxide) 100mL에 녹여 1000ppm 표준용액 제조하고, tannic acid 1000ppm을 희석하여 130ppm, 100ppm, 75ppm, 50ppm, 25ppm을 제조 검량선 작성을 위한 표준용액으로 사용하였다.

HPLC 조작조건은 XDB C18컬럼을 이용하고, flow rate 1ml/min, DAD 278nm, 이동상 A: water : 2% glacial acetic acid in 0.018M ammonium acetate(98:2) 이동상 B: 이동상 A : Organic solution(7:3), Organic solution: Methanol : n-butanol : 2% glacial acetic acid in 0.018M

ammonium acetate (82:16:2) gradient 조건 결과 분석에 쓰인 최종 이동상의 비율 ⇒ 이동상 A : 이동상 B(85:15), 주입량은 20 $\mu$ l로 하였다.

### 2.2 제품적용실험

일반적으로 사용되는 팩의 제형으로는 필오프, 위쉬오프, 티슈오프, 파우더타입, 패취타입으로 나누어 지며 최근에 일반적으로 많이 사용하고 있는 제형은 위쉬오프타입의 팩제형이 사용되고 있다. 이 제형은 O/W 타입유화에 다양한 필러로 파우더제제를 포함하고 있어 다양한 성분과 원료를 효과적으로 피부에 전달하며 마사지에 의한 각질제거 효과와 적당한 증발에 인한 긴장감을 부여하여 모공수축에 도움을 주어 많이 사용되고 있다. 천연가나 카카오를 파우더를 팩 제형에 적용하기 가장 적합한 타입으로 O/W크림제형의 위시오프 타입으로 선정하였으며 천연가나카카오의 화장품제형에 적합한 함량을 실험하기 위하여 표 1과 같이 처방하였다.

[표 1] 가나산카카오파우더를 함유한 위시오프팩 처방 (w/w%)

| 성분명                                 | Pack 1 | Pack 2 | Pack 3 |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|
| DI Water                            | To 100 | To 100 | To 100 |
| Cacao powder                        | 10.00  | 15.00  | 20.00  |
| Glyceryl Stearate, PEG-100 Stearate | 2.00   | 2.00   | 2.00   |
| Cetyl Alcohol                       | 1.50   | 1.50   | 1.50   |
| Butyrosepermum Parkii(SheaButter)   | 0.50   | 0.50   | 0.50   |
| Beeswax                             | 1.00   | 1.00   | 1.00   |
| Cyclopentasiloxane                  | 1.00   | 1.00   | 1.00   |
| Dimethicone                         | 5.00   | 5.00   | 5.00   |
| Tocopheryl Acetate                  | 1.00   | 1.00   | 1.00   |
| Sorbitan Olivat, Cetearyl Olivat    | 1.00   | 1.00   | 1.00   |
| Propylparaben                       | 0.10   | 0.10   | 0.10   |
| Methylparaben                       | 0.20   | 0.20   | 0.20   |
| Phenoxyethanol                      | 0.30   | 0.30   | 0.30   |
| Butylene Glycol                     | 5.00   | 5.00   | 5.00   |
| Allantoin                           | 0.10   | 0.10   | 0.10   |
| Xanthan Gum                         | 0.10   | 0.10   | 0.10   |
| Sodium Hyaluronate                  | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| Propolis Extract                    | 0.10   | 0.10   | 0.10   |

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 폴리페놀 분석 결과

아래와 같은 결과를 보였다.

검량선 : Y=2.33608X - 4.99213

X: HPLC 크로마토그램 상에서 구한 표준용액의 peak area 또는 hight

Y: HPLC에 주입된 표준용액의 농도(ppm:  $\mu$ g/mL)

시료 중 페놀화합물의 함량은 다음과 같은 식으로 구하여진다.

시료 중 페놀화합물의 함량( $\mu$ g/g)

$$=Y' * V/S * 회석배수$$

Y': HPLC 크로마토그램 상에서 구한 표준용액의 면적을 검량선에 대입하여 얻은 Y값(ppm)

V: 추출용매(80% MeOH의 총부피(mL))

S: 추출 시료의 무게(g)

식에 의해 도출된 값은 표 2와 같다.

[표 2] 가나산 카카오파우더의 폴리페놀분석결과

| 시료명                | 시험항목                        | 시험결과          |
|--------------------|-----------------------------|---------------|
| Ghana Cacao Powder | Polyphenol 함량 (Tannic Acid) | 3607.9mg/100g |

### 3.2 제품의 평가

#### 3.2.1 사용감 관능 평가

총 10명의 20대 여성을 상대로 개발품과 비교 제품군 3종의 이중 맹검법을 통하여 관능평가를 실시하였다.

10명의 20대 여성을 대상으로 위시오프팩의 사용방법 및 폼평서를 배포한 후 같은 용기에 실험품을 나누어 주고 1주일간 3회 사용하게 하였다. 평가점수는 아주 좋음(5점), 좋음(4점), 보통(3점), 나쁨(2점), 아주나쁨(1점)으로 5점 척도로 진행하였다.

[표 3] 관능평가에 의한 비교품평결과

| 품평항목     | Pack 1 | Pack 2 | Pack 3 |
|----------|--------|--------|--------|
| 발림성      | 4.0    | 4.0    | 3.9    |
| 수분감      | 4.5    | 4.4    | 4.1    |
| 각질제거     | 3.6    | 3.9    | 3.4    |
| 모공수축     | 3.0    | 3.2    | 3.0    |
| 보습력      | 3.9    | 4.0    | 4.0    |
| 사용후 피부상태 | 3.8    | 3.8    | 3.8    |
| 피부자극     | 4.5    | 4.5    | 3.0    |
| 향취       | 3.8    | 3.9    | 3.1    |
| 평균       | 3.8    | 3.9    | 3.5    |

품평결과 카카오파우더를 각각 pack 1, pack 2, pack 3의 팩제형의 관능품평 실험결과 pack 1, pack 2에서 높은 사용감과 만족감을 나타내었으며 pack 3 함유한 제품에서는 약간의 피부자극과 향취가 강하여 불만 요소가 있는 것으로 나타났다. 따라서 pack 1, pack 2 중 카카오의 효능을 나타낼 수 있는 Pack 2으로 확정하고 이후 실험을 진행하였다.

3.2.2 물성 안정성 테스트

사용감 관능평가에서 선정된 pack 2제형에 대하여 물성적 안정성을 평가하였다. 표 1의 pack 2 처방에 의해 제조된 제품을 투명 플라스틱 용기에 40ml분배하여 4℃, 25℃, 45℃ 인큐베이터에서 90일간 관찰한 결과, 취 변화, 침전, pH변화 등은 관찰되지 않았다.

3.2.3 팩의 피부자극 평가

Pack 2의 처방으로 만들어진 카카오 위쉬오프 팩으로 일차자극 시험(Primary Patch Test, 1st Patch Test)를 진행하였다. Control 1, control 2는 표 1, pack2 처방에서 각각 DI Water, 카카오파우더를 제외한 처방이다.

팩제 약 0.5ml 패취 트레이에 첨가하여 24시간 패취 후 홍반을 육안 검사하였고 패취 제거 후 24시간 후에 홍반을 육안으로 검사하였다. 평가기준 수치는 자극없음(10점), 약한자극(8점), 보통자극(5점), 약간강한자극(3점), 강한자극(0점)으로 설정하였다. 총 16명의 20대 여성에게 실시하였다. 평가 결과는 표 4와 같다.

[표 4] 피부자극도 평가점수

| 구분        | 24시간 평균 | 48시간 평균 |
|-----------|---------|---------|
| Control 1 | 10      | 9.6     |
| Control 2 | 10      | 9.6     |
| Pack 2    | 10      | 9.6     |

24시간 후 평가에서는 피부자극이 전혀 나타나지 않았으며 48시간 후에 실험군중 1명에게 약간 강한자극이 control 1, control 2, Pack 2에서 나타났으나 control과 모든 실험군에서 검출된 자극으로, 신뢰성이 없는 데이터로 사료되어 인체 피부 일차 자극실험에서는 피부자극에 대한 위험은 없는 것으로 나타났다.

3.2.4 가나산 카카오 파우더 함유 팩제의 피부개선 효과의 연구

Pack 2의 처방 만들어진 팩제를 20대 10명의 얼굴에

도포한 후 30분후에 미온수로 깨끗이 씻어낸 후에 도포 전부터 2시간 후까지 30분 간격으로 피부의 수분도와 수분증발량, 피부탄력도, 피부pH를 측정하였다. 피부 측정장비는 CK MPA-5를 사용하였으며 수분 측정에는 Corneometer(Cm825 probe), 수분증발량 측정에는 Tewameter(TM300probe), 피부pH는 Skin-pH-meter (PH905 probe), 피부탄력도는 Reviscometer(RVM600 probe)로 측정하였으며, 표5에 2시간 후의 피부상태에서 도포전피부상태의 수치를 차감하고 이를 도포전 피부상태로 나누어 피부상태 증가율을 백분율로 나타내었다[7].

[표 5] Control 1.과의 수분량, 수분증발량 (2시간후피부상태-도포전피부상태)/도포전피부상태X100

| 항목 | 수분량 | 수분증발량 | 피부탄력도 | pH  |
|----|-----|-------|-------|-----|
| 1  | 0   | -16   | 2     | -4  |
| 2  | 12  | -12   | 90    | 0   |
| 3  | 25  | 0     | 36    | 0   |
| 4  | 25  | -25   | -25   | -3  |
| 5  | 22  | -34   | 48    | -6  |
| 6  | 25  | -13   | 52    | -10 |
| 7  | 40  | 24    | -41   | 4   |
| 8  | 23  | -15   | -28   | 2   |
| 9  | 11  | -41   | 30    | -3  |
| 10 | 20  | -44   | 83    | 0   |
| 평균 | 20  | -17   | 24    | -2  |

수분량은 평균 20% 증가, 수분증발량은 평균 -17% 감소하여 피부의 수분량이 의미 있게 증가하였으며 또한 수분 증발량이 감소하여 구조적인피부의 개선도 향상되었음을 알 수 있었다. 또한 피부의 탄력도가 24% 증가함에 따라 모공수축 및 피부결의 탄력도도 증가한 것으로 나타났다. 또한 피부 pH도 약간 산성으로 진행되어 피부 노폐물의 감소로 피부 pH도 정상으로 돌아오는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

가나는 카카오의 최대산지이며, 카카오는 식품으로 이용하는 초콜릿 재료가 되는 원료이며 오래전서부터 항산화 효과 등이 알려져서 다양한 식품에 사용되어 왔다. 또한 가나산 카카오는 다른 지역 카카오에 비해 폴리페놀 함량이 높은 것으로 알려져 왔으며 알칼리치리리를 하지 않아 약산성의 자연그대로의 특징이 남아 있다. 이 천연 가나산 카카오의 폴리페놀 함량을 분석하고 이것을 이용한 화장품 팩제를 개발하여 팩제의 피부자극실험과 피부

개선효과를 연구하였다. 그 결과 가나산 카카오 파우더에는 약 3.6%의 탄닌성분이 포함 되어있는 것으로 나타났으며 pH는 5.6을 나타내었고 가나산 카카오 파우더를 15% 함유한 액제의 실험결과 일차피부자극실험에서는 피부자극이 나타나지 않았으며 120분후의 피부개선효과를 본 실험에서는 피부수분량은 20%증가, 피부수분증발량은 -17% 감소 피부pH는 5.3수렴, 피부탄력도는 24% 증가하는 것으로 나타나 피부개선 효과가 나타난 것으로 연구되었다. 본 연구를 통하여 가나산 카카오 파우더가 화장품 원료로 사용하여도 피부자극에 영향을 미치지 않고 제형에 적용하는데 용이하며 피부의 개선에 영향을 주는 것을 알 수 있었고, 최근 다양한 식재료를 화장품 재료로 사용하는 것이 최근에 트렌드로 급부상하고 있기 때문에 이에 발맞추어 항산화 성분이 포함되어 있는 카카오를 이용한 다양한 화장품 개발이 가능하며 높은 수익을 얻을 수 있을 것이라 사료된다.

### 참고문헌

[1] P.Gasser, E. Lati, L. Peno-Mazzarino, D. Bouzoud, L. Allegaert and H. Bernaert : Cocoa polyphenols and their influence on parameters involved in ex vivo skin restructuring. International Journal of cosmetic Science, 2008, 30, 339-345

[2] 이만중, 장영렬, 임무현 : Cacao bean으로부터 분리된 polyphenol성분의 화학구조분석과 ACE 저해효과. 한국농화학회지 제41권 제1호 (1998)

[3] Jinap, S : Organic acids in cocoa beans. Asean Food j. 9(1), 3 (1994).

[4] 작물의 유용성분 분석 및 평가 (작물과학원) '페놀화합물 분석' p.43~50]

[5] 유남희, 백소현, 윤성중 : 폴리페놀 고함유 식물의 간편 PCR 분석. Korean J. Plant. Res. 2001년 14권 3호 p.235~240

[6] 이양숙, 주은영, 김남우 : 씨리 추출물의 폴리페놀 함량과 생리활성. Korean J. Food Presrv. 2006년 13권 5호 p.616-622

[7] 소병화 : 피부생리를 평가하는 비침습적 생물공학측정장비의 응용. 한국피부장벽학회 2003년 5권 1호 p.46 ~ p.52

심 승 보(Seung-bo Shim)

[정회원]



- 2000년 2월 : 송실대학교 화학과 석사
- 2008년 9월 ~ 현재 : 한양대학교 화학공학과 대학원 박사과정
- 2008년 3월 ~ 현재 : 좋은씨앗 대표
- 2006년 3월 ~ 현재 : 청운대학교 화장품과학과 겸임교수

<관심분야>

화장품, 천연물, NT, BT

오 성 근(Seong-Geun Oh)

[정회원]



- 1986년 2월 : 한국과학기술원 화학공학과 (석사)
- 1993년 2월 : University of Florida, Chemical engineering (박사)
- 1997년 9월 ~ 현재 : 한양대학교 화학공학과 교수

<관심분야>

화장품, 천연물, NT, BT

진 용 진(Yong-Jin Chun)

[중심회원]



- 1994년 2월 : 고려대학교 대학원 화학공학과 (공학박사)
- 1986년 7월 ~ 1994년 2월 : KIST 화학부, TBL센터 연구원
- 1997년 3월 ~ 현재 : 청운대학교 화장품과학과 교수

<관심분야>

유기합성, 천연물, NT, 향장품