Journal of Convergence for Information Technology
Vol. 11. No. 6, pp. 188-197, 2021
e-ISSN 2586-4440
DOI : https://doi.org/10.22156/CS4SMB.2021.11.06.188

키토산의 처리가 소목(*Caesalpinia sappan* L.) 분말의 염색성에 미치는 영향

송홍종[1], 이용현[2], 김동청[3*]
[1](주)가인화장품 대표이사, [2]리드비(주) 대표이사, [3]청운대학교 화학공학과 교수

Effect of Chitosan Treatment on Hair-Dyeing Properties of Sappan Wood (*Caesalpinia sappan* L.) Powder

Hong Jong Song[1], Yong-Hyun Lee[2], Dong Chung Kim[3*]
[1]CEO, Gain Cosmetics Co., Ltd
[2]CEO, Leadb Co., Ltd
[3]Professor, Department of Chemical Engineering, Chungwoon University

요 약 본 연구에서는 소목(*Caesalpinia sappan* L.) 분말을 활용한 모발 염색의 최적 조건을 결정하였고, 키토산 처리가 소목 분말의 모발 염색성에 미치는 영향을 조사하였다. 소목 분말의 혼합비율, 염색시간 및 온도에 따른 염색성을 확인한 결과 소목 분말과 물의 비율을 1:3(w/w)로 하여 40℃에서 60분 동안 처리하는 것이 모발 염색에 가장 효과적인 것으로 나타났다. 또한 키토산의 분자량, 처리 농도와 처리 순서가 소목 분말의 염색성에 미치는 영향을 확인한 결과 저분자량(~30 kDa)의 키토산을 1%(w/w)의 농도로 소목 분말 처리에 앞서 전처리를 하는 것이 염색성 향상 및 유지에 가장 효과적이었다. 결론적으로 모발 염색에 있어서 저분자량의 키토산은 매염제로서 소목 분말의 염색 효율과 유지력 향상에 크게 도움이 되는 것으로 판단된다.

주제어 : 소목(*Caesalpinia sappan* L.) 분말, 키토산, 모발 염색, 매염제

Abstract In this study, the optimal conditions for hair dyeing using sappan wood (*Caesalpinia sappan* L.) powder were determined, and then the effect of chitosan treatment on the hair dyeing properties of sappan wood powder was investigated. Treatment of sappan wood powder and water with the ratio of 1:3 (w/w) at 40℃ for 60 minutes was found to be the most effective to hair dyeing. In addition, the pretreatment of low molecular weight (~30 kDa) chitosan at a concentration of 1% (w/w) prior to treatment with sappan wood powder effectively improved and maintained the hair dyeing properties of sappan wood. In conclusion, the low molecular weight chitosan is considered to be of great help as a mordant in improving the dyeing efficiency and retention of sappan wood powder in hair dyeing.

Key Words : Sappan Wood (*Caesalpinia sappan* L.) Powder, Chitosan, Hair Dyeing, Mordant

*This article was written based on the first author's thesis for a master's degree at Chungwoon University.
*Corresponding author : Dong Chung Kim (kimdc@chungwoon.ac.kr)
Received April 14, 2021 Revised May 4, 2021
Accepted June 20, 2021 Published June 28, 2021

1. 서론

모발 염색을 위해 천연 소재인 곤충, 광물, 식물로부터 가공된 물질이 예부터 염모제로 사용되어 왔다. 모발 염모제의 색소는 크게 자연 색소와 화학 색소로 구분된다. 천연 색소는 식물성, 동물성 및 미네랄 색소가 있고 화학 색소는 산화형, 양이온성, 음이온성, 반응성 그리고 금속성 색소 등이 있다[1]. 염색제의 종류는 산화염모제(알칼리 염모제), 산성산화염모제(중성칼라), 산성염모제(반영구염모제), 모발착색제(일시염모제) 등이 있으며 화학적 염모제가 대부분을 차지한다[2]. 하지만 화학적 염색은 인체에 피부 알레르기, 모발 및 두피 손상과 같은 다양한 부작용을 야기할 뿐만 아니라 환경오염의 원인이 된다[3-5]. 이런 문제를 해결하기 위해 천연 염료에 대해 많은 연구가 시도되고 있다. 천연 식물 염료는 다양한 색을 표현하는 것이 어렵다는 단점이 있지만 최근 화학 염료로 인한 환경오염 및 인체 안전성 문제가 부각됨에 따라 자연 유래 식물성 염료를 이용한 염색제의 개발이 활발히 진행되고 있다[6].

소목(sappan wood, *Caesalpinia sappan* L.)은 나무 속 심재에 brazilein이라는 적황색소가 들어 있어 적색계 염료로 사용된다[7]. 소목 추출물은 항균, 항염증, 항암 및 항산화 활성을 가지는 것으로 알려져 있다[8-11]. 소목 심재 추출물은 모발 염색에도 사용되고 있는데[12-14] 소목을 끓는 물에 장시간 여러 번 추출하거나 메탄올을 용매로 사용하여 추출해야 하는 번거로움이 있었다.

키토산(chitosan)은 게, 새우 등의 갑각류 껍질 성분인 키틴을 탈 아세틸화하여 얻어지는 다당류인데 키토산의 단량체인 glucosamine에 포함되어 있는 아미노기는 산성 pH에서 이온화되어 물에 녹을 수 있으며 양전하를 띄는 키토산 분자는 다양한 생리활성을 나타낸다[15]. 키토산은 세포재생, 지질흡착 및 배설, 항균, 항산화, 항암 및 면역증진 활성을 갖는 것으로 보고되었다[16-18]. 키토산의 생리활성은 분자량과 N-acetyl glucosamine 단량체의 탈 아세틸화도에 따라 달라진다[17,19]. 특히 키토산은 중금속에 대하여 뛰어난 흡착력을 나타내는 천연소재로 환경 분야에서 오염 및 독성 물질의 제거에 다양하게 사용되고 있다[20]. 이러한 키토산은 한지, 직물 등의 다양한 소재의 염색에 있어서 염모제로도 활용되고 있다[21,22].

본 연구에서는 소목 추출물 대신에 소목 분말을 모발 염색에 직접 사용하는 효율적인 방법에 대해 연구하고 키토산에 대해 소목의 착색 증진 물질로서의 활용 가능성에 대해 조사하고자 한다. 천연 소재인 소목을 염료로 사용하여 모발 염색의 최적 조건을 확립하고 키토산이 소목 염료의 모발 염색력, 염료 흡착도 및 안정도에 미치는 효과를 확인하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

피염물로 사용한 모발은 연구용 재료로 판매하는 탈색모(인도네시아산 100% 인모)를 국내 모리스앤코(Eumseong, Korea)로부터 구입하여 모발 명도 10단계 중, 7단계의 것을 선정하여 가로 15 mm, 세로 7 mm의 피스로 만들고 중성샴푸로 세정한 후 건조기에서 하루 동안 건조시켜 사용하였다.

천연 염색에 사용한 소목은 말레이시아산으로 본초명가(Changwon, Korea)에서 분말의 형태로 구입하였다. 분자량에 따른 고분자 키토산(high molecular weight chitosan, HMWC, ~100,000 kDa), 중분자 키토산(medium molecular weight chitosan, MMWC, ~500 kDa) 및 저분자 키토산(low molecular weight chitosan, LMWC, ~30 kDa)을 가천대학교 바이오나노대학 생명과학과로부터 제공받아 사용하였다. 키토산의 용해에는 젖산(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)을 사용하였다. 기타 시약은 1급 이상의 것을 정제 없이 사용하였다.

2.2 모발 표면색 및 용출 색소의 흡광도

모발의 표면색은 CIELAB 표색계에 의해 색차계(TES 135A Color Meter, Neihu Dist, Taipei, Taiwan)를 이용하여 측정하였다[14]. L^*값은 lightness를 나타내고, a^*에서 +값이면 redness, -값이면 greenness를 나타낸다. 또한 b^*에서 +값이면 yellowness, -값이면 blueness를 나타낸다. 염색이 잘 될수록 L^*값은 감소하고, a^*값과 b^*값은 증가한다. 모발의 색소 용출 정도는 분광광도계(Evolution 201, Thermo Scientific, Waltham, MA, USA)를 이용하여 405 nm의 흡광도를 측정하였다.

2.3 소목 분말 염색의 최적조건

2.3.1 소목 분말과 물의 최적 혼합비율

모발 염색을 위한 소목 분말과 물의 최적 혼합 비율을 확인하기 위해 소목 분말과 증류수를 각각 1:1, 1:2, 1:3 및 1:4(w/w) 비율로 혼합하여 염색제를 제조한 후 탈색모에 고르게 도포하여 염색 반응을 수행하였다. 염색은 25℃에서 60분 동안 진행시켰으며, 반응 완료 후 3회 세척하고 완전히 건조된 모발의 색을 색차계로 측정하였다.

2.3.2 소목 분말 염색의 최적 시간

소목 분말과 증류수를 1:3(w/w) 비율로 혼합한 염색제를 제조하여 탈색모에 처리하고 염색 반응을 수행하였다. 소목 분말 염색의 최적 시간을 확인하기 위해 소목 분말과 증류수를 1:3(w/w) 비율로 혼합한 염색제를 탈색모에 처리한 후 25℃에서 30분, 45분, 60분 및 90분 동안 각각 반응시킨 다음 3회 세척하고 건조된 모발의 색을 색차계로 측정하였다.

2.3.3 소목 분말 염색의 최적 온도

소목 분말 염색의 최적 온도를 확인하기 위해 소목 분말과 증류수를 1:3(w/w) 비율로 혼합한 염색제를 탈색모에 처리한 후 25℃, 30℃, 40℃, 50℃에서 60분 동안 각각 반응시킨 다음 3회 세척하고 건조된 모발의 색을 색차계로 측정하였다.

2.4 키토산 처리에 의한 매염 효과

2.4.1 키토산 분자량에 따른 소목의 염색성

분자량이 각각 다른 고분자, 중분자 및 저분자 키토산 분말을 1%(w/w) 젖산 용액에 각각 1%(w/w)의 농도로 용해하여 키토산 용액을 제조하였다. 제조된 키토산 용액은 소목 분말의 용매로 사용하여 키토산 첨가에 따른 모발 염색성을 확인하였다. 키토산 분자량에 따른 소목 분말의 염색효과를 확인하기 위해 1 g의 소목 분말에 세 종류의 1%(w/w) 키토산 용액을 각각 3 g씩 첨가·혼합하여 염색제를 제조한 후 모발에 처리하여 염색 반응을 수행하였다. 염색은 25℃에서 60분 동안 진행시켰으며, 반응 완료 후 3회 세척하고 완전히 건조된 모발의 색을 색차계로 측정하였다.

또한 서로 다른 분자량 키토산이 혼합된 소목분말로 염색된 모발의 염색 유지력을 확인하였다. 염색된 모발을 증류수 15 ㎖에 침지하고 24시간 동안 용출 반응을 진행한 후 모발을 흐르는 물로 3회 세척하고 완전 건조하여 색차계를 사용하여 모발의 색을 측정하였다. 이와 같은 실험을 24시간 간격으로 5일간 진행하였다.

2.4.2 키토산 농도에 따른 소목의 염색성

키토산의 농도가 소목 분말의 모발 염색성에 미치는 영향을 확인하기 위해 저분자 키토산 용액의 농도를 각각 0.25%, 0.5%, 1% 및 2%(w/w)로 제조한 후 소목 분말의 혼합제로 사용하였다. 1 g의 소목 분말과 각각의 농도의 키토산 용액을 3 g씩 혼합하여 염색제를 제조한 후 모발에 처리하여 염색 반응을 수행하였다. 염색은 25℃에서 60분 동안 진행시켰으며, 반응 완료 후 3회 세척하고 완전히 건조된 모발의 색을 색차계로 측정하였다.

2.4.3 키토산 처리 시기에 따른 소목의 염색성

키토산의 처리시기(전처리, 동시처리, 후처리)가 소목 분말의 염색성에 미치는 영향을 확인하였다. 전처리 시료는 1%(w/w) 저분자 키토산 용액 5 ㎖를 탈색모에 전처리한 후 소목 1 g과 증류수 3 g으로 염색한 모발이고, 동시처리 시료는 소목 1 g과 1%(w/w) 저분자 키토산 용액 3 g을 탈색모에 동시 처리하여 염색한 모발이며, 그리고 후처리 시료는 소목 1 g과 증류수 3 g으로 탈색모를 염색하고 세척한 후 1%(w/w) 저분자 키토산 용액 5 ㎖를 후처리한 모발이다. 각각의 모발은 25℃에서 60분 동안 염색 반응시켰으며, 반응 완료 후 3회 세척하고 완전히 건조된 모발을 색차계를 사용하여 염색된 모발의 색을 측정하였다.

또한 저분자 키토산의 처리시기에 따른 염색된 모발의 염색 유지력을 확인하였다. 각각 키토산의 전처리, 동시처리 및 후처리로 염색된 모발을 증류수 15 ㎖에 침지하고 24시간 동안 용출 반응을 진행한 후 모발을 흐르는 물로 3회 세척하고 완전 건조하여 색차계로 모발의 색을 측정하였다. 색소 용출 정도는 염색 모발을 침지한 용액의 흡광도를 405 nm에서 측정하여 용출된 색소의 양을 간접적으로 확인하였다. 이와 같은 실험을 24시간 간격으로 5일간 진행하였다.

2.5 통계학적 분석

모든 결과는 Excel 2010 (Microsoft Co., Redmond, WA, USA)으로 분석되었으며 평균±표준 편차로 표시하였다. 모든 실험은 3회 이상 수행되었으며 t-test를 통해 유의성을 확인하였다($p<0.05$).

3. 결과 및 고찰

3.1 소목 분말 염색의 최적 조건

소목 분말과 증류수의 혼합 비율에 따른 염색성의 차이를 Table 1에 나타내었다. 육안으로도 소목 분말과 증류수의 혼합비율이 1:3(w/w) 이상일 때 진하게 염색됨을 확인할 수 있었다. 또한 Table 1에는 각각의 혼합비율에 따라 염색된 모발을 색차계로 측정한 L^*, a^*, b^*값을 나타내었다. 소목 분말과 증류수가 1:3(w/w)의 혼합되었을 때 색의 명도를 나타내는 L^*값이 61.53±0.08 ($p<0.01$)로 가장 낮게 나타나 진하게 염색된 것을 확인할 수 있었으며, 황색을 나타내는 b^*값은 57.45±0.63 ($p<0.01$)으로 가장 높았고, 적색을 나타내는 a^*값은 28.80±0.71 ($p<0.05$)로 두 번째로 높게 측정되어 염색이 잘 되었음을 확인할 수 있었다. 소목 분말과 증류수의 혼합비율이 1:4(w/w)의 경우에도 a^*, b^*값의 각각 29.20±0.15와 57.38±0.67로 가장 높은 값을 나타내 역시 염색이 잘 되었음을 알 수 있었다. L^*, a^*, b^*값을 종합하여 고려해볼 때 소목 분말과 증류수의 혼합비율이 1:3 및 1:4에서 우수한 염색 효과를 나타내는 것으로 판단된다. 따라서 소목 분말과 증류수의 최적 혼합비율은 경제성을 고려하여 상대적으로 소목 분말의 첨가비율이 낮은 1:3(w/w)으로 결정하였다.

Table 1. Hair dyeing properties according to the proportion of sappan wood powder and water

Sample	L^*	a^*	b^*
Control	96.36±0.22	1.70±0.22	15.22±1.08
1:1	70.80±0.09**	22.72±0.31**	38.48±0.21**
1:2	63.79±0.02**	27.27±0.29**	53.51±0.65**
1:3	61.53±0.08**	28.80±0.71*	57.45±0.63**
1:4	64.03±0.02**	29.20±0.15	57.38±0.67

Data were statistically different from the value of previous group(*$p<0.05$, **$p<0.01$)

소목 분말과 증류수를 혼합 처리함으로써 소목 분말의 색소가 용매인 증류수에 용출되면서 모발에 착색되도록 하였는데, 분말을 직접 사용하는 염색법은 원료를 추출하여 사용하는 염색법에 비해 염색 물질의 농도를 정확히 조절하기 어려운 점이 있는 반면 염료의 추출 시간과 비용이 크게 절감된다는 장점을 가진다. 따라서 추출물이 아닌 분말을 직접 사용하는 염색에 있어서 분말과 증류수의 혼합비율은 매우 중요한 인자가 된다[23,24]. 분말 형태의 염료를 실제 모발에 처리하기 위해서는 적절한 점도를 가지고 있어야 하는데, 염색제의 점도가 낮으면 모발에 처리하더라도 흘러내리기 쉬워 염색반응 효율이 떨어지고 점도가 높으면 색소 용출이 감소하여 염색반응이 잘 일어나지 않기 때문에 물과의 혼합 비율이 중요한 것이다.

현재 상용화되어 있는 천연 분말의 염색 소재로는 문신이나 모발 염색 등 미용 분야에서 널리 사용되는 헨나(*Lawsonia inermis* L.)가 잘 알려져 있는데 본 연구의 결과와 마찬가지로 헨나 분말과 물을 1:3(w/w)로 혼합한 염색제가 충분한 염색력을 나타내는 것으로 보고된 바 있다[23,24]. 소목을 활용한 이전의 연구에서는 모발 염색에 있어 분말을 직접 사용하지 않고 소목으로부터 색소를 용출한 추출물의 모발에 대한 염색성을 보고한 바 있다[12-14]. 본 연구에서는 이전의 연구와는 달리 소목 추출물이 아닌 소목 분말을 모발 염색에 직접 사용하는 효과적인 방법을 확립하였다.

소목 분말과 증류수의 혼합비율을 1:3(w/w)으로 결정한 후 염색시간에 따른 염색효과를 확인하였다. 염색시간이 길수록 염색효과가 우수하게 나타나지만[12] 그 차이가 크지 않다면 실제 연색에서는 염색시간을 단축할 필요가 있다. Table 2에 각각의 염색시간에 따라 염색된 모발을 색차계로 측정하여 L^*, a^*, b^*값으로 나타내었다. 90분 동안 염색하였을 때 L^*값은 61.28±0.13 ($p<0.01$)으로 가장 낮았고, b^*값과 a^*값은 각각 64.49±0.39 ($p<0.01$) 및 29.78±0.79 ($p<0.05$)로 가장 높은 값을 나타내 염색이 잘 되었음을 확인할 수 있었다. 또한 염색시간이 증가함에 따라서 명도 L^*값은 감소하고 적색 계열 a^*, 황색 계열 b^*값 모두 증가하는 것을 확인하였으며, 이는 소목 분말의 염색 반응이 염색시간에 비례하여 증가함을 나타낸다.

다만 소목 분말을 실제 염색에 적용하였을 경우 90분은 지루함을 유발할 수 매우 긴 시간이어서 염색시간을 단축할 필요가 있다. L^*, a^*, b^*값으로 보아 60분의 경우에도 염색이 역시 잘 되었음을 알 수 있어 염색 시간 단축이 가능하였다. 시간을 더 줄인 45분 염색의 경우 L^*, a^*, b^*값에서 염색성이 부족한 것으로 나타나 소목 분말을 실제 모발염색에 적용할 경우 60분이 가장 적절한 염색시간이라고 판단된다.

소목의 메탄올 추출물을 활용한 다른 연구에서는 50

분 동안 모발의 염색성이 시간에 따라 증가되는 것으로 보고되어 본 연구와 다소 차이를 보였다[12]. 또 다른 연구에서는 소목 열수추출물을 이용하여 염색시간을 10분, 20분, 30분, 50분으로 달리하여 염색한 모발의 염색성에는 큰 차이가 없는 것으로 보고[14]되어 본 연구의 결과와 상이하였는데 이는 추출물과 분말에 따른 염색의 차이로 볼 수 있다. 색소가 이미 용출된 추출물의 경우 모발과의 흡착 반응이 빠른 시간 안에 일어나지만 소목 분말을 사용할 경우 분말로부터 용매로 색소가 용출되기 위한 충분한 시간이 필요한 것으로 판단된다.

Table 2. Hair dyeing properties according to the dyeing time of sappan wood powder

Sample	L*	a*	b*
Control	96.36±0.22	1.70±0.22	15.22±1.08
30 min	66.01±0.20**	25.51±0.04**	49.22±0.49**
45 min	65.74±0.03**	23.03±0.25**	51.15±0.11**
60 min	63.10±0.05**	27.32±0.71**	58.16±0.60**
90 min	61.28±0.13**	29.78±0.79*	64.49±0.39**

Data were statistically different from the value of previous group(*p <0.05, **p <0.01)

소목 분말과 증류수를 1:3(w/w)으로 혼합한 염색제를 25, 30, 40, 50℃에서 60분간 각각 처리하였을 때 온도가 40℃일 때 가장 진하게 염색됨을 확인할 수 있었다(Table 3). L*값은 40℃에서 염색하였을 때 60.52±0.02 (p<0.01)로 가장 낮았고, a*값은 28.74±0.75로 50℃에서의 염색보다는 낮은 값을 보였으나, b*값은 61.96±0.76 (p<0.01)로 가장 높았다. 또한 염색 온도가 증가함에 적색 a*값은 큰 값의 변화를 보이지는 않았다. 황색 b*값은 25℃에서 40℃까지 온도의 증가에 따라 함께 증가하였고 값의 변화도 크게 나타났으며 50℃에서는 40℃와 유사한 값을 나타내었다. 소목 분말을 실제 모발 염색에 적용할 경우 두피열을 고려한다면 35℃에서 40℃ 사이의 온도가 될 것으로 여겨지며 본 실험에서도 40℃가 소목 분말의 염색에 가장 적절한 온도라고 판단된다.

천연물을 활용한 모발 염색에서 온도에 대한 연구는 다양한 소재들에서 진행되었다. 밤 외피를 사용하여 모발을 염색할 때 최적 온도는 40℃로 나타났고[25], 자초 추출물도 40℃에서 50℃의 온도가 모발 염색에 가장 적절한 온도라고 알려져[26] 본 연구와 유사한 결과를 보여주었다. 모발 염색에 있어서 온도가 높을수록 염료와 모발과의 화학적 상호작용이 촉진되어 염색에 유리하지만[25,26] 두피에 주는 영향을 최소화하기 위해서는 40℃ 이하의 온도에서 염색하는 것이 적절하다고 판단된다.

Table 3. Hair dyeing properties according to the dyeing temperature of sappan wood powder

Sample	L*	a*	b*
Control	96.36±0.22	1.70±0.22	15.22±1.08
25℃	66.48±0.09**	28.04±1.42**	47.29±0.07**
30℃	63.62±0.02**	28.95±0.40	55.74±0.33**
40℃	60.52±0.02**	28.74±0.75	61.96±0.76**
50℃	61.95±0.04**	30.70±0.65*	60.97±0.61

Data were statistically different from the value of previous group(*p <0.05, **p <0.01)

이상의 결과에서 소목 분말로 직접 모발을 염색하는 경우 소목 분말과 물의 비율을 1:3(w/w)으로 하여 40℃에서 60분 동안 처리하는 것이 모발 염색에 가장 효과적이었다.

3.2 소목 염색에서 키토산의 매염 효과

키토산의 분자량에 따른 매염 효과를 확인하기 위해 소목 분말 염색에서 사용하던 증류수 대신 1%(w/w) 농도의 고분자(~100,000 kDa), 중분자(~500 kDa) 및 저분자(~30 kDa)량 키토산 용액을 제조하여 사용하였다(Table 4).

Table 4. Effect of pre-treatment of chitosan with different molecular weights on hair dyeing properties of sappan wood powder

Sample	L*	a*	b*
Control	99.44±0.12	-0.08±0.68	13.08±0.13
Water	72.48±0.15	30.48±0.49	58.60±0.44
HMWC	73.49±0.10**	31.05±1.04	63.44±0.19**
MMWC	74.30±0.51**	29.32±0.60	60.77±0.60*
LMWC	71.37±0.05**	32.06±0.17**	67.95±0.49**

Data of chitosan-treated groups were statistically different from the value of water-treated group (*p <0.05, **p <0.01)

염색 직후 저분자량 키토산 처리군에서 a*값과 b* 값은 각각 32.06±0.17 ($p<0.01$) 및 67.95±0.49 ($p<0.01$)로 높은 값을 보여 염색이 잘 되었음을 보여주었다(Table 4). 특히 b*값은 저분자량 키토산의 처리가 증류수나 고분자 또는 중분자량의 키토산을 처리하여 염색한 것보다 높은 수치로 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 세 종류의 키토산 중에서 저분자량 키토산이 색소와의 상호작용이 가장 높아 소목 분말의 염색에 효과적으로 작용함을 알 수 있었다.

키토산의 분자량에 따른 처리가 소목의 색상 유지에 미치는 영향을 확인하기 위해 5일간 하루 간격으로 염색 모발을 채취하고 증류수에 24시간 동안 침지하여 색소를 용출시킨 후 모발의 색변화를 비교하였다(Fig. 1). L*값은 저분자량 키토산을 처리하여 염색한 모발에서 변화가 가장 적었다. 중분자 및 고분자량 키토산을 처리하여 염색한 모발도 증류수만 처리한 모발에 비해서는 낮은 변화량을 나타내었지만 분자량이 클수록 L*값의 변화가 증가하여 색의 유지에는 저분자량 키토산이 가장 효과적임을 알 수 있었다(Fig. 1A). 적색도인 a*값은 중분자량 키토산을 처리하여 염색한 모발에서 가장 낮은 변화량을 보였으며, 저분자, 고분자량 키토산 처리 순으로 증가하였다(Fig. 1B). 황색도인 b*값은 저분자량 키토산 처리 시 가장 낮은 변화량을 나타내었다(Fig. 1C). 따라서 L*, a*, b*값의 결과를 종합해 보면 저분자량 키토산의 처리가 소목분말로 염색한 모발의 색을 장시간 유지하는데 가장 효과적임을 알 수 있었다.

키토산은 탈 아세틸화 정도와 분자량에 따라 생리 활성과 염색 특성이 달라질 수 있다[27,28]. 키토산의 양전하는 모발의 케라틴 단백질 C-말단의 일부 음전하와 정전기적 상호작용이 가능하며 이는 염착된 색소가 모발에서 이탈되는 것을 방지하는 역할을 한다. 키토산의 매염 효과에 관한 이전 연구[27]에서는 250, 90 및 75 kDa의 세 종류의 키토산이 산성 염료의 모발 염색성에 미치는 영향을 확인하였는데 이 경우 키토산의 분자량이 클수록 산성 색소의 염착량이 증가하였다. 하지만 일반 조건에서 산성 염료는 음전하를 띄고 키토산은 양전하를 띄기 때문에 정전기적 상호작용으로 염착이 일어나지만 본 연구에서 사용된 소목의 염색 물질인 brazilein이 전하를 띄는 구조가 아니어서 정전기적 인력보다는 탄화수소 간의 반데르발스 인력이 작용하기 때문에 이러한 차이가 나타나는 것으로 여겨진다. 따라서 색소의 특성과 분자량에 따라 염색성을 증가시키는데 적절한 크기의 키토산이 있을 것으로 판단된다.

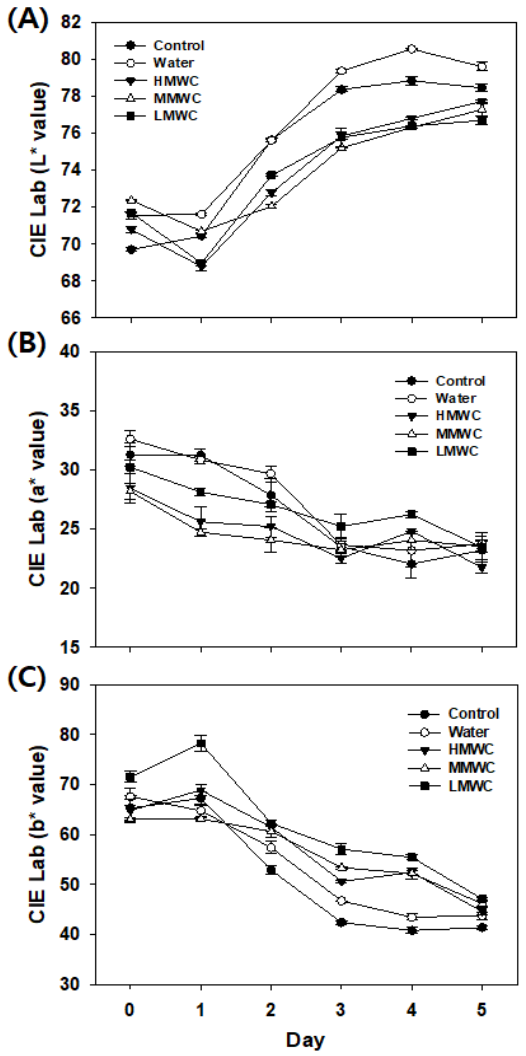

Fig. 1. Color persistence of dyed hair pre-treated with chitosan of different molecular weight. Each dyed hair was immersed in distilled water for 24 hours, and color fading was observed at intervals of 1 day for 5 days. (A) L* values, (B) a* values, (C) b* values in CIE color space. Data were means and SD of triplicate measurements

저분자 키토산의 농도에 따른 소목의 모발 염색성 변화를 확인하였다. 저분자 키토산 용액을 0.25%, 0.5%, 1%, 2%(w/w) 농도로 각각 처리 시 키토산의 농도가 1%일 때 가장 진하게 염색됨을 확인할 수 있었다(Table 5).

Table 5. Effect of low molecular weight chitosan at different concentrations on hair dyeing properties of sappan wood powder

Sample	L^*	a^*	b^*
Control	99.44±0.12	0.08±0.68	13.08±0.13
Water	77.01±0.22**	24.63±0.90**	44.31±0.09**
0.25%	82.19±0.05**	25.01±0.56	41.85±0.06**
0.5%	79.06±0.01**	24.24±0.13	45.10±0.06**
1.0%	77.87±0.14**	25.33±0.76	45.96±0.17**
2.0%	79.43±0.04**	25.36±0.46	46.91±0.30**

Data of chitosan-treated groups were statistically different from the value of previous group (*p <0.05, **p <0.01)

L^*값은 1%(w/w)의 키토산 용액으로 처리하였을 때 77.87±0.14 ($p<0.01$)로 가장 낮게 나타나 염색이 잘 되었음을 알 수 있었고, a^*값은 1%와 2% 키토산 처리 시에 큰 차이가 없었으며, b^*값은 2% 키토산의 처리가 조금 높게 나타났다. 또한 1%까지는 키토산의 농도가 증가함에 따라서 명도 L^*값이 감소하였고, a^*값은 큰 변화를 보이지 않았으며 b^*값은 키토산 농도에 따라 다소 증가하는 양상을 보여주었다.

본 연구에서 키토산 농도가 증가함에 따라 착색 효과가 좋아짐을 확인하였으나 1%와 2%에서 큰 차이가 없었고, 또한 경제성을 고려한다면 소목 분말의 염색 시에 1%(w/w) 농도의 저분자 키토산을 처리하는 것이 가장 효율적으로 여겨진다. 키토산의 매염 효과를 확인하기 위한 이전 연구에서는 키토산 농도가 0.6% 이상이면 산성 색소의 염착량이 거의 일정하다고 보고[27] 된 바 있어 본 연구의 결과와 유사하였고 이는 모발에 흡착되는 키토산 양에 임계 농도가 있음을 보여준다.

저분자 키토산의 전처리, 동시처리 및 후처리의 처리 순서에 따른 소목 분말의 모발 염색성을 확인하였다 (Fig. 2). 염색 직후 L^*값은 키토산의 처리 순서와 상관없이 유사한 값을 나타내었다. a^*값은 전처리에서 가장 높은 값을 나타내었고 동시처리, 후처리 순으로 나타났지만 값의 변화는 크지 않았다. 하지만 b^*값은 전처리에서 가장 높은 값을 나타냈으며, 후처리, 동시처리 및 키토산을 처리하지 않은 대조군과 큰 차이를 보였다. 이러한 결과를 바탕으로 키토산의 전처리가 소목 분말의 염색성을 가장 높게 향상시킴을 확인할 수 있었다.

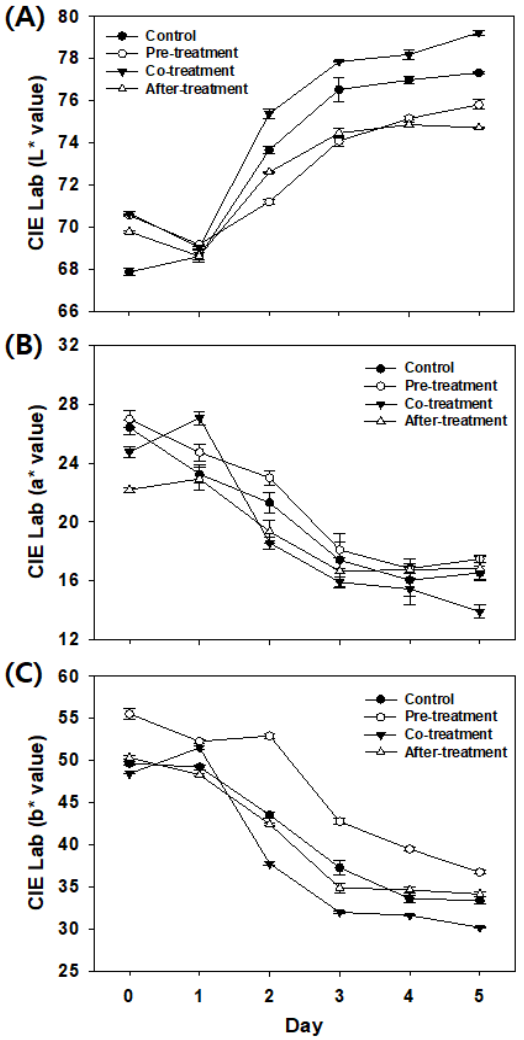

Fig. 2. Color persistence of dyed hair treated with sappan wood powder according to treatment order of low molecular weight chitosan. (A) L^* values, (B) a^* values, (C) b^* values in CIE color space. Data were means and SD of triplicate measurements

또한 전처리, 동시처리, 후처리 방법으로 키토산을 처리한 염색 모발의 색상 유지력을 확인하였다 (Fig. 2). 소목의 염색도는 저분자량 키토산을 전처

리한 모발에서 가장 오랜 시간 유지되었으며, 후처리와 동시처리 순으로 나타났다. 특히 전처리의 경우 5일간 색소 용출 반응을 진행한 후에도 모발이 가장 진한 색을 나타내었으며 색변화도 가장 적었다(Fig. 3). 5일간 색소 용출 반응 후 a^*값과 b^*값은 키토산의 전처리법으로 염색한 모발에서 가장 높은 값을 유지하였다. 모발 색소 용출 실험에서 1일차와 2일차의 용출정도는 키토산을 전처리 법으로 염색한 모발이 가장 낮았으며, 후처리, 동시처리, 대조군 순으로 확인되었다. 이후 3일차부터는 키토산 처리순서에 따른 색소 용출에서 큰 차이가 없었다. 용출반응 1일차에 대조군은 다량의 색소가 용출되는 것에 비해 키토산이 처리된 모발에서는 색소 용출이 현저하게 감소된 것을 확인할 수 있으며 이는 키토산에 의해 소목 분말의 색소가 모발에 더 강하게 흡착되어 유지되고 있음을 보여준다.

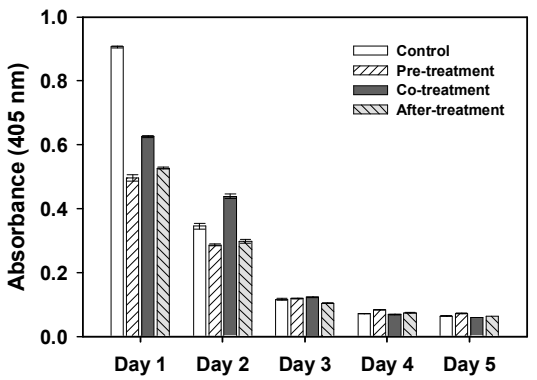

Fig. 3. Elution degree of sappan wood pigment from dyed hair treated with sappan wood powder according to treatment order of low molecular weight chitosan. Data were means and SD of triplicate measurements

기존의 키토산을 활용한 산성 색소의 염색성 연구 결과에서는 키토산 처리가 세정 견뢰도와 일광 견뢰도를 향상시킨다고 보고하였으며 모발에 키토산 가교처리를 하면 그 효율이 향상된다고 보고하였다[27]. 또한 키토산과 모발의 반응은 모발의 굵기, 영양상태, 물리적 상태에 따라 영향을 받는다고 알려져 있다[29]. 또한 키토산을 직물 표면에 전처리한 후 꼭두서니, 숯, 감즙, 황토로 염색하였을 때 염착량이 증가하고 염색성이 향상된다고 보고[30-33]된 바 있듯이 본 연구에서도 키토산은 매염제로서 충분한 기능을 하는 것으로 여겨진다.

이상의 결과에서 키토산을 소목 분말 염색의 매염제로 사용하는 경우 저분자량(~30 kDa)의 키토산을 1%(w/w)의 농도로 소목 분말 처리에 앞서 전처리를 하는 것이 염색성 향상 및 유지에 가장 효과적이었다.

4. 결론

소목 분말의 천연 모발염색 소재로서의 활용 가능성과 키토산에 의한 매염 효과를 확인하였다. 소목 추출물 대신 소목 분말을 모발 염색에 직접 사용하는 경우 소목 분말과 물의 혼합비율이 1:3(w/w)일 때 가장 좋은 염색 효과를 나타내었다. 또한 소목 분말의 처리 시간이 증가함에 따라 염색 효율이 증가하였고 60분 염색으로도 충분한 염색 효과를 얻을 수 있었다. 염색 온도는 40℃에서 가장 높은 염색 효율을 나타내었다. 따라서 소목 분말로 모발을 직접 염색하는 경우 소목 분말과 물의 비율을 1:3(w/w)로 하여 40℃에서 60분 동안 염색하는 것이 가장 효과적인 것으로 확인되었다.

키토산의 처리가 소목 분말의 염색성에 미치는 영향을 확인하기 위해 고분자(~100,000 kDa), 중분자(~500 kDa) 및 저분자(~30 kDa)량의 키토산을 처리하였고 저분자량의 키토산(LMWC)이 가장 높은 매염 효과를 나타내었다. 또한 저분자량 키토산의 농도가 증가함에 따라 소목의 착색 효과가 좋아짐을 확인하였으나 1%와 2%에서 큰 차이가 없었기 때문에 경제성을 고려하여 1%(w/w) 농도의 저분자량 키토산을 처리하는 것이 가장 효율적으로 여겨진다. 저분자량 키토산은 소목 분말의 염색 전에 전처리를 하는 것이 후처리 또는 동시처리에 비해 효과적인 것으로 나타났다. 따라서 소목 분말의 염색 효과를 증대시키는데는 저분자(~30 kDa)량의 키토산을 1%의 농도로 소목 분말의 염색 전에 전처리를 하는 것이 가장 효과적이었다.

이상의 결과로부터 소목 분말은 천연의 모발염색 소재로 활용가능성이 크고, 키토산은 매염제로서 효과적으로 작용함을 알 수 있었다. 소목은 화학 물질로 사용되는 일반 염모제에 비해 인체에 무해하고, 염증 및 알레르기 반응을 유발하지 않는 우수한 천연 염모제이다. 소목 분말은 모발 염색에 효과적이었고 저분자량의 키토산은 소목의 염색성 향상 및 유지에 매염제로 뛰어난 효과를 보여주었다. 따라서 모발 염색에 소목 분말과

키토산을 함께 사용함으로써 염색 효율과 염색 유지력을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

REFERENCES

[1] H. O. Boo, S. J. Hwang, C. S. Bae, S. H. Park & W. S. Song. (2011). Antioxidant activity according to each kind of natural plant pigments. *Korean Journal of Plant Resources, 24(1),* 105-112. DOI : 10.7732/kjpr.2011.24.1.105

[2] S. M. Kim, H. R. Jung, W. J. Jung & M. S. Na. (2011). Colorfastness and physical properties of dyed hair by using red acidic hair dye. *Journal of the Korean Society of Cosmetology, 17(1),* 65-71.

[3] S. Koley, J. Sarkar, S. Choudhary, S. Dhara & M. Choudhury. (2012). Erythema multiforme following application of hair dye. *Indian Journal of Dermatology, 57(3),* 230-232. DOI : 10.4103/0019-5154.96209

[4] M. Gago-Dominguez et al. (2003). Permanent hair dyes and bladder cancer risk modification by cytochrome P4501A2 and N-acetyltransferases 1 and 2. *Carcinogenesis, 24(3),* 483-489. DOI : 10.1093/carcin/24.3.483

[5] K. Sampathkumar & S. Yesudas. (2009). Hair dye poisoning and the developing world. *Journal of Emergencies, Trauma and Shock, 2(2),* 129-131. DOI : 10.4103/0974-2700.50749

[6] E. S. Im & H. S. Lee. (2011). A study on function of natural dyeing with cotton fabrics using *Jeju scoria. Textile Coloration and Finishing, 23(3),* 179-186. DOI : 10.5764/TCF.2011.23.3.179

[7] S. Z. Park et al. (2010). Effect of the change of pH condition on the dyeing using *Caesalpinia sappan. Journal of Fashion Business, 14(2),* 138-150.

[8] M. K. Hwang, Y. H. Lee & D. C. Kim. (2021). Antimicrobial activity of *Caesalpinia sappan* L. extract against skin flora. *Journal of Applied Biological Chemistry, 64(1),* 83-87. DOI : 10.3839/jabc.2021.013

[9] H. Hikino, T. Taguchi, H. Fujimura & Y. Hiramatsu. (1977). Antiinflammatory principles of *Caesalpinia sappan* wood and of *Haematoxylon campechianum* wood. *Planta Medica, 31(3),* 214-220. DOI : 10.1055/s-0028-1097516

[10] J. Ueda et al. (2002). Antiproliferative activity of Vietnamese medicinal plants. *Biological and Pharmaceutical Bulletin, 25(6),* 753-760. DOI : 10.1248/bpb.25.753

[11] Y. Wongkrajang, C. Manamuti, S. Saraya, R. Temsiririrkkul, P. Peungvicha & C. Cheewansirisuk. (2007). Antioxidant and preservative properties of *Caesalpinia sappan* L. extract. *Planta Medica, 73(9),* P127. DOI : 10.1055/s-2007-986908

[12] J. W. Moon & K. Y. Kim. (2015). Change of physical properties and observation of hair cuticles' morphology in *Caesalpinia sappan* colored hair. *Journal of the Korea Society of Beauty and Art, 16(2),* 59-73.

[13] I. S. Hwang, Y. S. Song & K. K. Lee. (2012). A study on the hair dyeing properties of *Caesalpinia sappan* heartwood extracts. *Journal of the Korean Society of Cosmetology, 18(4),* 790-797.

[14] S. Y. Kim, W. J. Jung & M. Na. (2013). Analysis of human hair dyeing and colorfastness using hot water extract from *Caesalpinia sappan* L. *Journal of the Korean Society of Cosmetology, 19(4),* 607-612.

[15] M. Rinaudo. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science, 31(7),* 603-632. DOI : 10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001

[16] R. Won. (2018). Properties and biomedical applications of chitosan. *Journal of Chitin and Chitosan, 23(3),* 143-151. DOI : 10.17642/jcc.23.3.1

[17] I. Aranaz et al. (2009). Functional characterization of chitin and chitosan. *Current Chemical Biology, 3(2),* 203-230. DOI : 10.2174/187231309788166415

[18] M. Friedman & V. K. Juneja. (2010). Review of antimicrobial and antioxidative activities of chitosans in food. *Journal of Food Protection, 73(9),* 1737-1761. DOI : 10.4315/0362-028x-73.9.1737

[19] S. K. Kim & N. Rajapakse. (2005). Enzymatic production and biological activities of chitosan oligosaccharides (COS): A review. *Carbohydrate Polymers, 62(4),* 357-368. DOI : 10.1016/j.carbpol.2005.08.012

[20] M. Kuczajowska-Zadrozna, U. Filipkowska & T. Jozwiak. (2020). Adsorption of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solutions by chitosan immobilized in alginate beads. *Journal of Environmental*

Chemical Engineering, 8(4), 103878.
DOI : 10.1016/j.jece.2020.103878

[21] C. Y. Kim, D. I. Yoo & Y. Shin. (2013). Effect of chitosan on dyeing and pattern printing of hanji paper: Focused on cochineal colorant. *Journal of Chitin and Chitosan, 18(2),* 117-121.

[22] H. J. Yoo, H. J. Lee & J. S. Rhie. (2008). Fabric dyeing with Lichen *Parmotrema austrosinence* and improvement of dyeability by chitosan treatment. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles, 32(6),* 882-889.
DOI : 10.5850/JKSCT.2008.32.6.882

[23] G. Chaudhary, S. Goyal & P. Poonia. (2010). *Lawsonia inermis* Linnaeus: A phytopharmacological review. I*nternational Journal of Pharmaceutical Sciences and Drug Research, 2(2),* 91-98.

[24] T. H. Lim, B. W. Kim & K. Y. Kim. (2012). Comparison of dyeing and protection effect on gray hair by treatment with natural henna and oxidizing hair dye. *Journal of the Korean Society of Cosmetology, 18(3),* 698-705.

[25] S. H. Lee & C. S. Youn. (2010). Change of hair color by treatment of natural hair dye made with chestnut shell. *Journal of the Korean Society of Cosmetology, 16(1),* 15-21.

[26] H. J. Lee, Y. S. Song & K. K. Lee. (2012). A study on the hair dyeing properties by using extracts of *Lithospermum erythrorhizon*. *Journal of the Korean Society of Cosmetology, 18(1),* 206-213.

[27] M. H. Jang. (2016). A study on antimicrobial and hair-dyeing properties by chitosan treatment. *Journal of the Korean Society of Cosmetology, 22(1),* 128-136.

[28] H. K. No & S. P. Meyers. (1995). Preparation and characterization of chitin and chitosan-A review. *Journal of Aquatic Food Product Technology, 4(2),* 27-52.
DOI : 10.1300/J030v04n02_03

[29] K. S. Kim, D. W. Jeon, J. J. Kim & B. T. Ahn. (2007). Physical property of hair fiber treated with chitosan. *Journal of Fashion Business, 11(5),* 51-63.

[30] J. I. Choi & D. W. Jeon. (2003). Effect of mordant concentration and chitosan treatment on dyeing property. *Fashion & Textile Research Journal, 5(3),* 283-288.

[31] S. H. Kim & Y. S. Shin. (2009). The Effect of chitosan treatment on cotton knits dyed with bamboo charcoal. *Textile Science and Engineering, 46(2),* 83-89.

[32] Y. S. Han, H. J. Lee & J. H. Kim. (2005). The effects of chitosan pretreatment on the dye abilities and antibacterial activities of persimmon juice-dyed cotton fabrics. *Journal of the Korean Home Economics Association,* 43(2), 115-126.

[33] M. S. Kwon, D. W. Jun & J. J. Kim. (2005). The effect of chitosan treatment of fabrics on the natural dyeing using loess. *Fashion & Textile Research Journal, 7(3),* 327-332.

송 홍 종(Hong Jong Song) [정회원]

· 2019년 2월 : 청운대학교 화학공학과(공학사)
· 2021년 2월 : 청운대학교 화학공학과(공학석사)
· 2003년 4월 ~ 현재 : ㈜가인화장품 대표이사

· 관심분야 : 화장품, 천연물
· E-Mail : jong205@hanmail.net

이 용 현(Yong-Hyun Lee) [정회원]

· 2016년 2월 : 가천대학교 생명과학과(이학사)
· 2019년 2월 : 가천대학교 의용생체공학과(공학석사)
· 2021년 2월 ~ 현재 가천대학교 생명과학과(박사과정)

· 2019년 6월 ~ 현재 : 리드비(주) 대표이사
· 관심분야 : 분자생물학, 미생물학, 천연소재
· E-Mail : yong9la2@naver.com

김 동 청(Dong Chung Kim) [정회원]

· 1990년 2월 : 연세대학교 생화학과(이학사)
· 1992년 8월 : 연세대학교 생화학과(이학석사)
· 2003년 8월 : 서울대학교 농화학과(농학박사)

· 2009년 9월 ~ 현재 : 청운대학교 화학공학과 교수
· 관심분야 : 생물공학, 생리활성 소재
· E-Mail : kimdc@chungwoon.ac.kr