

## 천연 밀단백질/계면활성제 복합체의 세정에 있어 피부보호

정환경\* · 박홍조\*\* · 김명수 · 남기대

충북대학교 화학공학부, \*삼성전자 천안반도체AMLCD, \*\*충주대학교 고분자공학과  
(2002년 1월 29일 접수 ; 2002년 5월 1일 채택)

### The Cutaneous Protection for Detergent Formulation of Nature Wheat Protein Surfactant Complexes

Hwan-Kyeong Jeong\* · Heung-Cho Park\*\* · Myung-Soo Kim · Ki-Dae Nam

School of Chem. Eng., Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 361-763, Korea  
\*AMLCD Division Semiconductor Sam Sung Electronics Chunan 330-300, Korea  
\*\*Dept. of Polym. Eng., Chungju Nat'l Univ., Chungju 380-702, Korea  
(Received January 29, 2002 ; Accepted May 1, 2002)

**Abstract** : The cutaneous tolerability of detergent formulations can be improved by means of suitable additives. They complex the surfactant molecules lowering the concentration of their free monomeric species. Proteins derivatives used as additives for detergency are usually prepared by partial hydrolysis of plant reserve proteins. The main purpose of the hydrolytic cleavage is to make them water soluble and suitable for liquid products. Water solubility and stability are obtained by means of complexation with surfactants which also increase their actual hydrophobicity, an important parameter affecting cosmetic properties of proteins. Transepidermal water loss (TEWL) and electric capacitance (EC) have been adopted as investigation techniques to evaluate the skin integrity/damage in vitro tests, The performance of native wheat protein / surfactant complexes has been compared with traditional protein hydrolysates as detergent additives. The results show a noticeable reduction of skin irritation in surfactant formulations with addition of native wheat protein.

**Keywords** : cutaneous tolerability, transepidermal water loss (TEWL),  
electric capacitance(EC), vitro test, hydrolipid

### 1. 서 론

피부의 세정에 있어 중요한 목적은 피부의 표면으로부터 내·외부에서 자연 발생적으로 생기는 오염된 물질을 제거하는 것으로 피부의 내부적 조직에 친수지질이 자연발생적 박막이 최소화 변화성을 갖는 것이다. 일반적인 계면활성

제를 그대로 사용하면 피부손상을 가져올 수 있으며, 임상학적인 영향을 받을 수 있다. 피부의 코네니움(corneum)층에 단백질을 지닌 보호력이 있는 친수지질층과 상호작용에 의한 지나친 제거는 생리적인 피부에 기능의 부분적인 손실과 일상적으로 피부의 자극이라 할 수 있는 건조, 스케일링, 혼진, 부종 및 습진과 같은 다양

한 부작용을 일으킬 수 있다. 이온성 계면활성제는 피부의 표피 각질에 대한 특성을 빼앗는 작용은 다양한 메카니즘의 결합에 의거한다. 리간드-단면(ligand-segment)간 상호작용에 의한 적합하고 안정화된 소수성부의 상호작용을 대신하는 케라틴의 아폴라 영역(apolar region)을 통과하는 계면활성제의 탄화수소 부분과 이온성 계면활성제의 이온부분들을 무질서하게 하는 케라틴 부분에서 척력과 인력을 일으킨다[1]. 그리하여 지나친 과량 사용은 매트릭스(matrix)의 팽창과 투과성의 증가를 일으키는 부가적인 삼투압의 원인이 된다[2]. 이런 변화성은 계면활성제의 분자특성 즉, 이온성 헤드그룹의 밀도, 탄화수소의 사슬길이, 반대이온의 형태와 물리화학적 파라미터(pH, 이온강도, 임계미셀농도(cmc)) 등에 영향을 받는다. 계면활성제의 변성으로부터 단백질의 피부 보호는 다음과 같은 것들에 의하여 정상적으로 일어난다. 즉, 고유의 피부 내성을 가진 계면활성제의 선택, cmc를 낮추거나 크게하여 보다 적게 통과하는 미셀형성을 위해 계면활성제의 적절한 결합, pH조절, 강한 이온결합 그리고 밀도 등에 기인한다. 이는 계면활성제와 상호작용을 할 수 있는 적절한 첨가물 사용량과 계면활성제의 반대이온 효과를 줄이고 있는 코네니움층과 상호작용에 의하여 조절된다. 그리하여 피부 세정에 있어 단백질은 피부를 단백질이 어떻게 보호할 수 있는가에 지배된다. 이에 대한 메카니즘은 다음과 같다. 즉, 대부분의 단백질은 이온화, 소수성화, 그리고 수소결합에 의한 복합체를 형성한다. 이것은 단량체 계면활성제의 종류에 따라 농도를 감소시키고 피부막을 통과한다고 보고되었다[3]. 그리하여 외부의 기능적 단백질은 피부의 각질과 상호작용을 할 수 있다. 하지만 계면활성제의 상호인력에 방어하는 콜로이드 같은 층을 형성하는 다수의 결합을 이루고, 단백질은 인터페이스 피부 세정 용액에서 계면활성제의 농도를 낮추고, 세정에 있어 기계적인 행동을 조정하고 있는 거품 밀도에 영향을 주고, 단백질의 방어 효능은 그들의 분자특성인 분자크기, 넷차지(net charge) 및 소수성에 의존한다[4].

세정에 사용되는 단백질은 동물에서 얻는 경 단백질인 elastin 및 keratin등과 식물에서 얻는 soy globulin, wheat glutenin 및 prolamine 등이다. 이들이 물에 대한 매우 낮은 용해성을 갖는 것으로 부분적인 가수분해는 보통 용해도

에 영향을 준다. 본 연구에서는 wheat glutenin 단백질의 가수분해물은 계면활성제와의 상호작용에서 중요한 매개 변수로 인식되어 현재 화장품 산업에서 매우 중요하게 사용될 것으로 기대하므로 이들과 계면활성제의 복합물을 제조하여 이들에 대한 기초적 피부보호 물성을 비교 검토한다.

## 2. 실험

### 2.1. 천연 밀단백질과 계면활성제의 복합물 제조

천연 밀 단백질은 주로 gluten이란 단백질이 70~80wt%를 차지하는 단백질-탄수화물의 혼합물이다. 그의 주요성분은 Fig. 1에 도시한바와 같이 한분자에 내에 disulfide 결합에 의해 연결되는 gliadin은 평균분자량이 5천~2만을 가진 폴리펩티드 단일 사슬로 구성된 것과 평균분자량이 2만 이상으로 두 개의 폴리펩티드 disulfide로 결합된 glutenin으로 구성되어 에탄올에 60~80% 녹고 물에 밀 gluten이 첨가될 때는 고무상 형태의 콜로이드 같은 복합체를 이루워 탄력을 갖는 것으로 이들이 gliadin과 glutenine으로 서로간 sulfide-disulfide의 반작용에 의해서 서로 교환하여 이루워 이 둘사이 폴리펩티드가 서브 유니트에 대응하는 것으로 gluten 단백질의 낮은 용해도는 그들의 높은 분자량 폴리펩티드에서의 S-S 결합과 단백질 사슬이 서로 뭉쳤다 풀리는 상호협력의 소수성 상호작용의 결과라고 보고되었다[5,6]

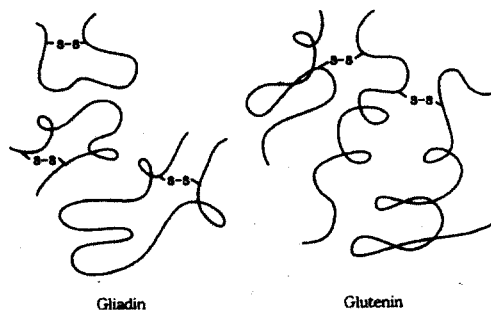


Fig. 1. Schematic representation of sulfide-disulfide interchange reaction for wheat gluten proteins.

이런 천연 밀 단백질을 5~6wt% 되도록 가용화시키고 조성이 다른 세제용 음이온성 계면활성제인 sodium lauryl sulfate(SLS), sodium olefin sulfonate 및 sodium cocoate 각각 5~8wt% 용액과 동량 혼합하여 각각의 복합물을 제조하였다. 회분량은 1~2wt%이고 pH는 5~8 범위 되도록 조절하였다.

## 2.2. 임상학적 수분손실량 실험

이는 천연 밀 단백질과 가수분해성의 효능을 계면활성제의 민감한 자극에서 피부를 보호하기 위하여 임상학적 비교 실험하는데 있다. 이는 각각 시험액 50ml의 용액을 12mm 직경의 편의 흡수성 평원반 위에 놓고 임상학적 실험으로 비폐쇄적인 회반죽으로 건강한 피부(팔뚝) 부위에 발라 실험한다. 탈염된 물을 포함하고 있는 것은 정반대의 팔뚝 부위에 상응하게 실험한다. 그 얼룩은 24시간 후에 제거되고 피부는 물에 의해 세척되고, 부드러운 타올에 의해 건조되도록 하였다. 15명의 건강한 피부를 가진 지원자를 참여시켰다. 이때 실험온도는 20~25℃였다.

## 2.3. 정전용량분석 실험

음이온성 계면활성제를 기초로한 세제의 피부 내성을 증가시키기 위하여 천연 밀 단백질과 복합물에 있어 피부의 비자극성을 비교 검토하기 위한 것이다. 점막 테스트보다 좀더 현실적으로 실험될 수 있는 노출 과정에 따른다. 4명의 지원자로 실험용 용액을 가지고 3주 동안 하루에 한 두 번씩 세척하고(한번에 5분씩) 37℃의 항온조에서 건조시킨다. 팔뚝 하나는 1% SLS에 1% cocoyl amido propyl betaine 혼합시킨 것이나 1% SLS에 1% native wheat protein을 혼합시킨 것을 택하여 그 용액의 pH는 7.0이 되게 하여 실험 하였다. 각 팔뚝에 팔을 굽힌 곳에서 5cm 떨어진 곳에 직경이 10mm인 작은 원을 유성 잉크펜으로 표시하고 생물 물리학적 실험을 하였다. 그리고 비트로 테스트는 일반 상법에 의하여 실험하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 천연 밀 단백질 / 계면활성제의 복합물

비가수분해물인 wheat glutenin 단백질은 비교적 농축되어 순수한 물에 용해된 용액은 계면

활성제 혼합에 의하여 얻어질 수 있다. 단백질에서 비이온성 계면활성제 결합은 결합비, 비특성, 비공유결합성에 의하여 가능하다. 이때 비공유결합성은 이온성, 소수성, 수소결합 및 반데르발스 등의 상호작용에 의하여 이루어지는 것이다. 이로 인한 주요한 결과는 계면활성제 분자가 수화나 결합된 종류로부터 미셀의 형태로 전환되는 동안 단백질 코일을 다양하게 퍼지게 한다.

세제의 많은 양은 단지 많은 결합위치를 드러내어 강한 펼침을 겪은 후 단백질에 의해 속박되었다. 만약 그렇지 않으면 리간드에 접근할 수 없어 하나의 새로운 복합체를 형성하게 된다. 단백질이 물에 대한 용해도가 증가할 뿐만 아니라 열에 대한 변화에 안정성을 가지게 되었다. 그의 펼침은 표면의 소수성을 증가시키는 아미노산의 소수성부의 사이드 체인의 노출과 다수의 결합 위치 변화로 Fig. 2과 같은 형태를 갖는다[5].

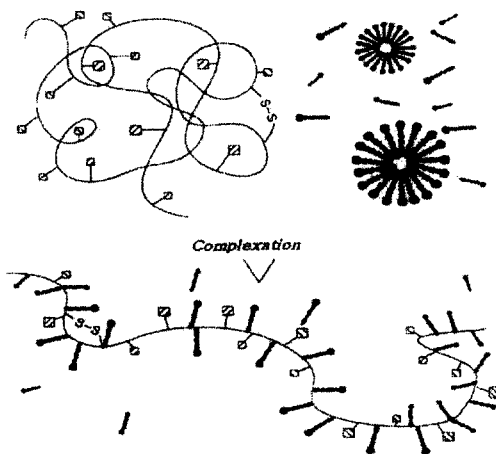


Fig. 2. Protein-surfactant complexation produces unfolding of the polypeptide coil and exposure of many binding sites. The grey squares represent the lipophilic amino acid side chains; their size alludes to their hydrophobicity degree.

계면활성제와 단백질과의 친화력이 그들의 소수성을 증가시키는 것임을 Stinhardt가 밝혔다

[8]. 그리고 이로 인한 복합체는 가역적이고 단백질은 리간드 제거에 의해 원래의 접힌 형태로 쉽게 되돌아 갈 수 있다[9]. 개개의 결합된 리간드-단백질쌍이 묘사되는 동안 혼합물의 두 종류의 물이나 무게비가 나타난다. 결합한 계면활성제의 양은 평형에 도달할 때까지 계면활성제의 용해성에 반대하여 단백질을 투석함으로써 측정될 수 있다. 물과 잔유물의 적정에 의한 투석으로 여분의 계면활성제를 제거한다. 이에 대한 변화성 Fig. 3에 일괄 도시하였다.

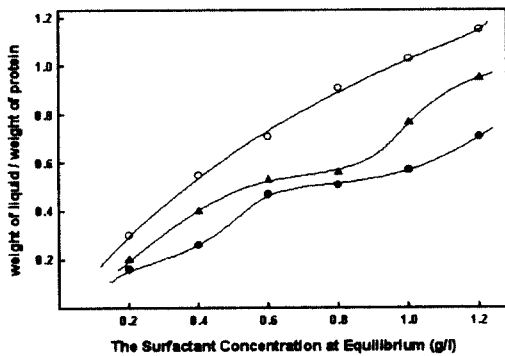


Fig. 3. Binding isotherms at 25°C for wheat protein with anionic surfactant t. (○ ; sodium lauryl sulfate, ● ; sodium laureth sulfate and ▲ ; sodium olefin sulfonate ).

리간드의 탄화수소 일 부분은 구속력이 있는 에너지의 주요한 몫에 기여한다. 비이온성 계면

활성제 경우에는 쿨롱힘(coulomb force)이 보조적인 기여를 하는 것으로 나타난다. 비이온성 계면활성제 결합은 PH 5.4~6.8범위 이상에서 독립적이다.

계면활성제의 결합에너지가 피부 공격과 비교가 된다는 것은 매우 주목된다. 이는 Duhring chamber 테스트에 의해 결정되고 이는 sodium lauryl sulfate>sodium olefin sulfonate>sodium laureth sulfate>sodium cocoate>anphoteric 순이다. 단지 비이온성 계면활성제를 가지고 순수한 천연단백질의 비교적 높은 안정성을 갖는 것이 일반적이다. 이용 가능한 상업적 제품의 일반적인 특이성을 Table 1 표시하였고 복합체의 하나의 예를 든 화학구조는 Fig. 4에 도시하였다. wheat protein 농도는 완결된 생산품에서 꼭 필요한 양과 받아 드릴 수 있는 가치 내에서 점성을 유지하기 위하여 필요한 양 사이의 조성을 이룬다. 리간드양은 저온에서 노출될 때 단백질 분리를 피하기 위하여 혼합물의 양을 과량 사용하였다.

### 3.2. 임상학적 수분 손실량

자극성 평가는 수분 손실량측정[Transepidermal Water Loss(TEWL)] 측정에 의해 코네니움층 장벽기능의 무증상의 변화를 밝혀 내는 매개 변수로 이루어진다. 측정 온도는 20~25°C 이고 45~55°C에서 증발계 Tewameter TM210로 얼룩의 제거 후 24, 48, 72hr에서 비교하였다.

TWEL측정은 최초의 기준선, 두선의 교차점에서 아래와 같은 식에 의하여 TWEL Rel%를 산출한다[10].

Table 1. Native Protein/Surfactant Complexes : Commercial Range and General Characteristics

Protein/Surfactant Complex	Abbreviation	General Characteristics
native wheat protein/ sodium lauryl sulfate	NPL <sub>1</sub> S	surfactant content 5~8 % ash content 1~2 %
native wheat protein/ sodium laureth sulfate	NPL <sub>2</sub> S	low colour and odous-clear liquid protein content 5~6 %
native wheat protein/ sodium olefin sulfonate	NPOS	full water miscibility surfactant miscibility
native wheat protein/ sodium cocoate	NPSC	stability over the pH range 5~8 ( > 9.5 for type AC )

$$TEWL \text{ Rel}\% = [(X_t/X_c)_f * (X_t/X_c)_b] * 100$$

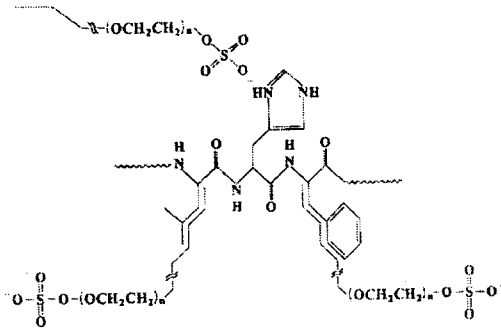


Fig. 4. Schematic chemical structure of native wheat protein-laureth sulfate complex. Hydrophobic and ionic bonds are exemplified.

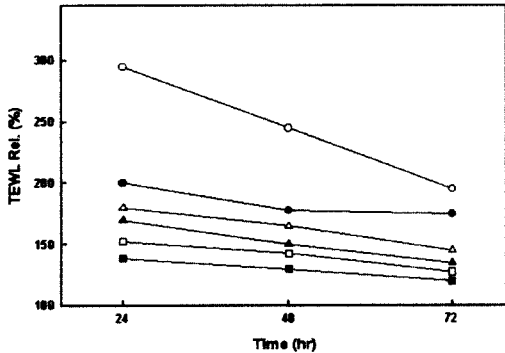


Fig. 5. Transepidermal water loss Rel. % at 24, 48 and 72 hr for the application of sodium lauryl sulfate/protein (1:1) conc. 0.5 wt % for both. (○ ; sodium lauryl sulfate, ● ; sodium lauryl sulfate/keratin hydrolysate, △ ; sodium lauryl sulfate/collagen hydrolysate, ▲ ; sodium lauryl sulfate/ elastin hydrolysate, □ ; sodium lauryl sulfate/wheat protein hydrolysate, and ■ ; sodium lauryl sulfate/native wheat protein).

여기서,  $X_t$ 은 어느시간이 지난후 TEWL값,  $X_c$ 은 조절이 완성된 TEWL값,  $(X_t/X_c)_f$ 은 일특이 완전히 제거되고 18hr 지난후  $X_t$  와  $X_c$ 의 비율,  $(X_t/X_c)_b$ 은  $X_t$  와  $X_c$ 의 기준값의 비율로 이 결과는 Fig. 5에 일괄 도시하였다. 단백질을 포함하고 있는 모든 용액이 최적의 실행에서 보여 주듯이 sodium lauryl sulfate 와 wheat protein의 복합에 기인하는 것이 TEWL 증가를 보다 저지되는 것으로 나타났고 그리고 sodium lauryl sulfate/wheat protein hydrolysate, sodium lauryl sulfate/elastin hydrolysate, sodium lauryl sulfate/collagen hydrolysate, sodium lauryl sulfate/keratin hydrolysate의 순으로 수분 손실량은 많아졌다.

### 3.3. 정전용량분석

음이온성 계면활성제를 기초로한 세제의 피부 내성을 증가시키기 위하여 자주 사용되는 계면활성제와 천연 wheat protein의 비자극성을 비교하기 위하여 사용된다. 다음과 같이 점막 테스트보다 좀더 현실적으로 고려 될 수 있는 노출 과정을 따른다. 4명 실험 지원자는 실험용 용액을 가지고 3주 동안 5분씩(주당 5일연속) 하루에 두 번씩 세척을 실시한다. 이때는 37°C의 항온조에 팔뚝을 담근다. 팔뚝 하나는 1% sodium lauryl sulfate 용액에 노출시키고 다른 팔뚝에는 1% sodium lauryl sulfate에 1% cocoylamidopropyl betaine 와 1% cutaneous protein를 혼합시켜 그 용액의 PH는 7.0되게 하였다. 각 팔뚝에 팔을 굽힌 곳으로부터 5cm떨어진 곳이 직경이 10mm인 작은원을 유성 잉크 펜으로 표시하고 생물 물리학적 측정을 행한다. Fig. 6은 TEWL의 평균이동과 전기적 정전 용량인 EC의 변화성을 나타낸 것이다. 이는 비이온성 계면활성제에 의한 총 코네니움의 투과성과 건조에 의한 저항력에 버금가는 천연 단백질 보호 효능으로 표현될 수 있다. 순수한 천연 단백질과 계면활성제의 복합체는 세제의 효능을 위한 단백질의 첨가물로 이는 순수한 계면활성제보다 장쇄사슬을 갖는 천연단백질을 첨가한 것이 피부에 보다 좋은 보호효과를 갖게 된다.

그리고 복합적인 계면활성제의 존재로 인하여 효과적인 표면활성을 유지하고 몇몇 생산성 제품 개발에 이용될 것으로 기대된다. 또한 일반적으로 계면활성제의 사용 농도보다 보통 0.5~2%정도 사용량이 적어도 계면활성제에 상용하

는 세척력과 거품 생산성을 갖고 있어 기본적인 계면활성제와 대체될 수 있다. 그리고 훨씬 더 낮은 자극 잠재성을 갖고 있다. 복합체의 특별한 구조적 선택은 세제를 기초로 한 바이온성 계면활성제의 구조적 형태에 의하여 결정된다. 피부의 내구성을 향상시키기 위하여 복합체의 농도의 비율은 단백질과 계면활성제는 1:1.5로 조정됨이 가장 합리적이다.

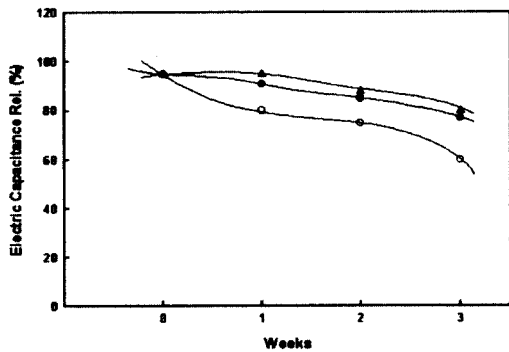


Fig. 6. Electric capacitance for sodium lauryl sulfate (○), sodium lauryl sulfate+betain (●) and sodium lauryl sulfate+wheat protein (▲) as Rel % values with respect to the initial values.

### 3.4. 비트로 테스트

가수분해를 비교 실험하는 콜라겐의 경우 막이 부푸는 반응에 의한 비트로 테스트(vitro test)에 의하여 얻는다. 이 방법에는 용액에 담겨진 불용해성 콜라겐 필름을 흡수하려는 피부 자극에 비례한다는 것이다[11]. 물의 흡수는 타이트하게 된 물이 사용되는 방사능 측정에 의해 평가되거나 단순한 중량 결정에 의한 것이 아니라 표준화되었던 과정이 적용 될 때 평가될 수 있다. 중량 측정 방법에 의해 Fig. 7에 보고되는 결과를 얻게 되었다.

이때 모든 용액은 phosphate buffer 1mM로 PH 6.00되도록 조절하였고 24시간 동안 50°C에 유지되도록 하였다. 각종 단백질을 함유한 혼합 계면활성제의 비트로 테스트한 결과 천연 wheat protein인 경우가 가장 양호하였고 가수분해된 keratin, collagen 및 elastin 등은 거의 동일한 물의 흡착량을 가져왔다.

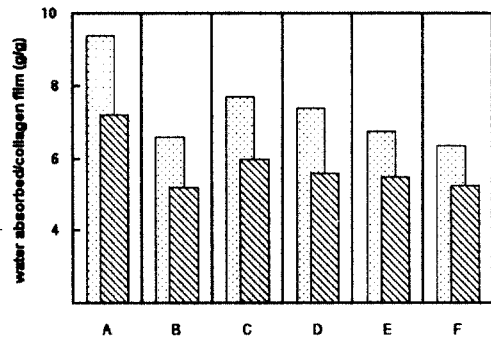


Fig. 7. Water uptake for 0.5 % sodium lauryl sulfate (□) and 0.5 % sodium laureth sulfate (▨) solutions added with different protein substances(0.5 %).

- A ; Pure susfactants
- B ; Pure susfactant with native wheat protein
- C ; Pure susfactants with keratin hydrolysate
- D ; Pure susfactants with collagen hydrolysate.

## 4. 결 론

비가수분해성인 긴 사슬을 갖는 wheat protein은 계면활성제와의 복합체의 형태로 액상의 세제에 사용될 수 있다. 물에 대한 용해성과 안정성은 단백질의 폴리펩티드 사슬의 가역적인 전개에 의해 이루어진다. 소수성이 큰 분자로 이루어진 것들은 바이온성계면활성제의 피부자극에 대한 잠재력을 현저하게 줄일 수 있고 피부를 해치는 세제와 가수분해물 보다 더 좋은 효능을 가졌다.

## 참고문헌

1. J. A. Reynolds, S. Herbest, H. Polet, and J. Steinhardt, *Biochemistry*, **3**, 937 (1967).
2. U. Zeidler, "Influence of Surfactants on the Swelling of Epidermis". XVIFSCCC Congress London, B5 (1988).
3. G. Lang and J. Spengler, "Surfactants in Cosmetic Formulation : Skin Irritancy and

- Physical Properties". XIVIFSCC Congress, Barcelona L.1.3. (1986).
4. A. Teglia, G. Mazzola, and G. Secchi, *Cosm. and Toil.*, **108**, 56 (1993).
  5. J. A. Bietz and J. A. Rothfus, *Cereal Chem.*, **47**, 381 (1970).
  6. J. A. Bietz and J. S. Wall, *Cereal Chem.*, **50**, 537 (1973).
  7. A. Ray, J. A. Reynolds, H. Polet, and J. Steinhardt, *Biochemistry*, **5**, 2606 (1966).
  8. J. Steinhardt, J. R. Scott, and K. S. Birdi, *Biochemistry*, **16**, 718 (1977).
  9. R. Pitt-Rivess and F. S. Amberg-Impimbato, *Biochem. J.*, **109**, 825 (1968).
  10. J. Zhou, R. Mark, T. Stoudemayer, A. Sakr, J. Leon Lichtin, and K. L. Gabriel, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **42**, 105 (1991).
  11. J. Blake-Haskins, D. Scala, L. Rhein, and C. Robbins, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **37**, 199 (1986).