Biosurfactant의 화장품공업에 대한 응용

(주)태평양 가정용품연구소
선임연구원 조 상 우
선임연구원 이 철 구

1. 서 론

계면활성제는 동일 분자내 친유기와 친수기를 갖는 물질로서 계면에 작용하여 계면장력 등 계면의 현상을 현저히 변화시키는 물질이다. 이러한 계면활성제는 화장품 뿐만 아니라 식품, 섬유, 페인트 등 사용되지 않는 공업 분야가 없다고 할 정도로 다양하게 응용되고 있다. 특히 화장품 분야에서 계면활성제는 크림, 로션 등의 유화(emulsion) 제품이나 스킨로션 등의 가용화(solubilization) 제품 및 파운데이션 등의 분산(dispersion) 제품의 제형화에 있어서 필수적으로 사용되고 있다[1]. 아울러 피부 보습효과, 피부 재생 촉진, 피부 보호 효과를 주는 물질과 같은 피부의 생리활성 물질들의 상당 부분도 계면활성제와 유사한 구조를 갖기 때문에 계면활성제의 개발은 단지 계면에 작용하여 어떠한 제형을 만드는데 국한되지 않고 이러한 생리적 기능을 높여줄 수 있는 물질의 개발로 까지 나아가고 있다고 할 수 있다.

이러한 계면활성제 중 특히 Biosurfactant는 좁은 의미로는 미생물의 배양이나 효소를 이용하여 생산될 수 있는 계면활성제를 뜻하나, 넓은 의미로는 식물, 동물, 미생물 등 생물체가 생산, 분비하는 계면활성 물질을 모두 포함하는 천연의 계면활성제로 정의할 수 있다[2]. 최근 이러한 Biosurfactant를 개발하여 화장품에 응용하려는 연구가 활발히 진행되고 있는데[3][4], 그 이유로는 첫째, 기존의 합성 계면활성제에 비해 생리적 안전성이나 생분해성이 높을 가능성이 많으며 또 기존의 합성 계면활성제에서 가질 수 없는 어떤 생리적 활성을 갖출 수 있다는 점과 둘째, 자원의 제한 등으로 기존의 합성 방법으로 생산되던 계면활성제를 보다 발전된 Biotechnology 기술을 이용하여 고정화 효소나 미생물 발효와 같은 기술로 보다 순도가 높고 값싸게 생산할 수 있다는 데 있다. 그러나 아직 화장품 공업에서 Biosurfactant 중 범용적인 기능을 가지는 계면활성제로서 이용되고 있는 물질은 거의 없으며, 좁은 의미의 Biosurfactant (즉 미생물에 의해서 생산되며 어떠한 생리적 기능만을 갖는 것)로서 특정 화장품 회사에서 개발하여 자신의 제품에만 응용되고 있는 sophorolipid 유도체, Trehalose 유도체 정도가 알려져 있다[4]. 미생물 배양으로

얻을 수 있는 Biosurfactant 가 화장품공업에서 아직까지 일반화되지 못하고 있는 이유는 첫째, 합성에 의해 얻을 수 있는 계면활성제에 비해 그 종류가 극히 제한되어 다양하게, 즉 여러 가지 HLB값을 갖도록 하기가 어렵고, 둘째, 가격 또한 아직까지는 고가여서 유화, 가용화, 분산 등의 범용적인 목적으로 사용하기에는 경제성이 떨어지며, 셋째, 미생물 배양에서 생산되는 계면활성제인 경우 단일의 계면활성제 물질만을 정제하기가 극히 어려울 뿐만 아니라, 또 정제 과정에서 포함되는 불순물에 의해 피부 자극이 유발될 수 있다는 것도 이러한 계면활성제의 응용에 커다란 장애 요인이 된다고 할 수 있다. 이러한 요인 외에도, 원료 수급이 어렵기 때문에 응용에 필요한 물성 및 성능 실험이 제대로 이루어지지 않아서 적당한 용도로 개발되지 못하고 있다.

이와 관련하여 본론에서는 화장품공업에서 사용되는 계면활성제의 개발 및 선정에 있어서 필수적이라 할 수 있는 안전성 관련 평가방법과 천연에서 얻어지는 계면활성제(광의의 Biosurfactant)의 화장품공업에 대한 응용에 관하여 중점적으로 기술하고자 한다.

2. 본 론

1) 화장품공업용 계면활성제의 안전성 평가방법[5)]

화장품 공업에서의 계면활성제는 유화, 가용화, 세정, 분산 등의 목적으로 사용되고 있는데, 적합한 계면활성제의 선정에 있어서 사용 목적에 맞는 계면활성제로서의 성능보다는 화장품이 피부에 직접 도포 되는 제품이라는 점에서 역시 피부에 대한 안전성이 보다 더 중요한 기준이 된다.

계면활성제의 피부에 대한 작용으로는 표피 지질의 제거, NMF의 제거, 단백질 변성 작용, 경피 흡수성, 세포 독성 등의 여러 가지가 있을 수 있는데, 실질적인 피부 자극성은 이러한 여러 가지 요소가 복합적으로 작용하여 일어난다고 생각된다.

화장품이 점점 더 기능성을 중시하고 안전성을 강조하는 경향에 따라, 피부에 대한 계면활성제의 안전성을 평가하는 시험법들이 중요하게 되었다.

화장품용 계면활성제 원료의 피부에 대한 안전성을 평가하는 각종 시험법은 다음의 (표 1)과 같다

(표 1) 계면활성제의 안전성 평가방법

시 험 법	내 용
in vivo 시험법	
침적법	좌우 양손을 각기 다른 계면활성제 용액에 침적실험을 반복한 후, 皮膚乾燥落屑性을 비교한다.
Circulation 법	상박의 안쪽에 계면활성제 용액이 순환 가능한 cap을 부착하고 일정 시간 계면활성제 용액을 통과 시킨 후, 상태를 비교한다.
Cap 진동법	상박의 안쪽에 계면활성제 용액이 순환가능한 cap 을 부착하고 일정시간 진동시킨 후, 상태를 비교한다.
콜레스테롤 용출성 시험	계면활성제 용액에 의한 인체 피부에서의 콜레스테롤 용출량을 분석한다.
SUMP 법	계면활성제 용액을 patch test 후, SUMP 판에 replication 하여 피부표면의 상태를 관찰한다.
in vitro 시험법	
단백질변성시험	· 단백질로서 알부민, 헤모글로빈을 이용하여 각종 계면활성제에 대한 변성율을 측정한다. · BSA 을 이용하여 각종 계면활성제에 의한 Circular Dichroism의 변화를 측정한다. · 산성phophatase 를 이용하여 각종 계면활성제에 의한 효소 활성의 저해율을 측정한다. · Callus 粉을 이용하여 -SH기의 유리량을 측정한다. 이것은 단백질의 고차 구조의 unfolding 의 결과로 나타난다.
흡착성시험	· Keratin powder, Hide powder를 이용하여 각종 계면활성제의 흡착성을 측정한다. · 마우스의 背部皮膚에 각종 계면활성제 용액을 접촉한 후, 피부에 흡착된 계면활성제의 양을 측정한다.
피부투과성	· 마우스의 背部皮膚를 계면활성제 용액과 receptor 사이에 넣고, receptor 측에 투과된 계면활성제의 농도를 경시적으로 HPLC 로 측정한다.
세포독성시험법	인체의 각화세포나 선유아세포등을 이용하여 세포독성 등을 평가한다.
피부모델법	인체의 선유아세포나 각화세포에 의한 3차원 재구성 피부모델을 이용하여 세포 독성, 세포가 방출하는 Cytokine 같은 염증성 물질의 생산량을 평가한다.
리포좀법 (적혈구 포함)	계면활성제에 의한 리포좀막의 파괴 정도를 측정한다.
팽윤법	돼지 피부를 계면활성제 용액에 침적후, 변성 정도와 건조 표피와의 중량차를 측정한다.

안전성이 높은 계면활성제를 검토하기 위해서는 보다 정확한 안전성 시험법에 의한 평가가 필요하다. 그러나, 피부 자극성 자체가 한가지 원인으로만 발생하는 것이 아니고 여러 요인이 복합적으로 작용하여 발생하므로, 한가지 시험법만으로 이를 평가하기는 곤란하고 사용 조건과 방법(사용량, 농도, 접촉시간, 사용부위)등을 고려하여 종합적으로 판단되어야만 한다. 또한, 최종적으로는 실 사용 실험에 의하여 확인 실험되어져야 한다.

이러한 평가방법의 예로서, 세정목적으로 많이 사용되고 있는 몇 가지 계면활성제에 대한 평가 예를 들어보면 다음과 같다.

Biosurfactant 의 일종인 아미노산계 계면활성제와 대표적인 음이온 계면활성제인 SLS, SLES, MAP, Lauric soap 과의 피부누적자극성, 인체 patch test, 침적자극성, 콜레스테롤 용출량 및 흡착성 비교를 행한 결과는 다음과 같다.

L-soap : Sodium laurate

LS : Sodium laurylsulfate

ES : Sodium laurylethersulfate

AP : Sodium monolaurylphosphate

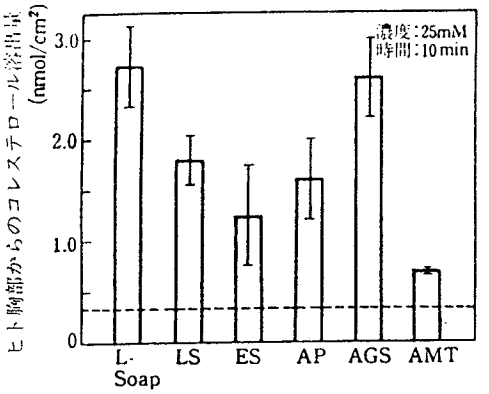
AGS : Sodium N-lauroylglutaminate

AMT : Sodium N-lauroyl-N-methyltaurate

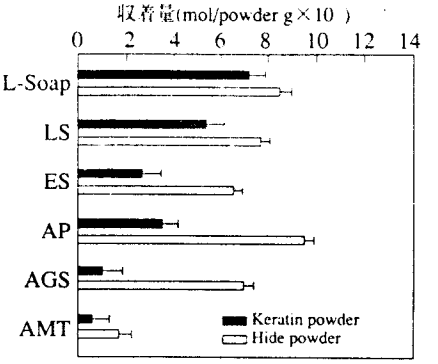
(표 2) 각종 계면활성제의 자극성

	皮膚累積刺激性	48h閉塞パッチテスト		浸漬刺激性
	評点	陽性率 (評点)		評点
	100 mM	100mM	50mM	100 mM
L-Soap	0	23/29 (1.09)	12/29 (0.66)	72
LS	2.1	·····	28/29 (1.66)	50*
ES	0.8	16/29 (0.76)	13/29 (0.63)	17
AP	0.2	3/29 (0.17)	3/29 (0.14)	51
AGS	0.3	11/29 (0.60)	12/29 (0.63)	11
AMT	0.2	13/29 (0.64)	12/29 (0.62)	14

*33mM



(그림 1) 각종 계면활성제의 콜레스테롤 용출량



(그림 2) 각종 계면활성제의 흡착성

피부 누적 자극성, 패치 테스트, 침적 자극성 실험과 콜레스테롤 용출성, 흡착성 등의 실험 결과가 반드시 일치하지는 않으나, 전반적으로 AMT가 낮은 자극성을 보이고 있다고 말할 수 있다. 이외에도 피부 잔류성, 세포 독성과 같은 실험을 종합적으로 행하여, 최종적으로 제품 실험을 거친뒤, 안전성을 평가 할 수 있다.

2) 화장품공업에서 천연계면활성제

화장품공업에서는 옛날부터 천연유지를 이용한 비누, 단백질 유도체, 사포닌, lecithin 등과 같은 동, 식물에서 얻어진 천연 계면활성 물질이 각종 제품에 널리 쓰여져왔다. 이러한 천연 계면활성 물질을 크게 나누어 보면 첫째 천연물에 존재하는 계면활성제, 둘째 천연물의 구성 요소의 재결합에 의해 생성된 계면활성 물질, 셋째 천연물위 분해 생성물로서 얻은 계면활성 물질, 넷째 천연물의 구성 요소를 화학 수식하여 얻은 계면활성 물질로 대별할 수 있다[6),7)]. 또 이러한 계면활성 물질의 친유기와 친수기를 나누어 보면 친유기로서는 대개 고급 지방산, 고급 지방알코올, 스테로이드 등으로 이루어져 있으며 친수기로서는 당, 올리고 펩타이드, 인지질, 카르복시산염, 다당류 및 단백질 등의 고분자 물질로 이루어져 있다.

현재까지, 화장품용 계면활성제로 가능성이 있는 수많은 물질이 발견되고 있으나, 안전성, 기능성 측면에서 충분한 검토가 이루어지지 못하여, 실제로 응용된 예는 그리 많지 않다. 현재 화장품 공업에 사용되고 있는 천연 계면활성물질의 대표적인 것을 (표 3)에 나타내었다.

(표 3) 화장품용의 천연 계면활성 물질의 예

Fatty acid 계	C_{12} 이상의 지방산 soap, 고도불포화지방산, 금속비누, Spiculisporic acid, Agaricic acid, Corynomycolic acid, Mycolic acid
인지질계	난황Lecithin, 대두Lecithin, Lysolecithin, 경화Lecithin 등
단백질유도체	콜라겐유도체, 케라틴유도체, 밀크단백질, 대두단백질 등
사포닌계	chirayasaponin, 인삼, 대두, 팥 사포닌 등
N-acylamino acid	Acylglutamate, Acylsarcosinate, Acyltaurate 등
기타	Sugarester(효소이용), Monoglycerides(효소이용), Lanolin 유도체, Glycolipid PSL, Glychyrrhizin acid 및 유도체 등

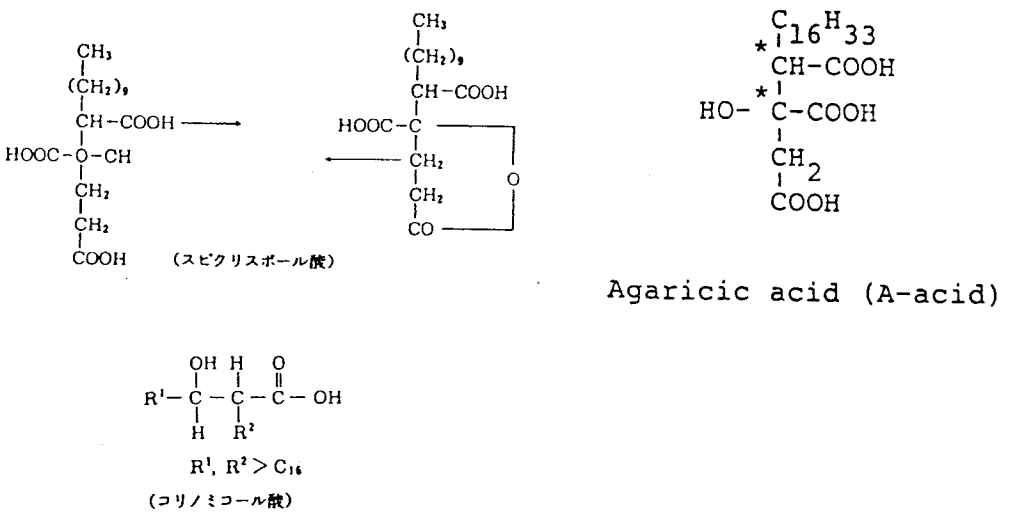
화장품공업에 있어서 천연계면활성물질을 사용한 역사는 길지만, 미생물에서 생산된 본격적인 의미에서의 Biosurfactant 를 사용한 것은 花王이 "Sofina" 라는 브랜드에 사용한 Glycolipid 계의 Sophorolipid 유도체가 최초라고 말할 수 있다[4].

1) Fatty acid [6),7),8)12)]

가장 최초로 사용된 천연계면활성제이며, 현재에도 널리 사용되고 있다. 화장품용으로는 C_{12} 이상의 포화 지방산이 많이 사용되며, 특히, Stearic acid 가 사용량이 가장 많고 중요하다. 리놀레인산 등도 특수한 목적으로 사용된다. DHA 같은 일부의 고도 불포화지방산은 독특한 생리활성으로 인해 특수한 목적으로 사용되기도 하나, 일반적으로 저급지방산이나 고도 불포화 지방산은 자극성, 색상, 냄새, 산패 등과 같은 문제로 범용적인 원료로 사용되지는 않는다. 통상, 화장품에 油相原料로서 유지, 왁스, 탄화수소, 에스테르오일, 고급알코올 등과 같이 사용되거나, 비누를 형성하여 유화제로서 사용되기도 한다. 또한, 각종의 에스테르, 금속비누, 계면활성제의 원료로서 다수의 유도체를 형성하여 각종 제품에 널리 사용된다.

최근에는 이중결합을 가진 지방산의 Polymerization을 통한 고분자형의 지방산, 종래에 사용되던 직쇄형의 알킬기가 아닌 라놀린 지방산과 같은 분지형의 알킬기를 가진 지방산, -OH 기를 가진 하이드록시 지방산 등의 물성 및 응용에 대한 연구가 많이 되고 있다. 또한, 미생물을 이용하여 특수한 구조를 가지는 지방산을 생산하려는 연구가 되고 있다. 특히, 천연계면활성제 중에서 미생물에 의한 발효 공정에 의하여 생산되는 긴 사슬의 지방산계 계면활성제를 biosoap이라 한다. 미생물에 의한 유기산의 생산은 예로부터 잘 알려져 왔는데, 초산, 유산, 글리콘산, 개미산, 구연산 등 다수의 유기산이 당질의 산화적 분해와 대사를 이용한 발효 생산에 의해 생산되고 있다. 그러나 종래 당질의 발효

에 의하여 계면활성을 나타내는 긴 사슬의 지방산을 얻는 방법에 대하여는 별로 알려진 바가 없다. 최근 석유 미생물을 이용하여 탄화수소를 기질로 미생물을 작용시킴으로 기질에 관능기를 도입하는 발효생산 기술이 개발되었고 앞으로는 보다 긴 사슬의 지방산과 긴 사슬의 다염기산의 공업적 양산이 가능하게 될 것이다. 예를 들면, C6-C16의 알칸을 발효법에 의해 산화하여 긴 사슬의 DICARBON산을 얻는 방법이 다수 보고되었다. UCHIO등은 N-HEXADECANE 으로 부터 1,14-TETRADECANE DICARBON산을 고수율로 얻는 방법을 보고하였다. 이와 같이 미생물에 의한 N-알칸의 산화는 선택적이고 직접 DICARBON산을 생성하는 DI-TERMINAL OXIDATION이 일어나기 쉽다. 따라서 계면활성을 갖는 긴 사슬의 DICARBON산 제조법으로는 수 단계의 공정을 필요로 하는 화학합성법보다는 발효생산 방법이 보다 유리하다. 또한, Spiculisporic acid, Agaricic acid, Corynomycolic acid, Mycolic acid 등과 같은 특이한 구조를 갖는 지방산 형태의 천연계면활성 물질들이 미생물에 의하여 생산되어 용도가 적극 검토되고 있다. 이들은 천연계면활성제로서는 비교적 세정력도 강하며, 침투력, 유화력도 우수하다고 보고되고 있다. 특히, Agaricic acid 는 특이한 생리활성으로 발한 조절기능이 있어서 화장품 원료로 응용이 유력하다. 그러나, 아직은 고가로서 비교적 고수율로 얻어지는 Spiculisporic acid 도 2500円/kg(92년) 정도의 가격이므로 실용화에는 생산기술의 발전이 필요하다.



(그림 3) Spiculisporic acid, Agaricic acid, Corynomycolic acid

2) Lecithin[9)10)]

레시친은 천연의 양성 계면활성제로 본래는 인지질의 일종인 phosphatidyl choline을 지칭하였으나 현재는 공업적으로 생산되는 난황과 대두 등에서 유출, 정제되는 인지질을 포함하는 지질 제품 군을 총칭하는 의미로서 통용되고 있다. 레시친은 두 가지의 아실기의 사슬과 글리세린과의 결합 위치 및 극성기의 종류에 따른 각종 인지질의 혼합물로 되어 있다. 일반적으로 시판되는 레시친은 방향족 이나 지방족 탄화수소, 유동 파라핀, 식물유 등에 잘 용해되며, 순수한 것은 알코올에는 용해되나 아세톤에는 용해되지 않는다. 고순도의 레시친은 미황색, 반투명, 왁스상의 고체로 되어있고, 불안정하여 공기와 접촉하면 황색 또는 황갈색이 된다. 레시친은 흡습성이 좋고 독성이 없어서 식품용 유화제로서 주로 사용되고 있다. 레시친은 화장품 공업에서 유화제뿐만 아니라 유분으로도 사용되며 립스틱과 같은 제품에 사용하여 안료의 분산제로 사용하기도 한다. 비누와 샴푸 같은 세정제품에서도 피부나 모발의 과다한 탈지를 방지하고 알카리에 대한 완충작용을 하기도 한다. 또한 사람의 피지 중에 중요한 성분으로 emollient cream이나 hand cream등에 배합되어 피부 보습제로서 사용한다. 대두 레시친과 난황 레시친의 조성이 달라 그 효과에서도 다소 차이가 있다. 시판되는 난황 레시친은 대두 레시친보다 계면활성력이 좋고 swelling colloid 를 형성한다는 점에서 cream이나 유액류에 보다 효과적이나 동물성 원료라 색상 및 취기의 경시변화가 빨라 사용에 주의가 필요하다. 레시친은 양쪽성 계면활성제로 산성 및 알카리성에서 유화력을 가지지만 알카리성에서는 가수분해되어 choline과 인산에스테르 결합의 분해가 일어나기 때문에 화장품에 사용될 때는 pH 3 - 7 범위 내에서 사용된다. 또한 고순도의 레시친은 M.P.가 높아 화장품 제조시 그대로 사용하지 않고 보통 스쿠알렌과 같은 다른 액상유에 녹여 사용하는 것이 일반적이다.

최근에는 레시친에 특징과 기능을 부가하여 개질 레시친의 제조가 공업적으로 행해지고 있는데 대표적인 것으로는 인지질을 Phospolipase 로 처리하여 lysolecithin 을 얻는 방법이 있다. lysolecithin은 친수성이 향상되어 안정한 O/W 에멀젼을 형성하여 유화제로서 사용된다. 또한, 빛, 열, 산소 등에 대한 안정성을 향상시킨 경화 레시친, 레시친의 글리세린 골격의 특정 위치에 특수한 지방산을 첨가한 레시친은 인공폐 계면활성제의 성분으로 사용되기도 한다. 또한, 인지질을 이용, 리포좀을 제조하여 유용 성분을 포함시켜서 화장품과 의약품에 응용하기 위한 연구도 활발히 진행되고 있으며, 이를 응용한 화장품들도 다수 등장하고 있다.

3) Saponin[11][12]

친유기로 triterpene 같은 스테로이드 골격의 다환체이며, 친수기는 복잡한 구조를 가지는 당류로서 비이온성이 주류이다. terpene 을 골격으로 가지므로 향료의 가용화, 유화가 기대되며, 표면장력 저하능이 크고, pH 에 따른 물성 변화가 적다.

식물계에 광범위하게 분포하는 triterpene, steroid 계의 배당체(glycosides)의 총칭이다. 이름에서(라틴어의 sapo, 비누) 알 수 있듯이, 수용액에서 강한 기포력을 가진 비누와 같은 용액을 만드는 계면활성 물질이다. 대부분의 물질이 특수한 약효가 있어서 거담, 진해, 소염 등의 약제로서 사용되는 것이 많다. 용혈성, plasma toxin, fish poison 이 있으나 사람이 경구적으로 섭취하면 흡수되지 않으므로 직접적인 독성은 없다. 항생제 성능을 가진 것이 많은데 대표적인 것으로는 Digitonin, Dioscin, aescin 등이 있다.

triterpene 계의 saponin 이 있는 延命皮는 無患子나무의 과육으로서 생약보다는 세안제로서 사용이 가능하다. 그 saponin은 강한 대전방지력과 항염증 작용이 있고, 피부와 모발에 대한 자극 완화성, 기포 질이나 모발의 윤활 개량제로서 샴푸나 린스에 첨가되고 있다.

chirayasaponin 은 칠레, 페루, 볼리비아 지역에 분포하는 qullaja saponaria mulina(통상 sabon 木) 의 상록교목의 수피에서 얻어지는 triterpene 계의 saponin 으로 다른 사포닌에 비해 우수한 계면활성과 균질성을 가지고 , 남미나 유럽에서 예로부터 세정제나 발포제로서 사용되었다. FDA나 BP에도 수재되어 있고, JECFA에 의해서도 안전성이 확인되었다. 기포력은 친수성이 높은 polyglycerin 지방산 ester 나 sugar fatty acid ester 에 비해 기포력이나 안정성도 좋다. 특히, 기포 안정성은 기포의 막점도가 높아서 상당히 우수하다. 음이온 계면활성제이지만, 분자 내에 다수의 수산기를 가지고 있어서, 표면장력이나 기포력은 pH의 영향을 받지 않는다. 또한, 저 농도의 알코올 중에서도 기포력의 변화가 없다.

사포닌의 유화력은 일반적으로 약하다고 알려져 있어 유화제로는 잘 이용되지 않는다. 그러나, 최근에 사포닌의 잠재적인 계면활성 능력을 발휘하게 하는 유화방법이 발견되었다. 수용성 다가 알코올에 사포닌 또는 그의 염을 가열 용해하여 거기에 유상 성분을 첨가하여 투명 또는 반투명의 점성 액체나 겔을 형성시켰다. 그것을 물에 희석하여 입자를 분산하여 O/W emulsion 을 얻는다. 그것은 사포닌 또는 그의 염이 수-유 계면보다도 계면장력이 낮은 다가 알코올-유 계면에 신속하게 배향된다고 생각되고 있다. 그리고, chiraja 사포닌을 이용하여 안정한 유화향료를 얻을 수도 있다. 액당에 사포닌을 용해한

후 호모 믹서로 교반하며 오렌지 오일을 떨어뜨려 투명한 유화 향료를 얻을 수 있다. 또한, 친수성이 높은 polyglycerine 지방산 ester 를 병용하면 내염, 내산성이 향상되는 것도 알려져 있다. 또한 가용화제로서도 사용될 수 있는데 사포닌을 비타민E 의 0.4-0.5 배량 사용하면 물에 투명하게 분산된 비타민 E 수용화 제제를 얻을 수 있다. 기타, 사포닌 중에서 항산화 작용이 있는 대두 사포닌이나 팥 사포닌을 화장료에 첨가하면 피부의 과산화지질량을 감소시키고, 흑피증, 간반, 재발성 피부염 등의 피부 이상을 예방하고 건강한 피부를 보호할 수 있다. 또한, 육모제로서의 이용 등도 있다. 사포닌의 화장품에의 이용은 현재 그다지 많이 되고 있지는 않으나, 금후에 이용 개발이 광범위하게 이루어지리라고 생각되고 있다.

4) sugar ester [4)13)]

Dr. D. Snell등에 의해 1955년 미국에서 최초로 개발되었으나, 공업화와 식품 첨가물로서의 승인은 일본에서 처음 이루어 졌고 미국에서는 1983년 FDA에 의해 식품 첨가물로서 허가되었다. 제조방법은 용매법(Shall-DMF)과 마이크로이멀젼(Nebrasca DKC) 합성법 등이 알려졌으나, 최근에는 효소나 미생물 발효와 같은 biotechnology 를 이용하여 보다 경제적이고 안전한 원료로 제조되고 있다.

이것은 에스테르화도 및 지방산의 종류에 따라 광범위한 HLB를 갖도록 제조할 수 있어 화장품에서 O/W유화제, W/O 유화제, 분산제, 기포제, 왁스베이스로서 night cream, shaving cream, hand cream, 크린싱 크림, 샴푸, 화장비누, 치약, 로션, 정발료 등에 사용된다. 천연물 유도체로 안전성이 높아 피부와의 친화성이 좋고, 피부 표면의 전연성을 개선하는 등의 특징이 있으나 알카리 및 산성에서 다른 에스테르형과 같이 가수분해가 일어나기 쉬운 단점이 있다. 에스테르화도가 높은 슈가왁스를 크림, 유화액 등의 왁스베이스로서 사용하면, 피부, 인체에 대한 생리작용이 부드럽고, 다른 유성기재, 향료 등의 친화성이 좋으며, thixotropy 성이 큰 크림이 되어, 용기에 충진이 쉽고, 피부 표면에 도포가 잘되고 손이 거칠어지는 것을 방지하는 효과가 있다. 립스틱 등에 사용되면 제품의 광택이 좋아지고, 저온에서 전착성이 향상되며, 향료의 보유효과가 좋고, 안료의 분산성이 높은 등의 효과가 있다. 피부와 안점막에 대한 자극성이 적어 저자극성 샴푸의 기제로 최적이다. 구강 점막에 대한 자극성이 적으며, 사용 직후에도 음식물의 맛을 변화시키지 않아서 치약용 세정제로서도 유효하다. 또 항 덴탈 프라그제로서도 유효하다.

5) Glycerin fatty acid ester (Monoacylglycerides) [4)13)]

GMS 는 가장 오래되고 널리 쓰이는 화장품용 계면활성제중의 하나이다. 보통, Monoglycerides는 무기촉매 하에서 220℃ 이상의 온도에서 유지의 glycerolysis 반응으로 제조된다. 이때 짙은 색상의 부생성물이 생성되기 때문에 증류에 의한 이의 정제에 많은 노력이 필요하다. 그러나, 최근에는 저온에서 lipase 를 이용한 glycerolysis 가 시도되어 42℃에서 Pseudomonas fluorescence 의 lipase 와 glycerol/tallow 를 이용하여 70% 의 수율로 얻어졌다. 또한, 온도를 적당히 조작하면 90%의 수율도 가능하여, 이러한 공정을 이용한 경제적인 생산이 기대되고 있다.

6) Lipoaminoacid 및 Lipopeptide [4)14)15)]

Lipoaminoacid(N-acylaminoacid) 및 Lipopeptide(N-acylpeptide) 는 동식물, 미생물의 지질 중에 널리 분포되어 있으며, 분자구조 및 생체기능은 불명확한 부분이 많다.

Lipoaminoacid ester 는 세포막에 존재한다고 알려져 있으며, 생체막의 구성 성분으로, 막구조의 유지, 막기능 발현에 기여한다고 생각된다. 담즙을 가지지 않는 무척추 동물의 소화액 중에 확인된 Lipoaminoacid나 Lipopeptide는 담즙과 같은 방식으로 유지를 유화, 분산시킨다고 생각된다. 또한, 사람의 피부 각질부에 존재하는 것은 피부의 pH 조절, 각질층 보호의 역할을 하는 것으로 추정되고 있으나, 미량 성분으로 응용이 검토된 바는 없다. N-acylaminoacid 중 일부의 계면활성제로서 상세한 특성이 검토되고 실용화되고 있는 것으로는 N-acylsarcocinate, N-acylglycine, N-acylasparagin, N-acylglutamate, N-acylmethyltarin 등이 있다.

Ajinomoto사는 미생물(Pseudomonas, Xanthomonas, Gluconobacter)을 이용한 N-long-chain acylaminoacids의 제조에 관한 특허를 출원하였다. N-long-chain acyl glutamates 는 안정한 O/W emulsion 제조에 사용될 수 있다.

또한, 최근에는 고정화 lipase를 이용한 N-acylbond의 합성에 관한 특허도 나오고 있다. 예를 들어, N-ε-oleyllysine과 같은 계면활성제를 triglyceride 와 lysine 의 trans-acetylation 반응으로 별다른 용매 없이 90℃ 에서 60% 정도의 수율로 합성할 수 있다. 또한, N-ε-cocoylornithine과 같은 염기성 아미노산의 N-acyl 형이 피부와 모발의 보습 및 보호 효과를 가지는 것이 특허화 되었다.

< 아실글루타민산염 >

일본 ajinomoto 사에서 주력으로 판매하고 있는 계면활성제로 염의 종류 및 중화도에 따라 다양한 제품을 선보이고 있다. 기포력과 세정력이 우수하고 피부 및 눈에 대한 자

극이 적으며 자체로서 피부와 모발의 컨디셔닝 효과가 있다고 알려져 있어 사용되는 분야도 비교적 넓다. 주로 베이비 샴푸 등의 헤어 제품과 보디클렌저, 클렌징 크림이나 메이컵 리무버 제품에서 세정의 목적으로 사용되고 있다.

< 라우로일메칠타우린나트륨 >

이 계통에 속하는 대표적인 제품은 1930년경에 독일에서 제조된 Igepon T(Oleoylmethyltaurin) 으로서 섬유공업의 중심적 세정제이다. acylmethyltaurin 은 인간이나 동물의 쓸개즙에 존재하는 생체 계면활성제에 있는 taurocol acid 와 유사한 구조를 가진 것이 주목되어 안전성이 높은 계면활성제로서 화장품, 토일레트리용의 유화제, 기포 세정제로 광범위하게 이용되고 있다. 현재 일본 시세이도사의 주력 샴푸의 기제로 사용되고 있다. 피부자극이 적고, 두발의 큐티클의 박리성이 적다고 알려져 있다.

분자 중에 아마이드 결합을 가지고 있어서, 물에 대한 용해서이 양호하다. 또한, 친수기가 sulfonic acid 이므로, 고급알코올의 황산에스테르염보다도 안정성이 좋고, 과산화수소, 차아염소산나트륨 표백에도 강하고, 내산, 내경수성도 좋아서 Ca 염의 분산력도 좋다. Ca, Mg, Al, Cu, Fe, Zn, Cr, Mn 등과도 가용성의 염을 만들며, 산, 알칼리에도 안정하여 각종 염류가 존재하는 계에도 이용된다. acylmethyltaurine 은 적당한 탈지력, acylprotein 에 맞먹는 모발에 대한 컨디셔닝 효과, 경수에서도 우수한 기포력 등, 샴푸 기제로서 좋은 기포력을 갖는 세정제이다. 특히, 컨디셔닝 샴푸에 효과적이며, 산성에도 안정하여 산성 샴푸의 기재로서도 적당하다. 코코일, 라우로일, 미리스틸메칠타우린은 기포, 세정제로서, 팔미틱, 스테아로일메칠타우린은 기포 밀도 개량제로서 세안크림이나 칼슘 비누 분산제로도 사용되고, 화장비누에도 배합된다. 화학적으로 안정한 특성을 이용하여 permanent wave, 염모, 탈모제품에도 사용된다. 또한, o/w 타입의 크린싱크림의 유화제로서도 배합 가능하여 세정성을 향상시킨다.

< Acyl β-alanin >

Kao 의 바디클린저 "Biore U" 에 세정제로 사용되었으며, 피부세포독성, 起炎물질생성, 피부침투성에 대한 생화학적 in vitro 실험결과나 인체피부자극실험에서도 안전성이 입증된 안전한 세정제이며, 수돗물 중의 칼슘과 결합하여 높은 윤활성의 판상 결정을 생성하여 뻣뻣하거나 당겨지지 않는다고 한다.

< Acyl asparagin 산염 >

일본 가네보사에서 샴푸에 배합한 것으로 알려져있으며, 피부자극이 적으면서도 아실글루타메이트에 비해 용해성, 기름때 세정성이 우수하다고 한다.

7) collagen 유도체[11] : Acyl collagen peptide

콜라겐 단백질을 부분 가수분해하여 얻어지는 peptide 와 천연고급지방산과의 축합물로서, 약 50 년 전부터 샴푸, 피부용 세정제, 가정용 세정제에 널리 사용되어온 안전성이 높은 계면활성제이다. 콜라겐은 동물의 피부나 뼈를 형성하는 주 단백질로서 항원성이 아주 낮은 소재이며, 이를 가수분해하면 젤라틴을 거쳐 peptide 가 된다.

콜라겐 -> 젤라틴 -> peptide -> amino acid

콜라겐은 18종의 아미노산이 축합된 단백질이며, hydroxyproline 이나 serine 등의 수산기를 가진 아미노산이 약 16% 함유되어있는 것이 collagen peptide 의 특징이다. collagen peptide 는 분자말단에 $-NH_2$, -COOH 가 있는 이외에 측쇄에는 -OH 나 양이온 또는 음이온성의 관능기가 본체에는 -CONH- 연결기가 있어서 피부나 모발에 강한 친화성을 나타낸다. collagen peptide 의 이러한 성질을 이용하여, 화장품, 토일레트리 제품에 널리 이용되고 있다.

예로부터 알려진 천연계면활성제 유도체의 하나로 공정개선이 꾸준히 이루어져 안정적 공급이 가능하게 되었다. 친수기로 콜라겐 펩타이드를 사용한 안전성 높은 계면활성제로서 주로 두발용 제품에 이용되었으나, 음이온 계면활성제의 자극을 완화시켜주며 세정력을 높여준다.

아실콜라겐펩타이드는 지방산기로 구성된 친유부와 -COO-말단기에서 구성된 친수부로 이루어지며, 상대 이온은 Na, K, TEA 등이다. 친유부와 친수부 간에 비이온성 친수기인 -OH나 양이온성, 음이온성기의 측쇄를 가진 펩티드 잔기가 있으며, 콜라겐펩티드가 가진 피부, 모발에 대한 친화성, 보호성, 보습성 등 독특한 성질을 나타낸다. 아실펩티드는 생분해성이 좋고, 경구독성도 없으며, 안점막에의 자극도 적은 안전성이 높은 음이온성 계면활성제이다. 샴푸시의 모발 보호 및 손상모를 수복하는 작용, 세정제의 pH 완충작용, 피부자극 완화작용과 덧붙여 유화, 분산 작용 등이 우수한 특성을 나타낸다. 응용 범위로는, 샴푸, 린스, 헤어트리트먼트, 헤어컨디셔너, 비누, 보디클린저 등의 피부세정제, 크림, 유화액 등의 스킨케어 제품에 널리 이용된다.

8) Lanolin 유도체[4) 11)]

양의 피지선에서 분비되는 양모에 부착된 지방질이다. 기능은 양모에 유연효과를 주고 강하게 보호하는 역할이며, 인간의 피지와 비슷한 기능을 하는, 녹는점 34 - 38℃ 의 paste 상의 왁스로서, 여러 가지 화장품에 광범위하게 이용되고 있다

성분은 96% 정도가 고급알코올과 지방산과의 ester 로서, 고급알코올 및 지방산은 품종, 기후, 사료 등에 따라 다양한 분포를 가진다. 특히, 고급알코올 중에는 cholesterol 과 isocholesterol 이 전체의 1/2 가량을 차지하는데, 피부과학 및 화장품 과학적으로 중요하다. cholesterol 은 라놀린의 抱水性을 주고, 유화 제품의 안정성을 증강시킨다. Isocholesterol 은 인간의 피지중의 스쿠알렌에 해당되며, 크림에 배합되면 피부의 각해성(Keratolysis)의 효과가 기대된다.

9) Glychyrrhizin acid 및 유도체[11)]

감초의 주성분으로 설탕의 약 150배의 감미도를 가진 사포닌 배당체로서 산 가수분해되면 glycyrrhetinic acid 를 생성한다. 이를 주성분으로 하는 감초의 약리 작용은 해독, 항궤양, 항염증, 탈 콜레스테롤, 항알러지, 항종양 등이다. 화장품적 용도로는 약효적으로는 항염증 효과가, 또, 물리적으로는 계면활성 효과를 나타낸다.

계면활성 효과로는 glycyrrhizin acid dikalium 을 pH 및 이온 강도가 일정한 조건에서 측정한 결과 일반적인 계면활성제와 같이 농도가 증가함에 따라 표면장력이 낮아지고, 고농도에서는 일정하게 된다. c.m.c 를 측정하면 0.72%($8.01 * 10^{-3}$M)로서 그때의 표면장력은 55.6 dyne/cm 이며, SLS 의 0.7%($2.43 * 10^{-2}$M)에서 37.5 dyne/cm 에 비해 표면장력비는 67.4% 정도이다. 기포력은 pH 10.4 에서 기포력 2.50 cm, 소포도 64.0% 로서, 산성에서 기포력이 높고 소포도는 낮은 경향을 보인다. 유도체로는 여러 가지가 있으며, 항염증 작용 등을 이용한 의약부외품, 화장품 등에 사용된다. 특히, 3- uccinoyloxy glyccrhizin acid disodium 은 크림, 유화액, 화장수, 콜드파마액에 배합하여 피부자극을 억제하는 효과를 나타낸다.

10) Glycolipid PSL(sophorolipid 유도체)[2)4)7)8)15)]

2 몰의 glucose 가 β 1->2 결합된 sophorose 에 hydroxy fatty acid 가 glycoside 결합된 당지질을 골격으로 하며, 당부분에 수산기 및 지방산 부분에 carboxy 기에 propyleneoxide 가 평균 12몰 부가된 점성 물질이다. 유기 용제에 가용화된 유성 물질로 크림, 로션 등의 화장품에 배합되며, 종래에 같은 목적으로 사용되던 유동파라핀, 와세린, 라놀린 등에 비해 우수한 사용감을 나타낸다. 골격 구조물질인 sophorolipid 는 蜂蜜, 花蜜, 야채의 잎 등에 있는 효모 Torulopsis bombicola 가 동식물 유지와 당이 있는데서, 소량의 침전, 생산되는 수불용성의 당지질로 얻어진다. sophorolipid는 물에 불용성이며,

강제 교반시 분산되고, 메탄올, 에탄올, 클로로포름, 아세톤 및 초산에테르 등의 유기용매에 녹고, 녹는점 104-105℃ 이다. 생산 과정은 효모가 지방산의 말단부를 산화시켜 ω- 및 ω-1 hydroxyfattyacid 로 변화시키고, 또한, glucose 를 sophorose 로 변화시켜서, 양자를 glucoside 결합하여 생성한다. 그리고, sophorose 는 천연 감미료로서 이용되고 있는 스테비오사이드의 구성당으로서도 알려져있다. Glycolipid PSL 은 발효로 얻어진 sophorose 를 KOH 로 가수분해하여, glycolipid 골격 구조를 얻고, KOH 를 촉매로 하여 100 -120 ℃ 에서 PO 를 평균 12 몰 부가하여 얻는다. Glycolipid PSL 에 각종 안전성 시험을 행한 결과로도 문제가 없었다.

피부, 특히 각질층의 수분을 유지하고, 우수한 사용감을 나타내는 보습제이다. sophorose 기와 알킬기간의 소수성과 친수성의 발란스로 적정한 수분을 유지하는 물질이다. 피부 또는 모발을 촉촉하게 하는 화장품용 기제로서 사용되고 있다.

미생물에 의한 발효에는 박테리아에 의한 것과 효모에 의한 것이 있으나, sophorolipid 는 효모의 배양에 의해 얻어지는 당지질이다. 당지질은 구조적으로 볼 때, 일종의 계면활성제이며 화장품 과학적으로는 보습성, 흡습성이 우수한 물질로서, 피부표면에서 피부를 윤기 있고 싱싱하게 해주는 중요한 역할을 한다고 생각되고 있다. sophorolipid 는 그 생산균이 유지나 지방산 및 그의 유도체, 석유등의 탄화수소를 섭취한 후 균체 밖으로 배출하는 분비물의 한가지이며, 그 균은 다음과 같은 점에서 흥미가 있다. 즉, 분비한 물질이 당지질, 아실펩티드, 바이오폴리머 등의 계면활성제라는 점, 또한, 탄수화물을 섭취하는 경우에 일단 유화 상태로서 세포 내에 섭취된다는 점 등이다. 이상의 경우에, 균이 균체 내에 물질을 섭취하거나 분비할 때도 계면활성제 현상과 밀접한 관련이 있다.

또한, sophorolipid 는 sugar ester 와 비슷한 구조이지만 유기 합성적으로는 제조하기 곤란하여, 실제의 공업적 제조에는 바이오 기술이 적합하다. 여러 가지 배양실험에 의하면, 이러한 생물 제조의 계면활성제는 생물 활동에 적합한 여러 작용을 하므로, 화장품으로서 생체에 사용되기에 적합한 성질이 기대되고 있다.

이 lipid 의 친수기는 sopholose 당으로 흡습성, 보습성이 높은 특징을 가지고 있다. 이러한 친수기는 흡습, 보습작용과 친유기의 증발 방지작용과의 상승작용에 의해 보습작용을 발휘하고, 윤기감을 유지해 준다고 생각되고 있다. 실제로는 이것을 피부에 도포하면, 피부를 부드럽게 하고, 잘 펴주며, 촉촉하게 해주고, 매끈매끈한 감이 있어 화장수나 기타 기초화장품에 사용되고 있다. 그러나, 실제에는 화장품이 원료로 사용하는 데는, 피부에 적응성 등을 검토하여 화학적인 수식을 가해서 사용하고 있다. 이 경우에

sophorolipid 는 천연물을 모델로 하는 중간원료로서 사용되어, 합성화학적수법으로 보다 최적화를 한 뒤 보다 고도의 기능을 가진 화합물을 만든 것이다.

11) 기타

이외에도 화장품에 있어서 향후 응용이 기대되고 있는 천연계면활성제 관련 연구는 다음과 같다.

< Ceramide 유도체 >[16]

최근에 ceramide 가 액정 구조를 잘 형성하여 피부 친화성 및 수분보호 등에 뛰어난 효과를 발휘하는 것을 이용하기 위해, 각종 ceramide 유도체와 합성 ceramide 의 개발과 이를 이용한 생체지질 유사 피부 화장품으로의 응용이 시도되고 있다.

< Emulsan >[7]

고분자량의 lipopolysaccharide 로서 유화 및 유화 유지력이 뛰어나며, 유화시 도포가 쉬운 유화를 형성한다. 유용한 화장품용 bioemulsifier 로서 특허화 되었으며, 소량 사용으로 안정한 유화를 형성하므로, 각종 유화 제품에 응용이 가능하나, 가격과 안정도 등에 대한 검토가 필요하다.

< 아미노산계 계면활성제 (Lipoaminoacid 및 Lipopeptide) >[14][15]

acylmethyltaurine 의 효소 및 미생물 합성, N-acylasparagin acid 의 효소합성, 양이온성 N-acyl L-arginine ethylester 염, 비이온성의 N-acylamino acid EO 부가물의 특성 및 응용 연구가 기대되고 있다.

3. 결 론

이상에서 우리는 현재 화장품공업에서 사용하고 있거나 향후 사용 가능성이 있는 천연계면활성제의 응용 예와 화장품 개발에 있어서 필수적인 안전성 평가방법에 대하여 간략히 알아보았다. 천연계면활성제는 피부 자극성 및 독성 등의 안전성이 우수하고 생분해성이 좋으며 자연의 재생 가능한 원료로부터 얻을 수 있다는 장점을 갖는 원료로 최근 많은 각광을 받고 있지만, 실질적인 응용에 있어서는 비교적 대량 생산이 어렵고, 가격도 다소 고가이며, 응용에 대한 정보나 실제 응용 예가 적다는 것 등 문제점도 많아서 아직은 널리 사용되지 못하고 있다.

최근에는 biotechnology, 피부과학 등의 발달과 더불어서 종래의 미적인 장식기능이 강

조되던 화장품공업 분야에서도 점차 피부보호, 피부생리기능의 활성화와 같은 기능적인 측면이 강조되고 있는 추세이며, 일부 화장품들은 의약품적인 기능까지 첨가되어 이미 의약부외품 내지는 의약품으로 분류되고 있는 제품들도 있다. 이러한 경향에 따라 화장품용 천연계면활성제도 고기능성 미생물계 계면활성제 개발, 기존의 계면활성제를 유기적 합성이 아닌 미생물이나 효소를 이용하여 생산하는 방법, 천연물의 화학적 유도체 개발 등 다양한 방법으로 연구 개발되고 있는데, 이러한 경향은 향후에도 계속될 것으로 예측되며, 이에 따라 이러한 기능을 발휘할 수 있는 특수 기능성 물질에 대한 탐색이 계속 이루어지고 응용되리라 기대되고 있다.

< 참고 문헌>

1) 官澤 清, 油化學, 41, 946 (1992).
2) 石上 裕, fragrance, j., no. 170, 73 (1995).
3) 小西宏明, fragrance, j., no. 85, 52 (1987).
4) Naim Kosaric, 'biosurfactants' surfactant science series vol.48, chap. 14, (1993).
5) 植原 計一, 宮原 令二, fragrance, j., no.170, 17 (1995).
6) 石上 裕, fragrance j., no.68, 85 (1984).
7) 石上 裕, 表面, vol.27, no.6, 457(33), (1989).
8) 北本 大, 油化學, 41, 839 (1992).
9) 奈良部 均, 油化學, 41, 211 (1992).
10) 鈴木一成, 左近健一, fragrance j., no. 87, 60, (1987).
11) 일본화장품과학연구회, '화장품신소재', 제4장, (1986).
12) 石上 裕, 山崎信助, 油化學, 31, 173, (1982).
13) Martin J. Schick, 'nonionic surfactants' surfactant science series vol.1, chap. 9, (1966).
14) 佐川幸一郎, 竹原浮傳, fragrance j., no. 89, 109, (1988)
15) 杉本眞一, fragrance j., 76, (1989-6)
16) D.Braida, C. Dubief and G. Lang, Cosmetics & Toiletries, vol. 109, 49, (1994).