

모발의 탈색 및 퍼머넌트 웨이브 효과에 따른 다-원소금속 성분의 함량 분석

김준광* · 하병조

울지대학교 보건과학대학 피부관리학과
(2007. 6. 12. 접수, 2007. 11. 9. 승인)

Analysis of multi-elemental concentration in hair according to effect of permanent wave and bleaching agents

Jun-Kwang Kim* and Byung-Jo Ha

Department of Dermatic Health Management, Eulji University, Sungnam 461-720, Korea

(Received June 12, 2007; Accepted November 9, 2007)

Abstract: Variations of the twenty one metal components (Mg, Al, V, Cr, Co, Sr, Ba, Na, K, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Hg, Pb, Ca, P, Mo, Cd, Sb) were analyzed in human hair sample by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The effect of bleach and permanent wave manipulation on the elemental composition of hair were investigated. It was found that the composition of hair varied with hair bleach and permanent wave. Hair sample was collected from male in the age of thirties. Hair sample (0.05 g) was added to the Teflon digestion bomb together with 1.5 mL of nitric acid and an appropriate amount of In as an internal standard. The sample was then decomposed in the microwave digestion system. In normal hair, the contents of V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sb and P were increased in permanent wave hair, and Mg, Al, V, Co, Sr, Ba, Na and K were increased in bleached hair. But Mg, Al, Sr, Ba, Hg, Pb, Na, K, and Ca contents were decreased with permanent wave hair, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Hg, Pb and Ca contents were decreased with bleached hair.

Key words: ICP-MS, hair, bleach, permanent wave

1. 서 론

사람들에게 입, 코, 피부 등을 통해 직 간접적으로 여러 가지 금속원소성분 들이 체내 주요장기에 장시간 축적되면서 인체에 독성을 일으킬 수 있고, 특히

인체에 흡수된 중금속 및 독성금속은 지역사회 의 생활습성, 음식물의 종류, 지리적 조건, 환경오염의 정도에 따라 차이가 날 수 있다. 미국의 환경청(US EPA)에서는 모발분석은 미량금속의 인체에 축적되어 있음을 알아보기 위한 수단으로서 생체 시료면 에서

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)31-740-7417 Fax : +82-(0)31-740-7358

E-mail : kjk@eulji.ac.kr

중요하다고 발표하였다. 미량금속이 인체에 축적되어 있는가를 알아보기 위하여 과거에는 혈액, 요, 타액, 땀 등이 이용되었으나 이들은 미량금속이 흡수되면서 분비되므로 정확한 축적량을 알기에는 적당한 생체시료가 되지 못한다. 그러나 모발, 손발톱, 치아가 미량금속의 축적량을 알아보는 데 좋은 생체시료라 할 수 있다.¹ 모발은 피부가 진화하여 생긴 것으로 피부와 같이 신체를 보호하는 기능 외에 우리들의 체내에 중금속 및 독성금속이 축적이 되면 모발이 성장하는 사이에 체외로 운반하여 배출하는 기능이 있다. 이와 같이 상습흡연자, 비흡연자, 청소년을 대상으로 미네랄의 함량을 분석하거나 도시지역과 농촌지역을 세분화하여 환경적으로 인체의 중금속량에 영향을 주고 있는지에 대한 연구들이 있다.^{2,3} 모발의 단백질 성분은 금속성분과 결합할 수 있는 화학 작용기를 가지고 있으므로 경구유입의 경로가 아니어도 외부환경으로부터 여러 금속성분들과 화학적인 결합을 가질 수 있다. 특히 미용기술의 퍼머넌트 웨이브, 염색, 탈색되어진 모발은 모발을 구성하는 아미노산이 금속성분들과 결합하여 중금속 및 여러 독성원소의 폭로에 대한 문제를 발생시킬 수 있다. 여기에 대해서 영구염모제의 탈색이나 염색효과에 대한 기초연구로서 pH, 산화제의 농도, 염료 중간체와 염료 수정제에 따른 염색 및 탈색 효과를 관찰하고 그 작용 메커니즘을 고찰하거나,⁴ 퍼머넌트 웨이브 용제와 분장용 화장품의 색상별, 생산국가별 중금속 함량에 대한 연구가 있다.^{5,6} 그러나 정상 모발을 미용적인 화학 처리에 따라서 다 원소성분을 동시에 분석하여 모발의 화학적 처리 과정에서 금속성분들의 변화과정에 대한 연구는 전무한 실정이다. 생체 시료중 하나인 모발에 존재하는 미량 원소들의 분석방법들은 정확도와 함께 고감도와 선택성을 가져야 하며 또한 신속하여야 한다. 현재 사용되는 모발 시료의 분석법으로는 원자 흡수 분광법, 원자 방출 분광법, 질량분석법 및 중성자 방사화 분석법 등이 있다. 특히 유도결합 플라즈마 질량분석법(ICP-MS)은 유도결합 플라즈마 원자 방출 분광법(ICP-AES)과 마찬가지로 다원소 동시분석, 분석의 자동화, 넓은 농도범위 분석 및 신속하게 분석할 수 있는 장점을 갖는다. 또한 ICP-AES에 비해 10-100배 정도까지 검출한계가 낮아서 대부분 원소에 대해 ppt 농도의 측정이 가능하다. 그러나 ICP-MS 분석 또한 다른 분석법과 마찬가지로 microwave digestion 과 같은 전처리가 요구되는 문제점도 있다.^{7,8}

본 연구에서는 30대 남성의 모발을 대상으로 현재

시판중인 탈색제 및 퍼머넌트 웨이브 용제의 처리 전, 후에 따른 다 원소금속성분(Mg, Al, V, Cr, Co, Sr, Ba, Na, K, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Hg, Pb, Ca, Cr, Mo, Cd, Sb)에 대한 함량 변화를 ICP-MS를 이용하여 비교 검토하였다. 21개 분석 대상물질은 두 그룹으로 나누고 측정 중 매질효과와 신호세기의 변동을 보정하기 위해 In을 내부 표준물로 사용하였다.

2. 실험

2.1. 시료채취 및 시약

본 연구에 사용된 모발 시료는 미용실에서 전혀 화학적 처리를 한 적이 없는 직모로서 현재 어떠한 약물의 장기복용, diet 및 흡연을 하지 않는 건강한 30대 남성의 모발을 선택하여 후두부의 모발을 두피로부터 3-4 cm 떨어진 부위에서 커트한 것을 사용하였다.

탈색 시술은 중성 샴푸를 사용하여 이물질들을 세척한 후 건조시킨 모발 시료 3 g에 1제인 과산화 암모늄, 황산나트륨 및 수산화나트륨의 혼합분말 3 g과 로션형태인 2제 6% 과산화수소 30 mL를 혼합하여 도포한 후 25°C, 50°C에서 각각 30분 방치하였다가 미온수로 세척한 후 건조시켜 사용하였다.

퍼머넌트 웨이브 시술은 중성 샴푸를 사용하여 모발에 묻어있는 이 물질을 세척한 후 퍼머넌트 웨이브 1제인 thioglycolic acid와 암모늄염의 혼합 용제를 사용하였다. 실험에 사용된 3가지 분석대상의 모발 시료 수는 3개로 하여 분석하였다. 모발을 분해하기 위한 산은 반도체용 질산을 사용하였으며 시약의 조제나 용기의 세척에는 Milli-Q Element water purifier (Millipore, Bedford, MA, USA)를 이용하여 얻은 탈 이온수(비저항 > 18 MΩ)를 사용하였다. 본 실험에서 사용한 각 원소의 표준용액은 SCP사이언스 1000 µg/mL의 표준용액을 일련의 희석과정을 거쳐 사용하였다.

2.2. 기기 및 장치

본 실험에 사용된 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS)는 영국 Thermo electron사에서 제작한 X-series II이다. 작동조건과 측정 조건은 Table 1에 나타내었다. 모발의 세척을 위해 Jeio Tech사에서 구입한 Platform Shaker를 사용하였고 시료 분해를 위해 12개의 position rotor가 들어갈 수 있는 마이크로파 분해 장치(CEM, MAR-X)를 사용하였다. 시료분취 작업

Table 1. Instrumental parameters for ICP-MS

Descriptions	Conditions
R.F.power	1.000W
Sampling depth	7 mm from load coil
Coolant gas flow rate	15.0 L/min.
Auxiliary gas flow rate	0.85 L/min.
Nebulizer gas flow rate	0.92 L/min
Sample uptake flow	1.0 mL/min
Nebulizer	Cross-flow type
Torch	Demountable
Interface cones	Nickel
Mass analyzer	Quadrupole
Quadrupole chamber	5×10^{-7} torr
Quantitative mode	
Replicate time(ms)	300
Dwell time(ms)	100
Sweeps/reading	3
Reading/Replicates	1
Number of replicate	5
Points/spectral peak	3
As/mass	75

Table 2. Decomposition time and power of microwave digestion procedure

Step	Time	Power
1	2 min	250 W
2	2 min	0 W
3	5 min	250 W
4	5 min	400 W
5	5 min	650 W
6	5 min	0 W

표준용액의 제조는 주위환경에서 오는 오염을 최소화하기 위해 clean bench 안에서 수행하였다.

2.3. 시료의 전처리

모발중의 미량원소가 탈색 및 퍼머넌트 웨이브 처리 이후 대기 및 외부 환경에서의 오염을 제거하기 위해 IAEA의 추천방법에 따라 아세톤-초순수-초순수-아세톤의 과정으로 세척수를 교체하면서 각 세척수당 10분 씩 전 과정을 2회 반복하여 세척하였다.⁷ 모발 50 mg을 취하여 0.1 mg 까지 정확히 질량을 측정한다음 깨끗이 세척한 용기에 분취한 모발을 넣었다. 여기에 질산 1.5 mL와 내부표준물 In을 적당량 가하여 마이크로파 오븐 안에서 분해하였다. 분해 조건은 Table 2와 같다. 분해한 시료는 깨끗이 세척된 폴리에틸렌 병에 옮겨 최종부피가 15 mL가 되도록 희석시

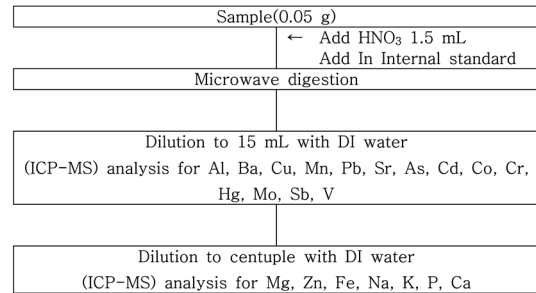


Fig. 1. Digestion procedure of hair sample.

켰다. 분해가 끝난 모발 전처리 시료 중에 무기물이 존재하여 분석시 분광간섭 및 매트효과를 나타낼 수 있다. 따라서 다원소 동시측정을 위해 모발시료에 존재하는 측정원소의 농도 범위를 두 그룹으로 나누어서 각 그룹별 표준용액을 따로 제조분석 하였다. 전처리한 모발 시료의 산성도와 같은 산성도의 표준용액을 사용하여 검정곡선을 구하고 측정값을 얻었다. 이때 분석시간동안 기기감도 변화를 보정하기 위해 시료와 표준용액에 같은 양의 내부표준원소를 첨가하여 측정 분석하였다. 시료 분해 절차는 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

30대 남성 원래 모발에 시중에서 전문적으로 판매하는 황산나트륨, 과산화암모늄 및 수산화나트륨 혼합 분말과 로션타입 6% 과산화수소를 혼합 사용하여 탈색한 모발에 대하여 여러 가지 금속성분 함량의 변화를 살펴보았다. Table 3의 결과와 같이 원래 모발에 대하여 탈색 처리한 후 증가한 금속성분은 Mg, Al, V, Co, Sr, Ba, Na, K 이었고, 감소한 금속성분은 Mn, Fe, Cu, Zn, As, Hg, Pb, Ca으로 분석되었다. 반면에 Cr, Mo, Cd, Sb은 탈색 시술전이나 후에 변화를 보이고 있지 않다. 또한 원래 모발에 대하여 퍼머넌트 웨이브 용제를 사용하여 연화한 모발의 여러 가지 금속성분 함량 변화를 보면 연화한 후 증가한 금속성분은 Mg, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sb이고 감소한 금속성분은 Al, Sr, Ba, Hg, Pb으로 분석되었다.

금속별로 세부적으로 살펴보면 Mg 성분은 탈색과정에서 44 µg/g의 큰 증가 변화를 볼 수 있고, 퍼머넌트 웨이브1제 연화의 과정 후에는 32.75 µg/g로 크게 감소됨을 볼 수 있었다. Al은 퍼머넌트 웨이브 과정에서만 15 µg/g 감소하였다. 환경독성 원소인 Cr은

Table 3. Changes of metal ion contents in normal hairs and bleached or permanent wave hairs of normal hairs.

Element	Normal hair (Mean±SD)	Bleached hair (Mean±SD)	Permanent wave hair (Mean±SD)
Mg	120.5±12.3	164.7±17.6	32.75±3.84
Al	24.32±4.37	28.36±5.67	8.88±1.27
V	0.019±0.003	0.067±0.011	0.068±0.009
Cr	0.598±0.108	0.617±0.123	0.839±0.126
Mn	0.864±0.112	0.357±0.024	1.134±0.215
Fe	138.6±12.47	6.96±0.416	243.3±24.33
Co	0.038±0.003	0.049±0.003	0.08±0.007
Cu	14.12±1.69	11.16±1.22	24.36±4.38
Zn	189.3±26.5	31.8±1.33	253.4±22.8
As	0.094±0.011	0.078±0.008	0.146±0.013
Sr	4.57±0.82	5.11±0.69	3.31±0.10
Mo	0.069±0.010	0.068±0.008	0.144±0.023
Cd	0.036±0.004	0.038±0.005	0.214±0.026
Sb	0.084±0.004	0.084±0.005	0.166±0.012
Ba	1.17±0.13	4.22±0.46	0.89±0.05
Hg	8.28±0.94	4.25±0.57	2.64±0.34
Pb	4.07±0.44	0.051±0.006	1.06±0.15
P	975±68	834±66	1042±62
Na	65.5±3.27	361±34	29.13±1.75
K	46.15±9.66	73.44±14.6	24.57±4.42
Ca	464.5±41.8	262.4±31.5	220.5±33.0

*(Unit : µg/g)

퍼머넌트 웨이브 과정 에서만 0.24 µg/g 증가하였고, Mn은 탈색 과정에서 0.51 µg/g 줄어들었고, 퍼머넌트 웨이브에서 0.27 µg/g 늘었다. Fe은 특징적으로 탈색 과정에서 130 µg/g 급격히 줄었다. 반면에 퍼머넌트 웨이브에서 61 µg/g 증가함을 알 수 있었다. 전이금속에 해당하는 Cu, Co은 탈색과정에서는 큰 변화 없지만 퍼머넌트 웨이브 과정시 증가함을 볼 수 있다. Zn, Cd, Hg, Pb금속들의 특징을 보면 탈색 시술시 Cd만 변화를 보이지 않고 다른 금속성분들에서는 큰 폭으로 감소하였다. 그러나 퍼머넌트 웨이브 과정에서는 Zn은 64 µg/g, Cd는 0.178 µg/g의 증가를 나타내었는데 이는 원래 모발의 함량 치에 비해 높게 나타났고, Hg은 5.63 µg/g, Pb는 3.01 µg/g이 원래 모발 함량 치에 비해 감소되었다. 알칼리 금속 및 알칼리 토금속인 Na, K, Ca, Ba 금속성분은 퍼머넌트 웨이브과정에서 원래모발의 50%정도 감소함을 볼 수 있고, 탈색 과정에서는 Ca원소를 제외 하고 아주 큰 폭으로 증가됨

을 볼 수 있다.

퍼머넌트 웨이브 과정의 특징을 보면 원래 모발에 대하여 모든 금속들의 변화를 볼 수 있다. 반면에 원래 모발에 대한 탈색과정에서는 Cr, Mo, Cd, Sb 금속성분이 변화가 없는 것으로 분석되었다. 또한 퍼머넌트 웨이브과정에서 Hg와 Pb를 제외하고 Cd와 Zn금속들이 증가하는 결과를 보였고, 독성 금속이라 할 수 있는 Cr와 As의 극소량의 농도증가를 찾을 수 있다.

퍼머넌트 웨이브 과정에서 모발 중에 금속성분이 축적되어지는 원인으로는 thioglycolic acid를 주성분으로 하고 있는 퍼머넌트 웨이브 1제에 의한 것으로 생각할 수 있다. 1제 환원제는 모발의 단백질 성분인 cystine 아미노산의 (S-S)결합을 절단하여 thiol 작용기 (-SH)로 환원 시킨다. 이렇게 환원된 thiol 작용기는 수소가 해리되면서 황의 비공유전자쌍에 의해 금속성분들과 배위결합을 형성하게 되며 이때 thiol기의 수소의 해리는 pH 영향을 크게 받는다. 따라서 퍼머넌트 웨이브 1제 사용 시 염기인 암모니아 또는 monoethanol amine 을 같이 사용되는데 이는 pH 9.0-9.5 영역으로 금속 성분들과 가장 잘 착물을 형성할 수 있는 조건이 되어 진다.^{9,10}

일반적으로 탈색과정은 탈색용제의 염기성에 의해 pH를 높여 모발의 시스틴 아미노산에 대해 모든 금속의 착물 생성의 유리한 조건이 될 수 있다. 퍼머넌트 웨이브 과정에서는 퍼머넌트 웨이브1제의 thioglycolic acid의 영향에 의해서 모발 내에 연화과정이 일어나지만 이 작용이 원활히 이루어지기 위해서 또한 염기성 조건이 되어져야 한다.

특히 모발 내에 멜라닌 합성에 대한 철의 필요성은 확실하게 알려져 있지 않았으나 Palumbo¹¹ 등에 의해 Fe(II)성분은 dopa와 유사한 성질을 가져 tyrosine hydroxylase 활성을 자극시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 멜라닌 합성에서와 반대로 탈색과정에서는 철의 역할이 제한되어지는 것으로 생각된다.

이와 같이 전체적으로 금속성분 변화의 특징적인 면을 살펴보면 퍼머넌트 웨이브과정에서는 증가하지만 탈색과정에서 감소하는 금속성분은 Fe, Cu, Zn, Mn, As임을 알 수 있는데 이는 전이금속에 해당된다. 반면에 탈색 과정에서는 증가되고 퍼머넌트 웨이브에서 감소하는 금속성분은 Mg, Al, Sr, Ba, Na, K 으로서 주기율표의 알칼리금속(제1족)원소 및 알칼리토금속(제2족)원소에 속하는 금속성분이 대상임을 알 수 있다.

4. 결 론

탈색이나 퍼머넨트 웨이브를 하지 않은 30대 남성에게 채취한 자연 모발을 퍼머넨트 웨이브와 탈색시술 과정을 통해 모발의 금속성분들의 함량 변화를 유도결합 플라즈마 질량분석법(ICP-MS)으로 분석하였다.

자연모발 상태의 기준으로 탈색 과정에서 감소하는 금속성분은 Mn, Fe, Cu, Zn, As, Hg, Pb, Ca 성분이고, 증가하는 금속성분은 Mg, Al, V, Co, Sr, Ba, Na, K 이었다. 그러나 Cr, Mo, Cd, Sb 금속성분은 탈색 시술전이나 후에 변화를 보이지 않았다. 자연모발 상태의 기준으로 퍼머넨트 웨이브 과정에는 감소하는 금속성분은 Mg, Al, Sr, Ba, Hg, Pb, Na, K, Ca 이고, 증가하는 금속성분은 V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sb, P 으로 분석되었다. 이 결과로부터 탈색 과정에서는 주로 전이금속이 감소하는 특징적인 결과를 얻을 수 있었고 퍼머넨트 웨이브 과정에서는 주로 알칼리금속 또는 알칼리토금속이 감소되는 특징을 알 수 있었다. 본 결과에서 21가지 금속성분 분석은 남성과 여성 및 환경적인 차이로 말미암은 전체 모발의 기준치는 될 수 없지만 모발의 화학적인 처리과정에서 관여되어지는 탈색이나 퍼머넨트 웨이브 시술시 모발에서 변화되는 경향이라 할 수 있다.

참고문헌

1. J. L. Valentine, H. K. Kang, G. H. Spivey, *Env., Res.* **17**, 347-355 (1978).
2. 이주영, 이미화, 최원철, *한국환경보건학회지*, **31**(2), 107 (2005).
3. 손부순, 홍은주, 김윤신, *한국산업위생학회지*, **7**(2), 233 (1997).
4. 하병조, 조관례, *한국미용학회지*, **7**(2), 105-112 (2001).
5. 박성희, 윤복연, *한국미용학회지*, **7**(2), 125-134 (2001).
6. 이현주, 윤정순, 이주영, *한국미용학회지*, **12**(1), 57 (2006).
7. M. J. Cha, J. M. Kang, and C. J. Park, *Anal. Sci. Tech.*, **15**(4), 335 (2002).
8. C. J. Park, K. H. Cho, and J. K. Suh, *Kor. J. Occup. Med.* **7**(2), 235 (1995).
9. 김준광, *환경관리학회지*, **12**(4), 236 (2006).
10. 김선덕, 김준광, 박윤열, *한국분석과학회지*, **12**(5), 397 (1999).
11. A. Paumbo, G. Misuraca, M. Dischia, et al., *Biochem J.*, **228**, 647-651 (1985).