

도라지 추출물로부터 천연계면활성제의 개발

김희진 · 박숙경* · 김보영 · 홍슬기 · 조성기 · 김동욱†

인제대학교 제약공학과
621-749 경남 김해시 어방동 607
*코리아나 화장품
330-833 충남 천안시 성거읍 정촌리 204-1
(2007년 12월 20일 접수, 2008년 2월 11일 채택)

Development of a Natural Surfactant from Extracts of *Platycodon Grandiflorum*

Hee Jin Kim, Suk Kyong Park*, Bo Young Kim, Seul-Ki Hong, Sung Ki Cho and Donguk Kim†

Department of Pharmaceutical Engineering, Inje University, 607 Obang-dong, Gimhae, Gyeongnam 621-749, Korea

*Coreana Cosmetics, 204-1 Jeongchon-ri, Seonggeo-eup Cheonan, Chungnam 330-833, Korea

(Received 20 December 2007; accepted 11 February 2008)

요 약

화장품용 천연계면활성제를 개발하기 위해 도라지(*platycodon grandiflorum*) 껍질에서 유기용매를 이용하여 추출물을 얻었다. 도라지 추출물의 화장품용 계면활성을 측정하기 위해 계면장력, 용해도, 기포력, 분산력, 유화력, 유화활성, 유화안정성을 측정하였고 피부자극을 평가하기 위해 첵포시험을 실시하였다. 도라지 사포닌 함량이 0.005 wt%일 때 castor oil에 대한 계면장력은 11.5 dyn/cm로 비교대상인 Tween 40이나 quillaja bark보다 낮은 계면활성을 보여주었다. 도라지 추출물은 화장품에 유상으로 사용되는 olive oil, soybean oil, canola oil에 대해서도 우수한 유화활성과 유화안정성을 나타내었다. 2~5%의 도라지 추출물과 글리세린을 사용한 피부자극 시험에서는 도라지 추출물은 약간의 피부자극을 보여 주었다. 결론적으로 도라지 추출물은 화장품용 계면활성력은 양호하나 다소의 피부자극을 보여주었다.

Abstract – In this research, organic extracts from roots of *platycodon grandiflorum* was tested to see the possibility for cosmetic natural surfactant. Interfacial properties of extracts of *Platycodon grandiflorum* was checked for interfacial tension, forming force, dispersion force, emulsion force, emulsion activity, and emulsion stability. At 0.005 wt% concentration, the interfacial tension against the castor oil was 11.5 dyn/cm which was lower than that of Tween 40 and quillaja bark. Extracts of *Platycodon grandiflorum* showed excellent emulsification activity and stability for cosmetic oils such as olive oil, soybean oil, and canola oil. In patch test using 2-5% of the extract and glycerin, the extract showed mild skin irritation. From the experiment, the extracts of *platycodon grandiflorum* root showed good interfacial properties as a cosmetic agent with minor skin irritation.

Key words: Cosmetic Surfactant, *Platycodon Grandiflorum*, Emulsification Stability, Surface Tension, Skin Irritation

1. 서 론

화장품의 대부분을 차지하는 수성성분과 유성성분은 잘 섞이지 않으므로 화장품에는 양 성분을 잘 혼합시키는 계면활성제의 사용이 필수적이다[1]. 계면활성제는 분자내에 친수기와 친유기를 동시에 가지고 있어서 수상과 유상을 연결하는 다리(bridge)의 역할을 수행하여 양 성분을 안정화시킨다. 계면활성제는 화장품에서 스킨과 에센스의 경우 가용화제(solubilizer), 로션, 크림의 경우에는 유화제(emulsifier)로, 색조화장품의 경우 분산제(dispersant)로 사용된다[2].

최근에는 국내 및 전 세계적으로 일고 있는 화장품의 자연주의 경향에 따라 화장품 소재에서 가능한 한 인공으로 합성된 성분을 적게 사용하며 이를 천연 특히 식물에서 추출한 성분으로 대체하려는 경향이 뚜렷하다. 천연 계면활성제는 크게 지방산, 인지질, 단백질유도체, 사포닌, 기타 등으로 구분할 수 있으나 아직까지 화장품에 널리 사용되는 경우는 드물었다[3]. 그 이유로는 천연 계면활성제, 특히 미생물에서 얻어진 계면활성제의 경우 합성 계면활성제에 비해 계면장력을 낮추어 주는 효과가 작았고 그 생산단가가 높아서 현실적으로 화장품에 활용되기에는 제약이 있었다.

본 연구에서는 도라지(*platycodon grandiflorum*) 추출물로부터 계면장력, 유화력, 유화안정성 및 피부자극의 측정을 통하여 화장품용 천연 계면활성제로서의 가능성을 검토하고자 한다. 도라지는 우리

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: pedkim@inje.ac.kr

‡ 이 논문은 약물전달기술 분야 특집 논문입니다.

나라의 전통 한방에서 진해제, 거담 및 소염제로 주로 사용되었으나 이외에도 뇌신경보호 등 다양한 약리작용으로 인하여 최근 주목을 받고 있는 식물이다[4]. 도라지에서 약효를 나타내는 주 성분은 사포닌계로서 platycodin A, C, D와 polygalacin D, spinasterol, spinasterol glucoside, inulin 등의 성분이 알려져 있다[5].

2. 실험

2-1. 유효성분의 추출 및 성분분석

도라지에서 유효성분의 추출은 다음의 방법으로 행하였다[6]. 추출은 55 °C에서 건조된 도라지를 분쇄기를 이용하여 200 mesh 정도로 작게 분쇄한 다음 80% methanol로 2시간 마다 3회 추출하였다. 내용물을 11,200×g의 속도로 원심분리한 후 filter(Whatman No. 2)하고 용매를 rotary evaporator로 증발시킨다. 추출한 용매와 동량의 물에 rotary evaporator의 잔류물을 녹인 후 동량으로 ethyl ether로 3회 세척하였다. 동량의 물층에 butanol을 3회 섞은 후 butanol 층만 받아서 rotary evaporator로 증발시키고 위의 잔류물을 물로 세척한 다음 90 °C에서 2시간 건조시켰다. 조사포닌은 TLC에서 $\text{CHCl}_3 : \text{MeOH} : \text{H}_2\text{O} = 8 : 6 : 2 + 0.1\%$ formic acid의 용매로 전개하여 spot을 확인하고 silica gel column 크로마토그래피로 사포닌 성분만 분리한 후 사포닌의 성분을 HPLC로 확인하였다. Silica gel column은 Merck사의 70~230 mesh ASTM을 사용하였고 eluent의 조성은 $\text{CHCl}_3 : \text{MeOH} : \text{H}_2\text{O} = 45 : 30 : 10 + 0.1\%$ formic acid를 사용하였다.

도라지 추출물의 성분분석을 위해 HPLC(Shimadzu, Japan)를 사용하였으며, column은 Zorbax SB C-18, 5 μm , 4.6×250 mm를 사용하였고 UV detector를 사용하여 278 nm에서 측정하였다. Methanol solvent의 농도는 0~5 min: 20%, 5~30 min: 60%, 30~55 min: 100%로 증가시켰으며 유량은 1.0 ml/min를 사용하였다.

2-2. 도라지 추출물의 물성측정

2-2-1. 계면장력 및 표면장력

계면장력은 도라지 추출물, 각각의 계면활성제를 용해시킨 수용액과 피마자유 간의 계면장력을 Du Nouy Ring 법(Itoh seisakusho, Model: 3121, Japan)으로 측정하였다. 표면장력 또한 도라지 추출물 및 각각의 계면활성제를 초순수에 농도별로 용해시켜 Du Nouy Ring 법으로 측정하였다. 표면장력 등온흡착 실험으로부터 cmc(critical micelle concentration)를 추정하였다. 즉, cmc는 측정도라지 추출물을 초순수 용액[0.2 M phosphate buffer pH 7.0]에 일정 농도씩 첨가하여가며 평형표면장력을 측정하여 결정할 수 있었다[3].

2-2-2. 용해도

용해도는 측정 용액을 1% 농도로 각종 유기 용매에 소량씩 첨가하여 강하게 교반 후 용해정도를 육안으로 확인하였다[7].

2-2-3. 기포력

기포력(foaming performance)은 한국공업 표준규격 합성세제 시험방법[8]에 따라 시료 0.1% 수용액 200 ml를 99 cm의 높이에서 30초간 낙하시켜 용액이 모두 유출된 후 즉시 거품의 양을 측정하여 3회의 측정값 평균을 정수자리까지 구하여 측정하였다.

2-2-4. 분산력

분산력(dispersion ability)은 100 ml mass cylinder에 각각 0.3 g의 Fe_2O_3 를 넣고 시료를 100 ml 채운 후 일정 속도로 각 mass cylinder를 흔들어 Fe_2O_3 를 골고루 분산시키고 일정시간 세워둔 다음, mass cylinder 현탁물의 20 ml 밑부분에서 2 ml씩 취하여 25 ml 증류수로 희석시킨 후 660 nm에서 흡광도를 측정하였다[9].

2-2-5. 유화력

유화력(emulsion performance)은 hexadecane과 2-methyl naphthalene 동량 혼합물 0.1 ml에 시험액 2.5 ml(0.1 wt%)를 첨가 후 50 mM Tris-HCl buffer 7.4 ml로 pH를 8로 조절하고 150 rpm, 25 °C, 1시간 왕복진탕 후 10분간 정치하고, 620 nm에서 흡광도 측정하여, 유화도로 환산하였으며, OD_{620} 값 0.1을 유화제 활성단위 1로 정하였다[10].

2-2-6. 유화활성 및 유화안정성

유화활성(emulsion activity) 및 유화안정성(emulsion stability)은 측정용액 2 ml(0.1 wt%)를 pH 7의 0.2 M phosphate buffer 완충액 2 ml와 혼합한 후 각각의 기질을 1 ml 넣고 1분간 강하게 교반하여 유화시킨 다음 10분간 방치하여, 540 nm에서의 현탁도를 측정하였다[11]. 유화안정성은 유화 활성 측정 시와 동일방법으로 처리 후, 실온에서 방치하면서 매 10분마다 60분간 540 nm에서의 현탁도를 측정하여 Log 값으로 환산하였다.

2-3. 철폐시험

피부자극 정도를 판단하기 위해 자원자들을 대상으로 철폐 시험[12]을 실시하였다. 시험시료는 100% glycerin(control), 도라지추출물 2% +98% glycerin, 도라지추출물 5% +95% glycerin, quillaja bark 2% +98% glycerin의 4종류로 하였으며 patch 위에 시료 0.5g을 도포하였다. 철폐 시험은 20세~47세의 건강한 성인 남, 여 34명(남자 19명, 여자 15명)을 대상으로 하였고, 도포부위는 먼저 70% 에탄올로 소독하였고, 24시간 동안 일반 피부과용 패치(finn chambers on Scanpor, Finland)를 부착한 후 피부자극의 정도에 따라 육안으로 판별하여 0~4의 5등급으로 분류하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 시료추출 및 성분분석

도라지 추출물에 대한 HPLC 결과가 Fig. 1에 나타나 있으며, 대조군으로서 사포닌이 다량 함유된 quillaja bark와 비교하였다. 도라지에는 사포닌의 일종인 platycodin류가 다량 함유된 것으로 알려져 있으며 양쪽의 HPLC plot에서 체류시간 27분과 33분에서 큰 peak를 확인할 수 있었다. 도라지 180 g으로 부터 추출한 결과 3.203 g의 추출물을 얻었고, 수득율은 1.78%였다.

3-2. 도라지 추출물의 유화력 특성

3-2-1. 계면장력 및 표면장력

도라지 추출물 수용액, quillaja bark 수용액, Tween 40 수용액과 피마자유 오일(castor oil)간의 계면장력이 Fig. 2에 나타나 있다. 계면활성제가 들어있지 않은 수용액과 피마자유 간의 계면장력은 27 dyn/cm였고, 도라지 추출물 수용액이 0.0025 wt%일 때는 13.5 dyn/cm

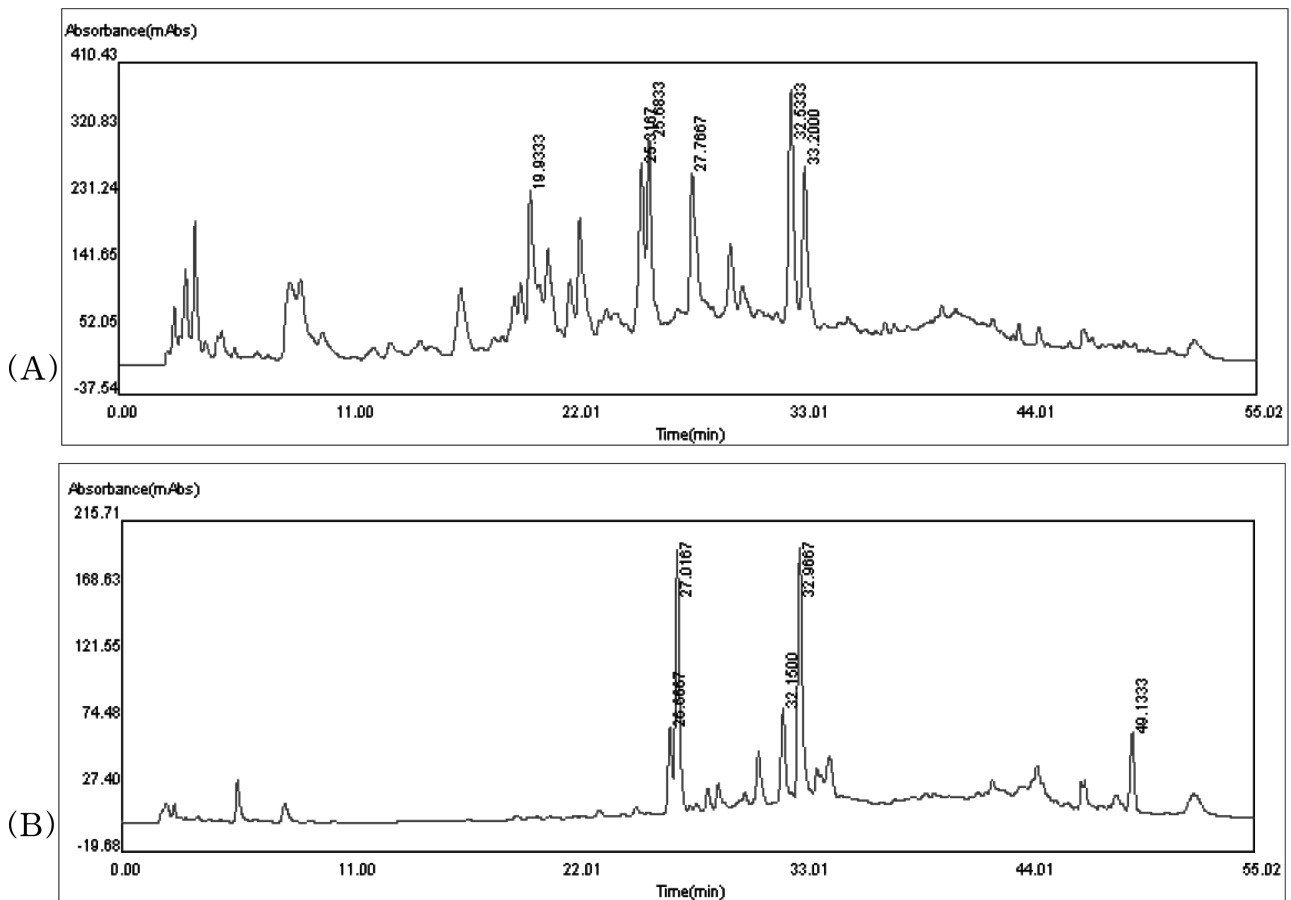


Fig. 1. HPLC Plot for (A) the *platycodon grandiflorum* and (B) the *quillaja bark* extracts.

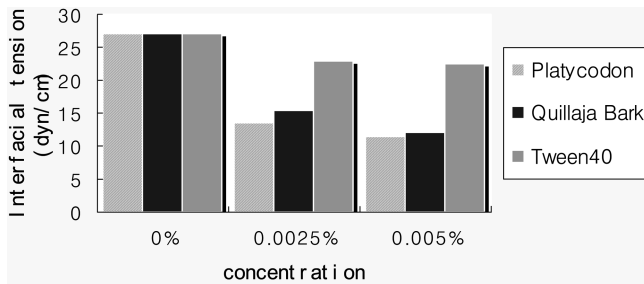


Fig. 2. Interfacial tensions against the caster oil, of aqueous solution of *platycodon grandiflorum* extract, *quillaja bark*, Tween 40 at various concentrations.

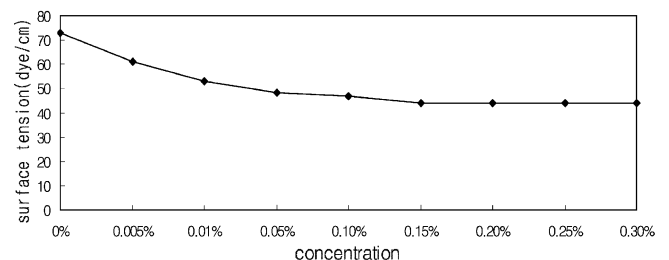


Fig. 3. Surface tension(isotherms) of *platycodon grandiflorum* extract solution as a function of the concentration.

cm, 0.005 wt%에서는 11.5 dyn/cm의 계면장력을 보여주었다. *Quillaja bark*는 0.0025 wt%에서 15.5 dyn/cm, 0.005 wt%에서 12 dyn/cm의 계면장력을 보여주었고, Tween 40은 0.0025 wt%에서 23 dyn/cm, 0.005 wt%에서 22.4 dyn/cm의 계면장력을 나타내었다. 위 실험결과로부터 도라지 추출물은 적정농도(0.005 wt%)에서 화장품용 계면활성제로 사용되는 Tween 40이나 *quillaja bark*보다 소량에서 계면장력이 더 낮았다.

도라지 추출물의 수용액의 25 °C에서 등온흡착실험결과 농도별 표면장력을 Fig. 3에 나타내었다. 표면장력은 도라지 추출물을 넣지 않았을 때 72.3 dyn/cm였고, 0.15 wt%부터 0.3 wt%까지 44 dyn/cm의 일정한 값을 보여주어서 cmc는 0.15 wt% 라고 추정할 수 있었다. 본 연구에서 얻어진 도라지 추출물의 표면장력은 다른 계면활성제

에 비해서 다소 높은 값을 보여주었다[3, 13].

3-2-2. 용해도

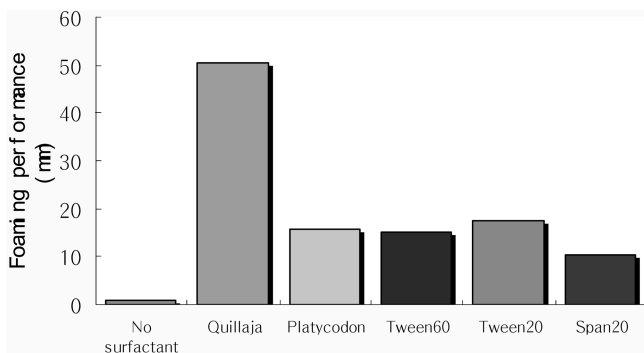
도라지 추출물의 각 용매에 대한 용해도가 Table 1에 나타나 있다. 도라지 추출물의 용해도를 비교한 결과 메탄올, 물에는 잘 용해되었고, 에탄올, 부탄올에는 약간 용해되었으며, 빙초산, 아세톤, 톨루엔, 등유, 디크로포름, 헥산에는 용해되지 않았고, 클로로포름, 에틸아세테이트에서는 분산되어 있는 상태였다. 위의 실험결과로부터 도라지 추출물은 비교적 극성이 높은, 친수성이 강한(HLB 7 이상), 상태임을 알 수 있다.

3-2-3. 기포력

도라지 추출물의 기포력을 측정한 결과가 Fig. 4에 나타나 있다.

Table 1. Solubility of the *platycodon grandiflorum* extract for various solvents

Solvent	Solubility
Water	Soluble
Methanol	Soluble
Glacial acetic acid	Insoluble
Ethanol	Weak soluble
Aceton	Insoluble
Toluene	Insoluble
Kosene	Insoluble
Dichloroform	Insoluble
Chloroform	Insoluble but disperse
Hexan	Insoluble
Butanol	Weak soluble
Ethylacetate	Insoluble but disperse

**Fig. 4. Foaming performance of the *platycodon grandiflorum* extract and several surfactants at 0.1 wt% concentration.**

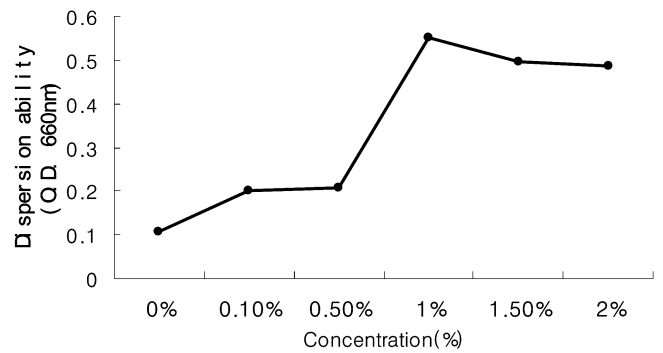
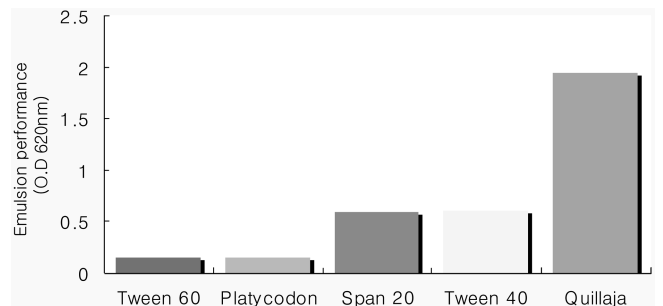
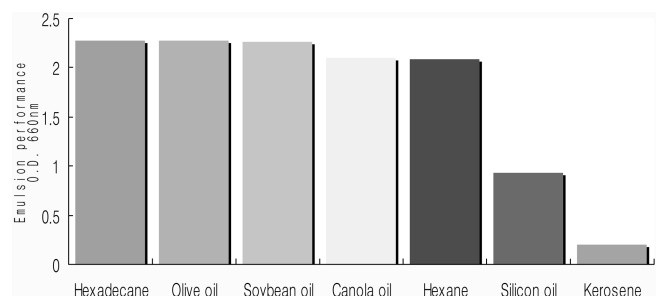
각 시료의 기포력은 계면활성제를 넣지 않았을 경우를 1을 기준으로 하였을 때, 도라지 추출물은 15.8, quillaja bark, Tween 60, Tween 20, 그리고 Span 20은 각각 50.6, 15.2, 17.6, 10.4로 나타나 quillaja bark가 가장 높은 기포력을 보여주었다. 도라지 추출물은 화장품에 사용되는 계면활성제인 Tween 60, 20 및 span 20과 유사한 기포력을 보여주었다. Fig. 2의 결과 도라지 추출물은 소량에서 계면장력이 낮았고, Fig. 3의 결과 0.1 wt% 도라지 추출물 수용액의 표면장력이 46.8 dyn/cm로 비교적 낮았으며, 본 실험의 결과 도라지 추출물은 기포력 또한 낮아서, 도라지 추출물은 거품이 나지 않는 세제 및 저 환경오염 세제로의 가능성이 보여진다.

3-2-4. 분산력

Fig. 5는 도라지 추출물의 농도에 대한 분산력을 보여주고 있다. 분산력은 현탁액이나 emulsion에 계면활성제를 첨가하면 분산성이 크게 변하여 응집하거나 안정화하는 현상으로 이와 같은 분산효과는 계면활성제가 갖는 강한 흡착성에 기인한 것인데 계면에너지를 저하시켜 계의 열역학적인 불안정을 감소시키기 때문인 것으로 알려져 있다. 도라지 추출물을 첨가하지 않았을 때 분산력은 0.107의 흠광도가 나왔고 0.1%일 때, 0.202로 추출물을 넣지 않았을 때보다 0.1%의 농도 일 때 분산력이 약 50% 증가했으며 1%일 때 0.551로, 분산력이 가장 높았다.

3-2-5. 유화력

유화력은 emulsion이 깨어지는 시점에서 일정단위의 시료가

**Fig. 5. Dispersion ability of the *platycodon grandiflorum* extract as a function of concentration for Fe_2O_3 particles.****Fig. 6. Emulsion performance of the *platycodon grandiflorum* extract and several surfactants at 0.1 wt% concentration.****Fig. 7. Emulsion performance of the *platycodon grandiflorum* extract for various oils at 0.1 wt% concentration.**

emulsion을 형성하는데 소요된 oil의 양을 말한다[14]. 도라지 추출물의 유화력을 측정한 결과가 Fig. 6에 나타나 있으며, Tween 60이 0.147로, 가장 낮은 유화력을 보여주었고, 도라지 추출물은 0.1499로

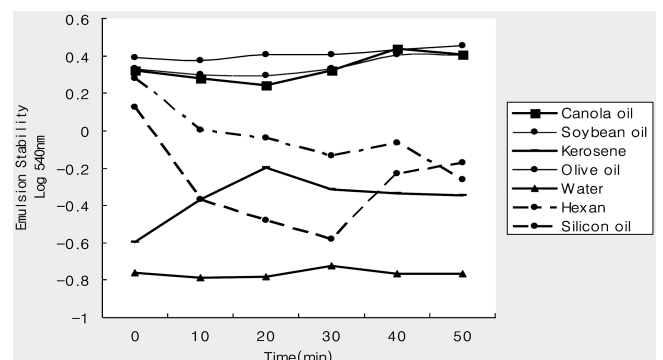
**Fig. 8. Stability of various oils/water emulsions with the *platycodon grandiflorum* extract.**

Table 2. Patch test for the *platycodon grandiflorum* extract

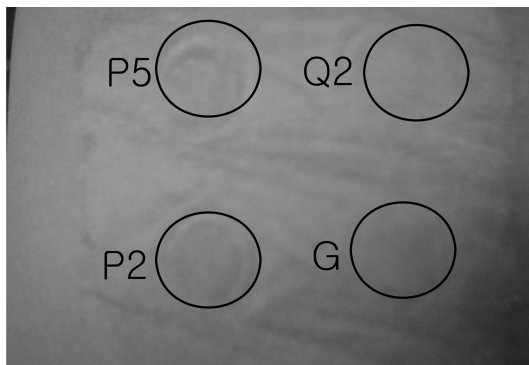
Grade	P2	P5	Q2	G
None(0)	91%	91%	97%	100%
Minimal erythema(1)	9%	6%	3%	0%
Medium erythema(2)	0%	3%	0%	0%
Strong erythema(3)	0%	0%	0%	0%
Severe erythema(4)	0%	0%	0%	0%

P2: 2% *platycodon grandiflorum* extract +98% glycerin

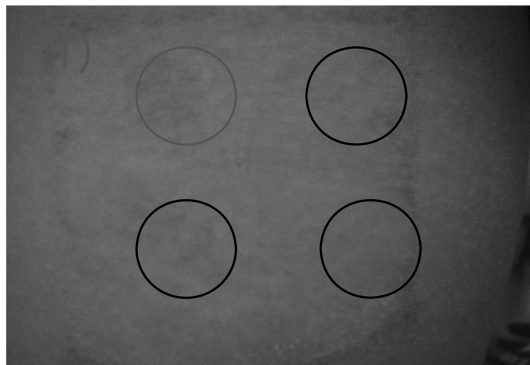
P5: 5% *platycodon grandiflorum* extract + 95% glycerin

Q2: 2% quillaja bark +98% glycerin

G : Control(100% glycerin)



(A)



(B)



(C)

Fig. 9. Patch test for the 5% *platycodon grandiflorum* extract(P5), 2% *platycodon grandiflorum* extract (P2), and 2% quillaja bark, G: control (Q2). (A) no skin irritation after 24 hour patch, (B) grade 1 skin irritation at P5 after 24 hour patch, (C) grade 2 skin irritation at P5 after 24 hour patch.

Tween 60과 비슷한 유화력을 보여주었으며, Span 20, Tween 40과 quillaja bark는 다소 높은 유화력을 나타내었다.

3-2-6. 유화활성 및 유화안정성

도라지 추출물의 유화활성과 유화안정성은 각각 Fig. 7, Fig. 8에 나타나 있으며, 유화활성은 hexadecane, olive oil에서 2.275로 가장 높은 유화활성을 보여주었고, soybean oil, canola oil, hexane에서도 비교적 높은 값을 보여주어 도라지 추출물이 다양한 오일에 대해 높은 유화활성을 보여주었다. 유화안정성은 유화물 형성 후 또는 혼합, 고온, 원심분리 등의 조건에서 유화물을 안정화시키는 유화제의 능력(ability)을 의미한다. 도라지 추출물의 유화 안정성은 olive oil, soybean oil에서 가장 안정성이 좋았으며, 유화활성에서 낮은 활성을 보여주는 silicon oil과 등유(kerosene)가 유화 안정성도 낮았다. 이상의 도라지 추출물에 대한 유화력 측정시험에서 도라지 추출물은 화장품용 천연 계면활성제로서 비교적 우수한 특성을 보여주었다.

3-3. 철폐시험

도라지 추출물에 대한 인체 철폐시험의 결과가 Table 2와 Fig. 9에 나타나 있다. 100% glycerin만 사용한 대조군에서는 피부자극이 전혀 나타나지 않았고, 2% 도라지 추출물을 철폐했을 때 홍반이 없는 사람이 전체의 91%였고, grade 1의 경미한 홍반을 보여준 사람이 9%로 나타났다. 5%의 도라지 추출물을 철폐했을 때는 홍반이 없는 사람이 전체의 91%였고, grade 1의 경미한 홍반을 나타낸 사람이 6%, grade 2의 홍반을 보여준 사람이 3%였다. 또한 다른 대조군으로 사용한 quillaja bark에 대해서는 전체의 97%가 홍반이 전혀 나타나지 않았다. 위 실험의 결과 도라지 추출물은 피부에 대해 다소의 자극을 보여주었다.

4. 결 론

도라지에서 유기용매를 사용하여 계면활성성분을 추출할 수 있었다. 도라지 추출물의 계면특성을 조사한 결과 도라지추출물이 0.005 wt%일 때 수용액의 대한 계면장력은 castor oil 대비 11.5 dyn/cm로 소량에서 비교 대상물질인 Tween 40이나 quillaja bark보다 낮은 계면활성을 보여주었다. 또한 도라지 추출물은 0.15 wt%에서 cmc가 존재하였으며 이는 유화력이 존재하였다. 즉, 도라지 추출물은 기포력 및 유화력에서 화장품에 사용되는 Tween 60과 유사한 특성을 보여주었고, 도라지 추출물은 화장품에 유상으로 사용되는 olive oil, soybean oil, canola oil에 대해서도 우수한 유화활성과 유화안정성을 나타내었다. 2~5%의 도라지 추출물을 사용한 피부자극 시험에서 도라지 추출물은 다소의 피부자극을 보여 주었다. 본 연구결과 도라지 추출물은 화장품용 계면활성력은 양호하나 철폐시험에서 약간의 피부자극을 보여주었다.

참고문헌

- Kim, J. D., Kim, S. J., Kim, H. S., Park, K. H., Lee, H. S. and Jin, J. U., *New Cosmetics*, 2nd ed., Donghwa, Seoul(2004).
- Kim, D. R., *Makeup and Cosmetics*, Dapgae, Seoul(2002).
- Shim, S. H. and Park, K. R., "Characterization of Biosurfactant Producing *Pseudomonas* SP. G314," *Kor. J. Microbiology*, **42**(4),

- 286-293(2006).
4. Son, I. H., Park, Y. H., Lee, S. I., Yang, H. D. and Moon, H-I., "Neuroprotective Activity of Triterpenoid Saponins from *Platycodi radix* against Glutamate-induced Toxicity in Primary Cultured Rat Cortical Cells," *Molecules*, **12**, 1147-1152(2007).
 5. Huang, K. C., *The Pharmacology of Chinese Herbs*, CRC Press, Boca Raton(2000).
 6. Kim, C. H., *Analytical Methods of Ginseng Components*, Korea Ginseng & Tobacco Research Institute(1991).
 7. Lee, C. S., "Properties of Biosurfactant Produced by *Rhodotorula* sp. G-1," Maseter's thesis, Konkuk University(1994).
 8. Korean Industrial Standard, KSM 2707(1991).
 9. Ratleg, C., *Biotechnology for the Oils and Industry*, American Oil Chemistry Society, Illinois(1987).
 10. Cirigliano, M. C. and Carman, G. M., "Isolation of a Bioemulsifier from *Candida lipolytica*," *Appl. Environ. Microbiol.* **48**, 747-750(1984).
 11. Cirigliano, M. C. and Carman, G. M., "Purification and Characterization of Liposan, a Bioemulsifier from *Candida lipolytica*," *Appl. Environ. Microbiol.* **50**, 846-850(1985).
 12. Lee, Y. H., Chul, W. S., Park, K. H., Chul, Y. J. and Gal, S. W., "Anti-Wrinkle Effect of Mycelial Culture Broth of *Paecilomyces japonica* in the Mixture of Cucumber and Grape Extracts," *J. Life Science*, **16**, 516-521(2006).
 13. Lee, J. I., Bae, S. S., Cho, I. S., Park, S. J., Park, B. D., Park, S. K. and Lim, J. C., "Effect of Cosurfactant on Microemulsion Formulation and Cleaning Efficiency in Systems Containing Alkyl Ethoxylates Nonionic Surfactant, D-Limonene and Water," *J. Korean Ind. Eng. Chem*, **16**, 664-671(2005).
 14. Lee, Shin-Ho., "Effect of Chitosan of Emulsifying Capacity of Egg Yolk," *J. Korean Soc. Food Nutr.* **25**(1), 118-122(1996).