

피부 미용에 있어서 자외선 차단제의 개발 및 유효 안전성

김상춘 · 남기대 · 이향우*

충북대학교 공과대학 공업화학과
* LG화학 화장품 연구소

Development and Efficiency-Stabilization of UV Blocking Agents Used to Skincare

Kim S. C. · Nam K. D. · Lee H. W.*

Dept. of Ind. Chem. Chungbuk Univ., Cheongju 360-763
* LG Chem. Ltd. Cosmetics Research Institute

(Received Aug., 14, 1995)

ABSTRACT

The ultraviolet blocking agents used to skincare are largely classified ultraviolet scattering agent and ultraviolet absorbent agent. There are UVC, UVB, and UVA in ultraviolet ray(UV) showing shorter wavelength than visible light. Both visible light and UVA give rise to 1st dark-skinned phenomena. On exposure of the skin to UV, phenomena of skin variation are termed sunburn or suntan. There are chronic and acute adverse reactions in skin response to UV. The latter is caused by UVB, which has mainly effects on the skin. But lately due to destruction of ozone layer, UVA has more serious irritation on the skin than UVB.

In this paper spectrometric properties of UV absorbent agents such as PABA, octyl-PABA, Urocanic acid, and 2-hydroxy-4-methoxy benzophenone in vitro have been investigated. As results, it was found that the three former were more suitable than the last.

UV scattering measurements on the sample used inorganic pigments showed that pigments containing titanium dioxide had a better scattering effects than the inorganic pigments such as Fe_2O_3 , Al_2O_3 , etc.

I. 서 론

태양 광선은 지구상의 생물이 생명 활동을 하는데 필수 불가결한 에너지원이다. 태양 광선과 피부와의 상호관계에 있어서 특히 중요한 부분은 자외선 영역이다. 자외선은 크게 단파장인 UVC(200~280nm), 중

파장인 UVB(280~320nm), 장파장인 UVA(320~400nm)로 구분된다. 태양으로부터 지구에 도달하는 자외선 중 에너지가 가장 크고 강한 살균 작용을 갖는 UVC는 대기권 상층부에 있는 오존층에서 흡수 산란되어 지상에는 도달하지 않는다. 따라서 피부에 영향을 미치는 자외선은 290~400nm, 즉 UVB, UVA이다. 자외선은 피부 표면의 살균 작용, 구루병 치료 효

과를 갖는 비타민D의 생합성에 중요한 역할을 담당하고 있다.¹⁾ 자외선은 이처럼 피부에 유용한 측면이 있는 반면에 Sunburn, Suntan 등에 의한 광과민성 피부염, 피부 악성종양 등을 유발시키는 피부 유해성 광선이며, 피부의 노화를 빠르게 진행시키는 요인으로 알려져 있다. 최근 피부 유해 광선으로부터 피부를 보호하기 위해 효과적인 자외선 차단제의 개발이 활발히 진행되고 있다. 자외선 차단제는 자외선 산란제와 자외선 흡수제로 크게 구분되며, 자외선 산란제는 초미립자 형태의 이산화티탄과 산화아연 등이 많이 사용되고 있으며, 최근에 자외선 흡수제를 분체에 붙여서 자외선 차단 분체로 사용하는 것도 많이 연구되고 있다.²⁻⁴⁾ 또한 피부 미용에 자외선 차단제를 이용하는 것으로는 화운데이션을 주체로 그 수요가 매년 신장되는 추세에 있다.

따라서 본 연구에서는 자외선 산란제 및 흡수제로 사용되는 무기 및 유기 소재들의 광학적인 특성 및 자외선 차단 효과의 특성을 연구하고자 하였다.

II. 실험 방법

1. 자외선 흡수제

p-Amino benzoic acid(PABA) 및 그 밖의 흡수제는 Aldrich Chem. Ltd의 1급 시약을 사용하였다. 구입한 자외선 흡수제를 에탄올에 용해하여 석영 cell 내에서 투과율 또는 흡광도를 UV 분광광도계로 측정하였다(회석용액법).^{5,6)}

2. 자외선 산란제

용매에 용해되지 않는 무기 안료를 올리브 기름에 균일하게 분산시켜 석영판상에 도포하고 UV분광광도계로 굴절율을 측정하였다.^{5,6)}

III. 실험 결과 및 고찰

1. 태양 광선과 피부

태양광선 중 지표에 도달하는 것은 주로 전자파이다. 그 중에서 자외선은 약 6.1%이며 파장이 290nm 이하인 단파장 자외선(UVC)은 지구를 둘러싸고 있는 오존층에서 흡수되기 때문에 태양광선 중 사람의 피부에 영향을 미치는 것은 290nm 이상의 중파장 자

외선(UVB)과 장파장 자외선(UVA)이다.

자외선 차단제는 UVB의 필터 역할을 하여 피부가 햇볕에 타는 것으로부터 보호해 주기 때문에 사람들로 하여금 햇볕에서 더 많은 시간을 보낼 수 있도록 해준다. 따라서 피부의 건조를 방지하고 기미, 주름, 특히 안면의 노화 현상을 방지하거나 더 이상 증가시키지 않는 예방 효과를 지니는 한편 화장품 자체가 일광에 대하여 품질이 저하되는 것을 방지해 준다. 동시에 UVA는 피부의 노화와 같은 장기적인 효과를 야기하므로 최근에는 이에 대한 연구도 병행되고 있다.

2. 자외선 흡수제

본 연구에서 자외선 흡수 효과는 회석용액법^{5,6)}을 이용하여 흡광도를 측정하였으며 Lambert-Beer의 법칙 즉, 흡광도를 A, 입사광 I, 투과광 I₀, 두께 l로 하면 $A = \log(I_0/I) = Kl = \epsilon \cdot C \cdot l$ 에 일치하였다. 이때 C는 몰농도, ϵ 은 몰흡광 계수이다. l을 일정하게 하고 I를 1.0으로 하면 A가 1.5, 1.0, 0.5일 때 I₀은 각각 0.03, 0.10, 0.32였다. A가 크고 작음에 따라 자외선 흡수제의 투과 및 피부를 자극하는 빛의 강도에 영향을 주며 A가 큰 것이 자외선 흡수 효과가 높은 것이다.

Sunburn을 일으킨 자외선은 290~320nm인 UVB이며 이 파장 영역을 흡수하는 유기화합물을 배합함으로써 Sunburn을 방지하는 역할을 하는 것이 자외선 흡수제이다. 자외선 흡수제에 사용되는 재료는 Table 1과 같고 그 배합량은 규정되어 있다. 이들 중 3종의 UV 흡광도 측정 결과를 Fig. 1에 나타내었다. p-Aminobenzoic acid와 octyl-p-aminobenzoic acid 및 urocanic acid는 UVB 영역에서 흡광성이 우수하였다. 또한 2-hydroxy-4-methoxy benzophenone은 UVB, UVA 영역 모두에서 뛰어난 흡광성을 나타내므로 자외선 차단제로 보다 적합할 것으로 생각된

Table 1. UV blocking agents and formulation amount

자외선 차단제	조성량(%)
P-Aminobenzoic acid	5~15
Octyl-p-aminobenzoic acid	8~10
2-Hydroxy-4-methoxy benzophenone	2~6
Urocanic acid	5~10

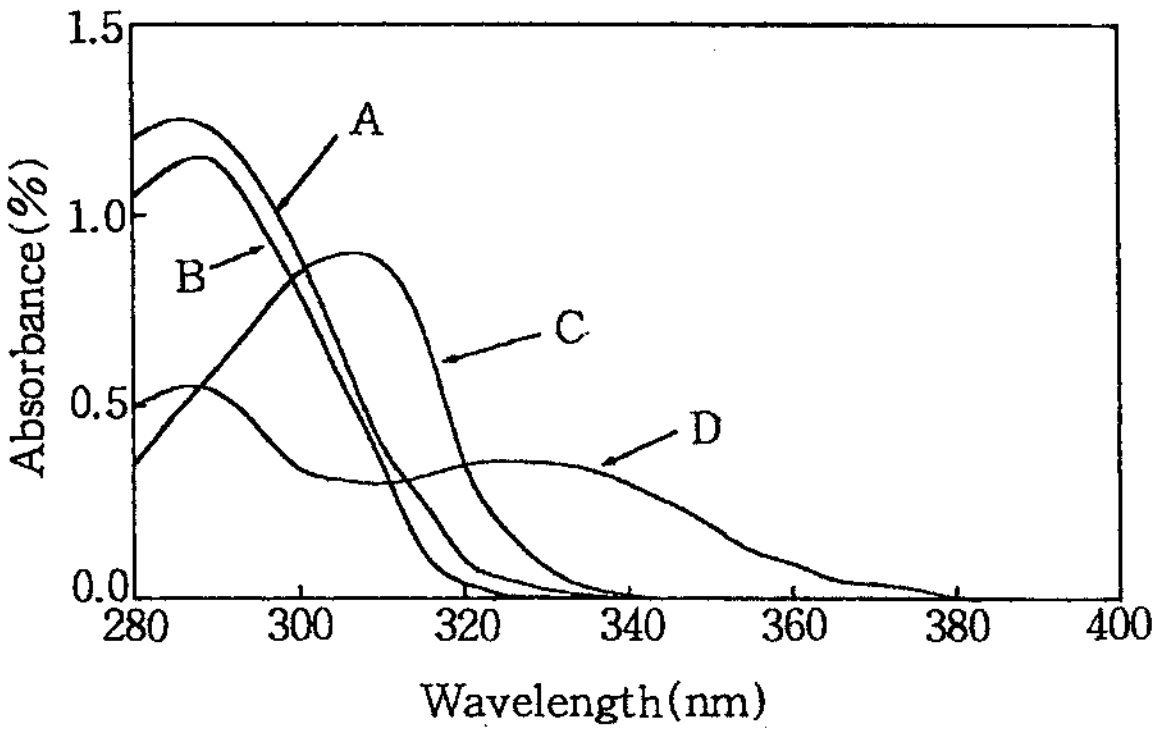


Fig. 1. Absorbance spectrum of various UV absorbents.
 A : Urocanic acid, B : p-Aminobenzoic acid
 C : Octyl-p-aminobenzoic acid
 D : 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone

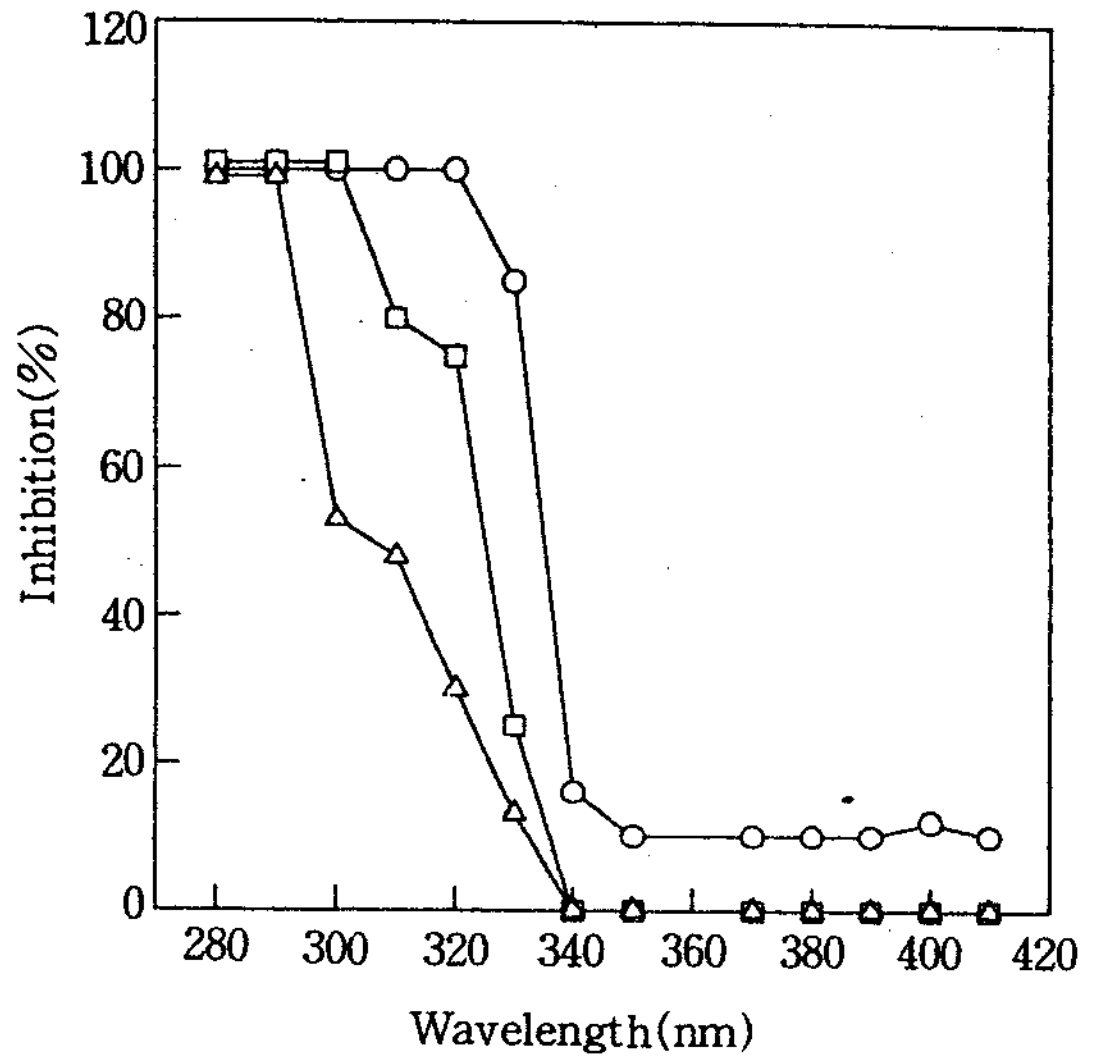


Fig. 2. UV inhibition ratio of PABA and octyl PABA.
 ○ : 10% octyl PABA
 □ : 1% octyl PABA
 △ : 1% PABA

다.

자외선 흡수제는 SPF치(Sun Protected Factor)로 그 방어 효과를 나타내는데 광원, 피부색, 계절 등에 따라서 변화한다. In vitro 시험으로는 분광광도계를 이용하였고 그 결과 1% PABA, 1% octyl PABA의 자외선 피부 투과 억제 효과는 후자가 우수하였다(Fig. 2). 이 방법은 자외선이 표피에서 진피 상층까지 도달하는데 있어서 빛의 투과 강도를 측정할 수 있다. 자외선 흡수제를 개발할 때는 자외선이 표피 내의 어느 세포층까지 침투하는가 또 자외선 흡수제는 어느 정도 그것을 막을 수 있는가 알아야 한다.

한편 유효성을 높이기 위해서 구비해야 할 조건으로 내수성을 들 수 있다. 자외선 흡수제는 수영장, 해변, 스키장 등 야외에서 사용되므로 땀으로 인해 그 효과가 감소될 수 있다. 또한 피부의 수분 함유량이 자외선의 피부 투과에 영향을 미치는 것으로 보고되어 있다.⁷⁾ 각질층은 수분 존재 하에서 팽윤하며 자외선의 피부 투과율은 UVA영역에서 20~30% 증가한다. 따라서 유효성 측정시 내수성에 관하여 충분히 검토해야 한다.

최근 UVA가 사람의 피부에 영향을 주는 것으로 알려져 UVA흡수제에 관한 개발이 진행되어 디벤조일메탄계 화합물의 유효성이 보고되었다. 그러나 산소가 존재하거나 염기성 조건하에서는 분해반응이 촉진되어 광안정성이 결여될 수 있으므로 이상으로부터 자외선 흡수제의 유용성, 안전성의 면에서 구비해야 할 조건은

- 1) 피부에 대하여 자극성, 광독성, 민감성, 광감작성이 없고 안전성이 높은 것.
- 2) 태양 광선 하에서 분해되지 않을 것.
- 3) 산소 존재 하에서 광산화 반응을 일으키지 않을 것.
- 4) 다른 성분과 화학반응을 일으키지 않을 것.
- 5) 생체 성분과 결합하지 않을 것 등을 들 수 있다.

3. 자외선 산란제

자외선 산란제로 이용되는 초미립자 이산화티탄과 초미립자 산화아연은 광범위하고 효과적으로 자외선을 차단한다. 이들은 무독성이며 무자극성이라는 장점을 가지고 있다. 최근 초미립자 무기 안료들이 피부 보호 및 메이크업 화장품에 이용되고 있으며 자외선 차단용으로 널리 인정되고 있다.

1) 무기 안료의 광학 특성

안료의 광학적 성질을 지배하는 가장 중요한 인자는 굴절율이다. 안료 입자의 표면에 반사된 빛의 비율은 안료의 굴절율 n_p 와 용매의 굴절율 n_0 와의 비 즉, n_p/n_0 의 값이 큰 만큼 증가한다. 광산란능을 최대로 하기 위해서는 안료와 용매의 굴절율과 빛의 파장에 적합한 입경을 지녀야 한다. 주요 무기 안료의 굴절율에 관하여 Table 2에 나타내었다. 산화티탄, 산화지르코늄,

산화아연 등의 백색 안료는 굴절율이 높다. 착색 안료 중에서도 산화철, 산화 크롬은 역시 굴절률이 높고 표면에서의 반사와 흡수가 있으며 자외선에 대해서도 물리적 기구로 산란과 차단이 기대된다.

Table 2. Refractive index of inorganic pigments

Inorganic pigments	Refractive index
Titanium dioxide	2.72
Alumina	1.76
Zirconium oxide	2.20
Black iron oxide	2.42
Yellow iron oxide	2.10
Chromium dioxides	2.50

2) 자외선 차단 효과

처음에 무기안료의 분광 반사율에 대하여, 산화티탄의 형태 변화에 따른 반사율 특성을 Fig. 3에 나타내었다. 판상 티탄은 자외선 영역의 반사율이 약간 높고 산화티탄 전체에 포착될 경우 가시광선 영역의 높은 분광 반사율을 나타내며 자외선 영역에서는 흡수를 확인할 수 있었다. 다음 각종 무기안료의 분광 반사율 곡선에 관하여 Fig. 4에 나타내었다. 산화지르코늄과 산화알루미늄은 자외선 영역 및 가시광선 영역에서 강하게 흡수되었다. 또한 각종 무기안료의 적외선 영역에서의 광투과율은 나타내었다. 같은 크기의 입장에서 자외선 차단 효과는 산화티탄, 적산화철, 황산화철이 양호한 것으로 생각된다.

(1) 미립자화

자외선 차단제에 있어서 무기분체의 미립자에 대한 관심은 높으며 그 연구 또한 활발하다. 통상 미립자 제조법 중 하나는 breaking-down process로 기계적 분쇄법이 사용되지만, 1 μ m 이하의 입자를 기대하기는 어렵다. 또 한가지 방법은 building-up process로 이온과 분자로부터 핵생성과 성장에 따라 입자를 만드는 방법으로, 초미립자를 만드는 것이 용이하여 여러 가지 방법이 개발되어 있다.⁸⁾ 안료 입자의 기능 형태를 생각하면 특정 경우를 제외하고 표면 에너지가 낮은 구상 입자가 바람직하다. 입자의 광학적 성질은 동일 물질에서도 입경, 형태, 응집과 분산의 상태, 및 용매의 종류에 따라 변화가 있으며 투과, 반사, 흡수, 산란, 회절을 일으킨다. 분체는 빛의 파장 λ 와 입경 d의 크

기에 따라 빛에 대한 거동이 다르다. 입경이 작아도 일정한 농도에서 수많은 입자가 존재하기 때문에 산란된 빛의 반사 회수가 증가된다. 이러한 미립자화는 자외

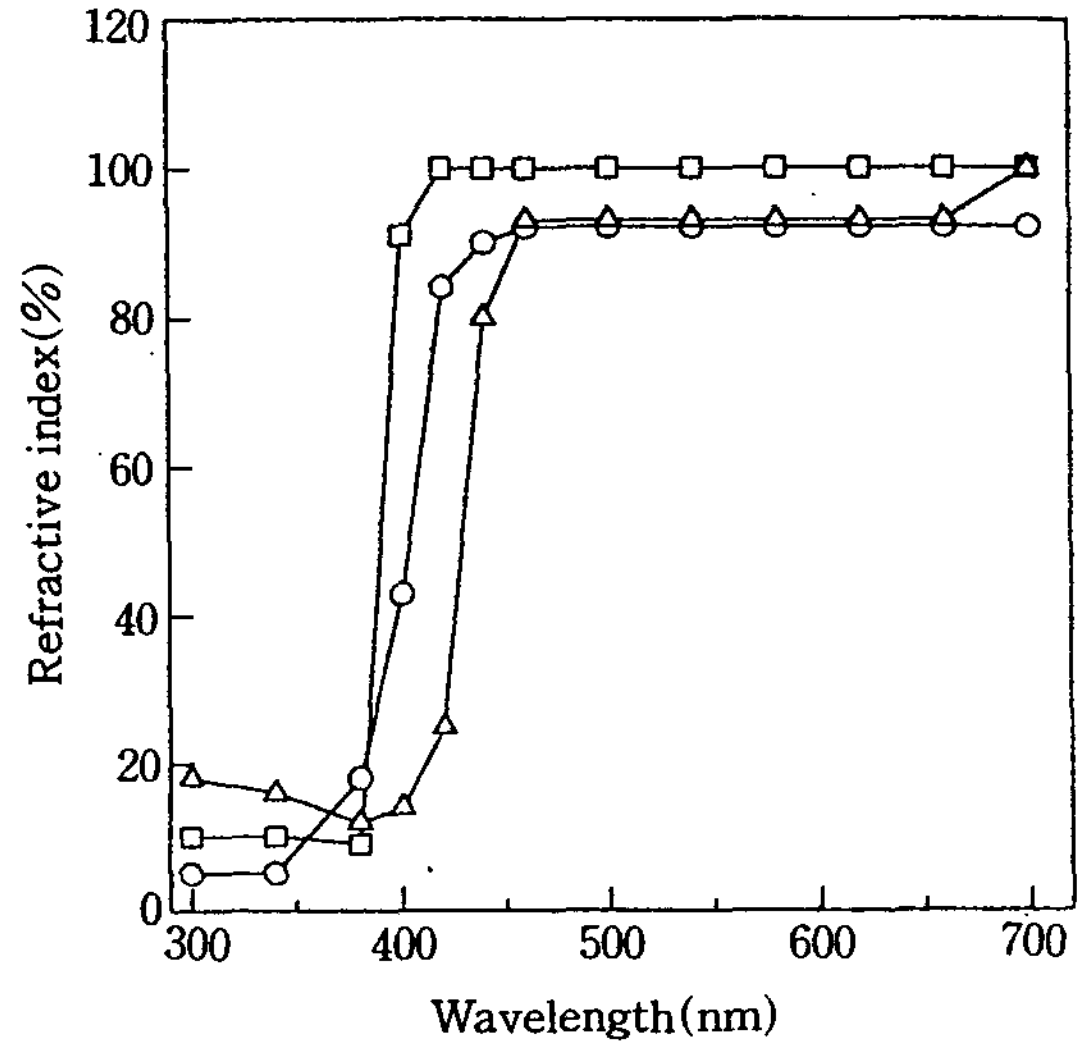


Fig. 3. Spectroscopy refraction characteristics of TiO₂.
○ : fine particle
□ : normal
△ : plate

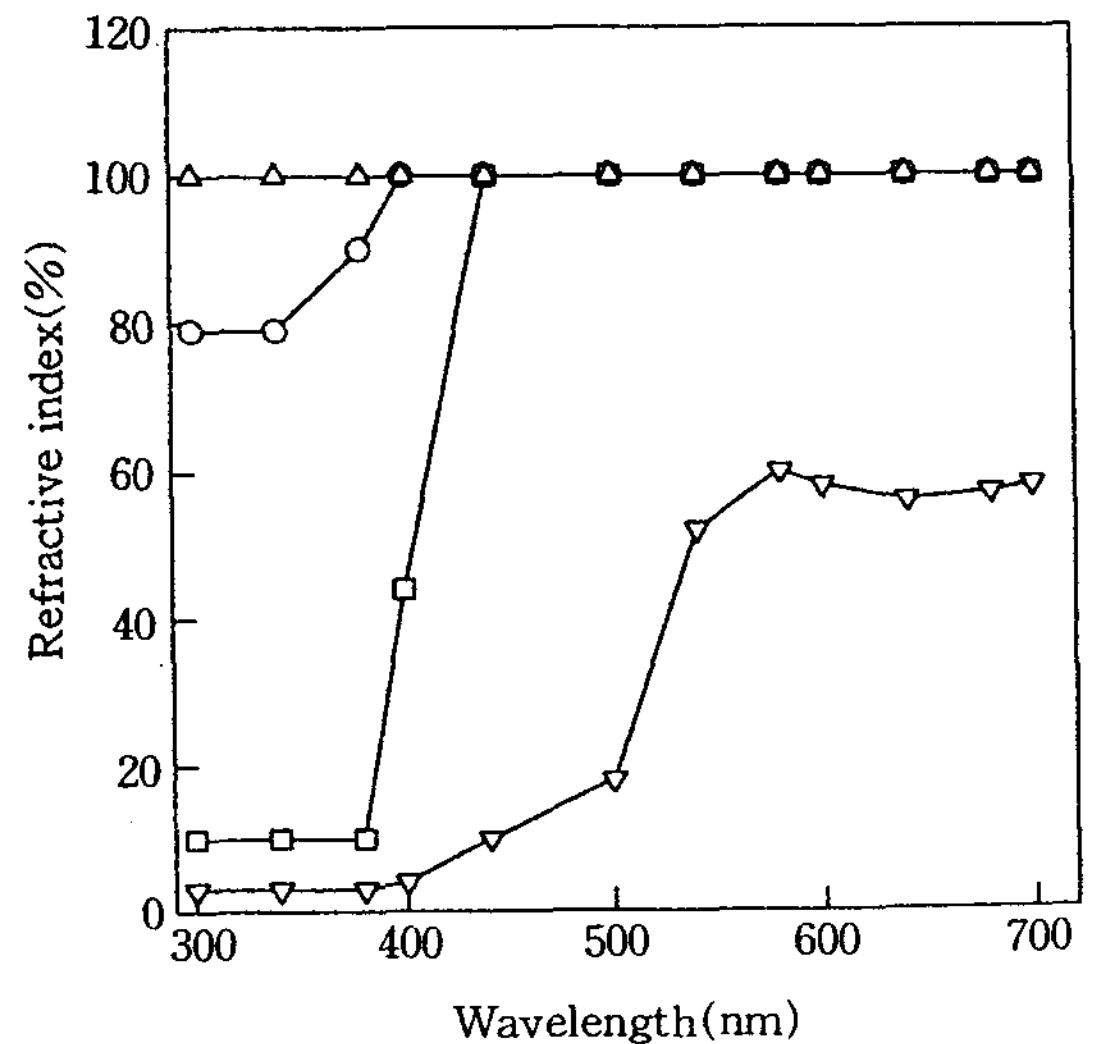


Fig. 4. Spectrum refractive characteristics of inorganic pigments.
△ : alumina
○ : zirconium
□ : titanium dioxide
▽ : yellow iron dioxide

선을 최대한 산란 및 반사시켜 가시광선의 투과율을 높이는 소재이다. 여기서 미립자는 $1\mu\text{m}$ 이하, 초미립자는 $0.1\mu\text{m}$ 근처로 취급한다.⁸⁾ 본 연구는 산화티탄의 초미립자와 伊藤 등⁹⁾의 방법을 응용한 산화철의 초미립자에 관한 분광 특성에 있어서 자외선 차단 효과의 특징에 대해서 연구하였다.

① 초미립자 산화티탄

산화티탄은 산화아연, 산화납 등의 백색 안료에 비하여 굴절률이 높고 입경도 작아서 백색도, 은폐력, 착색력 등 광학적 성질이 우수하며 전체 백색 안료의 약 70%를 차지하고 있다. 시판되는 산화티탄은 입경이 $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ 이며 가시부 최대 반사에 대한 입경에 있어서도 잘 일치한다. 산란도가 최대인 입자와 빛의 파장과의 관계는 Jaenick,¹⁰⁾ Weber,¹¹⁾ Milton¹²⁾ 등의 경험식이 있으며 입자경이 $0.1\mu\text{m}$ 부근일 때 자외선 영역에서 최대의 산란도가 예상된다. 본 논문은 산화티탄의 입경으로 $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ 를 선택하여 분광 특성을 연구하였다. 초미립자 크기는 약 0.01, 0.035, 0.05 μm 를 사용하였다. 그 결과는 Fig. 5와 같다. 초미립자 산화티탄의 경우 종래의 산화티탄보다 가시광선 영역에서 약 25% 투명도가 높고 자외선 영역에서는 약 40% 차단율이 높았다. 초미립자 산화티탄 3종을 비교하면 입경이 작은 $0.035\mu\text{m}$, $0.01\mu\text{m}$ 에서는 가시광선 영

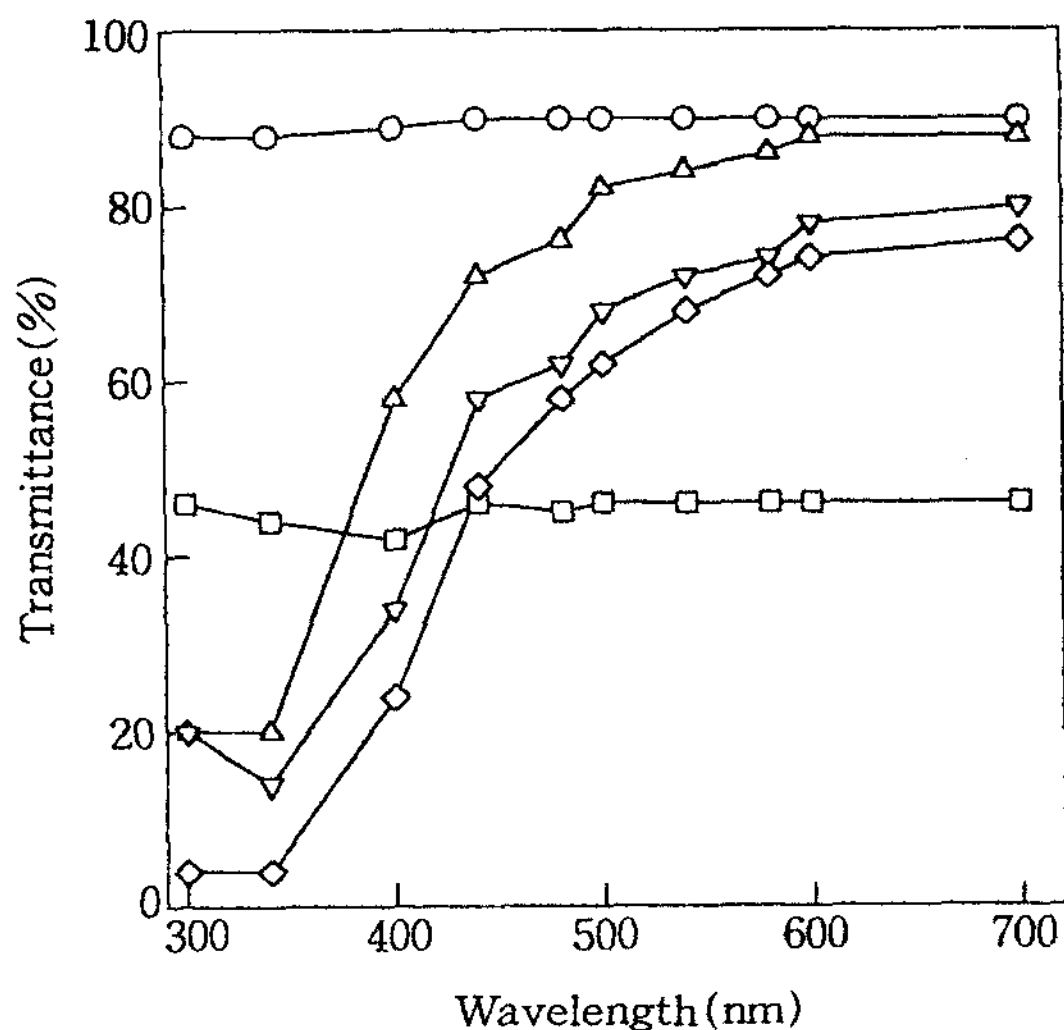


Fig. 5. Spectrum characteristics of Titanium dioxide.
 ○ : plate △ : 10nm ▽ : 35nm
 ◇ : 50nm □ : 250nm

역에서 광투과성이 높아지지만 자외선 영역에서의 광차단성은 매우 낮았다. 이것은 경험식과 잘 일치한다. 또한 자외선 영역의 유효 투과율 면에서도 $0.05\mu\text{m}$ 크기가 양호한 자외선 차단 효과를 나타내었다.

② 초미립자 산화철

산화철 원료는 적색계, 황색계, 흑색계 등이 있으며 안전성 및 날씨 변화에 견디는 성질, 내약품성 등 물리 화학적으로도 안정하다. 화장품 원료로는 메이크업 화장품 등 광범위하게 사용되며 특히 화운데이션에는 핑크계부터 입자경의 발색에 따라 피부색을 조정한다. 산화철은 빛과 상호 작용함에 따라 자외선을 흡수하여 가시광선을 투과하는 특성이 있다. 본 논문은 수용액 내에서 조절한 양쪽성의 투명한 수화 금속 산화물의 hydrosol 중의 콜로이드 입자에 대해 음이온 계면활성제를 사용하여 소수성으로 전환시킨 후, 유기 용매를 사용하여 유기성 졸을 얻었다. 그리고 유기용매를 제거하여 수화 금속 산화물을 분말 상태로 취하고 가열 처리하여 초미립자상 금속 산화물을 얻었다. 이렇게 생성된 초미립자 산화철은 입자경이 $0.004\sim 0.015\mu\text{m}$ 였다. Fig. 6은 각종 산화철의 분광 특성을 나타낸 것이다. 초미립자 산화철은 종래의 산화철에 비하여 가

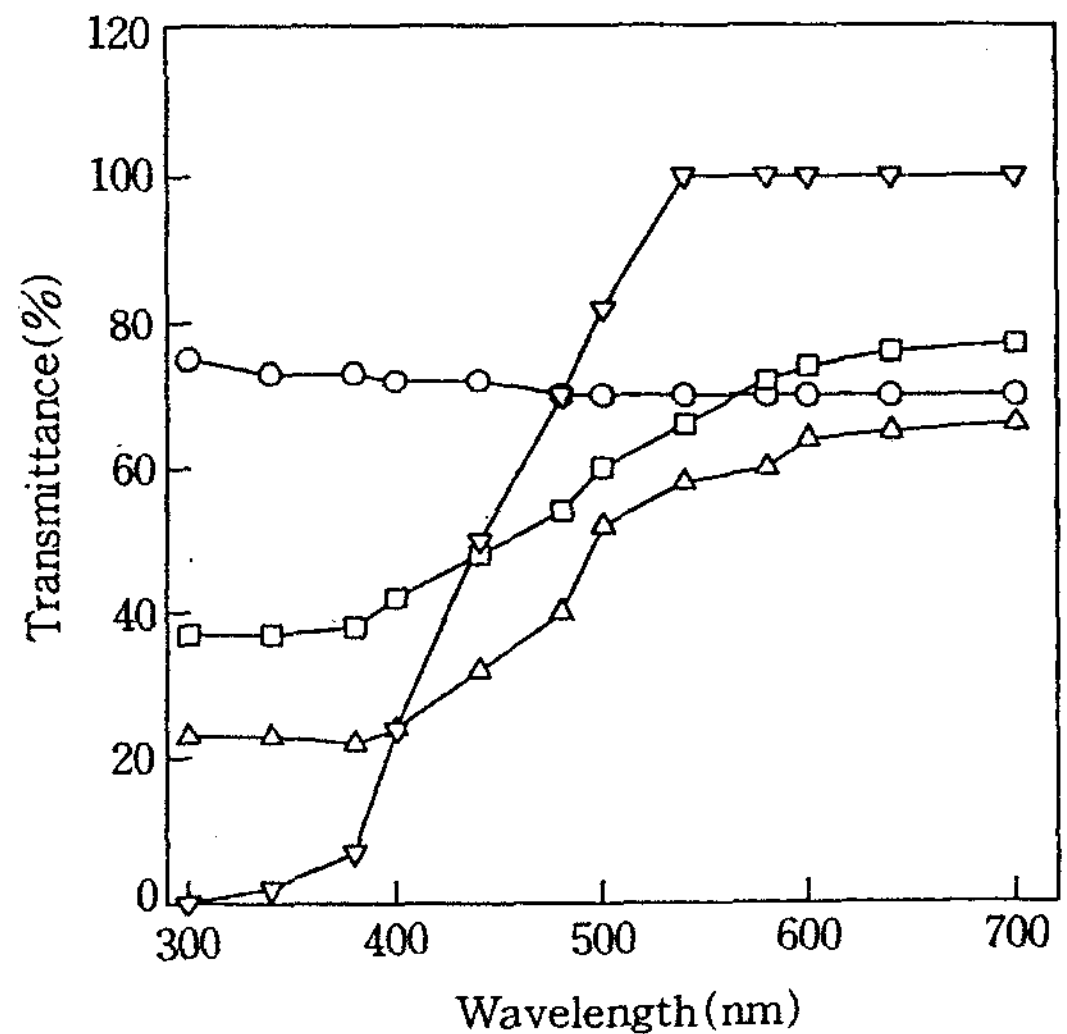


Fig. 6. Spectrum characteristics of iron oxide (concentration : 0.5%, cell : 0.1mm).
 △ : transparent oxide
 ○ : black iron oxide
 □ : red fine particle
 ▽ : yellow iron oxide

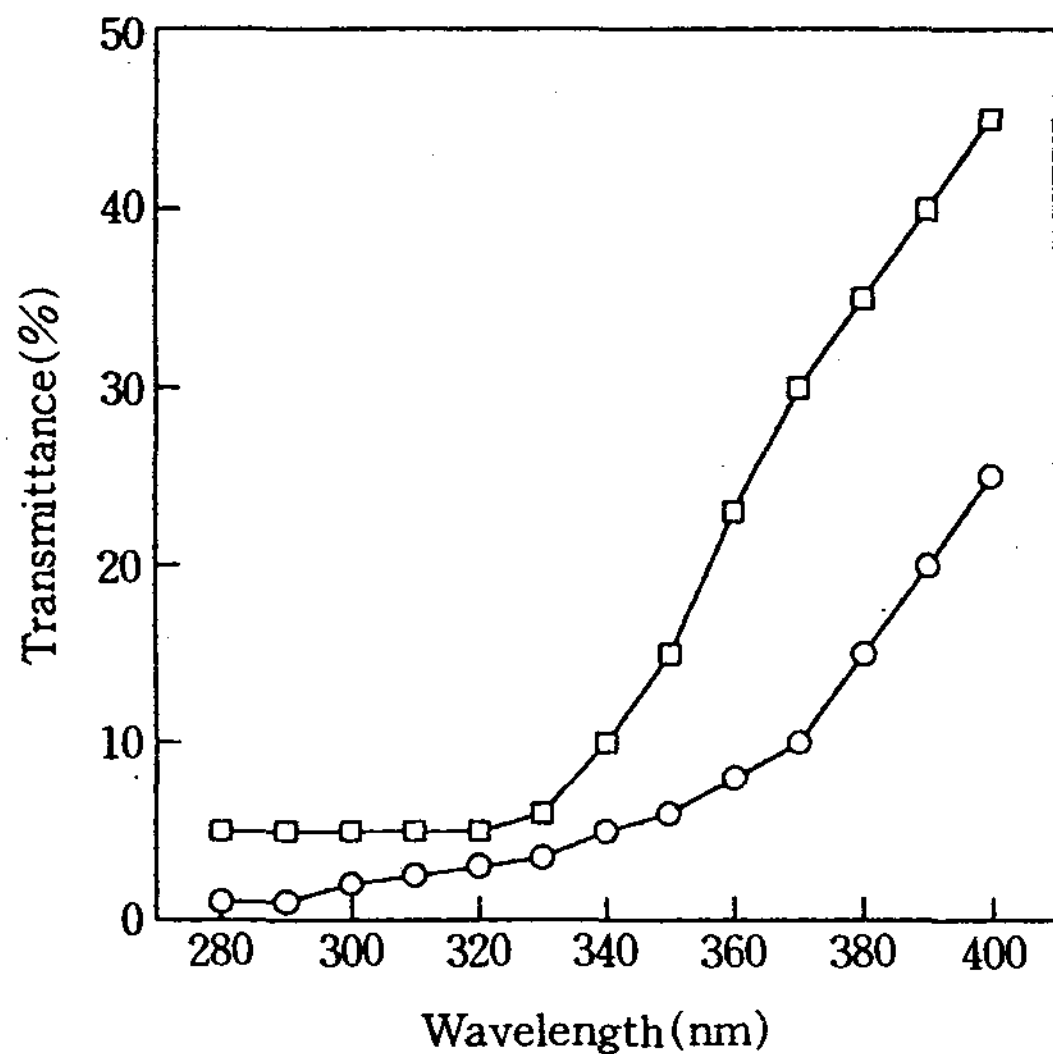


Fig. 7. UV characteristics of ultra fine pigment (concentration : 0.5%, cell : 0.1mm).

□ : titanium oxide
○ : iron

시광선 영역에서 빛 투과율이 높고, 자외선 영역에서는 차단 효과가 있는 것으로 확인되었다. Fig. 7에서와 같이 초미립자 산화티탄과 비교하여도 자외선 차단 효과가 높은 무기 자외선 흡수제임을 알 수 있었다. 이 초미립자 산화철은 분산제로 지방산 비누를 사용할 때 분산성도 양호하며, 24시간 동안 실시한 안전성 시험에서도 양호한 결과를 얻을 수 있었고 이것은 小西¹³⁾의 결과와도 잘 일치하였다.

본 연구는 초미립자 산화철 이외에 여러 가지 투명 산화물도 만들었다. 그 중 일부의 분광 특성을 Fig. 8에 나타내었다. 이 광투과율로부터 알 수 있듯이 투명 산화티탄은 UVB영역에서 차단 효과가 있으며 가시광선 영역부에서 투과성은 다른 산화티탄보다 우수하기 때문에 투명하고 자외선에 유효한 자외선 차단체가 될 것으로 기대된다.

초미립자화는 표면적이 증가하기 때문에 일반적으로 퍼짐성이 나쁘고 둔탁한 사용감을 나타낼 수 있다. 따라서 처방상의 연구가 병행되어야 한다. 자외선 차단 효과를 갖는 초미립자 무기 안료를 사용하는 자외선 산란제의 경우 유효성 측면에서 구상 및 박편상 분체를 병용하여 퍼짐성 및 안전성에 적합한 형태 및 입도 특성, 용매의 가장 적합한 양과 종류, 발수성 등 여

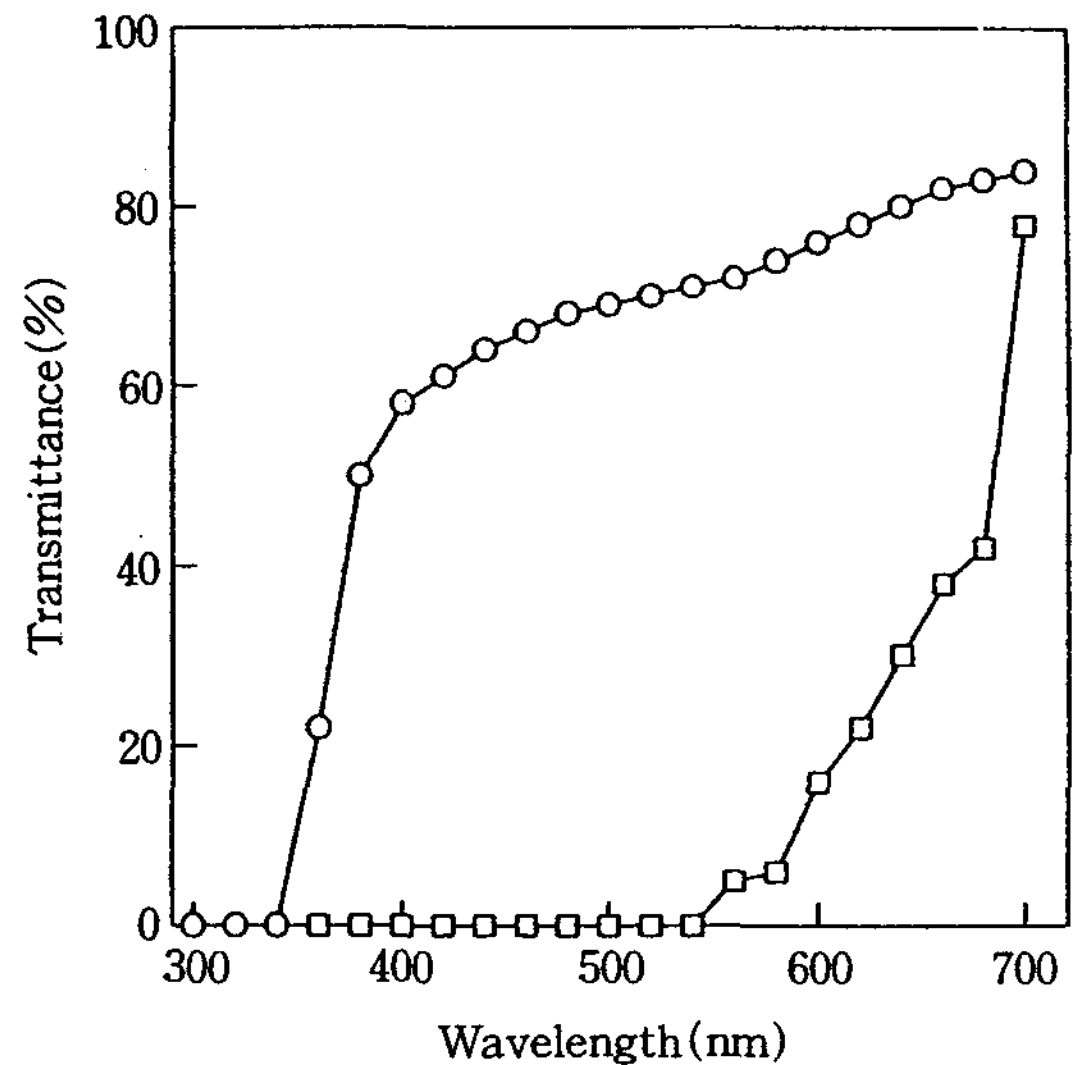


Fig. 8. Spectrum characteristics of transparent oxide (concentration : 0.05%, cell : 10mm).

○ : titanium oxide
□ : iron oxide

러 가지 조건을 고려하여야 한다. 이로 인하여 피복성, 팽윤성, 부착성, 흡수성 등 기능성이 우수한 자외선 차단제의 설계가 가능하게 될 것이다.

IV. 결 론

자외선 흡수제에 대한 유효 안정성과 자외선 산란제의 분광 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 자외선 흡수제로 PABA, octyl PABA, uronic acid 및 2-hydroxy-4-methoxy benzophenone을 사용하여 흡광도를 측정된 결과 이들 중 전자의 3종은 UVB(280~320nm)에서 강하게 흡착되었고 2-hydroxy-4-methoxy benzophenone만이 UVB 및 UVA(320~400nm)에서 다소 약한 흡수를 보였다. 따라서 전자의 3종이 일반적인 자외선 차단제로써 보다 유용할 것이다.

2. 무기 안료에 의한 자외선 산란효과를 검토한 결과 판상 티탄은 자외선 영역에서의 반사율이 높고 산화지르코늄과 산화알루미늄은 자외선 영역에서 강한 흡수를 보였다. 그러므로 판상 티탄이 보다 좋은 자외선 산란제의 역할을 할 것이다.

3. 무기 안료에서 적외선 영역에서의 광투과율은 같은 크기의 입경을 갖을 경우 산화티탄, 적색산화철, 황색산화철의 순서로 자외선 차단 효과가 양호한 것으로 나타났다.

문 헌

1. Lou Armznnini, *Cosmetics & Toiletries*, 106, 53~55(1991).
2. 日本 特開昭 54-55379.
3. 日本 特開昭 53-15433.
4. 日本 特開昭 53-163830.
5. W. W. Coblenz and R. Stair, *Bureau of Stds. J. Res.*, 12, 13(1934).
6. 福田, 中嶋啓介, *香粧會誌*, 7, 147(1934).
7. James. L. Solan Karl Laden, Factor affecting the penetration of light Through stratum corneum.
8. 伊藤他, 透明性]超微粒子酸化 Titan の 製造, 色材, 57(6), 305~308(1984).
9. 粒體工學會編, “粉體物性圖說”, 日經技術圖書(1985).
10. W. Jaenick, *Z. Electro Chem*, 60, 163(1956).
11. H. H. Weber, *Farbeu. Lack*, 67, 434(1961).
12. P. B. Mitton, *off. Dig.*, 34, 73(1962).
13. 小西, 機能性 無機粧體 開發 應用 No. 80, 19~22 (1986) .