J. Soc. Cosmet. Scientists Korea
Vol. 30, No. 1, May 2004, 117-122

자외선 흡수 활성 성분을 함유한 천연추출물에 대한 연구와 응용

김 경 동

(주)한생 화장품

Research and Application for Natural Extract That Contain Ultraviolet Rays Absorbent Ingredient

Kyoung Dong Kim

Hansaeng Cosmetics Co. Ltd., 601-7, Kwanjeo-dong, Seo-ku, Teajeon 302-243, Korea

요 약: 과도한 자외선은 피부에 많은 문제를 일으킨다. 화장품에서 안전하게 사용할 수 있는 자외선 흡수제를 찾기 위해서 자외선 흡수 효과를 갖는 다양한 종류의 천연추출물을 검색하였다. 몇 가지 천연 추출물들은 항산화 활성이 있으며 본 연구에서도 산화 반응을 억제하는 것으로 나타났다. 7-Hydroxycymopol, baicalein 그리고 그 외 다른 천연 성분들은 화학적 변형을 통하여 자외선 보조흡수제로 전환시킬 수 있었다. 화장품에서는 실리콘과 W/S 타입의 에멀젼을 사용함으로써 자외선이나 산소 및 다른 요인에의 노출에 대항하여 이들 천연 성분들의 안정성을 개선시킬 수 있었다. 화장품 처방에 이들 천연 추출물을 첨가할 때 최소 홍반량(MED)은 0.10 ± 0.02~0.11 ± 0.02 만큼 개선되었다. 연구 결과는, 천연 추출물이 안정화만 된다면 자외선 보조 흡수제로로도 사용 가능함을 시사하고 있다.

Abstract: Exessive UV radiation causes a lot of problems in our skin. In order to find out the alternative UV absorber that can safely be used in cosmetics, we have screened various natural extracts in terms of their UV absorbing effect. Some natural extracts, which possess antioxidative activities, have also been found to retard the oxidation process in our experiment. Natural compound such as 7-hydroxycymopol, baicalein, etc. could be transformed into adjuvant UV absorber by chemical modification. In cosmetics, its chemical stability against UV radiation, exposure to oxygen and other factors could be improved by using the silicone or W/S type emulsion. The values of MED (minimal erythema dose) were improved to 0.10 ± 0.02~0.11 ± 0.02 by adding this natural extract into the cosmetic formulations. In conclusion, the results of the present study show that natural extracts could be used as an adjuvant UV absorber, if they are stabilized.

Keywords: *UV absorber, 7-hydroxycymopol, baicalein, W/S type emulsion, MED*

1. 서 론

기능성 화장품 제도의 도입으로 자외선 흡수 활성이 있어도 안정성이 불안전한 천연 성분들은 자외선 흡수제로써는 사용이 어렵다. 하지만 안정화된 제형 하에서는 화장료로써 피부에 자외선 흡수 보조제의 역할을 수행할 것이다.

과도한 자외선의 노출은 인체에 free radical과 활성산소를 생성시키는데 인체는 superoxide dismutase (SOD), catalase 등과 같은 항산화 효소와 함께 vitamin과 glutathione, ubiquinone 등의 항산화 물질을 이용하여 스스로를 보호한다. 그러나 물리적 또는 화학적인 요인에 의하여 활성산소의 생성이 생체 방어 능력을 초과하면 신체는 산화적인 스트레스가 야기되는데 이를 제거하기 위해서 free radical scavenger가 요구된다[1]. Free radical scavenger 성분들은 phenol성 구조, conjugated double bond, C=O, N=O 기와 같은 흡광도에 영향을 주는 분자를 함유하고 있다. 이들 중에서 phenol 성분 구조의 대표적 형태가 플라보노이드이며(Figure 1), 일부는 free radical scavenger 이외에 자외선 영역에서 높은 자외선 흡수 활성을 가지는데, 물리적인 안정화와 구조적인 합성을 통하여 안정성이 확보된다면 자외선 흡수 보조제로써 이용이 가능하다[2].

구조적으로 자외선 흡수 활성을 가지는 것으로 알려진 성분으로는 galangin, quercetin, rutin, kaempferol, 3-

† 저자명 (e-mail: makeup21@cnu.ac.kr)

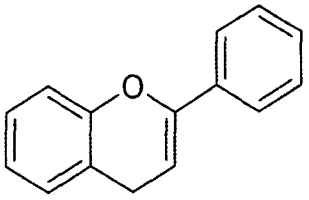

Figure 1. The basic structure of flavonoids.

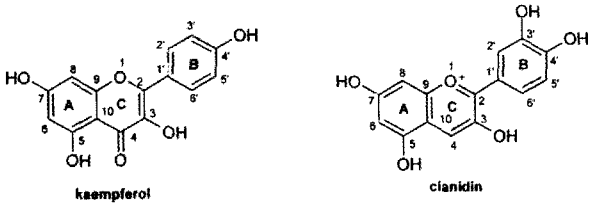

Figure 2. Structures that display UV absorption.

hydroxyflavone, kuwanon, berberine, cianidin, catechin, naringenin, hesperitin 등이 존재한다(Figure 2)[3].

일반적으로 자외선 차단제로 사용이 되는 유기 자외선 흡수제는 벤조페논 유도체, 파라아미노 안식향산 유도체, 파라 메톡시 계피산유도체, 살리실산 유도체가 있는데 이들은 적은 양으로도 높은 효과를 나타내므로 많이 사용이 되고 있다. 이런 유기 자외선 차단제는 영역별로 자외선 차단 효과가 달라서 함께 사용시에 차단 범위와 효과가 증가하는 장점이 있지만 그 종류와 양을 많이 사용하면 피부 자극이 우려되므로 국가별로 사용 범위와 사용량을 엄격히 제한하고 있다[4].

이에 미립자의 무기계 자외선 산란제를 사용하여 이러한 유기 자외선 차단제의 문제점을 개선하지만 유기 자외선 차단제에 비해 사용량의 많고, 사용시에 무기계 자외선 산란제가 발생시키는 발림성 및 뭉침 등의 문제점으로 인하여 유기계 자외선 차단제의 사용을 배제할 수 없다.

이에 유효성 물질이면서 유기 자외선 차단제의 양을 적은 양이라도 억제하고자 기존에 제시된 실리콘 겔화에 의한 천연 성분의 안정성 개선과, 추가로 식물 및 해조 성분 같은 천연 성분을[5-10] 안정화 시키고자 분체를 함유한 W/S 에멀젼 제품에 실제로 적용하여 공기 중에 추출 성분의 synersis 발생을 억제하고 이 성분들을 함유한 제형의 MED 값의 증가도를 측정하여 효과를 확인하였다.

또한 이러한 천연 성분을 추출하는 방법으로 추출 용매로써 다가알코올을 이용하여 천연성분이 가지는 활성을 최대한 유지하였다. 이들은 발효를 이용하거나 유기용제를 사용한 방법에 의해서 발생되는 잔류물 및 유효 성분의 손실과 같은 초기에 발생 가능한 문제점을 줄일 수 있었다[11].

2. 실 험

2.1. 천연 물질에서의 추출

DPPH법에 의거하여 프리 라디칼 소거 활성을 가지는 원료인 해양 생물인 *Cymopolia barbata, Aaptos aaptos, hyrtios spp*의 해양 성분 중에서 *Cymopolia barbata*과 황금, 금은화, 녹차를 선택하여 다가알코올류를 이용하여 용액화 시켰다. 자세히는 화장품 원료로 사용이 되는 1,3-butylene glycol (Daicel) 30.0%, propylene glycol 30.0%, EDTA-2Na (Tei koku) 0.05%, buffer solution (lactic acid: sodium lactate = 1 : 4) 0.40%와 추출 용액화 하고자 하는 성분을 작게 잘라서 15.0%를 취한 후 나머지를 정제수로 100.0%를 맞춘다. 여기서 EDTA-2Na는 활성산소의 활성을 촉진시키는 금속 촉매를 봉쇄하는 목적으로 사용한다. 계량한 처방을 교반기(Japan Mastsu shita 社, SSC-811A)를 이용하여 교반을 하였고 교반이 된 추출물 용액을 45℃의 항온장치에서 48시간을 보관한 다음 일차적으로 고속 원심분리기를 이용하여 상등액을 취하고 이를 다시 filter paper (No. 5C & Circle15 Toyo roshi사)를 이용하여 2회 여과한 후, 5℃ 항온기에서 24시간 보관 후 원하는 추출물이 함유된 용액을 얻는다.

2.2. 천연 추출 성분을 0.10% 함유한 표준용액 제조

추출 용액 0.10%, 정제수 99.88%, EDTA-2Na 0.02%로 표준용액을 제조하였다.

2.3. 천연 추출 0.10% 함유한 투명 화장수 제조

추출 용액 0.10%, EDTA-2Na (Tei koku) 0.02%, citric acid-sodium citrate buffer solution 0.04%, hyaluronic acid 0.5% sol'n(태평양) 1.00%, 1,3-butylene glycol (Daicel) 7.0%, glycerin(태평양) 2.0%, metylparaben (Danil cham) 0.10%, propyl paraben (Danil cham) 0.10%, PEG-60 hydrogenated caster oil (Nikko) 0.03%, ethanol 7.0%, 정제수 82.11%를 교반기(Japan Mastsushita사, SSC-811A)로 10분간 실온에서 교반한 후 이를 폴리 여과봉으로 여과하여 투명 화장수를 제조하였다.

2.4. 천연 추출 성분을 함유한 실리콘 겔의 제조

추출 용액중 Uv/vis spectrophotometer (Japan Shimadzu 사 UV-2100)를 이용하여 자외선 영역에 흡수 피크가 뚜렷하게 발생하는 성분 한 가지를 혼합한다. Cyclomethicone/dime-thicone copoyol (BY 11-030®, Dow Coring 사) 25.0%와 cyclomethicone (DC 345® Dow Coring사) 67.0%, ethyl alcohol 7.0%를 stirrer (USA, North Field

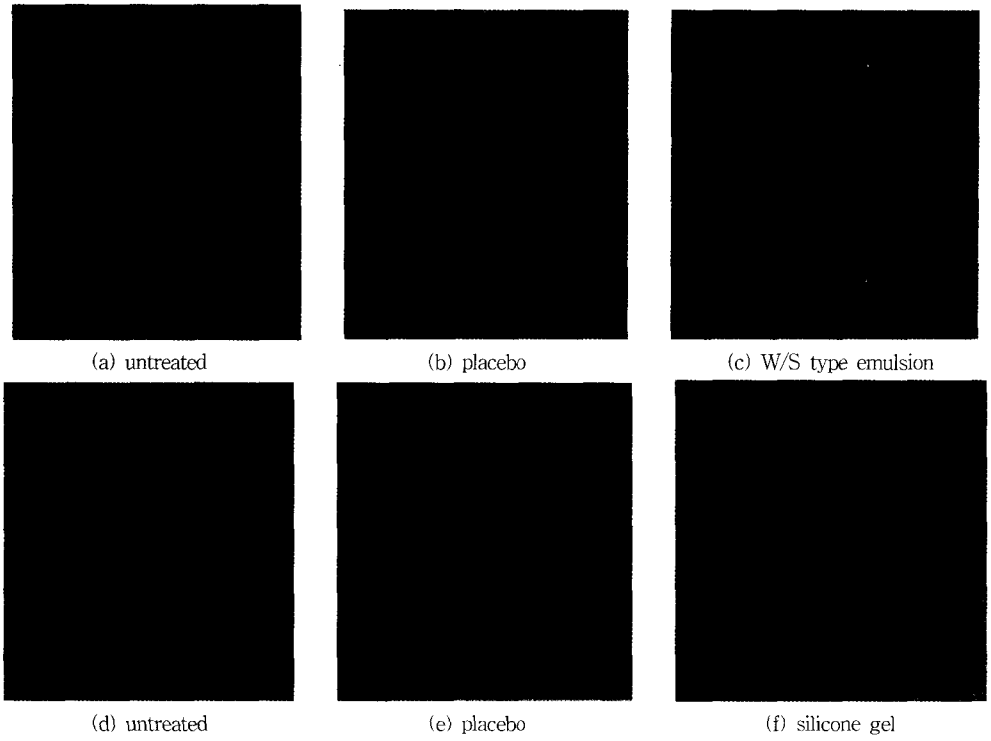

Figure 3. *In vivo* test results of W/S type emulsion (a~c) and silicone gel (d~f)

사, KSSVD-401)와 진공펌프(Japan Sinku kiko사, G-50D)를 이용 각 추출 성분을 1.0%를 천천히 가하면서 실리콘 겔을 만들었다. 겔은 현미경을 이용하여 상태를 확인 할 수 있다.

2.5. 천연 추출 성분을 함유한 파운데이션의 제조

2.4에 사용했던 성분을 cyclomethicone/dimethicone copoyol (BY 11-030®) 10.0%, cyclomethicone (DC 345®) 6.0%, octylisononanoate (ES 108109®) 8.0%, cetyl dimechicone copolyol (ABIL EM 90®) 1.0%, bentonite (Kunipia G®) 0.5%, titaum dioxide/dimethicone 10.0%, silicone treated color base 2.3%, nylon powder (nylon powder SP-10®) 2.5% metylparaben (Danisol M®) 0.1%, propyl paraben (Daisol P®) 0.05%, 1,3-butylene glycol 3.0%, propylene glycol 2.0%, 각 추출성분 1.0%를 가한 후 정제수 100%를 맞추어 homomixer (Japan, Tokshu kika사, T.K homomixer mark II)를 이용 실온에서 교반하여 제조하였다. 또한 이 처방에서 분체를 제거한 제품을 제조할 때는 제거된 분체 파트만큼 1:2.5의 비율로 실리콘상과 수상을 첨가하여 분체가 제거된 W/S 타입 에멀젼을 제조하였다.

2.6. 천연 추출 함유한 제품의 흡광도 측정

진공 상태에서의 흡광도 변화를 측정할 목적으로 제조된 겔은 미리 정제수를 이용하여 실리콘 겔을 만든다. 그리고 주사기를 이용하여 2.2에 의거 제조한 표준 성분을 삽입한 후 이와 2.2의 표준용액과 2.3의 투명 화장수의 흡광도를 Uv/vis spectrophotometer (Japan Shimadzu사, UV-2100)을 이용하여 측정하였고, 또한 이들이 자외선에 의해서 어떠한 영향을 받는지를 1개월간의 자연광(2003년 10월~11월)에 노출시킨 후 이를 다시 측정한다. 그리고 측정시 주사기로 뽑아서 측정한다. 2차 재실험은(2003년 11월~12월) 동일한 조건으로 실시를 하여서 데이터를 비교하여 실험의 정확성을 검증하였다.

2.7. 천연 성분을 함유한 겔과 파운데이션의 자외선 차단 효과 측정

피부 질환이 없고 자외선에 광과민성 약물을 복용하지 않은 피험자를 선정하고 장비는 자외선 조사 장비인 150 W xenon arc lamp가 부착된 자외선 조사장비(U.S.A, solar light사, uv solar simulater multipot 601)와 자외선 강도 측정기(U.S.A, solar light사, PMA 2100)를 사용하였다.

시험에 있어 주의할 점은 최소 홍반량 측정을 위한 조사 부위는 시험 부위와 가까운 곳에서 하며, 조사 부위에

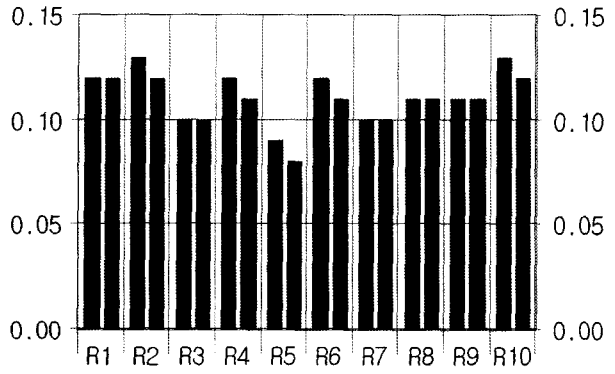

Figure 4. MED value change of W/S type emulsion (■) and silicone gel (■).

과도한 털, 색조가 특별히 차이가 있는 부분을 피하고 깨끗하고 마른 상태를 선택한다. 피험자의 피부 유형은 설문을 통하여 조사하고 이를 바탕으로 예상되는 최소 홍반량을 결정한다. 시험 부위를 구획한 후 피험자가 편안한 자세로 자외선을 조사한다. 자외선을 조사하는 동안에 피험자가 움직이지 않도록 한다. 조사가 끝난 후 16~24시간 사이에 피험자의 홍반 상태를 판정한다. 홍반은 충분히 밝은 광원 하에서 복수의 숙련된 사람이 판정한다. 전면에 홍반이 나타난 부위에 조사한 UVB의 광량 중 최소량을 최소 홍반량으로 하였다. 이때 피험자 중에서 최소 홍반량이 20 mJ/cm^{2}에서 35 mJ/cm^{2}의 피부타입(Ⅰ~Ⅱ)에 해당하는 피험자에 국한하였으며 시료는 2 mg/cm^{2}를 수술용 장갑을 이용하여 넓은 범위에 도포한 후 광을 조사하였다. 24시간이 경과한 후에 MED값을 측정하여 증가도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 천연 추출에 함유된 자외선 활성 성분

항산화 활성을 나타내는 식물 및 해조류를 기존의 알코올법과 발효 및 산 또는 효소를 첨가하여 추출하는 방법이 있다. 하지만 이들은 활성 성분의 손실을 야기함으로 실제로 화장품에서 사용을 하는 다가알코올을 이용한 방법으로 추출 용액화시켰다.

많은 대상물질 중 Uv/vis spectrophotometer (Japan Shimadzu사 UV-2100)을 이용하여 자외선 영역에서 효과를 보이는 성분 4가지를 실험 대상으로 선정하였다.

실험 성분으로는 금은화, 황금, 녹차, 해조류에서는 *Cymopolia barbata*를 선정하였다. 이에 이들의 성분을 Uv/vis spectrophotometer (Japan Shimadzu사 UV-2100)로 분석한 결과 이들 성분의 흡수 피크에 가장 많은 영향을 주는 성분들을 확인하였다. *Cymopolia barbata*는

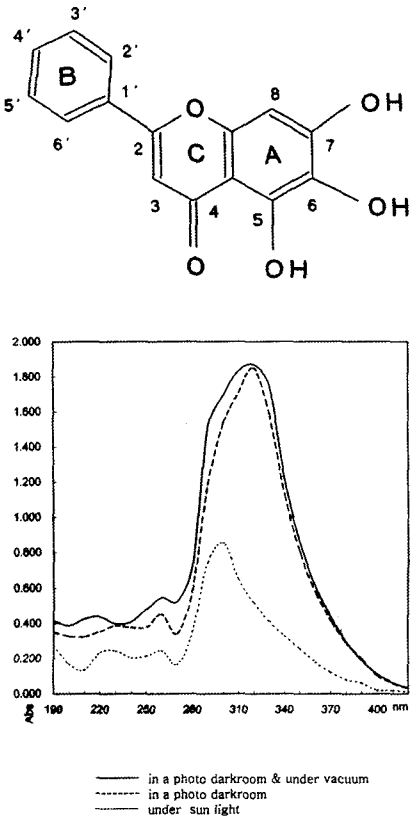

Figure 5. Structure of baicalein and absorbence change (0.1% plant extract sol'n)

7-hydroxycymopol의 296 nm, 금은화는 luteolin의 255 nm & 350 nm, 녹차는 xanthine의 275~280 nm, 황금은 baicalein의 276 nm & 324 nm의 흡수 피크가 많은 영향을 주었다. 이들이 가지는 흡수피크는 천연성분들의 흡수 피크에 반영되어 나타났다. 또한 추출물은 다른 성분들을 함유하고 있는데 간단히 몇 가지의 예를 든다면 inositol, saponin, tannin, wogonin과 같은 성분들, 즉 흡수 활성과 관련없는 성분은 자외선 흡수 영역에 큰 효과를 나타내지 않는 것을 확인하였다.

3.2. 환경에 따른 흡광도의 변화

태양 자외선에서 시료를 1개월간 방치한 후에 Uv/vis spectrophotometer (Japan Shimadzu사 UV-2100)를 이용하여 흡광도의 변화량을 확인한 결과 표준용액과 투명 화장수는 각각 62%~64%와 68%~70%의 감소를 보였다.

이번 실험에서 나온 현상으로는 천연 성분에 의한 흡광도의 감소는 주로 270 nm~350 nm의 영역에서 발생을 하는 현상과, 정제수보다는 화장료를 함유한 투명 화장수가 갈변과 흡광도의 감소량이 증가되는 현상을 나타낸다. 첫번째 현상의 원인으로는 290 nm~310 nm에서 급격한

감소는 태양자외선에 의해서 피부나 화장수에서 활성산소가 생성되는 영역이 UVB 영역임을 예상할 수 있으며, 두 번째 현상의 원인은 화장료의 구성 성분이 가지는 산화 발생 요인이 정제수에 비해서 많기 때문이다. 또한 실리콘 겔을 이용하여 공기와 차단한 제품에 있어서 감소량이 60%~63%의 범위로 표준용액인 경우 크게 차이는 없지만 화장수인 경우에는 공기와 차단됨으로 5% 정도 안정화 현상을 보임을 알 수 있었다. 2차 테스트에서도 거의 유사한 값을 보인다(Figure 5).

자외선 영역에서 흡수 활성을 보이는 천연 성분은 자외선의 차단 및 산소의 차단을 이용한 안정성의 확보가 중요하다. 실제로 암실과 진공상태로 보관이 된 투명 화장수인 경우 시간이 경과해도 약 5% 정도의 감소만 발생하였다. 이는 화장료의 원료가 가지는 산화요인에 의한 기본 감소량으로 보인다.

3.3. *In vivo* test에서의 자외선 차단 효과(MED 증가도) 분석

각 시험 자에 공인 시료 8%의 HMS를 도포한 후 MED 값의 증가량을 각각 측정하였다.

HMS의 MED값이 도포 후(4.02±0.94)인데 이는 HMS의 범위(4.12±1.14)와 비교적 유사함을 알 수 있었다

$$\text{MED 값 증가도} = \frac{b-a}{a}$$

a : 천연 추출 용액을 함유하지 않은 제품을 도포한 곳의 MED 값

b : 천연 추출 용액을 함유한 제품을 도포한 MED 값

MED 값 증가도의 95% 신뢰구간은 다음과 같은 공식에 의거 작성하였다. 측정 인원 10인에 대하여서 ±20% 내에 존재하면 정상으로 진행된 것으로 판단하였으며 실제로 신뢰구간 내 피검자의 MED 값의 증가도가 존재하였다.

95% 신뢰구간 = (MED 값의 증가도 - C)~
(MED 값의 증가도 + C)

$$C = \text{t value} \times \frac{S}{\sqrt{n}}$$

t value : 자유도 n : 피검자 S : 표준편차

실리콘 겔을 이용한 제품의 MED 증가도는 0.11±0.02이며(Figure 3(a)~(c), Figure 4)분체를 함유한 파운데이션에서는 MED의 증가도는 거의 나타나지를 않는다. 하지만 분체를 제거한 경우 MED의 증가도는 0.10±0.02로 다시 나타난다(Figure 3(d)~(f), Figure 4). 이는 미량의 천연물은 자외선 차단제나 자외선 흡수제와 동시에 사용할 경우 나타내는 효과가 중첩되어 확인이 안 되지만 천연 자외선 흡수 활성보다 높은 다른 성분들을 제거할 경우 효과는 다시 관측이 된다. 이유는 자외선 흡수 활성성분이 자외선 차단물질들인 분체에 의해서 보호되어 있다가 피부 도포시 효과를 보이기 시작하지만 분체 자체의 자외선 차단 효과가 천연 성분의 효과보다 커서 관측이 어려운 것이다. 하지만 실제로 효과는 존재하고 있는 것이다.

만약 천연물 성분의 양이 자외선 차단제나 자외선 흡수제의 효과량보다 많다고 가정하면, 자외선 영역에서의 흡수 성분이 안정화 된다면 파운데이션에서도 효과를 명백하게 볼 수 있는 것이다.

4. 결 론

(1) 자외선 흡수 보조제로써 안정하게 사용하기 위해서는 자외선 및 외부의 변화 요인이 차단되어야 하는데 이에 W/S형태의 에멀젼, 실리콘 겔화 등과 같은 제형이 효과를 나타냈다.

(2) 자외선 영역에서 흡수 활성을 나타내는 천연 추출물은 일반적으로 자외선 흡수제로 사용이 어렵지만 제형상으로 안정화되어 피부에 안정하게 도포가 된 경우에는 자외선 흡수 활성 성분이 자외선을 흡수하는 동안 효과는 지속한다.

(3) 자외선 흡수 활성을 가지는 천연물 성분의 안정성은 자외선의 노출로 인하여 활성 성분이 62%~70% 범위내에서 감소하고, 산소 공급의 영향은 5% 정도 감소함을 알 수 있었다.

(4) 자외선 영역에서 흡수 활성을 가지는 천연물은 자외선 흡수제로써 사용이 가능한 단일성분들을 함유하고 있는데 대표적인 성분이 7-hydroxycymopol, luteolin, baicalein xanthine 등이며 실제로 이들 성분은 자외선 흡수 활성을 가진다.

(5) 천연 성분이 함유한 성분들은 구조적으로 항산화 관점과 동시에 자외선 흡수 관점을 가진다. 구조적으로 항산화 작용을 하고 안정한 조건에서는 일정 기간 자외선 흡수 효과도 가진다.

(6) 이들 천연 성분을 함유한 겔과 파운데이션을 피부에 도포할 경우 MED 값의 증가율(%)은 각 11%와 10%가 증가함을 알 수 있으며 실제로 도포 후 자외선 흡수 보조제로써의 역할 및 응용도 가능하다.

(7) 자외선 흡수 활성을 지닌 성분들을 단순히 물리적인 개념으로 안정화 시킨다는 것은 한계를 가지고 있다. 그래서 차후에 이들을 화학적으로 안정화를 시키는 방법을 이용하는 것도 가능하다.

참 고 문 헌

1. L. Packer, Oxidative stress and aging, R. G. Culter, L. Packer, J. Bertram & A.Mori, des, Birkhavser verlag (1995).
2. H. Kojima, Protection against UV-A with plant extract, *Fragrance J.*, **3**, 56 (1996).
3. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, Spectrometric idenfication of organic compound, 5th John Wiley& sons INC, 289 (1991).
4. 光武武夫, S. J. Kim, 新化粧品學 東和技術, **166**, 193 (2003).
5. S. Takamatsu, T. W. Hodges, Marine natural products as novel antioxidant prototypes, *J. Nat. Prod.*, **66**, 605 (2003).
6. N. Lindquist, N. Shigematsh, L. Pannell, Corydendramines A and B defensive natural products of the marine hydroid *Corydendrium Parasiticum*, *J. Nat. Prod.*, **63**, 1290 (2000).
7. S. Wiegman, A. Joost, G. Thrmeer, Uv absorbance dependent toxicity of acridine to marine diatom *Phaeodactylum tricornutum, Environ Sci. Technol.*, **36**, 908 (2002).
8. R. A. Lason, M. R. Berenbaum, *J. Nat. Prod.*, **22**, 354 (1988)
9. M. Rossi, P. Yan, Majer molecula structure and activity toward DNA of baicalein, a flavene constituent of the asian herbal medicine "sho-saiko-to" *J. Nat. Prod.*, **64**, 24 (2001).
10. M. Leopoldini, Struture, conformation, and eletronic properties of apigenin, luteolin, and taxifolin antioxidants. A first principle theoretical study, *J. Phys. Chem., A* **108**, 92 (2004).
11. K. D. Kim, The effect and stability of plant extract ingredient as uv absorber, *J. Soc. Cosmet, Scientists Korea*, **26**, 41 (2000).