

화장품에서 자외선 차단제의 *in vitro* SPF 측정

양재찬[†]

목원대학교 테크노과학대학 생의약화장품학부
(2010년 8월 17일 접수 ; 2010년 9월 24일 채택)

In vitro SPF Measurement of Sunscreen Agents in Cosmetics

Jae-Chan Yang[†]

Division of Biomedical Chemistry and Cosmetics, Mokwon University College of
Science & Technology, 21 Mokwon-Gil, Seo-gu, Daejeon 302-729, Korea
(Received August 17, 2010 ; Accepted September 24, 2010)

Abstract : This study evaluated SPF (Sun Protection Factor) of various quantity and kind of sunscreen ingredients which is used in O/W and W/O emulsion by systematic and quantitative approach. Octylmethoxycinnamate(OMC), Buthylmethoxydibenzoylmethan (BMDM), Octocrylene (OC), Octylsalicylate(OS), Octyl Triazone (OT), Titanium dioxide (TD) are used for the experiment. As a result, when different chemical sunscreen ingredients are added to OMC, the synergy effect of SPF was high in order of BMDM, OC, OS, OT. There was no significant difference in O/W and W/O emulsions. It can be a guide to use sunscreen ingredients effectively when the relation between the results of *in vitro* SPF and *in vivo* SPF is comprehended.

Keywords : *in vitro* SPF, sunscreen ingredients, O/W, W/O emulsion

1. 서론

태양광선을 파장에 따라 분류하면 자외선, 가시광선, 적외선으로 나눌 수 있으며, 이중 피부에 직접적으로 영향을 주는 태양광선은 주로 자외선이다[1]. 자외선은 피부에 직접적으로 장해를 일으킬 수 있으며 지표에 도달하는 태양광선의 약 5~6%를 차지한다[2]. 그러나 이 적은양의 자외선이 표피를 쉽게 통과할 수 있고 1% 정도가 진피까지 도달하므로 여러 가지 생물학적 변화를 일으킬 수 있다[3]. 자외선은 1801년 독일의 물리화학자 리테르(Ritter)가 최

초로 발견한 광선으로 '화학선' 또는 '냉선'이라고 부른다[4]. 자외선을 세분화하면 오존층에 의해 차단되는 가장 짧은 파장인 UVC (200~290 nm), 중간파장인 UVB (290~320 nm)와 가장 긴 파장을 가지는 자외선인 UVA (320~400 nm)로 나누어지며, UVA와 UVB가 지상에 도달하고 우리 피부와 밀접한 관계가 있다[5-8]. 장기간에 걸친 광노출로 임상적 혹은 조직학적인 피부변화를 일으키는데 크게 광노화(photoaging)와 광발암(photocarcinogenesis) 현상 등이 대표적이다[9, 10]. 현재 이와 관련하여 자외선의 영향에 대한 작용기전 및 조직변화에 대한 새로운 연구 결과가 발표되고 있고 더불어 자외선을 차단할 수 있는 여러 가지 방

[†]주저자 (E-mail : rabbit@mokwon.ac.kr)

법에 대한 연구도 점차 많아지고 있다.

기후 및 생활환경의 변화로 자외선 차단제품의 수요는 날이 갈수록 증가되고 있으며 자외선의 유해에 대한 소비자의 인식도 점차 증가되고 있다[11]. 최근 경제적 성장은 많은 사람들에게 여가를 위한 야외생활의 기회를 제공하여 스키, 낚시, 골프 등의 레저 활동 인구가 증가하고 있다. 이러한 스포츠나 레저 등의 야외 활동은 대부분 햇빛 과다노출을 동반하며 광노화와 직접적인 연관이 있으므로 자외선을 차단할 수 있는 자외선 차단제에 대한 관심이 점차 증가하고 있는 것이 사실이다.

자외선 차단제품은 일반화장품과는 달리 화장품의 기본적인 품질요소를 갖추고 있으면서 자외선 차단효과를 충분히 나타내어야만 한다. 또한 자외선 차단제품은 사용 장소 및 환경 등에 의해 낮은 자외선 차단지수에서부터 높은 자외선 차단지수까지 여러 단계의 차단수치가 필요하며 내수성 및 사용 감을 고려한 제형의 다양화도 이루어지고 있다. 이에 따라 자외선 흡수제를 주로 사용 할 것인지 자외선 산란제를 사용 할 것인지를 결정해야 한다[12]. 따라서 자외선 차단제품 개발 시에는 여러 가지 요소를 종합적으로 충분히 고려해만 사용목적에 적합한 제품을 개발할 수 있다[13].

그 중에서 자외선 차단지수 (SPF, sun protection factor)는 사용되는 차단제의 종류 및 양에 직접적으로 관련된다. 본 연구는 현재 많이 사용되고 있는 자외선 차단제의 종류 및 양에 대하여 체계적이고 정량적인 접근을 통하여 자외선 차단제품의 품질을 한 단계 높이고자 하였고, 이는 기초적이면서도 중요한 단계로써 지속적인 실험 및 자료축적을 통하여 최소량의 자외선 차단제 사용으로 최대의 자외선 차단효과를 나타낼 수 있도록 하는 것을 목표로 한다. 또한 사용감에 있어서도 자외선 차단제품의 단점인 끈적임을 해소하여 부드럽고 산뜻한 느낌의 제품 개발에 이용하고자 하는 데 목적이 있다.

자외선 차단제로 사용되는 성분은 화학적인 작용에 의한 것인 자외선 흡수제와 물리적인 작용에 의하여 자외선 차단작용을 나타내는 성분인 자외선 산란제로 분류할 수 있다[14]. 자외선 흡수 효과를 활용한 UVB를 차단하는 octyl methoxycinnamate (OMC), homosalate (HS), octyl salicylate (OS), octocrylene (OC),

benzophenone-3 (BP3), butyl methoxy dibenzoyl methane (BMDM), octyl triazone (OT) 등이 있다. 자외선 산란제로 가장 많이 쓰이는 것으로 zinc oxide (ZO), titanium dioxide (TD)가 대표적이다 [15]. 본 연구에서는 자외선 차단제품 처방에 광범위하게 쓰이고 있는 octyl methoxycinnamate (OMC), butyl methoxy dibenzoyl methane (BMDM), octyl salicylate (OS), octocrylene (OC), octyl triazone (OT), titanium dioxide (TD)를 이용해 정량적인 접근을 통하여 자외선 차단제품의 유효한 차단 능력을 평가하고자 하였고 혼합되는 자외선 차단제의 종류와 양에 따라 다양한 결과를 도출해내었다.

2. 실험

2.1. 시약

시약은 Octylmethoxycinnamate(OMC)와 Buthylmethoxydibenzoylmethane (BMDM) (BASF, Germany), Octocrylene (OC), Octylsalicylate(OS) (GIVAUDAN, Swiss), Octyl Triazone (OT), Titanium dioxide (TD) (MERCK, USA)를 구입하였으며 별도의 정제를 하지 않고 사용하였다. 그 외에 시약은 화장품에 상용되는 것을 사용하였다.

2.2. 시료의 제조

사용된 시료는 oil in water (O/W) 및 water in oil (W/O)제형이며 O/W 시료는 유상과 수상을 각각 78 °C로 가열 용해하여 수상에 유상을 가한 후 호모믹서에서 4,500 rpm으로 4 분 동안 유화 후 28 °C로 냉각 하였으며 W/O 시료는 유상과 수상을 각각 65 °C로 가열 용해하여 유상에 수상을 천천히 가면서 호모믹서에서 4,500 rpm으로 10 분 동안 유화 후 28 °C로 냉각 하여 제조 하였으며 모든 시료는 제조 후 1 일 이상 지난 후에 SPF를 측정 하였다. O/W 및 W/O시료의 조성은 Table 1과 같다.

2.3. 실험 기기

시료제조를 위하여 호모믹서 (TOKUSHU KIKA, Japan)를 이용해 유화하였으며 *in vitro* SPF 결과를 측정하기 위하여 사용된 기기는 SPF 290 analyzer system (Optometrics,

USA)[16]으로 광원은 Xenon arc lamp를 사용하였고 측정과장 영역은 290~400 nm 이다. 시험용 테이프는 자외선영역에서 흡수영향이 없는 자외선 투과성이 높은 박막 형태의 테이프로 transpore tape (1527-3. 3M, USA)를 사용하였다.

2.4. *in vitro* SPF 측정 방법

시료 도포량은 $2.0 \mu\text{l}/\text{cm}^2$ 을 피펫을 이용하여 정확히 취한 후 transpore tape 위에 도포하고 손가락에 고무재질의 골무를 끼고 골고루

도포한 다음 상온에서 15분 동안 방치 후에 blank tape를 먼저 넣고, reference를 측정한 다음 시험물질을 도포하여 자외선 차단지수를 측정하였으며 자외선 차단지수는 3회 실험치의 평균값으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저 자외선 차단제품에 가장 널리 사용되고 있는 OMC가 *in vitro* SPF에 어떤 영향을 주는

Table 1. The components of O/W and W/O Emulsions

INCI name	O/W (wt.%)	W/O (wt.%)
BENTONITE	-	0.30
BUTYLENE GLYCOL	4.00	3.00
BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRIATE	2.00	-
CETEARYL ISONONANOATE	2.00	-
CETYL ALCOHOL	2.40	-
CYCLOMETHICONE	25.00	17.7
DIMETHICONE COPOLYOL	-	2.00
DIMETHYL DISTEARYL AMONIUM CHLORIDE	-	0.14
ETHYL PARABEN	0.10	0.10
GLYCERINE	4.00	4.00
GLYCERYL STEARATE	1.00	-
GLYCERYL STEARATE/PEG-100 STEARATE	1.00	-
ISONONYL ISONONANOATE	-	3.50
MAGNESIUM ALUMINUM SILICATE	0.30	-
METHYL PARABEN	0.25	0.25
MAGNESIUM SULFATE	-	0.50
POLYGLYCERYL-3 METHYLGLUCOSE DISTEARATE	0.20	-
PROPYLENE GLYCOL	4.00	2.00
PROPYL PARABEN	0.10	0.15
SORBITAN SESQUIOLEATE	-	0.50
TRIETHANOLAMINE	1.00	-
TRISODIUM EDTA	0.03	-
XANTHAN GUM	0.07	-
D. I. WATER	52.55	65.86

지 알아보기 위하여 O/W 및 W/O제형에 있어서 유기 자외선 흡수제인 OMC의 양 변화에 따른 *in vitro* SPF 측정결과를 Table 2 및 Fig. 1에 나타내었다. OMC의 양이 증가함에 따라 SPF도 증가되었으나 OMC의 양이 7% 이상의 경우에는 SPF 증가폭이 둔화되거나 미약할 것으로 여겨진다. 그리고 W/O와 O/W 제형에서의 SPF 증가폭은 O/W제형이 W/O제형 보다는 크게 나타났다. 이는 제형에 사용된 오일의 종류가 달라 자외선 차단제의 흡수강도에 영향을 주어 이와 같은 차이가 발생하는 것으로 사료된다[17].

Table 3 및 Fig. 2는 OMC와 다른 유기자외선 흡수제와의 SPF상승효과를 정량적으로 파악하기 위하여 BMDM을 추가하여 *in vitro* SPF결과를 나타낸 것이다. 그 결과 BMDM이 OMC와 같이 사용되었을 경우에는 O/W 및 W/O제형 모두 SPF가 큰 폭으로 증가 되었으며 특히 O/W제형에서는 상관계수가 0.99이상으로 유의한 결과를 나타내었으며 앞으로 농도를 더욱 증가 시켜 실험해 볼 필요가 있다. OMC와 마찬가지로 BMDM도 W/O제형에서는

일정량 이상 일 때에는 SPF 증가 폭이 둔화되며 고농도에서는 사용된 양에 비하여 지수상승은 적어질 것으로 예상된다. 이는 제형에 사용된 오일이 제한적이어서 BMDM의 용해에 제한을 받는 것으로 판단된다.

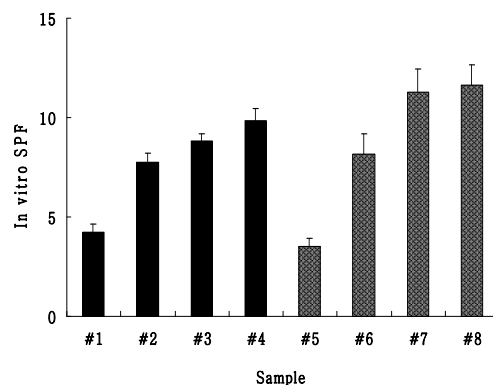


Fig. 1. *In vitro* SPF against concentration of sunscreen ingredient OMC in W/O and O/W emulsions.

Table 2. *in vitro* SPF of Octylmethoxycinnamate (OMC) different concentrations in W/O and O/W emulsions

Sample	W/O				O/W			
	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
OMC(wt.%)	1.00	3.00	5.00	7.00	1.00	3.00	5.00	7.00
SPF	4.23	7.73	8.83	9.87	3.50	8.17	11.27	11.63
STD	0.43	0.50	0.33	0.60	0.43	1.00	1.20	1.00

Table 3. *In vitro* SPF of Octylmethoxycinnamate (OMC) and Buthylmethoxydibenzoylmethan (BMDM) different concentrations in W/O and O/W emulsions

Sample	W/O			O/W		
	#9	#10	#11	#12	#13	#14
OMC(wt.%)	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
BMDM(wt.%)	0.50	1.00	2.00	0.50	1.00	2.00
SPF	16.67	22.70	23.60	23.0	35.50	58.40
STD	1.73	2.63	2.90	3.9	6.40	8.80

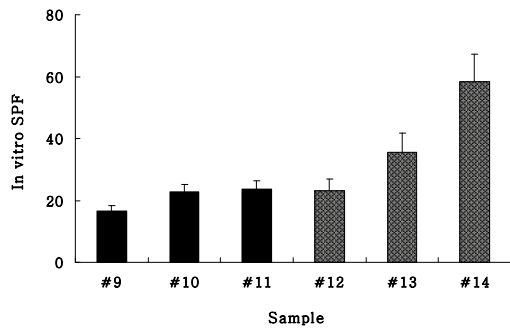


Fig. 2. *In vitro* SPF against concentration of sunscreen ingredients OMC and BMDM in W/O and O/W emulsions.

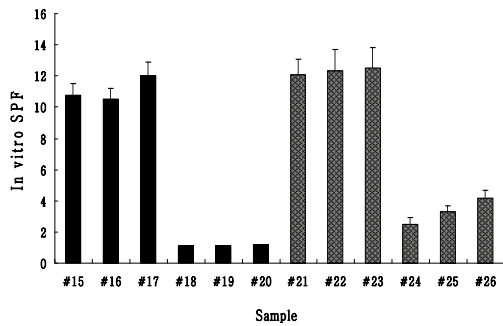


Fig. 3. *In vitro* SPF against concentration of sunscreen ingredients OMC and OT in W/O and O/W emulsions.

Table 4와 Fig. 3은 OMC와 OT 조합에 다른 *in vitro* SPF 측정 결과로 OT는 BMDM과는 달리 O/W 및 W/O제형 모두에서 SPF 상승효과를 나타내지는 못하였다. 이는 OMC와 OT가 동일하게 UVB 영역에 흡수 피크를 갖고 있으

Table 4. *In vitro* SPF of Octylmethoxycinnamate (OMC) and Octyl Triazone(OT) different concentrations in W/O and O/W emulsions

Sample	W/O						O/W					
	#15	#16	#17	#18	#19	#20	#21	#22	#23	#24	#25	#26
OMC(wt.%)	7.0	7.0	7.0	-	-	-	7.0	7.0	7.0	-	-	-
OT(wt.%)	0.5	1.0	2.0	0.5	1.0	2.0	0.5	1.0	2.0	0.5	1.0	2.0
SPF	10.8	10.5	12	1.1	1.1	1.2	12.1	12.3	12.5	2.5	3.3	4.2
STD	0.7	0.7	0.9	0.0	0.0	0.0	1.0	1.4	1.3	0.4	0.4	0.5

며 상대적으로 OMC의 흡광도 영역이 넓기 때문에 별다른 영향을 주지 못하는 것으로 판단할 수 있다(Fig. 4).

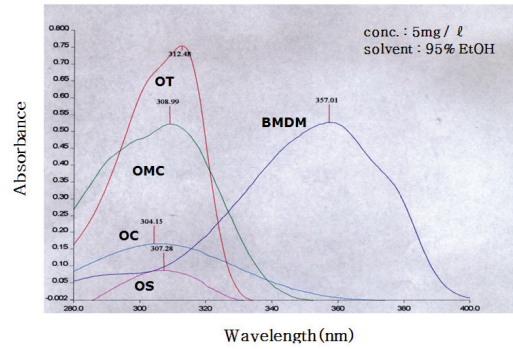


Fig. 4. Spectrum of UV absorbents.

Table 5와 Fig. 5는 OMC와 OC, OMC와 OS 사용 시 *in vitro* SPF 측정 결과를 나타낸 것으로 OS의 경우는 OT와 마찬가지로의 결과를 보이며 OC는 약하게 SPF 상승효과를 나타내었다.

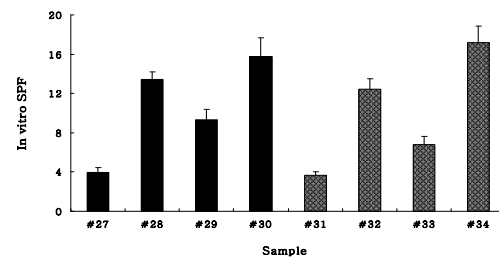


Fig. 5. *In vitro* SPF against concentration of sunscreen ingredients OMC, OC and OS in W/O and O/W emulsions.

Table 5. *In vitro* SPF of Octylmethoxycinnamate(OMC), Octylsalicylate(OS) and Octocrylene(OC) different concentrations in W/O and O/W emulsions

Sample	W/O				O/W			
	#27	#28	#29	#30	#31	#32	#33	#34
OMC(wt.%)	-	7.00	-	7.00	-	7.00	-	7.00
OS(wt.%)	4.00	4.00	-	-	4.00	4.00	-	-
OC(wt.%)	-	-	6.00	6.00	-	-	6.00	6.00
SPF	3.97	13.4	9.36	15.79	3.65	12.47	6.77	17.19
STD	0.46	0.78	1.03	1.85	0.37	1.05	0.84	1.65

Table 6. *In vitro* SPF of Octylmethoxycinnamate (OMC)와 TiO₂ different concentrations in W/O emulsion

Sample	W/O							
	#35	#36	#37	#38	#39	#40	#41	#42
OMC(wt.%)	-	-	-	-	7.00	7.00	7.00	7.00
TiO ₂ (wt.%)	1.90	3.90	5.85	7.80	1.90	3.90	5.85	7.80
SPF	2.87	5.98	11.88	15.8	17.37	21.45	19.86	20.76
STD	0.13	0.51	1.58	2.85	1.68	2.28	1.64	2.52

자외선 흡수제를 사용 시 *in vitro* SPF 측정 결과를 종합적으로 이해하기 위해서는 먼저 각 자외선차단제의 흡수파장과 세기를 이해하는 것이 바람직하다. 위의 결과와 같이 OMC, OT, OS, OC는 UVB 영역에서 흡수극대를 갖는 물질이며 흡수극대 영역은 각각 310~314 nm, 305~309 nm, 301~304 nm로 흡수 피크를 보면 OMC가 가장 흡수율이 높다. OT, OS의 흡수 피크는 OMC의 영역에 완전히 포함되어 있으며 그 중 OT는 흡수영역의 피크가 상대적으로 좁게 나타나는 것을 알 수 있다. 그리고 OC는 UVB 영역에서 OMC에 포함되어 있으나 UVA영역에서 일부 흡수 피크를 나타내고 있으며 BMDM은 흡수극대 파장이 356~360 nm으로 OMC 흡수영역이 완전히 다르게 나타난다.(Fig. 4) 따라서 위에서 측정한 결과와 같이 OMC와 다른 자외선 흡수제를 부가해서 사용 시 SPF 상승효과는 BMDM > OC > OS > OT 순으로 되는 것으로 결론을 내릴 수 있다. 몇몇 오일이나 기타 물질에 의해서 특별히 흡수파장의 이동이 일어나지 않는 경우라면 위의 결과와 다르지 않을 것이다.

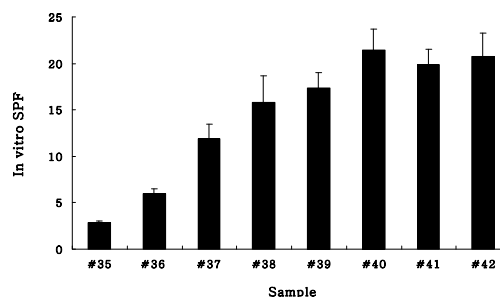
Fig. 6. *In vitro* SPF against concentration of sunscreen ingredients OMC and TiO₂ in W/O emulsion.

Table 6과 Fig. 6는 W/O제형에서 자외선 산란제인 TiO₂와 OMC를 혼합 후 *in vitro* SPF 결과를 나타낸 것이다. Table 6의 결과와 같이 TiO₂ 양이 증가하면 SPF도 정량적으로 증가하며 투과율 결과를 볼 때 TiO₂는 UVA 영역에서 효과가 크게 나타남을 알 수 있다. 그리고 기존의 연구결과에서 TiO₂와 ZnO를 비교해보면 UVA영역에서 TiO₂가 더 효율적인 것으로

보고되고 있다[18]. OMC와 TiO₂를 함께 사용 시에는 TiO₂의 양이 4%이상에서는 증가율이 거의 없이 나타난다. 이는 자외선 산란제에서는 자외선 흡수제와는 달리 사용된 양 뿐만 아니라 차단제의 분산상태도 중요하다는 것을 말해준다. 자외선 산란제 사용 시는 여러 가지 고려해야 할 점이 많으나 일차적으로 사용된 차단제의 분산상태가 제일 중요하다고 할 수 있겠다. 이는 자외선 차단지수와 제품의 안정성에 가장 큰 영향을 주는 부분이기 때문이다.

4. 결론

자외선 흡수제 사용 시 자외선 차단효과를 극대화 할 수 있는 차단제는 Octylmethoxycinnamate (OMC)와 Butylmethoxydibenzoylmethan (BMDM)을 병용하는 것이 제일 좋으며 다음은 Octocrylene (OC), Octylsalicylate (OS), Octyl Triazone (OT)을 사용하는 것이 가장 효율적이다. 따라서 용해도 문제로 인해 사용량에 제한을 가지고 있는 BMDM을 활용 할 수 있는 방안에 대하여 관심을 갖고 노력해야 할 것이다. 또한 자외선 산란제인 TiO₂는 SPF 상승 및 UVA 영역에서도 우수한 차단효과를 줄 수 있으나 피부에 사용 시 하얗게 되는 문제점이 있고 입자의 크기 및 분산상태 등에 의해 자외선 차단능력에 큰 영향을 줄 수 있으므로 이에 대해서도 많은 고려를 필요로 한다. 이상에서와 같이 자외선 차단제 종류 및 함량과 *in vitro* SPF의 상관관계를 구체적으로 파악함으로써 자외선 차단지수에 따른 자외선 차단제의 종류 및 양을 효율적으로 사용하도록 하며 좀 더 정확하게 임상시험 결과를 예측 하는데 이용 될 수 있을 것이다.

참고문헌

1. P. Kullavanijaya, HW. Lim, Photoprotection, *J. Am. Acad. dermatol.*, **52**, 937(2005).
2. S. A. Miller, S. L. Hamilton, U. G. Wester and W. H. Cyr, "An analysis of UVA emissions from sunlamps and the potential importance for melanoma", *Photochem. Photobiol.*, **68**, 63(1998).
3. D. J. Leffell, "The scientific basis of skin cancer", *J. Am. Acad. Dermatol.*, **42**(1), 18(2000).
4. J. W. Ritter, "Bemerkungen zu Herschel's neueren Untersuchungen uber das Licht; vorgelesen in der Naturforschenden Gesellschaft zu Jena, im Fruhling 1801", *Phys. Chem. Abh.*, **2**, (1801).
5. D. E. Heck, D. R. Gerecke, A. M. Vetrano and J. D. Laskin, "Solar ultraviolet radiation as a trigger of cell signal transduction", *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **195**, 288(2004).
6. A. Mahns, R. Wolber, F. Stab, L.O. Klotz and H. Sies, "Contribution of UVB and UVA to UV-dependent stimulation of cyclooxygenase-2 expression in artificial epidermis", *Photochem. Photobiol. Sci.*, **3**, 257 (2004).
7. B. L. Diffey, "Sources and measurement of ultraviolet radiation", *Methods*, **28**, 4(2002).
8. C. Huang, W. Ma and Z. Dong, "Signal transduction through atypical PKCs, but not the EGF receptor, is necessary for UVC-induced AP-1 activation in immortal murine cells", *Oncogene*, **14**, 1945(1997).
9. K. H. Kaidbey, K. H. Grove and A.M. Kligman, "The influence of longwave ultraviolet radiation on sunburn cell production by UVB", *J. Invest. Dermatol.*, **73**, 743(1979).
10. K. H. Kaidbey, P. P. Agin, R. M. Sayre and A. M. Kligman, "Photoprotection by melanin—a comparison of black and Caucasian skin", *J. Am. Acad. Dermatol.* **1**, 249(1979) .
11. D. Draelos, "The cosmeceutical realm", *Clinics in Dermatology*, **26**, 627(2008).
12. C. L. Hexsel, S. D. Bangert, A. A. Hebert and H. W. Lim, "Current sunscreen issues: 2007 Food and Drug Administration sunscreen labelling recommendations and combination

- sunscreen/insect repellent products", *J. Am. Acad. Dermatol.*, **59(2)**, 316(2008).
13. S. Gonzalez, "Manuel Fernandez-Lorente, Yolanda Gilaberte-Calzada, The latest on skin photoprotection", *Clinics Dermatol.*, **26(6)**, 614(2008).
 14. Food and Drug Administration and Health and Human Services, Sunscreen drug products for over-the-counter human use; final monograph. Final rule, *Fed Regist.*, **64**, 27666(1999).
 15. P. Kullavanijaya and H. W. Lim, "Photoprotection", *J. Am. Acad. Dermatol.*, **52**, 937(2005).
 16. The Optometrics Group (UK) Ltd, Cross Green Garth, Leeds, UK., SPF Analyzer, SPF 290 Analyzer nstruction Manual (1997).
 17. T. Mitsui, "New cosmetology", Nanzando., 151 (1993).
 18. M. W. Anderson and J. P. Hewitt, Broad-spectrum physical sunscreens: Titanium dioxide and zinc oxide. In Sunscreens: Development, Evaluation and Regulatory Aspects. N. J. Lowe, N. A. Shaath, and M. A. Pathak, Eds., Dekker, New York, 353(1997).