

신규 자외선차단제인 Methoxycinnamidopropyl Polysilsesquioxane의 광안정성 평가

정택규·김영백*·윤경섭†

(주)사임당화장품 기술연구소, *배재대학교 고분자재료공학과
(2011년 9월 6일 접수, 2011년 9월 15일 수정, 2011년 9월 16일 채택)

Photostability Evaluation of a New Sunscreen Agent, Methoxycinnamidopropyl Polysilsesquioxane

Taek Kyu Jung, Young Back Kim*, and Kyung-Sup Yoon†

R&D Center, Saimdang Cosmetics Co., Ltd., 493-1, Daeheung-dong, Jung-gu, Daejeon 370-802, Korea

*Department of Nano-Polymer Materials, PaiChai University

(Received September 6, 2011; Revised September 15, 2011; Accepted September 16, 2011)

요약: 신규 자외선차단제로 개발된 methoxycinnamidopropyl polysilsesquioxane은 유기-무기 혼성 구조의 고분자 입자로, 본 연구진은 이미 신규 자외선차단제에 대한 제조방법, 물리적 특성 및 자외선차단 효과에 대해 보고한 바 있다. 본 연구에서는 기존의 대표적인 유기 자외선차단제인 ethylhexyl methoxycinnamate (EHMC)와 동일한 기능기를 갖는 methoxycinnamidopropyl polysilsesquioxane의 광화학적 특성과 자외선에 대한 광안정성을 평가하였다. 또한, 자외선 흡광도와 형광의 상관관계를 이용하여, 광안정성을 향상시킬 수 있는 광안정화제에 대하여 연구하였다. Methoxycinnamidopropyl polysilsesquioxane은 광화학적으로 EHMC와 유사한 특성을 보였으며, octocrylene, ethylhexyl methoxycrylene 및 bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine이 우수한 광안정화제로 확인되었다.

Abstract: The new sunscreen agent, methoxycinnamidopropyl polysilsesquioxane, is manufactured as polymeric particles with an organic/inorganic hybrid composition. We have already reported the manufacturing method, physical properties, and sunprotection effects of methoxycinnamidopropyl polysilsesquioxane. In this study, we evaluated the photochemical properties and photostabilities of methoxycinnamidopropyl polysilsesquioxane that has the same functional group as a typical organic sunscreen agent, ethylhexyl methoxycinnamate (EHMC). Using the correlation of UV absorbance and fluorescence, we studied photostabilizers to enhance the photostability of methoxycinnamidopropyl polysilsesquioxane. Finally, we confirmed that octocrylene, ethylhexyl methoxycrylene, and bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine were good photostabilizers for methoxycinnamidopropyl polysilsesquioxane.

Keywords: sunscreen agent, organic-inorganic hybrid, photostability, photostabilizer, methoxycinnamidopropyl polysilsesquioxane

1. 서 론

기능성화장품인 자외선차단 화장품의 주성분으로 사용되는 자외선차단제는 일반적으로 ethylhexyl methox-

ycinnamate (EHMC)와 butyl methoxydibenzoylmethane (BMDM)과 같은 유기 자외선차단제와 titanium dioxide (TiO₂), zinc oxide (ZnO)와 같은 무기 자외선차단제로 구분된다. 자외선차단제 개발의 중요한 기준은 첫 번째로 효율적인 자외선차단 효과를 갖고 있는가에 대한 유효성, 두 번째로 피부자극이나 투과, 또는 인체에 대한

† 주 저자 (e-mail: ksyoonjh@hanmail.net)

다양한 독성에 대한 안전성, 세 번째로 자외선에 의한 광화학적 변형이나 역가 변화에 대한 광안정성, 네 번째로 비용과 관련된 경제성 등을 들 수 있다.

현재의 상업적인 자외선차단제 시장에서 가장 보편적으로 사용되는 유기 자외선차단제인 EHMC와 BMDM은 우수한 자외선흡수 효과와 경제성 때문에 가장 많이 사용되고 있는 자외선차단제 중 하나이지만, 피부자극이나 광안정성 등의 문제점이 최근 들어 많이 알려지고 있다[1-3].

자외선차단제의 광안정성은 광보호 효과의 지속성을 유지시켜 줄 수 있는 중요한 인자이다. 자외선차단제는 자외선에 노출되게 되면 일반적으로 역가가 감소하게 되며, 이로 인하여 자외선에 대한 광보호 효과가 감소하게 된다. 최근의 자외선차단제의 개발 동향은 기존 자외선차단제의 단점으로 지적되어 온 안전성과 안정성 향상에 있으며, 이에 대한 관심이 집중되고 있다[4].

자외선차단제의 안전성을 개선시키는 방법으로써, 피부투과에 의한 자극이나 인체에 대한 영향을 감소시키기 위해 기존의 저분자 물질에서 500 dalton 이상의 분자량을 갖는 유기물이나 올리고머, 고분자 물질 등의 자외선차단제가 개발되고 있다[5]. 또한, 자외선차단제 안정성을 개선시키는 방법으로써, 광화학적으로 보다 안정한 자외선차단제가 개발되고 있으며 기존 자외선차단제를 광화학적으로 안정화 시켜주는 광안정화제에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다[6].

자외선 흡수기가 화학적으로 결합되어 있는 silsesquioxane 화합물로 methoxycinnamidopropyl polysilsesquioxane (이하 SID UV-CUTTM)는 기존의 유기 및 무기 자외선차단제의 장점을 유지하면서 안전성과 사용성이 개선된 불용성의 가교된 고분자 형태의 자외선차단제로서 본 연구진에 의해 개발되었다. Silsesquioxane은 유기-무기 혼성 구조를 갖는 물질로서 $-(SiO_{1.5}R)-$ 의 기본 구조를 갖는 물질이며 1950년대에 처음으로 개발되었으나[7], 반응 조건이나 원하는 형태로의 제조에 어려움으로 인하여 큰 관심을 끌지 못하였다. 하지만 silsesquioxane은 전구체 제조 시에 유기그룹 R기에 다양한 물질을 도입할 수 있다는 점과 sol-gel 법에 의한 안정된 가교구조를 갖는 물질로 변환시킬 수 있는 특징을 갖고 있다[8,9]. 본 연구진에서 개발한 SID UV-CUTTM 입자는 출발물질인 methoxycinnamic acid (MCA)와 실란화합물을 화학적으로 반응시켜 제조된 유기-무기 혼성 구조의 자외선차단제로서 자외선흡수 기능기인 methoxycinnamoyl 그룹의 자외선흡수 영역인 UVB 영역에서 주된 차

단효과를 보이며, 물이나 유기용매에 불용성인 안정한 가교 고분자로서 안전성이 우수하고, 실리카 계열의 입자로서 백화현상이 없는 장점을 갖는 것으로 소개된 바 있다[10].

자외선차단용 화장품은 다양한 유기 자외선차단제 및 무기 자외선차단제를 자외선차단 주성분으로 포함하고 있으며, 일반적으로 2 ~ 3가지 이상의 유기 자외선차단제와 무기 자외선차단제를 혼용하여 사용하고 있다. 또한, 최근에는 광보호 효과의 지속성을 유지하기 위해서 자외선차단제의 역가를 유지시켜줄 수 있는 광안정화제의 중요성이 부각되어 광안정화제 또한 화장품 제형에 포함되고 있다. 본 연구에서는 신규 자외선차단제로 개발된 SID UV-CUTTM의 광화학적 특성과 광안정성을 평가하였으며, 기존 자외선차단제와의 조합을 통해 보다 효과적으로 광보호 효과를 유지할 수 있는 광안정화제에 대한 연구를 수행하였다. SID UV-CUTTM의 광안정성은 UV 노출 전, 후의 UV 흡광도 변화를 비교하였으며, 동일한 자외선흡수 기능기를 갖는 EHMC와 MCA의 광안정성과 비교하였다. 또한, SID UV-CUTTM의 광안정성을 향상시켜줄 수 있는 광안정화제의 검색은 기존의 유기 자외선차단제와 무기 자외선차단제를 이용하여 UV 흡광도 변화를 통해 비교하는 방법과 SID UV-CUTTM의 형광을 quenching시켜 광화학적 반응을 방지시켜줄 수 있는 quencher를 검색하는 방법인 형광분석법을 이용하여 기존 유기 자외선차단제를 중심으로 광안정화제를 검색하였다[11].

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 기기

자외선차단제 SID UV-CUTTM는 본 연구진의 다른 보고서에서 기술된 바에 따라 제조된 원료(Lot No. SQV-J0524)를 사용하였다[10]. 비교물질로 사용된 MCA는 ALDRICH사의 시약을 사용하였으며, EHMC는 BASF사의 원료를 사용하였다. 광안정화제 검색평가에 사용된 유기 자외선차단제는 bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenol triazine (BEMT, CIBA, Switzerland), diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate (DHH, BSAF, Germany), EHMC (BSAF, Germany), ethylhexyl triazone (EHT, BSAF, Germany), octocrylene (OC, DSM, Taiwan), ethylhexyl methoxycrylene (OMC, HALLSTAR, Canada) 및 Polysilicone-15 (PS, DSM, Taiwan)를 무기 자외선차단제는 TiO₂ (TiO₂ 3328, Whittaker-Clark &

Daniels, Inc., USA)를 화장품 원료 등급으로 사용하였다. 형광분석법에 사용된 감광제 phenylethyl benzoate (PEB)는 SIGMA사의 시약을 사용하였다. 유기 용매는 일반적인 시약 등급을 구입하여 그대로 사용하였다.

2.2. SID UV-CUT™의 광화학적 특성 평가

SID UV-CUT™Q의 광화학적 특성을 평가하기 위하여 SID UV-CUT™ 및 동일한 자외선흡수 기능을 갖는 EHMC와 MCA의 UV spectrum 및 fluorescence spectrum을 비교하였으며, UV 노출에 따른 SID UV-CUT™의 구조적 변화를 분석하였다. UV spectrum은 UV spectrophotometer (UV-1800, SHIMADZU, Japan)를 이용하여 분석하였으며, fluorescence spectrum은 Fluorescence spectrometer (FS-2, SINCO, Korea)를 이용하여 분석하였다. UV 노출에 따른 SID UV-CUT™의 구조적 변화는 Solid State ¹³C-NMR (DSX-300, BRUKER, Germany)을 이용하여 분석하였다.

2.3. UV 흡광도를 이용한 광안정성 평가

UV 흡광도를 이용한 광안정성 평가는 UV spectrophotometer와 자체 제작한 UV 조사장치를 사용하였다. 자외선차단제 SID UV-CUT™를 메탄올 용매에 0.01%의 농도로서 혼합하고 초음파를 20 min 동안 조사한 콜로이드 용액을 밀봉이 가능한 형광분석용 cell (SINCO, Korea)에 넣고 UV 흡광도를 측정 후, 측정된 cell을 자체 제작한 UV 조사장치에 넣고 4 h 동안 UVB 및 UVA에 노출시켰다. 조사된 UVB 및 UVA 광량은 UV radiometer (VILBER, France)를 이용하여 측정하였으며 UV에 노출된 시료 용액의 UV 흡광도를 측정하고 UV 노출 전과 후의 흡광도를 비교하였으며, 각각 3회 반복 실험한 후 평균값을 비교하였다.

SID UV-CUT™를 안정화시키는 광안정화제의 검색은 비교군으로 메탄올에 0.01 wt%의 SID UV-CUT™를 분산시킨 콜로이드 용액과 0.001 wt%의 유기 자외선차단제 BEMT, DHH, EHMC, EHT, OC, OMC 및 PS와 무기 자외선차단제 TiO₂ 용액의 UV 조사 전, 후의 흡광도 변화를 평가하고, 시험군으로 0.005 wt%의 SID UV-CUT™ 메탄올 콜로이드 용액에 유기 자외선차단제 BEMT, DHH, EHMC, EHT, OC, OMC 및 PS와 무기 자외선차단제 TiO₂를 각각 0.0005 wt%의 농도로 시료용액에 첨가하고, 시료 용액에 대한 UV 노출 전, 후의 흡광도를 비교하여 다른 자외선차단제가 첨가되었을 때 비교군 대비 SID UV-CUT™을 향상시켜줄 수 있는 광안

정화제를 검색하였다.

2.4. In vitro SPF 측정법을 이용한 광안정성 평가

SPF (sun protection factor) 측정을 이용한 SID UV-CUT™의 광안정성 평가는 식약청 고시 *in vitro* SPF 측정방법(제2001-44호)을 사용하여 수행하였다. SID UV-CUT™의 광안정성 평가는 SID UV-CUT™를 각각 10 wt%로 함유하는 petrolatum 제형을 2 mg/cm²의 양으로 측정용 PMMA substrate (HD6, Heliopalte™, Helioclear Lab) 표면에 고르게 도포한 후 15 min 동안 방치하여 건조시킨 후 SPF analyzer (SPF 290S, The Optometric Group, USA)를 이용하여 UV 조사 전의 *in vitro* SPF 값을 측정 후, 측정시료를 UV 조사장치를 이용하여 4 h 동안 UV에 노출시킨 후, 다시 SPF analyzer를 이용하여 시료의 *in vitro* SPF 값을 측정하고 UV 노출 전, 후의 값을 상대 비교하였다.

SID UV-CUT™를 안정화시키는 광안정화제의 검색은 10 wt%의 SID UV-CUT™가 함유된 petrolatum 제형에 광안정화제로서 BEMT, DHH, EHMC, EHT, OC, OMC, PS 및 TiO₂를 각각 1 wt% 씩 첨가한 제형을 사용하여 UV 노출 전, 후의 *in vitro* SPF 값을 측정 후 SID UV-CUT™ 단독으로 측정된 결과와 비교하여 첨가된 광안정화제의 안정화 효과를 비교하였다.

2.5. 형광분석법을 이용한 광안정화제 평가

SID UV-CUT™의 광안정성을 향상시키기 위한 광안정화제에 대한 검색 실험으로서 Bonda group (The Hallstar Company, USA)에서 사용한 형광분석법(the new fluorescence method)을 적용하였다[12]. 형광분석법은 동일한 농도의 자외선차단제에 PEB를 농도별로 첨가한 비교군과 광안정화제 검색물질들을 농도별로 첨가한 시험군을 TLC plate에 전개하여 용매를 증발시킨 후, 365 nm의 UV 파장에서 감광 정도를 비교하여 quenching 여부를 판단하는 실험방법이다. 하지만 TLC plate에 전개하기 위해서는 유기용매에 녹아야 하기 때문에 불용성인 SID UV-CUT™는 적용이 어려운 난점이 있어서, SID UV-CUT™의 제조에서 출발 물질이자 동일한 자외선흡수 기능기인 methoxycinnamoyl group을 포함하는 MCA를 이용하여 형광분석법을 수행하였다.

각각의 비교군 및 시험군에는 공통적으로 MCA 1 g를 ethylacetate 용매에 첨가하고, 비교군인 NT-I에는 PEB를 1 g 첨가하였으며, NT-II 및 NT-III에는 각각 PEB 1.5 g과 2.0 g를 첨가하였다. 시험군인 TS-I과 TS-II에는

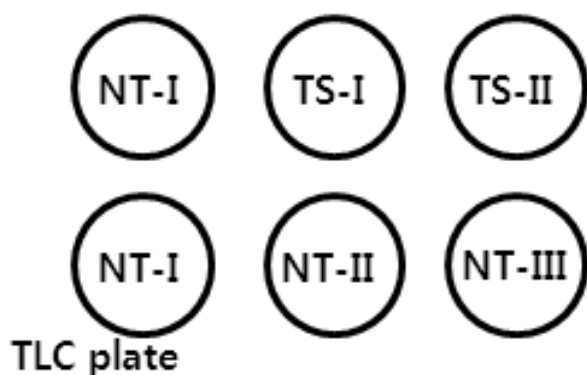


Figure 1. The new fluorescence method of sunscreen agents with the photostabilizers.

PEB를 각각 1.0 g 씩을 첨가하고 광안정화제를 TS-I에 0.5 g, TS-II에는 1.0 g를 각각 첨가하였다. 준비된 비교군과 시험군은 Figure 1에 나타낸 바와 같이 4.5×7 cm의 TLC plate의 각각의 6군데의 point에 $20 \mu\text{L}$ 피펫을 이용하여 한 방울씩 첨정한 후, ethylacetate 용매를 완전히 증발시키고, UV lamp (VL-4, LC, VILBER, France)를 이용하여 365 nm 파장에서 비교군과 시험군의 감광정도를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SID UV-CUTTM의 광화학적 특성 평가

SID UV-CUTTM의 광화학적 특성은 자외선흡수 기능기인 methoxycinnamoyl group의 광화학적 특성에 영향을 받는다. methoxycinnamoyl group의 광화학적 특성은 동일한 기능기를 포함하는 EHMC와 MCA 등의 광화학적 특성과의 연관성을 통해 예상할 수 있다. Figure 2에 나타낸 바와 같이 SID UV-CUTTM의 전체적인 UV spectrum 패턴은 EHMC 및 MCA와 유사하게 250 ~ 340 nm의 UVB 영역에서 유사한 UV 흡광도를 보이며 290 ~ 310 nm의 파장에서 최대 흡광도를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 Scheme 1에 나타낸 바와 같이 동일한 UV 흡수 기능기를 포함하는 데 기인한 것으로서 유사한 광화학적 특성을 가질 것으로 예상할 수 있다.

기존 유기 자외선차단제인 EHMC의 광화학적 특성은 Scheme 2에 나타낸 바와 같이 EHMC가 자외선에 노출되었을 때 *cis-trans* photoisomerization의 광반응이 일어나는 것으로 알려져 있으며 이것이 EHMC 자외선차단

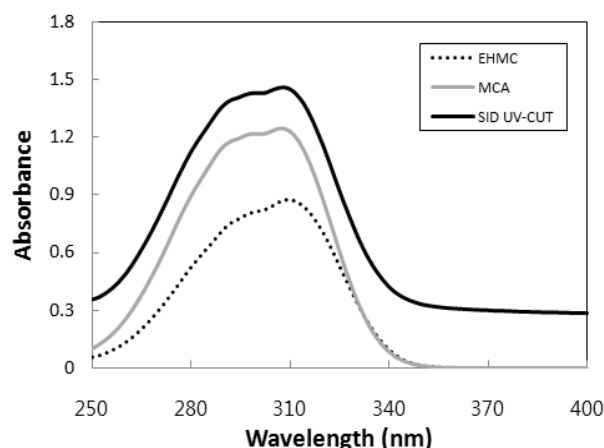
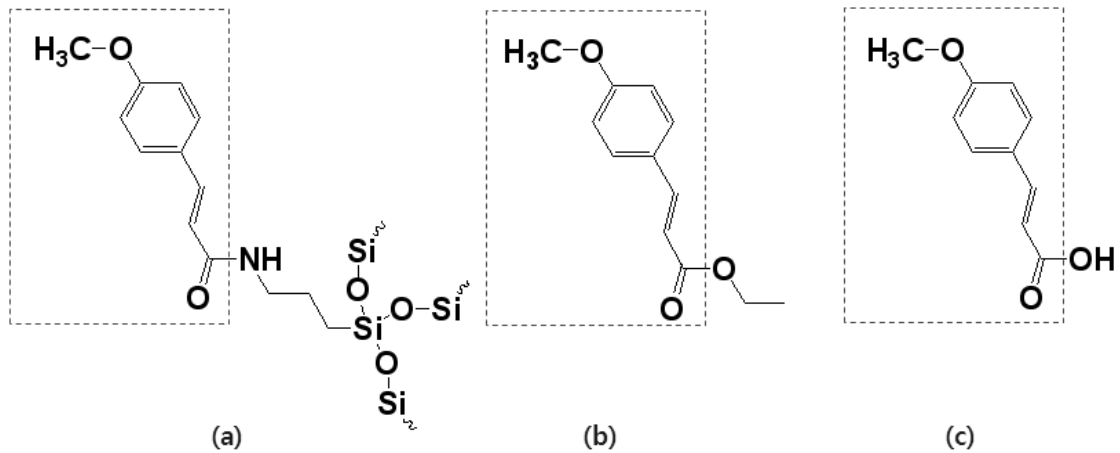


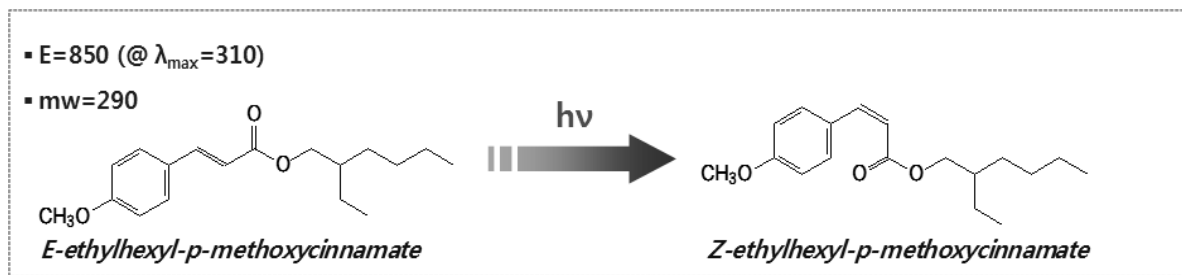
Figure 2. UV spectrums of SID UV-CUTTM (1.0×10^{-2} % in methanol), EHMC, and MCA (1.0×10^{-3} % in methanol).

효과의 저해 원인이 되는 것으로 알려져 있다[13]. EHMC의 *trans* form이 광반응을 통해 *cis* form으로 변환되면 UV 흡광도가 약 1/2 가량 줄어드는 것으로 알려져 있다.

SID UV-CUTTM의 *cis-trans* isomerization 반응을 확인하기 위하여 solid state ^{13}C -NMR을 이용하여 UV 노출 전, 후의 SID UV-CUTTM의 구조적 변화를 관찰한 결과를 Figure 3에 나타내었다. SID UV-CUTTM에 UV를 3 h 동안 $10 \text{ J}/\text{cm}^2$ 의 양을 조사하고 UV 조사 전, 후의 ^{13}C -NMR spectrum은 큰 차이는 나지 않지만, 화살표로 표시한 6, 7번 탄소-탄소 이중결합에 포함된 carbon peak가 UV 조사 전 대비 UV 조사 후 각각 3.80 % 및 6.48 % 감소한 것을 확인하였다. 하지만, SID UV-CUTTM의 ^{13}C -NMR 결과에서는 *cis* form이 형성됨으로써 나타나야 할 새로운 peak가 확인되지 않으며, 대신 saturated hydrocarbon의 영역에서 peak가 넓어지고 전체적인 면적이 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는, SID UV-CUTTM에 포함된 methoxycinnamoyl group의 이중결합이 광반응을 통해 단일결합으로 변형되는 것으로서 Scheme 3과 같이 인접한 탄소-탄소 이중결합 사이에서 [2+2] cyclization이 일어난 결과로 사료된다. 이러한 [2+2] cyclization은 EHMC에서는 잘 일어나지 않는 광반응으로서 액상인 EHMC에 비해 고체 상태인 SID UV-CUTTM의 탄소-탄소 이중결합이 상대적으로 밀집하게 존재하여 SID UV-CUTTM에서 좀 더 잘 진행되는 것으로 사료된다. [2+2] cyclization이 일어난 SID UV-CUTTM의 UV spectrum은 290 ~ 310 nm의 최대 흡수 파장영역은 상대적으로 감소하고, 240 nm의 단파장 영



Scheme 1. Structures of methoxycinnamoyl group containing (a) SID UV-CUT™, (b) EHMC and (c) MCA.



Scheme 2. Isomerization of ethylhexyl methoxycinnamate with the photochemical reaction.

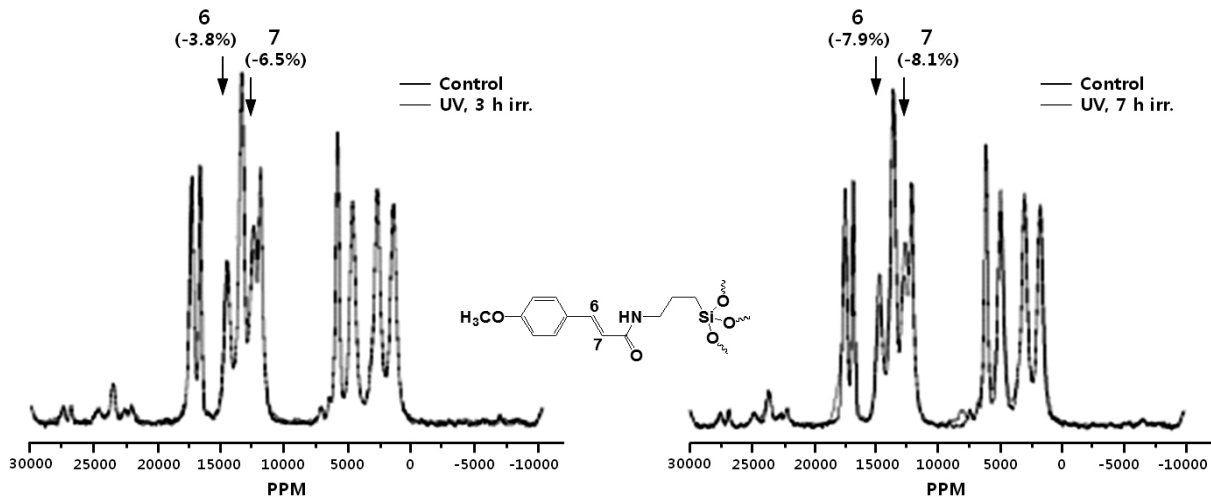
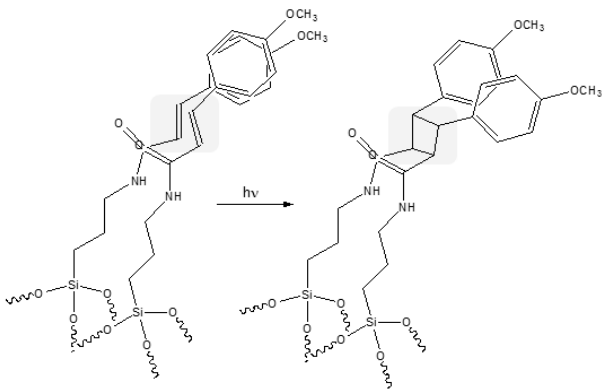


Figure 3. Solid state ¹³C-NMR spectrums of SID UV-CUT™ with variations of UV irradiation.

역에서 흡광도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는, [2+2] cyclization이 일어나는 경우에 methoxycinnamoyl group의 이중결합과 벤젠 고리 사이에서 공

명이 사라져 매우 높은 에너지의 빛을 흡수하게 되어 높은 에너지의 UV 단파장 흡광도가 증가하는 것에 기인하는 것으로 사료된다.



Scheme 3. [2+2] Cyclization of SID UV-CUT™ with the photochemical reaction.

3.2. UV 흡광도를 이용한 광안정성 평가

SID UV-CUT™의 광안정성을 평가하기 위하여 UV 조사 전, 후의 UV 흡광도 값을 비교하여 자외선흡수 효과의 감소율을 분석하였으며, 비교시료로서 EHMC와 MCA를 사용하였다. Figure 4에 나타낸 바와 같이 동일한 자외선흡수 기능을 포함하는 SID UV-CUT™, EHMC 및 MCA는 UV 조사 전, 후의 UV spectrum 거동이 유사하게 나타났다. SID UV-CUT™는 최대 파장 기준으로 UV 조사 전의 흡광도 대비 UV 조사 후의 흡광도가 약 27.40 % 감소하였으며, EHMC는 최대 파장 기준으로 32.64 % 감소하였고 마지막으로 MCA는 최대 파장 기준으로 약 34.03 %가 감소하였다. 세 가지 물질 모두 파장대별로 UV 조사 전, 후의 spectrum의 경향성은 유사하게 나타났지만 EHMC 또는 MCA에 비해 상대적으로 SID UV-CUT™의 광안정성이 양호한 것으로

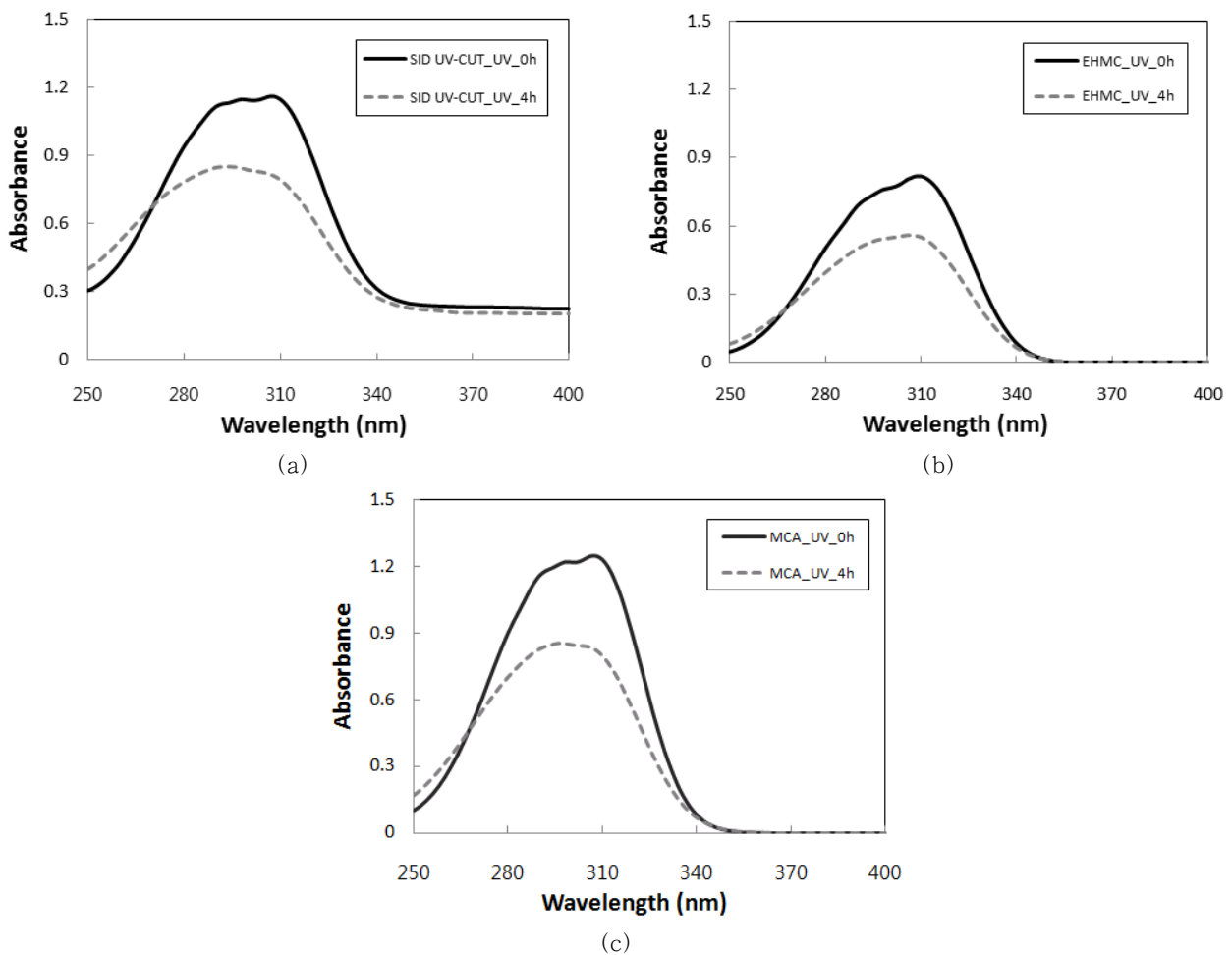


Figure 4. UV spectrums of (a) SID UV-CUT™, (b) EHMC, and (c) MCA before and after irradiation.

Table 1. Evaluation of the Photostability of SID UV-CUT™ with Variations of Combination of Other Sunscreen Agents: UV Absorbance

측정시료	Before UV irr.		After UV irr.		Δ(-, %)
	Max λ	UV Abs.	Max λ	UV Abs.	
#1_SID UV-CUT™	298.10	1.206	298.05	0.873	27.58 ± 1.59
#2_BEMT	340.00	0.958	340.00	0.927	3.20 ± 0.62
#3_DHH	356.00	0.767	356.00	0.742	3.34 ± 0.22
#4_EHMC	310.00	0.839	310.00	0.550	34.43 ± 2.34
#5_EHT	310.00	1.324	310.00	1.247	5.86 ± 0.22
#6_OC	302.00	0.328	302.00	0.291	11.36 ± 3.76
#7_OMC	338.00	0.328	338.00	0.314	4.46 ± 0.43
#8_PS	312.00	0.116	312.00	0.109	6.04 ± 1.42
#9_TiO ₂	340.20	0.229	340.20	0.222	3.33 ± 0.39
#10_SID UV-CUT™+BEMT	308.10	1.067	308.08	1.020	4.39 ± 0.78
#11_SID UV-CUT™+DHH	298.50	0.651	298.48	0.526	19.12 ± 2.58
#12_SID UV-CUT™+EHMC	299.40	1.066	299.41	0.795	25.41 ± 2.46
#13_SID UV-CUT™+EHT	310.20	1.228	310.20	0.979	20.28 ± 2.30
#14_SID UV-CUT™+OC	287.60	0.735	287.65	0.664	9.71 ± 1.23
#15_SID UV-CUT™+OMC	308.00	0.808	308.00	0.722	10.64 ± 0.64
#16_SID UV-CUT™+PS	308.00	0.625	308.00	0.480	23.24 ± 2.55
#17_SID UV-CUT™+TiO ₂	308.00	0.632	308.00	0.481	23.80 ± 0.85

나타났다.

UV 흡광도 변화를 이용한 SID UV-CUT™의 광안정화제 검색 결과는 Table 1에 나타내었다. SID UV-CUT™를 포함하여 비교군(#1 ~ #9)으로서 기존 유기 자외선차단제 및 무기 자외선차단제의 단일 물질에 대한 UV 흡광도 감소율은 SID UV-CUT™가 27.58 ± 1.59 % 감소하였으며, 비교시료인 EHMC의 감소율 평균값은 34.43 ± 2.34 %로 나타났다. 또한, BEMT (3.20 ± 0.62 %), DHH (3.34 ± 0.22 %) 및 EHT (5.86 ± 0.22 %)의 경우에는 상대적으로 광안정성이 양호한 것으로 확인되었다. SID UV-CUT™에 각각의 광안정화제를 첨가한 시험군(#10 ~ #17)의 경우에는 BEMT, OC 및 OMC가 SID UV-CUT™에 대하여 상대적으로 우수한 광안정화 효과가 있는 것으로 나타난 반면에, EHMC, DHH, EHT, PS 및 TiO₂의 경우에는 SID UV-CUT™에 대한 광안정화 효과가 거의 없는 것으로 확인되었다. Table 1에 나타난 UV 흡광도를 이용한 광안정성 평가 결과는 통계적으

로 유의성(p < 0.05) 있는 광안정성과 안정화 효과를 보였다.

3.3. *In vitro* SPF 측정법을 이용한 광안정성 평가

In vitro SPF 측정법을 이용한 SID UV-CUT™의 광안정성 결과 및 SID UV-CUT™의 광안정성을 향상시켜 주는 광안정화제 검색 시험에 대한 결과를 Table 2에 나타내었다. SID UV-CUT™의 UV를 조사 전, 후의 *in vitro* SPF 값은 각각 10.34 ± 2.4와 7.63 ± 1.78로서 UV 노출 후 26.2 % 정도 SPF 값이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

SID UV-CUT™에 대한 광안정화제 검색 결과를 보면 UV 노출에 따른 UV 흡광도 변화를 이용하여 광안정화제를 검색한 실험 결과와 유사함을 확인할 수 있었다. 광안정화제로 적용된 7종의 유기 자외선차단제와 1종의 무기 자외선차단제가 첨가되는 경우에는 전체적으로 SID UV-CUT™의 *in vitro* SPF 값이 증가하는 결과를 확인

Table 2. Evaluation of the Photostability of SID UV-CUTTM with Variations of Combination of Other Sunscreen Agents: *In vitro* SPF

Samples	<i>In vitro</i> SPF value		$\Delta(-, \%)$
	Before UV irr.	After UV irr.	
#1_SID UV-CUT TM	10.34 ± 2.40	7.63 ± 1.78	26.20
#10_SID UV-CUT TM +BEMT	13.45 ± 3.02	13.18 ± 3.45	2.01
#11_SID UV-CUT TM +DHH	13.62 ± 2.63	10.84 ± 2.32	20.4
#12_SID UV-CUT TM +EHMC	12.67 ± 1.92	10.03 ± 1.39	20.84
#13_SID UV-CUT TM +EHT	12.99 ± 2.84	10.41 ± 2.19	19.86
#14_SID UV-CUT TM +OC	13.19 ± 2.49	11.57 ± 2.69	12.28
#15_SID UV-CUT TM +OMC	13.29 ± 3.03	11.97 ± 3.42	9.93
#16_SID UV-CUT TM +PS	11.88 ± 2.19	8.92 ± 3.07	24.92
#17_SID UV-CUT TM +TiO ₂	12.01 ± 3.27	9.08 ± 2.96	24.40

하였으나, 특히, OC, OMC 및 BEMT가 첨가된 경우 상대적으로 안정화 효과가 더 우수하였다.

3.4. 형광분석법을 이용한 광안정화제 평가

형광분석법을 이용한 광안정화제의 평가는 UV를 흡수하여 들뜬 상태의 SID UV-CUTTM를 효과적으로 quenching하여 광화학적 반응을 방지하는 광안정화제를 검색할 수 있는 *in vitro* 평가법이다. 자외선차단제는 UV를 흡수하면 바닥상태에 있던 전자가 exciting되면서 single state의 들뜬상태가 되고 이때 형광을 발산하며 바닥상태로 돌아오거나 triplet state로 전이된 후, 다시 인광을 발산하면서 바닥상태로 안정화하게 된다. 일반적으로 광화학적 반응은 triplet state로 전이된 상태에서 많이 일어나는 것으로 알려져 있으며, 광화학적 반응을 억제하기 위해 형광을 quenching하여 주는 quencher를 이용함으로써 자외선차단제의 광안정성을 향상시키는 방법이 연구되어 왔다[12]. Bondar group에서 제안된 형광분석법은 이러한 자외선차단제에 의한 quencher를 검색할 수 있는 간단한 *in vitro* 평가법이 소개되어 있다.

일반적으로 자외선차단제의 형광을 quenching해 주기 위해서는 광안정화제의 UV 흡수 파장영역이 자외선차단제의 형광 파장영역과 겹쳐져야 발생하는 것으로 알려져 있기 때문에, 본 연구에서는 형광분석법 실험에 앞서 광안정화제 후보 성분인 EHMC, OC, OMC, EHT, BEMT 및 DHH의 UV 흡수 스펙트럼을 측정하여 SID UV-CUTTM의 형광 스펙트럼과 겹쳐지는 부분이 존재하는

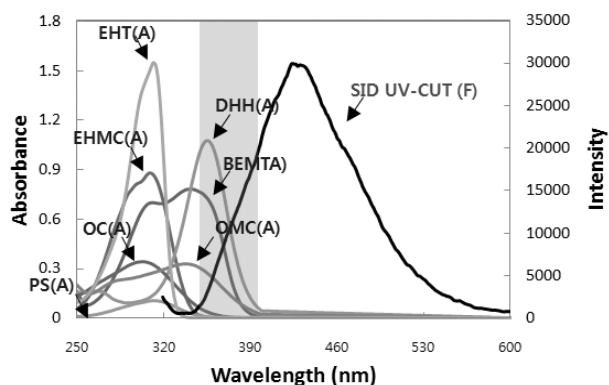


Figure 5. The spectral overlap integral: fluorescence of SID UV-CUTTM and UV absorbance of other sunscreen agents.

광안정화제 후보 물질을 선정하였다. Figure 5에 나타난 바와 같이 SID UV-CUTTM의 형광 스펙트럼과 겹치는 UV 흡수 스펙트럼을 갖는 후보물질은 OC, OMC, BEMT 및 DHH로서 이를 기준으로 이들 4종의 자외선차단제를 형광분석법에 적용하였다.

SID UV-CUTTM에 대한 MCA 대체 형광분석시험에 대한 결과는 Figure 6에 나타난 바와 같이 OC, OMC 및 BEMT가 첨가된 경우, 상대적으로 MCA의 형광을 quenching해 주는 것을 확인할 수 있었으며 특히, BEMT의 경우에 더욱 강하게 MCA의 형광을 quenching하여 주는 것을 확인하였으며, 상대적으로 DHH는 형광을 quenching하지 않는 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 SID

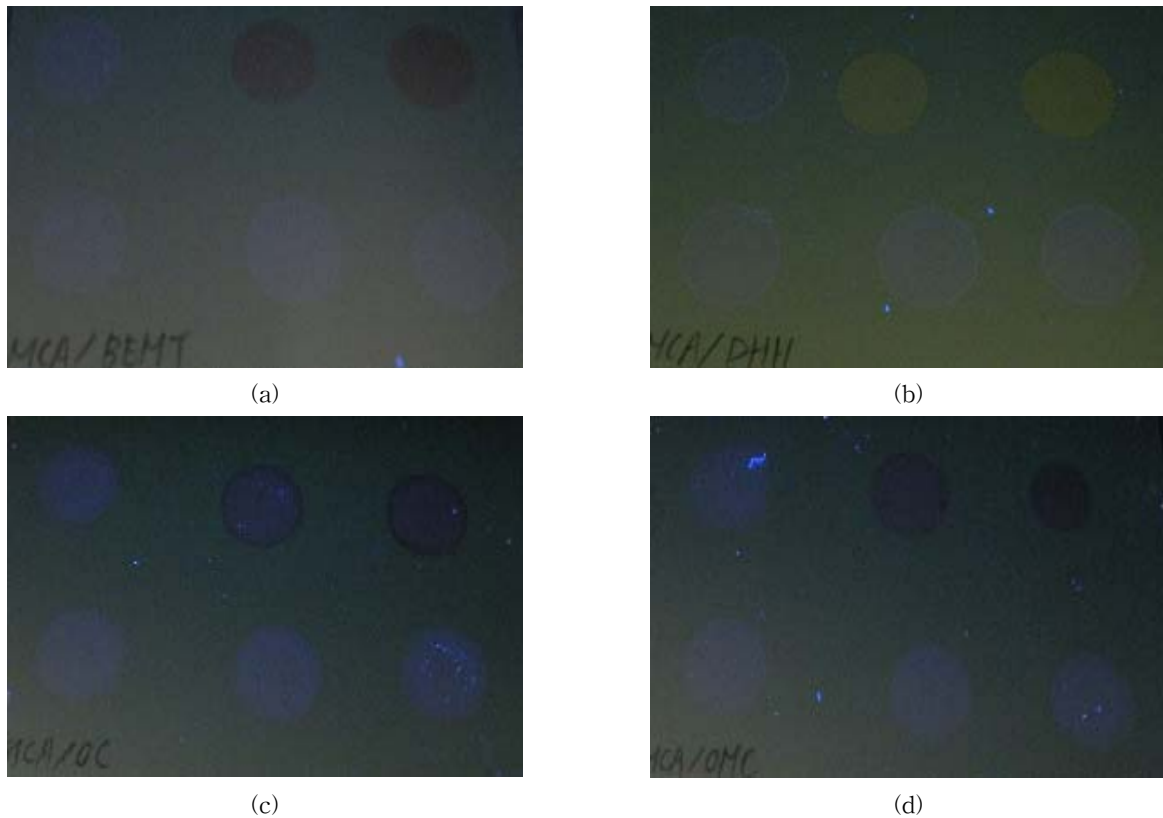


Figure 6. Fluorescence quenching experiments demonstrate that: (a) BEMT, (b) DHH, (c) OC, (d) OMC.

UV-CUT™의 광안정성을 향상시켜줄 수 있는 광안정화제로서 OC, OMC 및 BEMT가 우수한 효과가 있을 것으로 예상되는 결과이며, 실제 UV 흡광도를 이용한 광안정화제 검색 실험과 *in vitro* SPF를 이용한 광안정화제 검색 실험의 결과와 일치하였다.

4. 결 론

신규 자외선차단제인 SID UV-CUT™의 광화학적 특성과 광안정성을 평가하고, 광안정성을 향상시킬 수 있는 광안정화제를 검색한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

SID UV-CUT™는 자외선을 흡수하는 기능기인 methoxycinnamoyl group의 광학적 특성으로 인하여 기존 유기 자외선차단제 EHMC와 유사한 특성을 보일 것으로 예상되었으나, EHMC의 대표적인 광화학반응인 *cis-trans* isomerization보다 [2+2] cyclization에 의한 광반응이 주로 일어나는 것을 확인하였다.

SID UV-CUT™의 광안정성은 UV에 노출되었을 때,

UV 흡광도 변화와 *in vitro* SPF 측정법을 통하여 UV 노출 전, 후의 변화를 측정함으로써 평가하였으며, 4 J/cm²의 UV 광량에서 기존 EHMC보다는 안정성이 약간 좋은 약 25 % 내외의 감소효과가 나타남을 확인할 수 있었다.

SID UV-CUT™의 광안정성을 향상시켜줄 수 있는 광안정화제에 대한 검색은 기존 유기 자외선차단제 및 무기 자외선차단제인 EHMC, OC, OMC, PS, DHH, BEMT 및 DHH와 TiO₂를 사용하였으며, UV 노출 시 UV 흡광도 및 *in vitro* SPF 평가 결과, OC, OMC 및 BEMT가 공통적으로 유용한 광안정화제로 확인되었다. 이러한 결과는 형광분석법을 이용하여 SID UV-CUT™의 형광을 quenching해 줄 수 있는 안정화제를 검색하는 실험에서도 OC, OMC 및 BEMT가 양호한 결과를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 보건복지부 보건의료기술연구개발사업의

자원에 의하여 이루어진 것임(과제고유번호 : A103017).

참 고 문 헌

1. K. M. Habson, E. Gratton, and C. J. Bardeen, Sunscreen enhancement of UV-induced reactive oxygen species in the skin, *Free Radical Biol. Med.*, **41**(8), 1205 (2006).
2. E. Damiani, W. Baschong, and L. Greci, UV-filter combinations under UV-A exposure: Concomitant quantification of over-all spectral stability and molecular integrity, *J. Photochem. Photobiol. B.*, **87**(2), 95 (2007).
3. N. Serpone and A. Salinaro, Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis, *Pure Appl. Chem.*, **71**, 303 (1999).
4. J. D. Bos and M. M. Meinardi, The 500 dalton rule for the skin penetration of chemical compounds and drugs, *Exp. Dermatol.*, **9**, 165 (2000).
5. N. Shaath and I. Walele, Inorganic particulate ultraviolet filter, 281, Taylor & Francis, New York (2005).
6. L. R. Gasper and P.M. B. G. Maia Campos, Evaluation of the photostability of different UV filter combinations in a sunscreen, *Int. J. Pharm.*, **307**, 123 (2006).
7. R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakibara, and T. Suzuki, Silsesquioxane, *Chem. Rev.*, **95**, 1409 (1995).
8. E. Tegou, V. Bellas, E. Gogolides, P. Argitis, D. Eon, G. Cartry, and C. Cardinaud, Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSSP) based resists: materials design challenges and lithographic evaluation at 157 nm, *Chem. Mater.*, **16**, 2567 (2004).
9. J. Y. Choi, C. H. Kim, and D. K. Kim, Formulation and characterization of monodisperse, spherical organo-silica powders from organo-alkoxysilane-water system, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1184 (1998).
10. M. S. Lim, Y. B. Kim, T. K. Jung, and K.-S. Yoon, Development of UV-screening polysilsesquioxane spheres, *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, **31**(1), 65 (2005).
11. C. Bonda, A. Pavloic, K. Hanson, and C. Bardeen, Singlet quenching proves faster is better for photostability, *Cosmetics & Toiletries magazine*, **125**(2), 40 (2010).
12. C. Bonda, Research pathways to photostable sunscreen, *Cosmetics & Toiletries magazine*, **123**(1), 49 (2008).
13. S. Pattanaargson and P. Limphong, Stability of octyl methoxycinnamate and identification of its photo-identification product, *Int. J. Cosmetic Sci.*, **23**, 153 (2001).