

유기 자외선 흡수제의 조합과 용해도에 따른 자외선 차단 효율의 비교 및 안정성에 관한 연구

연 제 영[†] · 홍 승 덕 · 최 세 범 · 김 타 곤 · 이 청 희 · 이 상 길 · 표 형 배

한불화장품(주) 기술연구원 화장품연구소
(2015년 6월 26일 접수, 2015년 8월 27일 수정, 2015년 9월 18일 채택)

Stability and Sun Protection Efficacy of Sunscreens Based on the Solubility and a Combination of Organic UV Absorbers

Jae Young Yeon[†], Seung Deok Hong, Se Bum Choi, Ta Gon Kim,
Cheong Hee Lee, Sang Gil Lee, and Hyeong Bae Pyo

Cosmetic Research Institute, Hanbul Cosmetics Co., Ltd., 547-62, Daesung-ro, Samsung-myun,
Umsung-kun, Chungcheongbuk-do 369-834, Korea

(Received June 26, 2015; Revised August 27, 2015; Accepted September 18, 2015)

요약: 본 연구에서는 유기 자외선 흡수제와 오일들 간의 용해도에 따른 자외선 차단제의 안정성과 유기 자외선 흡수제의 조합에 따른 이들의 자외선 차단 효율 변화를 조사하여 보다 안정하고 효율이 높은 자외선 차단제품 개발에 도움이 되고자 하였다. 그 결과 오일의 종류, 농도 그리고 보관 조건에 따라서 유기 자외선 흡수제의 용해도 및 안정성이 다양하게 관찰되었으며, 이러한 현상은 에멀전상에서도 자외선 차단지수에 영향을 나타냄을 확인하였다. 또한 유기 자외선 흡수제의 조합에 따라 다양한 자외선 흡광도가 측정되었으며, 조합 시 각각의 자체 흡광도보다 높은 시너지 효과를 나타내는 성분이 있었고, 특정 성분과의 조합 시에만 시너지 효과가 나타나는 경우도 있었다. 보관 조건에 따라서도 자외선 흡광도는 상이하게 측정되어, 자외선 차단 효율에 영향을 나타내는 다양한 변수가 있음을 확인할 수 있었다.

Abstract: In this study, we have investigated the stability of sunscreens based on the solubility of organic UV absorbers in the oil and sun protection efficacy of the products composed of a combination of organic UV absorbers to develop more stable and efficient sunscreen products. Results showed that the solubility of the organic UV absorber and stability were varied depending on the type, storage conditions and concentration of oil. It was also observed from the products in the emulsion type. Various UV absorbances were determined to the products composed of the combination of organic UV absorbers. In some combinations, a synergistic effect was observed to make an increase in absorbance compared to a single component. In other cases, specific synergistic effect was displayed only when combined with the particular component. In addition, the storage condition also affected the sunscreen efficacy. In conclusion, this study confirmed that there are various factors which could affect the UV-blocking efficiency of sunscreen products.

Keywords: organic UV absorber, sun protection efficacy, stability, solubility, combination

† 주 저자 (e-mail: daviz707@nate.com)
call: 043)879-2291

1. 서 론

기능성 화장품의 하나인 자외선 차단제품은 피부 변성, 광노화 등을 일으키는 주원인인 자외선을 효과적으로 차단할 수 있도록 설계된 제품으로 일반 화장품과는 달리 화장품의 기본적인 품질 요소를 갖추고 있으면서 자외선 차단 효과를 충분히 나타내어야만 하며, 화장품으로서의 가장 중요한 요건인 피부 안전성 및 제형의 안정성, 유용성 등을 기본적으로 갖추어야 한다[1,2]. 생활에 필수적인 것이지만 과다하게 노출 시 피부에 피해를 입히는 이러한 자외선은 통상 100 ~ 400 nm의 전자파를 발산하며 대개 파장이 짧은 쪽부터 진공 자외선(100 ~ 190 nm), UV-C (190 ~ 280 nm), UV-B (280 ~ 320 nm), UV-A (320 ~ 400 nm)로 분류되는데, 그중 태양광에 포함되는 자외선 중 지표에 닿는 자외선은 중파장인 UV-B와 장파장인 UV-A이며 인체의 가장 바깥 층을 구성하는 피부는 자외선에 의한 여러 상해를 입을 수 있다[3-6]. UV-B는 표피 속에서 흡수, 산란되지만 생물에 대한 상해가 높아 일광화상이나 홍반과 같은 급성 상해를 일으키며, UV-A는 피부 속으로 침투하여 진피하층까지 도달하기 때문에 광노화 현상과 같은 만성적인 자외선 상해를 일으킬 수 있어, 자외선 차단제품의 사용으로 이러한 현상들을 사전에 예방하는 것이 매우 중요하다[7-9].

자외선 차단용 화장품의 자외선 차단효과는 SPF (sun protection factor)로 표시하는데, 이는 자외선 차단 제품을 도포한 부위에서 홍반을 일으키는 최소 자외선 조사량(minimal erythma dose: MED)과 차단제를 도포하지 않은 부위에서 홍반을 일으키는 최소 자외선 조사량의 비율을 말하며 주로 UV-B 차단효과를 의미한다. 다만, 자외선에 노출되어 홍반이 발생하는 시간은 날씨, 인종 및 사람마다 다른데, 우리나라 사람의 경우 여름철의 MED는 약 10 ~ 30 min 정도인 것으로 알려져 있다. 마찬가지로 UV-A 영역의 차단효과를 표시하는 지수로 사용되는 PFA (protection factor of UV-A)는 자외선 차단제품을 사용했을 때와 사용하지 않았을 때의 흑화를 일으키는 최소 자외선 조사량(minimal persistent pigment darkening dose: MPPD)의 비율을 말한다[10]. 자외선 차단제는 산화아연이나 이산화티탄과 같은 무기물질을 이용하여 물리적인 산란 작용에 의해 자외선이 피부 속으로 침투하는 것을 막

는 무기계 자외선 산란제와 에칠헥실메톡시신나메이트, 호모살레이트와 같은 유기물질을 이용하여 화학적인 흡수작용에 의해 자외선이 피부 속으로 침투하는 것을 소멸시키는 유기계 자외선 흡수제가 있다. 유기 자외선 흡수제는 자외선 차단제품용 원료로서 그 사용의 역사가 오래되었으나, 현재까지도 UV-B 영역에 흡수 파장을 갖는 것이 대부분이고 UV-A 영역을 효과적으로 흡수하는 원료는 극히 제한적이다. 또한 안정성, 내구성 등이 떨어지거나 다른 원료와의 상용성 면에서 단점이 지적되고 있다. UV-A 영역을 흡수하는 대표적인 유기계 성분으로는 비스-에칠헥실옥시페놀메톡시페닐트리아진과 부틸메톡시디벤조일메탄 등이 있지만 화장품 제형에 적용하는 일반 오일들과의 상용성이 좋지 않아, 석출되는 현상과 킬레이트 형성에 의한 착색 등의 문제로 인해 이것들을 해결할 수 있는 새로운 UV-A 흡수제의 개발이 시급히 요구되고 있다[11].

본 논문에서는 지난 연구에서 수행한 오일의 종류와 함량, 에멀전 제형의 형태, 증점제의 종류, 제품의 점도, 오일의 종류와 무기 자외선 차단제의 관계, 광안정제, 유헤입자 등의 인자가 자외선 차단 효율에 미치는 영향을 조사해 본 것에 이어서[12], 이번 연구에서는 유기 자외선 흡수제와 오일들 간의 용해도에 따른 안정성 및 유기 자외선 흡수제의 조합에 따른 자외선 차단 효율의 변화들을 고찰하여 보다 안정성이 우수하며, UV-A 영역과 UV-B 영역의 전 범위를 광범위하게 방어할 수 있는 효율이 높은 자외선 차단제품 개발에 도움이 되고자 하였다. 따라서 본 연구의 결과를 활용하면 자외선 차단제의 증량 없이도 자외선 차단 효율을 더 높일 수 있는 제품의 개발이 가능할 것으로 보여지며, 특히 자외선 차단제품의 안정성 및 경제적 효율성을 높이는데 큰 도움이 될 것으로 사료된다.

2. 재료 및 실험

2.1. 원료 및 기기

2.1.1. 원료

본 실험에서 자외선 차단제로는 bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine (BASF, Germany), butyl methoxydibenzoylmethane (DSM, Switzerland), diethylamino

hydroxybenzoyl hexyl benzoate (BASF, Germany), ethylhexyl methoxycinnamate (BASF, Germany), homosalate (DSM, Switzerland), polysilicone-15 (DSM, Switzerland)를 사용하였고, 오일로는 isohexadecane (Lanxess, Germany), coco-caprylate/caprates (Lasem, Malaysia), polyglyceryl-2 triisostearate (National Mimatsu, Japan), dicaprylyl carbonate (BASF, Germany), octyldodecyl neopentanoate (Alzo-Bernel, USA), C12-15 alkyl benzoate (SABO, Italy), caprylic/capric triglyceride (Inolex, USA), phenethyl benzoate (Ashland, USA), butyloctyl salicylate (Hallstar, USA), ethylhexyl methoxycrylene (Hallstar, USA), olea europaea (olive) fruit oil (Kerfoot, USA), *Simmondsia chinensis* (jojoba) seed oil (Kishimoto, Japan)을 사용하였다. 또한 유화제는 sorbitan sesquioleate (Croda, UK)와 polysorbate 80 (Croda, UK)을 사용하였으며, 증점제로는 carbomer (Carbopol 940, Lubrisol, USA)를 사용하였고, 이 외에 triethanolamine (Mitsui, Japan) 등을 실험 원료로 사용하였다.

2.1.2. 기기

시료의 제조를 위하여 핫 플레이트(C-PH, Changshin, Korea)와 볼텍스 믹서(Maxi mix, Thermolyne, USA)를 이용하였으며, 에멀전의 제조를 위하여 호모믹서(T.K. robo mics, Tokushu kika, Japan)를 사용하였다. 또한 제조된 각 시료의 자외선 차단력 측정을 위하여 *in vitro* SPF 측정기(SPF 290S analyser, Optometrics, USA)를 이용하였으며, 측정 방법은 샘플 홀더에 부착한 transpore tape 앞면의 6회 스캔이 되는 위치에 $3 \times 5 \text{ cm}^2$ 의 사각형을 표시하고 그 위치에만 시료 $2 \mu\text{L}/\text{cm}^2$ 를 국소 도포하여 1회 측정 시마다 총 6회 스캔하였다. 이 6회의 스캔 과정을 1회 측정으로 보고 시료마다 3회 반복 측정하였으며, 이 값을 평균으로 하였다. 또한 transpore tape은 안정적인 결과 값을 줄 수 있는 범위인 약 40 ~ 45회 사용 범위 내의 길이까지만 사용하였으며, 기기는 항상 사용 전 30 min 정도의 워밍업 시간을 유지하였다[13-15].

2.2. 실험 방법

일반적으로 유기 자외선 흡수제는 자외선을 물리적으로 반사, 산란시키는 무기 자외선 차단제와는 달리, 바닥 상태로 안정되어 있는 전자들을 들뜬 상태로 이동

시켜 자외선을 흡수, 소멸시키는 화학적 원리를 이용한 성분이므로 일반적으로 비공유 전자쌍이 많고 전기 음성도 값이 큰 편이어서 분자들의 극성이 높다. 특히 자외선 A 흡수제인 bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine (BEMT), butyl methoxydibenzoylmethane (BMDM) 그리고 diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate (DHHB)의 경우에는 원료 성상이 파우더 형태이므로 자외선 차단제품 제조 시 이 성분들을 효과적으로 용해시킬 수 있는 용매 오일을 필요로 하며, 따라서 이러한 오일들의 극성을 충분히 검토 후 신중히 처방하여야 제형의 안정도뿐만 아니라 효율적인 자외선 차단 효과를 발휘할 수가 있다. 본 실험에서는 자외선 A 흡수제 3종에 대한 용해도 및 안정성 확인을 위하여 다양한 극성의 오일들을 선정하여 실험에 적용하였으며, 유기 자외선 흡수제 간의 다양한 조합에 따라 나타날 수 있는 자외선 흡광도의 변화들을 실험을 통해 고찰하여 보았다.

2.2.1. 유기 자외선 흡수제의 용해도에 따른 안정성

유기 자외선 흡수제의 용해도를 각 조건별로 실험하여 안정성을 관찰해 보았다. 자외선 A 흡수제인 BEMT, BMDM 그리고 DHHB에 대한 용해도 실험을 위하여 Table 1에 나타낸 베이스의 조성으로 자외선 B 흡수제 3종 포함 총 15종의 오일을 선정해 오일과 자외선 A 흡수제의 비율을 9 : 1 및 7 : 3으로 혼합 제조한 후 각각 4 °C, 25 °C 그리고 45 °C 조건에 보관하여 60일간 안정도를 관찰하였다. 각 시료는 핫 플레이트를 사용하여 80 °C에서 10 min 동안 용해시킨 후 볼텍스 믹서를 이용하여 혼합 교반하였으며, 다시 80 °C에서 5 min 용해 후 25 °C까지 냉각하여 제조하였다.

2.2.2. 유기 자외선 흡수제의 용해도에 따른 에멀전에서의 자외선 차단지수 비교

유기 자외선 흡수제의 용해도에 따른 에멀전에서의 자외선 차단지수 비교를 위해 자외선 A 흡수제인 BEMT와 오일 2종을 선정하여 각각 에멀전을 제조한 후 익일 SPF 290S analyser를 이용하여 자외선 차단지수를 측정하였으며, 각 시료들을 4 °C와 25 °C 조건에 7일간 보관한 후 다시 자외선 차단지수를 측정하여 시간 경과에 따른 온도 조건별 차이점을 비교해 보았다. PA 수치는 기기의 데이터상에 나타나는 erythematous UV-A값을 기준으로 비교를 하였다. 에멀전의 제조는

Table 1. Formulation of Oil and Organic UV Absorbers

Ingredients	Sample (wt%)					
	1	2	3	4	5	6
Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine	10.00			30.00		
Butyl methoxydibenzoylmethane		10.00			30.00	
Diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate			10.00			30.00
A: Isohexadecane						
B: Coco-caprylate/caprate						
C: Polyglyceryl-2 triisostearate						
D: Dicaprylyl carbonate						
E: Octyldodecyl neopentanoate						
F: C12-15 alkyl benzoate						
G: Caprylic/capric triglyceride						
H: Phenethyl benzoate		90.00			70.00	
I: Butyloctyl salicylate						
J: Ethylhexyl methoxycrylene						
K: Olea europaea (olive) fruit oil						
L: <i>Simmondsia chinensis</i> (jojoba) seed oil						
M: Ethylhexyl methoxycinnamate						
N: Homosalate						
O: Polysilicone-15						

Table 2. Formulation of O/W Emulsions (Sunscreens) with Oil

Ingredients	Sample (wt%)	
	P	Q
Sorbitan sesquioleate		1.00
Polysorbate 80		1.00
Carbomer		0.13
Triethanolamine		0.13
Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine		5.00
Isohexadecane	12.00	
C12-15 Alkyl benzoate		12.00
P.W.		to 100

Table 2에 나타낸 베이스의 조성으로 수상과 유상을 약 80 °C까지 가열하여 완전 용해시키고 수상에 유상을 투입하여 H/M 2,000 rpm으로 10 min 동안 유화한

후, 트리에탄올아민을 첨가하여 H/M 2,500 rpm으로 5 min 중화한 다음 냉각하여 제조하였다.

Table 3. Formulation of Combination of Organic UV Absorbers

Ingredients	Sample (wt%)		
	7	8	9
Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine	3.00		
Butyl methoxydibenzoylmethane		3.00	
Diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate			3.00
R: Ethylhexyl methoxycinnamate			
S: Polysilicone-15		3.00	
T: Ethylhexyl methoxycrylene			
Dicaprylyl carbonate			to 100

2.2.3. 유기 자외선 흡수제의 조합에 따른 자외선 흡광도 비교
 자외선 A 흡수제인 BEMT, BMDM 그리고 DHHB와 자외선 B 흡수제인 ethylhexyl methoxycinnamate, polysilicone-15 및 자외선 차단의 부스팅 효능이 있는 것으로 알려진 ethylhexyl methoxycrylene의 조합에 따른 자외선 흡광도의 비교 실험을 위하여 Table 3에 나타난 베이스의 조성으로 시료를 제조한 후 익일 자외선 흡광도를 측정하였다. 또한 각 시료들을 암실과 일광 조건에 3일간 보관한 후 다시 자외선 흡광도를 측정하여 시간 경과에 따른 보관 조건별 차이점을 비교해 보았다. 각 시료는 핫 플레이트를 사용하여 80 °C에서 10 min 동안 용해시킨 후 볼텍스 믹서를 이용하여 혼합 교반하였으며, 다시 80 °C에서 5 min 용해 후 25 °C까지 냉각하여 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기 자외선 흡수제의 용해도에 따른 안정성

유기 자외선 흡수제의 용해도를 각 조건별로 실험하여 60일간 안정도를 관찰해 본 결과(Table 4), isohexadecane은 자외선 A 흡수제인 BEMT, BMDM 그리고 DHHB와의 상용성이 좋지 않아 용해가 되지 않거나 며칠 지나지 않아서 대부분 석출현상이 발생되었다. 이것은 극성이 높은 유기 자외선 흡수제와 극성이 낮은 오일과의 용해성과 관련된 일반적인 현상으로서 자외선 차단제품의 제조 시에는 비공유 전자쌍이 없거나 전기 음성도 값이 낮은 비극성 또는 저극성 오일보다는 극성이 높은 용매 오일이 처방되어야 유기 자

외선 흡수제와의 용해성과 제형의 안정성이 우수하게 확보될 수 있음을 의미한다. 만약 제품의 사용감적 측면으로 가벼운 사용감의 극성이 낮은 오일 성분들이 불가피하게 요구되는 경우에는 극성이 높은 오일과의 적절한 복합 처방으로 용해성 및 안정성에 영향을 미치지 않는 범위의 함량이 신중히 검토 후 적용되어야 할 것으로 판단된다(Figure 1). 극성 오일인 에스테르계 오일들의 용해도 실험에서는 비교적 양호한 용해성 및 안정성을 나타내었으나 오일 종류별로 큰 편차가 있었는데, 이러한 현상은 에스테르계 오일들의 분자 구조 및 특성에 따라 각각 다양한 극성을 나타내는 이유로 사료된다. 또한 전체적으로는 고온에서 저온으로 온도가 낮아질수록, 저농도에서 고농도로 용해될수록 용해성이 떨어져 불안정해지는 결과를 나타내었으며, BEMT나 DHHB보다는 BMDM이 다른 오일들과의 용해성 및 안정성 면에 있어서 부족한 결과를 나타내었고, 석출의 상태도 액상에서 고상성분이 부분적으로 나타나는 형태가 아닌 시료 전체의 결정화 형태를 나타내었다. polyglyceryl-2 triisostearate와 caprylic/capric triglyceride는 BEMT와의 안정성에 있어서 다른 오일들과 달리 저온이 아닌 상온조건에서 불안정한 결과를 나타내었는데, 특히 caprylic/capric triglyceride의 경우는 사용감 및 경제성이 우수한 원료로서 화장품에 많이 사용되어지는 성분이므로 제형 특성에 맞는 적절한 처방이 필요할 것으로 판단된다(Figure 2-4). 식물성 오일은 올리브 오일이 호호바씨 오일보다 우수한 용해도 및 안정성을 나타내었으며 몇몇 에스테르계 오일들보다 더 좋은 결과를 나타내었다. 식물성 오일은 실험군

Table 4. Solubility and Stability of Organic UV Absorbers in Oil (2 months)

No.	4 °C						25 °C						45 °C					
	[9 : 1]			[7 : 3]			[9 : 1]			[7 : 3]			[9 : 1]			[7 : 3]		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
A	○ (4)	○ (0)	○ (0)	○ (2)	○ (0)	○ (0)	○ (4)	○ (0)	○ (0)	○ (3)	○ (0)	○ (0)	×	○ (0)	○ (0)	×	○ (0)	○ (0)
B	×	×	○ (10)	○ (6)	○ (2)	○ (3)	×	×	×	○ (13)	○ (5)	○ (6)	×	×	×	×	×	×
C	○ (38)	×	×	○ (31)	○ (3)	×	○ (35)	○ (23)	×	○ (8)	×	×	×	×	×	○ (33)	○ (3)	×
D	×	×	×	○ (13)	○ (4)	○ (6)	×	×	×	○ (44)	×	×	×	×	×	×	×	×
E	○ (15)	○ (3)	×	○ (5)	○ (0)	○ (1)	○ (42)	○ (10)	×	○ (4)	○ (0)	○ (7)	×	×	×	×	○ (0)	×
F	×	○ (51)	×	○ (13)	○ (1)	○ (20)	×	×	×	○ (41)	○ (2)	×	×	×	×	×	×	×
G	×	×	○ (23)	○ (56)	○ (3)	○ (10)	×	×	×	○ (10)	×	○ (10)	×	×	×	×	×	×
H	×	×	×	×	○ (14)	×	×	×	×	×	○ (35)	×	×	×	×	×	×	×
I	×	○ (21)	×	○ (22)	○ (1)	○ (10)	×	×	×	○ (30)	○ (1)	×	×	×	×	×	×	×
J	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
K	×	○ (30)	×	○ (17)	○ (1)	×	×	×	×	○ (32)	○ (1)	×	×	×	×	×	○ (7)	×
L	○ (1)	○ (1)	○ (1)	○ (1)	○ (0)	○ (0)	×	×	×	○ (4)	○ (0)	○ (0)	×	×	×	×	○ (0)	×
M	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
N	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
O	○ (7)	○ (0)	×	○ (0)	○ (0)	○ (0)	○ (3)	○ (0)	×	○ (0)	○ (0)	○ (0)	○ (1)	○ (0)	×	○ (0)	○ (0)	○ (0)

* [9 : 1], [7 : 3] : Ratio [Oil : UV-filters (BEMT, BMDM, DHHB)]

* A~O : Oils (Table. 1), 1, 4 : BEMT, 2, 5 : BMDM, 3, 6 : DHHB

* ○(No.) : Education (Day), × : Non-education

종류가 많지 않아 식물성 오일 전반에 관한 용해도 및 안정성은 파악할 수 없었으나 식물성 오일들도 종류 및 성질에 따라 다양한 편차가 나타날 것으로 예상된다. 오

일상의 자외선 B 흡수제인 ethylhexyl methoxycinnamate, homosalate 그리고 polysilicone-15의 실험에서는 실리콘 계인 polysilicone-15를 제외한 모든 오일들이 전반적으

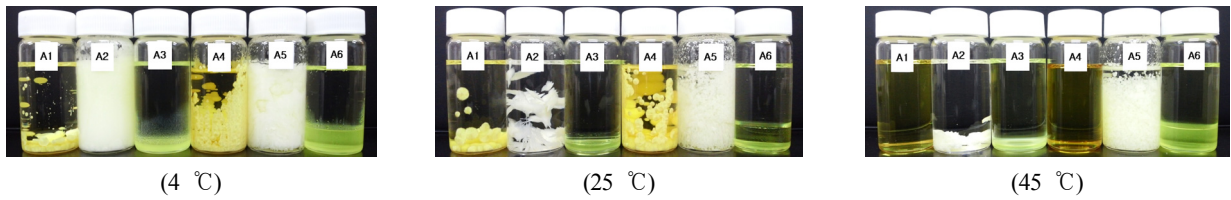


Figure 1. Solubility and stability of organic UV absorbers in isohexadecane (2 months).

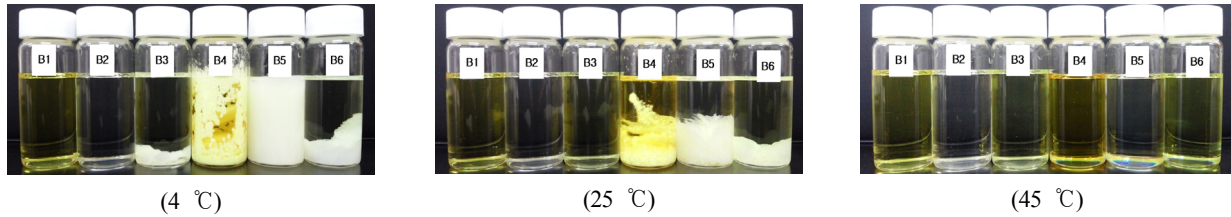


Figure 2. Solubility and stability of organic UV absorbers in coco-caprylate/caprate (2 months).

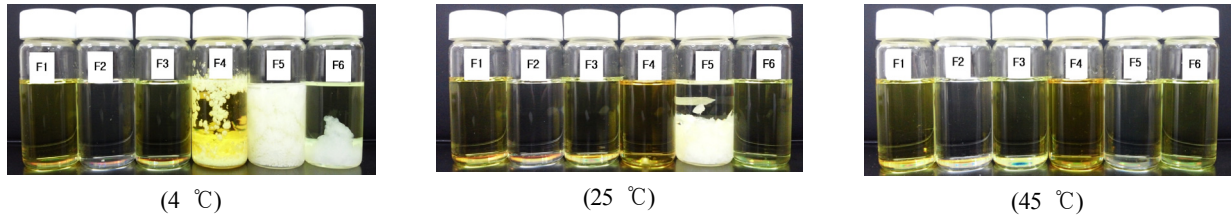


Figure 3. Solubility and stability of organic UV absorbers in C12-15 alkyl benzoate (2 months).

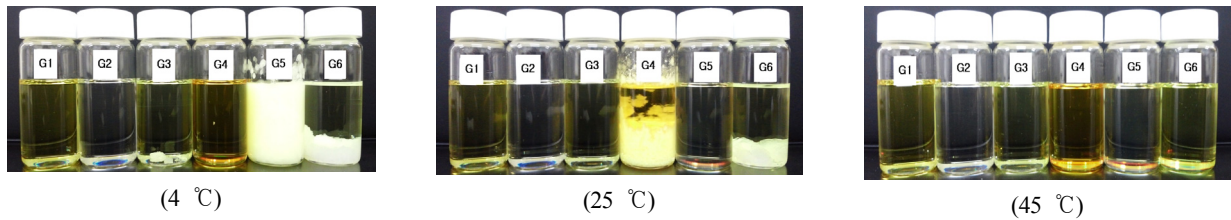


Figure 4. Solubility and stability of organic UV absorbers in caprylic/capric triglyceride (2 months).

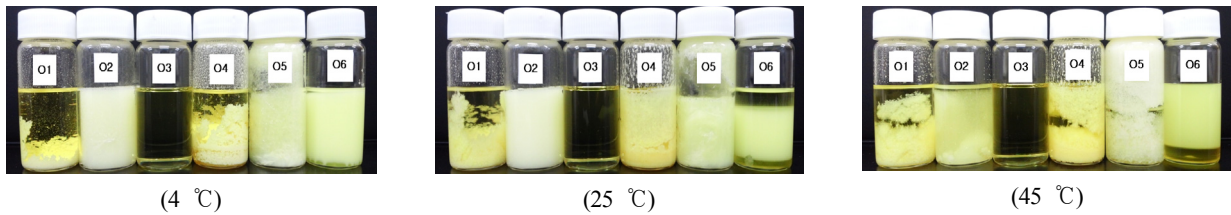


Figure 5. Solubility and stability of organic UV absorbers in polysilicone-15 (2 months).

로 자외선 A 흡수제와의 극성이 유사하여 우수한 용해도 및 안정성을 나타내었다. 다만 용해도가 좋지 않게 나타난 polysilicone-15는 적정 함량을 에멀전에 적용 시 다른 유기 자외선 차단제와의 친밀도가 좋아지고 틱소

트로피 효과를 높여주는 alkylmethylsiloxane계의 성분으로 알려져 있으므로[16,17], 상기 성분은 제품에 적용 시 다른 성분과의 상용성 및 제형의 안정성 등을 면밀히 검토 후 사용해야 될 것으로 사료된다(Figure 5).

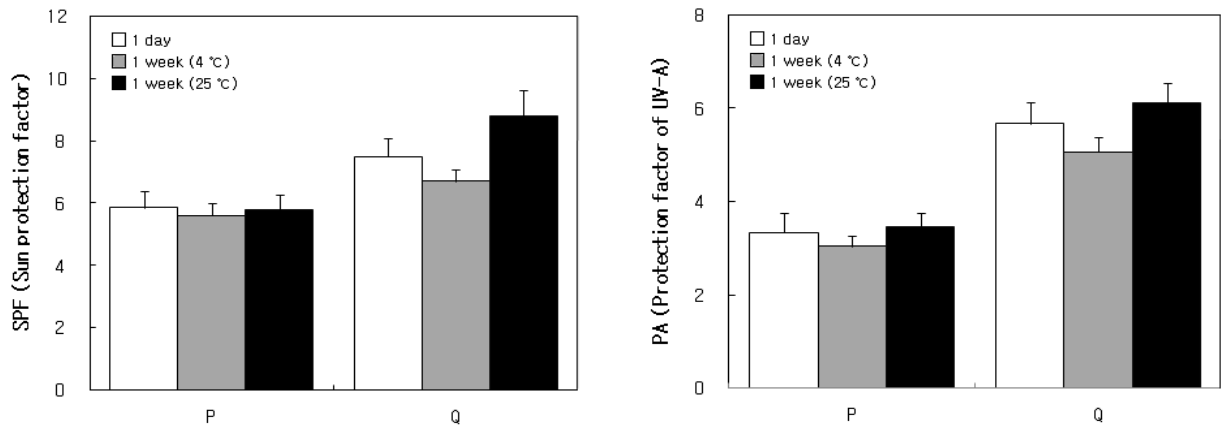


Figure 6. SPF (sun protection factor) and PA (protection factor of UV-A) of O/W emulsions (sunscreens) with oil (P: isohexadecane, Q: C12-15 alkyl benzoate).

3.2. 유기 자외선 흡수제의 용해도에 따른 에멀전에서의 자외선 차단지수 비교

유기 자외선 흡수제의 용해도에 따른 에멀전에서의 자외선 차단지수 비교를 위해 자외선 A 흡수제인 BEMT와 포화 탄화수소 구조의 비극성 오일인 isohexadecane, 에스테르 결합 구조의 극성 오일인 C12-15 alkyl benzoate를 선정하여 각각 에멀전을 제조한 후 시간 경과에 따른 온도 조건별 자외선 차단지수를 측정해 본 결과, C12-15 alkyl benzoate 함유 에멀전의 경우 앞선 용해도 실험에서 안정성이 좋지 않게 나타난 4 °C 조건에서는 25 °C 대비 자외선 차단지수도 낮아지는 결과를 나타내었으며, 비극성 오일인 isohexadecane 보다는 극성 오일인 C12-15 alkyl benzoate가 함유된 에멀전의 자외선 차단지수가 전체적으로 높게 나타나는 경향이 나타났다. 이것은 파우더상인 자외선 A 흡수제의 용매 오일로서 전기 음성도 값이 낮은 비극성 또는 저극성 오일보다는 높은 극성의 오일이 더 적합함을 보여주는 결과이며, 정확히는 자외선 A 흡수제와 극성이 유사한 오일 성분이 처방되어야 용해성, 안정성 및 자외선 차단력이 우수하게 나타날 수 있음을 알 수 있다. 또한 유기 자외선 흡수제의 용해도 및 자외선 차단 효율의 관계에 있어서 보관 온도도 매우 중요한 인자 중의 하나이며, 따라서 이러한 자외선 차단제품 제조 시에는 장기적인 보관 조건 및 원료 특성 등 여러 변수들을 충분히 고려한 면밀한 처방 구성의 필요성을 잘 나타내준다 (Figure 6).

3.3. 유기 자외선 흡수제의 조합에 따른 자외선 흡광도 비교

파우더상인 자외선 A 흡수제 3종과 오일상인 자외선 B 흡수제 2종 및 오일 1종 간의 조합에 따른 자외선 흡광도를 SPF 290S analyser를 이용하여 비교 평가해 본 결과, 자외선 A 흡수제와 조합되는 자외선 B 흡수제 및 기타 오일의 종류에 따라 자외선 흡광도의 차이가 다양하게 관찰되었으며, 일광 조건에서 3일 보관 후 측정된 자외선 흡광도는 암실 조건과 비교 시 전체적으로 흡광도가 많이 낮아지는 경향을 나타내었다. 자외선 A 흡수제 3종은 모두 ethylhexyl methoxycinnamate와 조합될 시 각각 자체의 흡광도보다 높은 시너지 효과가 나타났다. 이러한 현상은 자외선 A 흡수제의 자체 흡광도가 UV-B 영역에서는 상대적으로 낮은 편이기 때문에, 자외선 B 흡수제와 조합을 이루게 되면 UV-B에서 UV-A까지의 약 280 ~ 380 nm 영역이 폭넓게 흡광이 되는 것으로서, 그 흡광도가 시너지 효과를 나타내는 부스팅의 조건은 자외선 A 흡수제의 UV-B 영역 자체 흡광도보다 더 높거나 유사한 자외선 B 흡수제가 조합되어야 함을 알 수 있다 (Figure 7). Polysilicone-15의 경우는 앞선 3.1의 용해도 실험에서 상대적으로 용해도가 양호하게 나타난 DHHB와의 조합 시에만 흡광도가 높아지는 선택성을 보였다(Figure 8). 또한 자외선 차단 부스팅 효과가 있는 것으로 알려진 ethylhexyl methoxycrylene은 BMDM 및 DHHB와 조합될 시 높은 자외선 흡광도를 나타내었으며, 특히 BMDM과는 상당히 높은 시너지

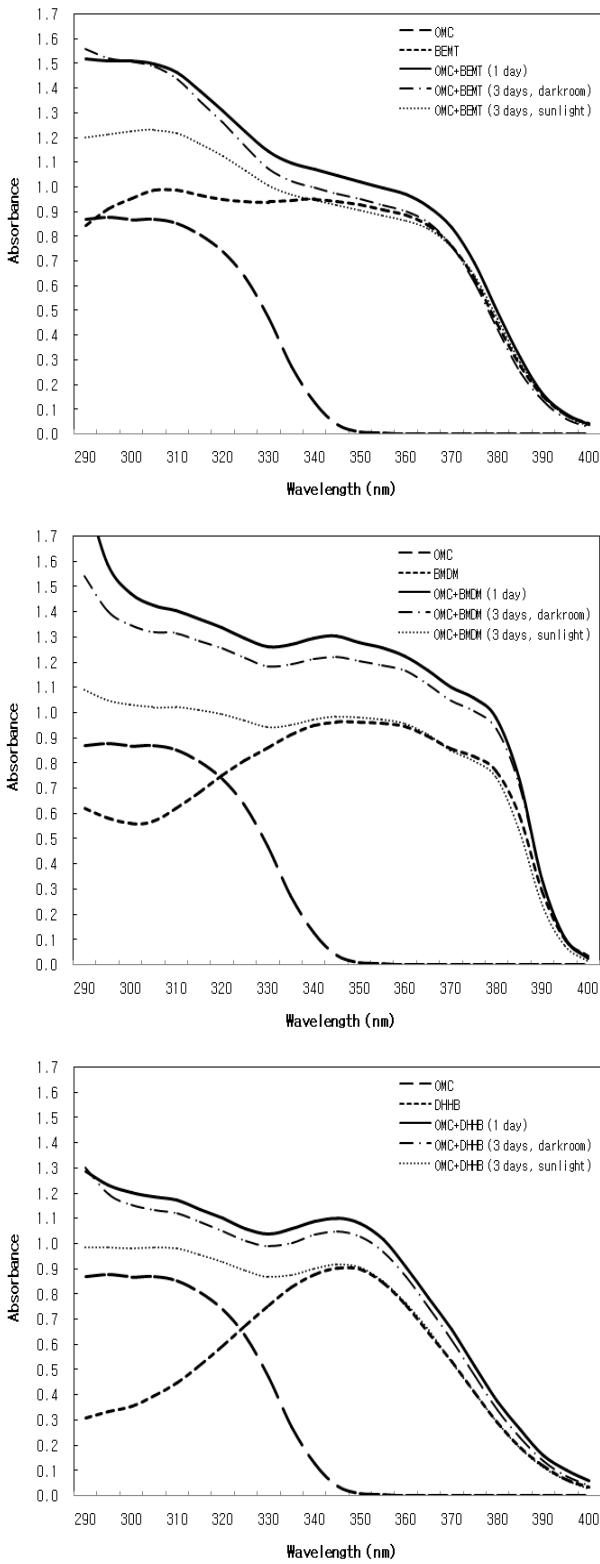


Figure 7. UV absorbance of ethylhexyl methoxycinnamate (OMC) and UV-A absorbers (BEMT, BMDM, DHHB).

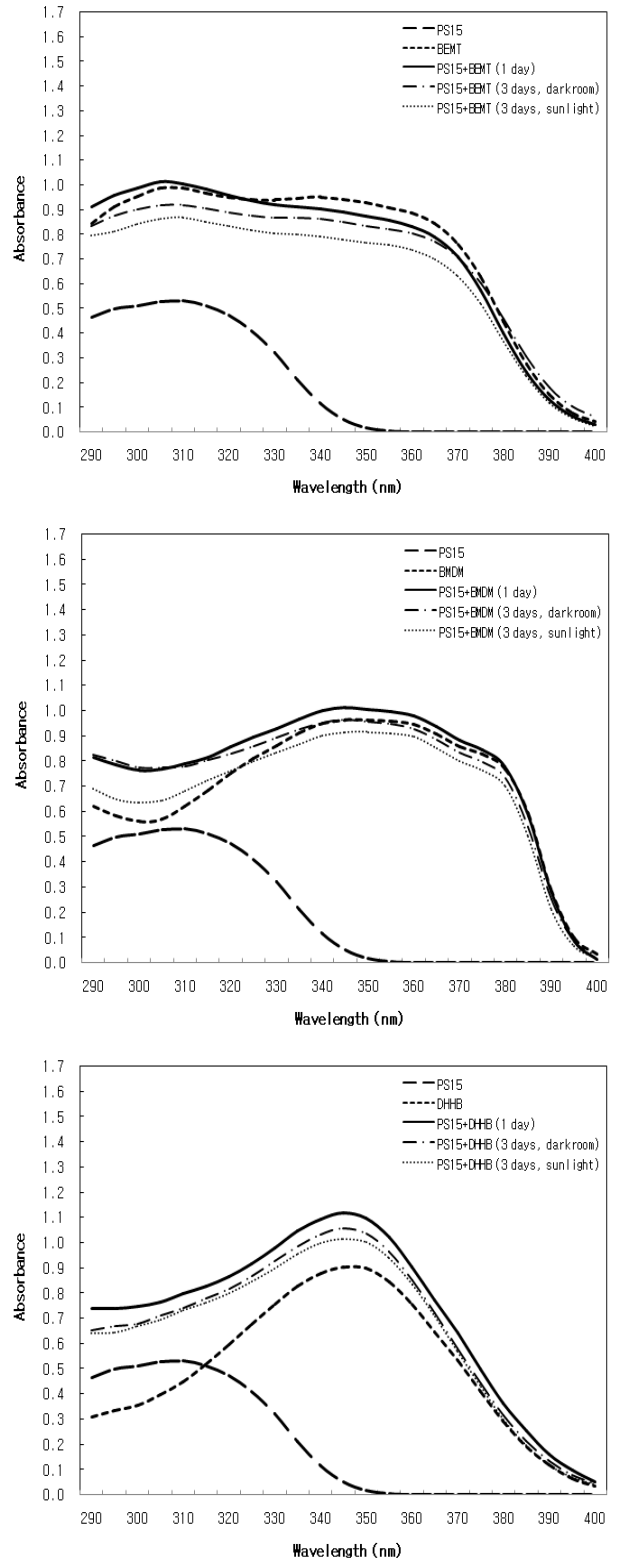


Figure 8. UV absorbance of polysilicone-15 (PS15) and UV-A absorbers (BEMT, BMDM, DHHB).

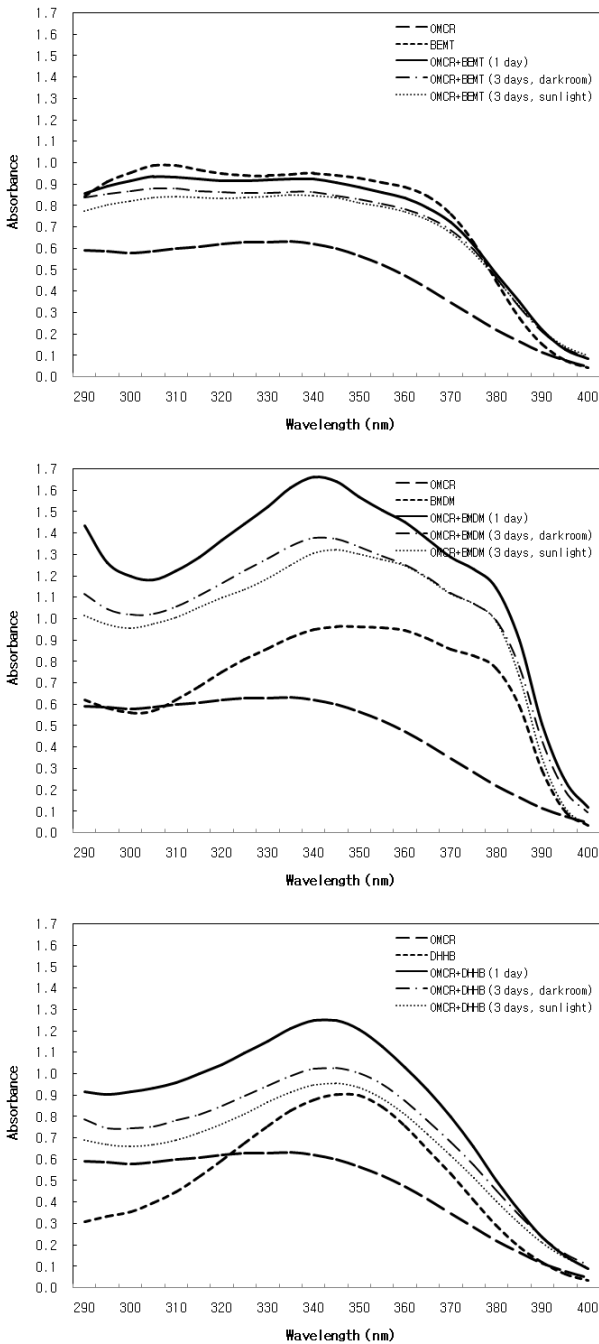


Figure 9. UV absorbance of ethylhexyl methoxycrylene (OMCR) and UV-A absorbers (BEMT, BMDM, DHHB).

효과를 발휘하였다. 이것은 ethylhexyl methoxycrylene 이 일반적으로 광안정성이 약한 것으로 알려진 BMDM과의 조합으로 바닥 상태의 전자가 들뜬 상태가 되어 자외선을 흡수 후 다시 바닥 상태로 빠르게

회기시키는 소광제(quencher)의 역할을 하여 우수한 흡광도를 나타낸 것으로 판단된다(Figure 9).

4. 결 론

1. 자외선 A 흡수제(BEMT, BMDM, DHHB)는 비극성 오일보다는 극성 오일과의 용해성이 우수한 것으로 나타났으며, 극성 오일의 종류에 따라서도 큰 편차를 나타내었다. 또한 고온에서 저온으로 온도가 낮아질수록, 저농도에서 고농도로 용해될수록 용해성이 떨어져 불안정해지는 결과를 나타냈으며, 예외의 경우도 있었다. BMDM은 BEMT나 DHHB보다 용해성 및 안정성 면에서 부족한 결과를 나타내었고, 자외선 B 흡수제는 실리콘계 오일인 polysilicone-15를 제외하고 전반적으로 자외선 A 흡수제에 대한 우수한 용해도 및 안정성을 나타내었다.

2. 자외선 A 흡수제(BEMT)의 용해도 및 안정성이 좋지 않은 조건에서는 에멀전에서 자외선 차단지수가 낮아지는 결과를 나타내었다. 또한 비극성 오일보다는 극성 오일과 처방 시 자외선 차단지수가 높게 나타나는 경향을 보였고, polysilicone-15는 에멀전에 적용 시 예외의 특성을 나타내는 것으로 알려져 있으므로, 자외선 차단제품 처방 시에는 다양한 변수들이 포괄적으로 검토된 신중한 접근이 필요할 것으로 판단된다.

3. 자외선 A 흡수제(BEMT, BMDM, DHHB)는 ethylhexyl methoxycinnamate와 조합 시 각각 자체의 자외선 흡광도보다 높은 시너지 효과를 나타내었으며, polysilicone-15와 ethylhexyl methoxycrylene은 특정 성분과의 조합 시에만 시너지 효과가 나타나는 선택성을 보였다. 이러한 유기 자외선 흡수제 및 오일 간의 조합에 의한 다양한 결과들은 각각의 성분들이 장점을 최대화할 수 있는 최적 조건을 파악하는데 도움이 되는 유용한 자료가 될 것으로 판단된다.

따라서 본 연구의 결과들을 종합하면 자외선 차단제의 증량 없이도 자외선 차단 효율을 더 높일 수 있는 제품의 개발이 가능할 것으로 보여지며, 특히 자외선 차단제품의 사용감 증진과 더불어 제형 안정성 및 경제적 효율성을 높이는데 큰 도움이 될 것으로 사료된다.

Reference

1. C. I. Park, T. J. Kang, and S. J. Lee, Effects of rheological properties of emulsions having suncreening agent on sun protection efficacy, *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**(5), 598 (2003).
2. 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).
3. 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**(3), 288 (2004).
4. 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**(3), 257 (2004).
5. B. L. Diffey, Sources and measurement of ultraviolet radiation, *Methods*, **28**(1), 4 (2002).
6. 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**(16), 1945 (1997).
7. K. Berg-Schultz, Ch. Mendrok, F. Sit, and R. Jermann, Formulating high SPF sun care products with a liquid-mineral UV filter, *SOFW-Journal*, **131**(7), 9 (2005).
8. S. C. Kim, K. D. Nam, and H. W. Lee, Development and efficiency-stabilization of UV blocking agents used to skincare, *J. Korean Oil Chemists' Soc.*, **12**(2), 157 (1995).
9. J. P. Hewitt, The influence of emollients on dispersion of physical sunscreens, *Drug and Cosmetic Industry*, **159**(3), 62 (1996).
10. Y. S. Kang, K. Y. Gyeong, M. J. Rang, D. H. Bae, Y. G. Lee, W. G. Cho, S. G. Choi, and S. G. Han, The science of cosmetic, household and health care product, ed. Y. H. Lee, 1, 291, Shin Kwang Pub., Seoul, Korea (2008).
11. J. H. Jeong, M. J. Kim, and Y. G. Lee, A study on the sun protection factor change according to organic UV-filters combination in sunscreen, *J. Kor. Soc. Cosm.*, **5**(2), 115 (2009).
12. J. Y. Yeon, J. M. Seo, J. T. Bae, C. H. Lee, S. G. Lee, H. B. Pyo, and J. T. Hong, A study on the factors that influence the sun protection factor(SPF) and protection factor of UV-A(PA) in sunscreen, *J. Korean Oil Chemists' Soc.*, **31**(3), 422 (2014).
13. S. Y. Ahn, J. H. Bae, H. K. Lee, S. J. Moon, and I. S. Chang, Improvement of *in vitro* sun protection factor measurement, *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, **30**(1), 129 (2004).
14. J. C. Yang, *In vitro* SPF measurement of sunscreen agents in cosmetics, *J. Korean Oil Chemists' Soc.*, **27**(3), 370 (2010).
15. K. H. Son, Y. O. Kim, J. P. Lee, S. J. Yang, O. J. Baek, W. H. Kim, J. G. Kim, M. Y. Heo, S. S. Choi, and J. G. Lee, Studies on the evaluation of efficacy of functional cosmetics(I)-studies on the *in vitro* SPF test method of sunscreen products, *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, **28**(3), 171 (2002).
16. I. V. Reeth, S. Marchioretto, F. Dahman, A. Desmedt, and A. Dupont, Silicones: enhanced protection across personal care applications, IFSCC, Cannes, France, 14 (1998).
17. K. Berg-Schultz, Ch. Mendrok, F. Sit, and R. Jermann, Formulating high SPF sun care products with a liquid-mineral UV filter, *SOFW-Journal*, **131**(7), 9 (2005).