

자외선 차단제품에서 자외선차단지수(SPF)와 자외선A차단등급(PA)에 영향을 주는 인자에 관한 연구

연제영[†] · 서정민 · 배준태 · 이청희 · 이상길 · 표형배 · 홍진태*

한불화장품(주) 기술연구원 화장품연구소, *충북대학교 약학대학
(2014년 8월 8일 접수; 2014년 9월 22일 수정; 2014년 9월 25일 채택)

A Study on the Factors that Influence the Sun Protection Factor(SPF) and Protection Factor of UV-A(PA) in Sunscreen

Jae-Young Yeon[†] · Jeong-Min Seo · Jun-Tae Bae · Cheong-Hee Lee
Sang-Gil Lee · Hyeong-Bae Pyo · Jin-Tae Hong*

*R&D Center, Hanbul Cosmetics Co., Ltd., 547-62, Daesung-ro, Samsung-myun,
Umsung-kun, Chungbuk 369-834, Republic of Korea
College of Pharmacy, Chungbuk National University

(Received August 8, 2014; Revised September 22, 2014; Accepted September 25, 2014)

요약 : 본 연구에서는 자외선 차단제품에서 오일의 극성도, 에멀전의 종류, 제품의 점도, 증점제의 종류 그리고 광안정제 등이 자외선 차단 효율에 미치는 영향을 조사해 보았다. 그 결과 오일의 극성도가 높으면 자외선 차단 효과는 높게 측정되었으며(Butyloctyl salicylate: SPF 44.10, PA 7.93), 반대로 오일의 극성도가 낮으면 자외선 차단 효과는 낮게 측정되었다(Dimethicone: SPF 16.40, PA 5.57). 에멀전의 종류는 O/W 에멀전보다 유기 자외선 차단제가 외상에 존재하는 W/O 에멀전에서 자외선 차단 효율이 더 높게 측정되었다. 제품의 점도는 높아질수록 자외선 차단 효율이 비례적으로 상승하는 경향을 나타내었으며, 증점제의 종류 및 유화입자 크기는 자외선 차단 효과에 미치는 영향이 크지 않았다. 또한 광안정제의 함유 여부도 자외선 차단 효율에 영향을 미치는 중요한 인자 중의 하나로 나타났다. 이러한 결과들은 자외선 차단제의 추가적인 증량이 없어도 자외선 차단 효율을 더 높일 수 있음을 의미하는 것으로, 앞으로 자외선 차단제품 개발 시 경제적 효율성을 높이는데 큰 도움이 될 것으로 사료된다.

주제어 : 자외선 차단제품, 극성도, 에멀전, 광안정제, 자외선 차단 효율

[†]Corresponding author
(E-mail: daviz707@nate.com)

Abstract : In this study, we measured the effects of UV protection efficiency of the polarity of oil, the type of emulsion, the viscosity of product, the type of thickener and light stabilizer in sunscreen. As a result, even higher polarity of the oil, UV protection efficiency is measured high (Butyloctyl salicylate: SPF 44.10, PA 7.93). In case of low, it was measured low conversely (Dimethicone: SPF 16.40, PA 5.57). In case of emulsion types, UV protection efficiency of W/O emulsion which organic sunscreen agent is based in the outer phase is measured higher than O/W emulsion. According to increasing of viscosity, UV protection efficiency tends to increase proportionally. However, the size of emulsion particles and the kinds of thickener has no effect to UV protection efficiency. Also light stabilizer was found to be an important factor affecting the UV protection efficiency. As a result, it is able to improve UV protection efficiency and it has potential which improve the economical effect of the sunscreen without increasing sunscreen agents.

Keywords : sunscreen, polarity, emulsion, light stabilizer, UV protection efficacy

1. 서론

태양 광선은 지구상의 생물이 생명 활동을 하는데 필수 불가결한 에너지원이다. 그러나 피부가 자외선에 과잉 노출되면 피지의 산화 작용으로 각질화가 가속되어 피부의 탄력성이 떨어지므로 피부의 노화(광노화)가 일찍 일어난다. 이러한 태양 광선과 피부와의 상호 관계에 있어서 자외선 영역은 중요한 부분이라 할 수 있겠다[1,2]. 자외선은 크게 단파장인 UV-C (200~280 nm) 영역, 중파장인 UV-B (280~320 nm) 영역 그리고 장파장인 UV-A (320~400 nm) 영역으로 구분된다. 태양으로부터 지구에 도달하는 자외선 중 에너지가 가장 크고 강한 살균 작용을 갖는 UV-C는 대기권 상층부에 있는 오존층에서 흡수, 산란되어 지상에는 도달하지 않는다. 따라서 피부에 영향을 미치는 자외선은 290~400 nm 즉, UV-B와 UV-A이며, 이러한 피부 유해 광선으로부터 피부를 보호하기 위한 효과적인 자외선 차단제의 개발은 현재도 활발히 진행되고 있다[3-6].

기능성 화장품 중의 하나인 자외선 차단제품은 광노화를 일으키는 주 원인인 자외선을 효과적으로 차단할 수 있도록 설계된 제품이다. 자외선 차단제품은 일반 화장품과는 달리 화장품의 기본적인 품질 요소를 갖추고 있으면서 자외선 차단 효과를 충분히 나타내어야만 하는데, 사용 장소 및 환경 등에 의해 낮은 자외선 차단지수에서부터 높은 자외선 차단지수까지 여러 단계의 차단 수치가 필요하며 내수성 및 사용감을 고려한 제형의 다양화도 이루어지고 있다[7]. 또한 자외선

차단제품은 피부를 자외선으로부터 보호해 주는 것이 주된 목적으로 화장품으로서의 가장 중요한 요건인 피부 안전성 및 제형의 안정성, 유용성 등도 기본적으로 갖추어야 한다[8].

자외선 차단제품의 자외선 차단효과는 SPF (Sun protection factor)로 표시하는데, 이는 다음과 같이 계산한다[9].

$$\text{SPF} = \frac{\text{자외선 차단제품을 바른 피부의 MED}}{\text{자외선 차단제품을 바르지 않은 피부의 MED}}$$

여기서 MED (Minimal erythma dose)는 홍반을 일으키는 데 소요되는 최소 자외선 양(시간)을 의미한다. 다만, 자외선에 노출되어 홍반이 발생하는 시간은 날씨, 인종 및 사람마다 다른데, 우리나라 사람의 경우 여름철의 MED는 약 10~30분 정도인 것으로 알려져 있다. SPF는 자외선에 의해 홍반이 일어나는 것을 막아주는 정도를 나타내는 것으로, 주로 UV-B 차단효과를 의미한다. 자외선 A의 차단효과는 PA (Protection factor of UV-A) 등급으로 표시하는데, 이는 다음과 같이 계산한다.

$$\text{PA} = \frac{\text{자외선 차단제품을 바른 피부의 MPPD}}{\text{자외선 차단제품을 바르지 않은 피부의 MPPD}}$$

여기서 MPPD (Minimal persistent pigment darkening dose)는 흑화를 일으키는 데 소요되는

Table 1. Classification of UV-A Protection Effect

PA	UV-A protection rating (PA)	UV-A Protection effect
2~4	PA+	Effect
4~8	PA++	A lot of effect
8 or more	PA+++	Very much effect

최소 지속형 즉시 흑화량(시간) 이다. 이는 SPF와는 다르게 구체적으로 수치로 나타내기 어렵기 때문에 아래 Table 1과 같이 일정 범위로 나누어서 표시하도록 규정되어 있다[10].

본 연구에서는 자외선 차단제품의 개발 시 이러한 자외선 차단 효율을 결정하는데 있어서 자외선 차단제를 제외한 나머지 베이스를 구성하는 요소 및 제품의 물성 등이 최종 SPF 지수 및 PA 등급의 변화에 어떠한 영향을 나타내는지 조사해 보았다. 자외선 차단제품에서 유기 자외선 흡수제의 조합에 따른 자외선 차단 효율의 변화 및 시너지 효과도 자외선 차단능을 결정하는 중요한 인자 중 하나로 알려져 있으나[11], 이번 실험에서는 자외선 차단제를 제외한 순수한 베이스의 구성 성분 및 제품의 물성을 기준으로 실험을 실시하였으며, 오일의 종류와 함량, 에멀전 제형의 형태, 증점제의 종류, 제품의 점도, 오일의 종류와 무기 자외선 차단제의 관계, 광안정제, 유화입자 등 가능한 자외선 차단 효율에 영향을 줄 수 있는 모든 인자들을 대상에 포함시켜 연구를 진행하였다. 본 연구 결과를 활용하면 자외선 차단제의 증량 없이도 자외선 차단 효율을 더 높일 수 있는 제품의 개발이 가능할 것으로 보여지며, 특히 자외선 차단제품의 경제적 효율성을 높이는 데 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), Ethylhexyl methoxycinnamate (BASF, Germany), Ethylhexyl salicylate (Merck, Germany),

Homosalate (DSM, Switzerland), Titanium dioxide (31 % Sol.) (Nanogen, Korea), Zinc oxide (46 % Sol.) (Nanogen, Korea)를 사용하였고, 오일로는 Phenethyl benzoate (ISP, Switzerland), Butyloctyl salicylate (Hallstar, USA), Cetyl dimethicone (Evonik, Germany), Diethoxyethyl succinate (Croda, USA), Dimethicone (KCC, Korea), Cyclopentasiloxane (MPM, USA), C12-15 alkyl benzoate (Innospec, USA), Caprylic/capric triglyceride (Inolex, USA), Cetyl caprylate (Lasem Asia, Japan), Mineral oil (Kukdong Oil & Chemical, Korea), Isopropyl myristate (Inolex, USA)를 사용하였으며, 유화제로는 Polysorbate 60 (Uniqema, USA), Glyceryl stearate/PEG-100 stearate (Uniqema, USA), Sorbitan stearate (Croda, USA), Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone (Evonik, Germany)을 이용하였다. 또한 광안정화제로 Sodium benzotriazolyl butylphenol sulfonate/buteth-3/tributyl citrate (BASF, Germany), Benzotriazolyl dodecyl p-cresol (BASF, Germany), Tris (tetramethylhydroxypiperidinol) citrate (BASF, Germany), Ethylhexyl methoxycrylene (Hallstar, USA)을 이용하였고, 증점제는 Carbomer (Noveon, USA), Hydroxyethyl acrylate/sodium acryloyldimethyl taurate copolymer (Seppic, France), Polyacrylamide/C13-14 isoparaffin/laureth-7 (Seppic, France), Polyacrylate-13/polyisobutene/polysorbate 20 (Seppic, France)을 사용하였으며, 이 외에 Triethanolamine (Mitsui, Japan), Sodium chloride (Hanju, Korea)를 실험 원료로 사용하였다.

2.1.2. 기기

에멀전의 제조를 위하여 호모 믹서(T.K. robotics, Tokushu kika, Japan)를 사용하였고, 점도 측정을 위하여 점도계(Brookfield viscometer

RVT, Brookfield, USA)를 이용하였으며, 광학 현미경(Labophot-2, Nikon, Japan)과 이미지 분석기(CP15U, Mitsubishi, Japan)를 이용하여 유화 입자를 관찰하였다. 또한 제조된 각 시료의 자외선 차단력 측정을 위하여 in vitro SPF 측정기(SPF 290S analyser, Optometrics, USA)를 사용하였으며, 측정 방법은 샘플 홀더에 부착한 Transpore tape 전면의 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 30분 정도의 워밍업 시간을 유지하였다[12-14].

2.2. 실험 방법

2.2.1. 오일의 종류와 함량에 따른 자외선차단지수(SPF) 및 자외선A차단등급(PA)의 변화

자외선 차단제품에서 오일의 종류에 따른 자외선 차단 효율의 영향을 알아보기 위하여 총 11종의 오일을 선정하여 유기 자외선 차단제 4종이 함유된 O/W 및 W/O 에멀전에 각각 3 %씩 처방한 후 익일 in vitro SPF 측정기를 이용하여 SPF 지수 및 PA 등급을 측정하였다. 또한 오일의 함량에 따른 자외선 차단 효율의 영향을 알아보기 위하여 3종의 오일을 선정하여 유기 자외선 차단제 4종이 함유된 O/W 및 W/O 에멀전에 각각 1~5 %씩 처방한 후 익일 in vitro SPF 측정기를 이용하여 SPF 지수 및 PA 등급을 측정하였다. O/W 에멀전의 제조는 Table 2, 3에 나타난 베이스의 조성으로 수상과 유상을 약 80 °C까지 가열하여 완전 용해시키고 수상에 유상을 투입하여 H/M 2,000 rpm으로 10 min 유화한 후, 트리에탄올아민을 투입하여 H/M 2,500 rpm으로 5 min 중화하고 냉각하였다. 또한, W/O 에멀전의 제조는 Table 4, 5에 나타난 베이스의 조성으로 수상과 유상을 약 80 °C까지 가열하여 완전 용해시키고 유상에 수상을 10 min 동안 서서히 투입하면서 H/M 2,000 rpm으로 예비 유화를 한 후, H/M 3000 rpm으로 10 min 동안 2차 유화를 한 다음 냉각하였다.

2.2.2. 점도에 따른 자외선차단지수(SPF) 및 자외선A차단등급(PA)의 변화

자외선 차단제품에서 점도에 따른 자외선 차단 효율의 영향을 알아보기 위하여 Table 6에 나타난 베이스의 조성으로 증점제의 함량을 각각 0 %, 0.05 %, 0.1 %, 0.2 %로 적용한 유기 자외선 차단제 4종이 함유된 O/W 에멀전을 제조한 후 익일 점도 측정을 하였으며, in vitro SPF 측정기를 이용하여 SPF 지수 및 PA 등급을 측정하였다. 또한 Table 7에 나타난 베이스의 조성으로 유연제의 함량을 각각 20 %, 15 %, 10 %, 5 %로 적용한 유기 자외선 차단제 4종이 함유된 W/O 에멀전을 제조한 후 익일 점도 측정을 하였으며, in vitro SPF 측정기를 이용하여 SPF 지수 및 PA 등급을 측정하였다.

2.2.3. 증점제의 종류에 따른 자외선차단지수(SPF) 및 자외선A차단등급(PA)의 변화

자외선 차단제품에서 증점제의 종류에 따른 자외선 차단 효율의 영향을 알아보기 위하여 Table 8에 나타난 베이스의 조성으로 증점제 4종 및 유기 자외선 차단제 4종이 함유된 각각 동일 점도의 O/W 에멀전을 제조하였다. 익일 점도 측정 및 유화 입자를 확인하였으며, in vitro SPF 측정기를 이용하여 SPF 지수 및 PA 등급을 측정하였다.

2.2.4. 오일의 종류에 따른 무기 자외선 차단제 함유 제품의 자외선차단지수(SPF) 및 자외선A차단등급(PA)의 변화

무기 자외선 차단제가 함유된 제품에서 오일의 종류에 따른 자외선 차단 효율을 알아보기 위하여 Table 9에 나타난 베이스의 조성으로 오일 3종 및 무기 자외선 차단제 2종이 함유된 O/W 에멀전을 제조한 후 익일 in vitro SPF 측정기를 이용하여 SPF 지수 및 PA 등급을 측정하였다.

2.2.5. 광안정제에 따른 자외선차단지수(SPF) 및 자외선A차단등급(PA)의 변화

자외선 차단제품에서 광안정제에 따른 자외선 차단 효율의 영향을 알아보기 위하여 총 4종의 광안정제를 선정하여 Table 10에 나타난 베이스의 조성으로 Butyl methoxydibenzoylmethane (Abovenzone) 등 유기 자외선 차단제 4종이 함유된 O/W 에멀전을 제조한 후 익일 in vitro SPF 측정기를 이용하여 SPF 지수 및 PA 등급을

측정하였다. 또한 각 샘플들을 일광 조건에서 투명 플라스틱(PET) 용기에 일주일 보관한 후 SPF 지수 및 PA 등급을 측정하여 조건 및 시간경과

에 따른 차이를 비교해 보았다. 광안정제의 함량은 각 제조사의 추천 함량에 $\pm 20\%$ 또는 $\pm 50\%$ 로 처방하여 실험하였다.

Table 2. Formulation of O/W Emulsion (Sunscreen) with Oil

Ingredients	Sample (wt%)												
	Con.	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	
Polysorbate 60						0.50							
Glyceryl stearate/ PEG-100 stearate						1.50							
Sorbitan stearate						0.50							
Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine						3.00							
Ethylhexyl methoxycinnamate						7.00							
Ethylhexyl salicylate						3.00							
Homosalate						3.00							
Phenethyl benzoate	-	3.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Butyloctyl salicylate	-	-	3.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Cetyl dimethicone	-	-	-	3.00	-	-	-	-	-	-	-	-	
Diethoxyethyl succinate	-	-	-	-	3.00	-	-	-	-	-	-	-	
Dimethicone	-	-	-	-	-	3.00	-	-	-	-	-	-	
Cyclopentasiloxane	-	-	-	-	-	-	3.00	-	-	-	-	-	
C12-15 alkyl benzoate	-	-	-	-	-	-	-	3.00	-	-	-	-	
Caprylic/capric triglyceride	-	-	-	-	-	-	-	-	3.00	-	-	-	
Cetyl caprylate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.00	-	-	
Mineral oil	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.00	-	
Isopropyl myristate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.00	
Carbomer						0.13							
Triethanolamine						0.13							
P.W.						to 100							

Table 3. Formulation of O/W Emulsion (Sunscreen) with Oil Content

Ingredients	Sample (wt%)															
	Con	B1	B2	B3	B4	B5	C1	C2	C3	C4	C5	D1	D2	D3	D4	D5
Polysorbate 60								0.50								
Glyceryl stearate/ PEG-100 stearate								1.50								
Sorbitan stearate								0.50								
Bis-ethylhexyloxyphen ol methoxyphenyl triazine								3.00								
Ethylhexyl methoxycinnamate								7.00								
Ethylhexyl salicylate								3.00								
Homosalate								3.00								
Butyloctyl salicylate		1.00														
			2.00													
				3.00												
					4.00											
						5.00										
Cetyl dimethicone							1.00									
								2.00								
									3.00							
										4.00						
											5.00					
Dimethicone												1.00				
													2.00			
														3.00		
															4.00	
																5.00
Carbomer								0.13								
Triethanolamine								0.13								
P.W.								to 100								

Table 4. Formulation of W/O Emulsion (Sunscreen) with Oil

Ingredients	Sample (wt%)											
	Con.	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11
Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone						2.00						
Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine						3.00						
Ethylhexyl methoxycinnamate						7.00						
Ethylhexyl salicylate						3.00						
Homosalate						3.00						
Phenethyl benzoate	-	3.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Butyloctyl salicylate	-	-	3.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cetyl dimethicone	-	-	-	3.00	-	-	-	-	-	-	-	-
Diethoxyethyl succinate	-	-	-	-	3.00	-	-	-	-	-	-	-
Dimethicone	-	-	-	-	-	3.00	-	-	-	-	-	-
Cyclopentasiloxane	-	-	-	-	-	-	3.00	-	-	-	-	-
C12-15 alkyl benzoate	-	-	-	-	-	-	-	3.00	-	-	-	-
Caprylic/capric triglyceride	-	-	-	-	-	-	-	-	3.00	-	-	-
Cetyl caprylate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.00	-	-
Mineral oil	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.00	-
Isopropyl myristate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.00
Caprylic/capric triglyceride						12.00						
Sodium chloride						0.50						
P.W.						to 100						

Table 5. Formulation of W/O Emulsion (Sunscreen) with Oil Content

Ingredients	Sample (wt%)															
	Con	F1	F2	F3	F4	F5	G1	G2	G3	G4	G5	H1	H2	H3	H4	H5
Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone								2.00								
Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine								3.00								
Ethylhexyl methoxycinnamate								7.00								
Ethylhexyl salicylate								3.00								
Homosalate								3.00								
Butyloctyl salicylate		1.00														
			2.00													
				3.00												
					4.00											
						5.00										
Cetyl dimethicone							1.00									
								2.00								
									3.00							
										4.00						
											5.00					
Dimethicone												1.00				
													2.00			
														3.00		
															4.00	
																5.00
Caprylic/capric triglyceride								12.00								
Sodium chloride								0.50								
P.W.								to 100								

Table 6. Formulation of O/W Emulsion (Sunscreen) with Varying Viscosities

Ingredients	Sample (wt%)			
	I1	I2	I3	I4
Polysorbate 60			0.50	
Glyceryl stearate/PEG-100 stearate			1.50	
Sorbitan stearate			0.50	
Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine			3.00	
Ethylhexyl methoxycinnamate			7.00	
Ethylhexyl salicylate			3.00	
Homosalate			3.00	
Cetyl dimethicone			3.00	
Carbomer	0.00	.	.	.
	.	0.05	.	.
	.	.	0.10	.
	.	.	.	0.20
Triethanolamine	0.00	.	.	.
	.	0.05	.	.
	.	.	0.10	.
	.	.	.	0.20
P.W.			to 100	

Table 7. Formulation of W/O Emulsion (Sunscreen) with Varying Viscosities

Ingredients	Sample (wt%)			
	J1	J2	J3	J4
Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone			2.00	
Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine			3.00	
Ethylhexyl methoxycinnamate			7.00	
Ethylhexyl salicylate			3.00	
Homosalate			3.00	
Cetyl dimethicone			3.00	
Caprylic/capric triglyceride	20.00	.	.	.
	.	15.00	.	.
	.	.	10.00	.
	.	.	.	5.00
Sodium chloride			0.50	
P.W.			to 100	

Table 8. Formulation of O/W Emulsion (Sunscreen) with Thickener

Ingredients	Sample (wt%)			
	K1	K2	K3	K4
Polysorbate 60			0.50	
Glyceryl stearate/PEG-100 stearate			1.50	
Sorbitan stearate			0.50	
Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine			3.00	
Ethylhexyl methoxycinnamate			7.00	
Ethylhexyl salicylate			3.00	
Homosalate			3.00	
Carbomer	0.13			
Hydroxyethyl acrylate/sodium acryloyldimethyl taurate copolymer		0.60		
Polyacrylamide/C13-14 isoparaffin/laureth-7			0.95	
Polyacrylate-13/ polyisobutene/polysorbate 20				0.70
Triethanolamine	0.13			
P.W.			to 100	

Table 9. Formulation of O/W Emulsion (Sunscreen) with Oil and Inorganic Sunscreen Agent

Ingredients	Sample (wt%)							
	Con1	L1	L2	L3	Con2	M1	M2	M3
Polysorbate 60				0.50				
Glyceryl stearate/ PEG-100 stearate				1.50				
Sorbitan stearate				0.50				
Caprylic/capric triglyceride				13.00				
Polyacrylate-13/ polyisobutene/polysorbate 20				0.70				
Titanium dioxide (31 % Sol.)		10.00						
Zinc oxide (46 % Sol.)						10.00		
Butyloctyl salicylate		2.00				2.00		
Cetyl dimethicone			3.00				3.00	
Dimethicone				3.00				3.00
P.W.				to 100				

Table 10. Formulation of O/W Emulsion (Sunscreen) with Light Stabilizer

Ingredients	Sample (wt%)												
	Con	N1	N2	N3	O1	O2	O3	P1	P2	P3	S1	S2	S3
Polysorbate 60							0.50						
Glyceryl stearate/ PEG-100 stearate							1.50						
Sorbitan stearate							0.50						
Butyl methoxydibenzoylmethane							3.00						
Ethylhexyl methoxycinnamate							7.00						
Ethylhexyl salicylate							3.00						
Homosalate							3.00						
Polyacrylate-13/polyiso- -butene/polysorbate 20							0.70						
Sodium benzotriazolyl butylphenol sulfonate/ buteth-3/tributyl citrate		0.80											
			1.00										
				1.20									
Benzotriazolyl dodecyl p-cresol					0.80								
						1.00							
							1.20						
Tris (tetramethylhydroxy piperidinol) citrate								0.05					
									0.10				
										0.15			
Ethylhexyl methoxycrylene											1.00		
												2.00	
													3.00
P.W.													to 100

3. 결과 및 고찰

3.1. 오일의 종류와 함량에 따른 자외선차단지수(SPF) 및 자외선A차단등급(PA)의 변화

3.1.1. O/W 에멀전의 자외선차단지수(SPF) 및 자외선A차단등급(PA) 측정결과

자외선 차단제품에서 오일의 종류에 따른 자외선 차단 효율의 영향을 알아보기 위하여 총 11종의 오일을 선정하여 유기 자외선 차단제 4종이 함유된 O/W 에멀전에 각각 3 %씩 처방한 후 익일 in vitro SPF 측정기를 이용하여 SPF 지수 및 PA 등급을 측정하였다. 그 결과 Cetyl dimethicone이 함유된 A3 샘플이 대조군 대비

가장 높은 자외선 차단 효과를 나타내었고(SPF 67.36, PA 10.45), 그 다음이 A2 샘플(Butyloctyl salicylate)로 나타났다(SPF 44.10, PA 7.93). 반면에 극성이 낮은 Dimethicone이 함유된 A5 샘플은 대조군 대비 낮은 자외선 차단 효과를 나타내었고(SPF 16.40, PA 5.57), 미네랄 오일이 함유된 A10 샘플 또한 낮은 수치를 나타내었다(SPF 21.90, PA 6.06). Diethoxyethyl succinate가 함유된 A4 샘플은 에멀전의 점도가 낮게 형성되면서 SPF 지수 및 PA 등급도 가장 낮게 측정되었고, Isopropyl myristate가 함유된 A11 샘플은 일반 에스테르계 오일들 중 상대적으로 높은 자외선 차단 효율을 나타내었다(SPF 30.33, PA 7.07) (Fig. 1, 2).

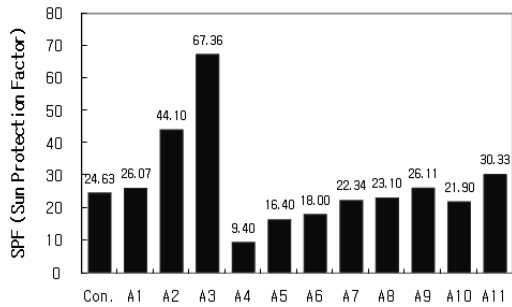


Fig. 1. SPF (Sun protection factor) of O/W emulsions (sunscreens) with oil. (A1: Phenethyl benzoate, A2: Butyloctyl salicylate, A3: Cetyl dimethicone, A4: Diethoxyethyl succinate, A5: Dimethicone, A6: Cyclopentasiloxane, A7: C12-15 alkyl benzoate, A8: Caprylic/capric triglyceride, A9: Cetyl caprylate, A10: Mineral oil, A11: Isopropyl myristate)

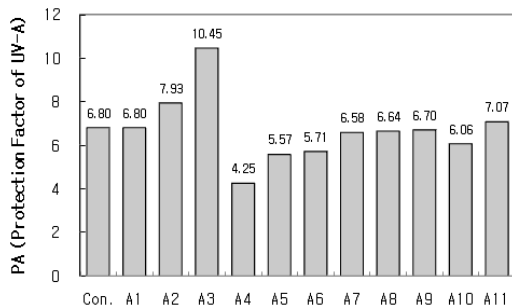


Fig. 2. PA (Protection factor of UV-A) of O/W emulsions (sunscreens) with oil.

오일의 함량에 따른 SPF 지수 및 PA 등급의 평가에서는 Butyloctyl salicylate, Cetyl dimethicone, Dimethicone을 선정하여 유기 자외선 차단제 4종이 함유된 O/W 에멀전에 각각 1~5 %씩 처방한 후 익일 in vitro SPF 측정기를 이용하여 SPF 지수 및 PA 등급을 측정하였다. 그 결과 Butyloctyl salicylate가 함유된 샘플 중에서는 2 %가 처방된 B2 샘플이 가장 높은 자외선 차단 효과가 있었고(SPF 49.94, PA 8.14), 그 다음이 B3 샘플이었으며(SPF 44.10, PA 7.93), B4 샘플 이후로는 자외선 차단 효율이 대조군 대비 급격히 낮아지는 특성을 보였다. Cetyl dimethicone이 함유된 샘플에서는 3 %가 처방된

C3 샘플이 3종류의 오일 샘플들 중 자외선 차단 효과가 가장 높았고(SPF 67.36, PA 10.45), 전체적으로 대조군 대비 높은 자외선 차단 효율을 나타내었다. 반면에 Dimethicone이 함유된 샘플들은 처방 함량이 높아질수록 SPF 지수 및 PA 등급이 낮게 형성되었고, D3 샘플 이후로는 수치가 일정하게 유지되는 특성을 나타내었다(Fig. 3, 4).

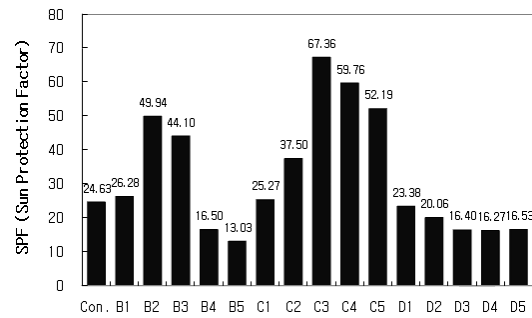


Fig. 3. SPF (Sun protection factor) of O/W emulsions (sunscreens) with oil content. (B: Butyloctyl salicylate, C: Cetyl dimethicone, D: Dimethicone)

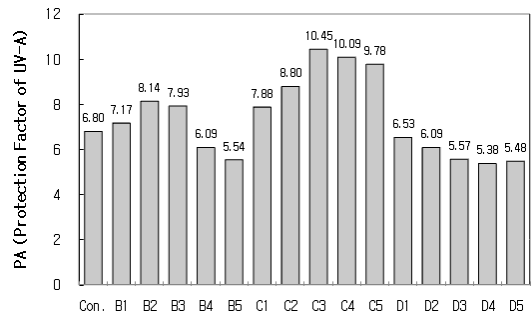


Fig. 4. PA (Protection factor of UV-A) of O/W emulsions (sunscreens) with oil content.

상기 결과들을 종합해보면 Cetyl dimethicone은 극성이 낮은 실리콘계 오일이지만 유기 자외선 차단제와의 친밀도가 높고 에멀전 내에서 틱소트로피 효과를 높여줌으로써 자외선 차단 효과를 높이는 것으로 판단되며[15], 이러한 Alkylmethylsiloxane류는 유기 자외선 차단제가 함유된 제품에서 자외선 차단 효율을 높여주는 것으로 알려져 있다[16]. 또한, Butyloctyl salicylate와 같이 극성이 높은 오일이 함유되면

오일상의 극성이 높아져 처방 내 원료간의 전자 이동이 최소화되어 유기 자외선 차단제의 안정화제 역할을 함으로써 SPF 지수 및 PA 등급이 향상되는 것으로 보여지며, 오일의 함량에 따른 실험 결과로 보아 처방 내 오일상의 전체적인 극성의 정도는 유기 자외선 차단제의 극성과 유사해 질 수록 최적의 자외선 차단 효율을 나타내는 것으로 사료된다.

3.1.2. W/O 에멀전의 자외선차단지수(SPF) 및 자외선A차단등급(PA) 측정결과

자외선 차단제품에서 오일의 종류에 따른 자외선 차단 효율의 영향을 알아보기 위하여 총 11종의 오일을 선정하여 유기 자외선 차단제 4종이 함유된 W/O 에멀전에 각각 3 %씩 처방한 후 익일 in vitro SPF 측정기를 이용하여 SPF 지수 및 PA 등급을 측정하였다. 그 결과 O/W 에멀전과 비교해서는 전체적으로 W/O 에멀전이 상대적으로 높은 자외선 차단 효율을 나타내었다. 그러나 O/W 에멀전에서 높은 자외선 차단 효율을 나타내었던 Cetyl dimethicone 함유 샘플은 W/O 에멀전에서 자외선 차단 효과가 큰 폭으로 높아지지 않는(SPF 41.42, PA 9.17), Diethoxyethyl succinate가 함유된 E4 샘플은 점도저하 없이 대조군과 유사한 자외선 차단 효율을 나타내었다. 실리콘 오일이 함유된 E5와 E6 샘플은 O/W 에멀전에서처럼 상대적으로 낮은 SPF 지수 및 PA 등급을 나타내었고, 미네랄 오일이 함유된 E10 샘플 또한 낮은 수치를 나타내었다(SPF 31.65, PA 7.07). Isopropyl myristate가 함유된 E11 샘플은 일반 에스테르계 오일들 중 상대적으로 높은 SPF 지수 및 PA 등급을 나타내었다(SPF 38.62, PA 8.91) (Fig. 5, 6).

오일의 함량에 따른 SPF 지수 및 PA 등급의 평가에서는 Butyloctyl salicylate, Cetyl dimethicone, Dimethicone을 선정하여 유기 자외선 차단제 4종이 함유된 W/O 에멀전에 각각 1~5 %씩 처방한 후 익일 in vitro SPF 측정기를 이용하여 SPF 지수 및 PA 등급을 측정하였다. 그 결과 Butyloctyl salicylate가 함유된 샘플 중에서는 1 %가 처방된 F1 샘플이 3종류의 오일 샘플들 중 가장 높은 자외선 차단 효과를 나타내었고(SPF 45.35, PA 9.43), Cetyl dimethicone이 함유된 샘플에서는 3 %가 처방된 G3 샘플이 가장 높은 자외선 차단 효과를 나타내었다(SPF 41.42, PA 9.17). 반면에 Dimethicone이 함유된

샘플들은 처방 함량이 높아질수록 SPF 지수 및 PA 등급이 낮게 형성되었고, H3 샘플 이후로는 수치가 일정하게 유지되는 특성을 나타내었다 (Fig. 7, 8).

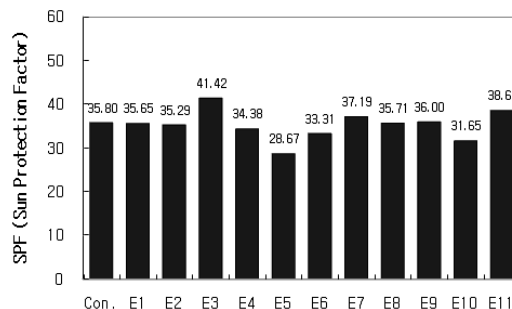


Fig. 5. SPF (Sun protection factor) of W/O emulsions (sunscreens) with oil. (E1: Phenethyl benzoate, E2: Butyloctyl salicylate, E3: Cetyl dimethicone, E4: Diethoxyethyl succinate, E5: Dimethicone, E6: Cyclopentasiloxane, E7: C12-15 alkyl benzoate, E8: Caprylic/capric triglyceride, E9: Cetyl caprylate, E10: Mineral oil, E11: Isopropyl myristate)

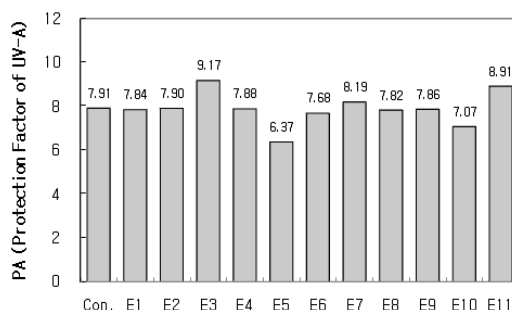


Fig. 6. PA (Protection factor of UV-A) of W/O emulsions (sunscreens) with oil.

상기 결과들을 종합해보면 Cetyl dimethicone은 W/O 에멀전에서 SPF 지수 및 PA 등급이 O/W 에멀전에서처럼 큰 폭으로 높아지지 않았는데, 이것은 에멀전의 외상이 유상인 제형에서는 오일의 극성도 영향이 더 큰 것으로 판단된다. 따라서 Butyloctyl salicylate와 같이 극성이 높은 오일은 W/O 에멀전에서 소량만 첨가되어도 SPF 지수 및 PA 등급이 높게 향상되는 것으로 사료된

다. 그렇지만 너무 극성으로 치우치면 오히려 자외선 차단 효율이 낮아지는 특성을 나타내어, 이것은 처방 내 유기 자외선 차단제와의 극성과 유사해지도록 오일의 함량 조정이 필요함을 의미한다.

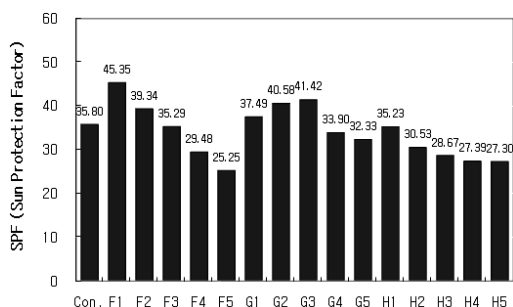


Fig. 7. SPF (Sun protection factor) of W/O emulsions (sunscreens) with oil content. (F: Butyloctyl salicylate, G: Cetyl dimethicone, H: Dimethicone)

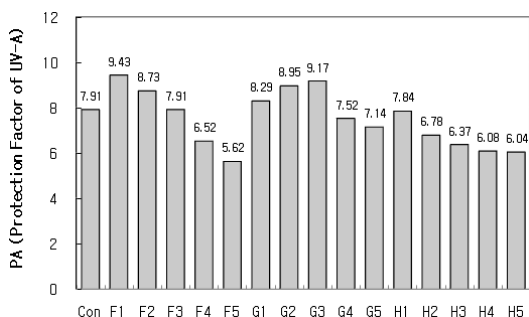


Fig. 8. PA (Protection factor of UV-A) of W/O emulsions (sunscreens) with oil content.

3.2. 점도에 따른 자외선차단지수(SPF) 및 자외선A차단등급(PA)의 변화

자외선 차단제품에서 점도에 따른 자외선 차단

효율의 영향을 알아보기 위하여 증점제 및 유연제의 함량을 달리하여 제조한 유기 자외선 차단제 4종이 함유된 O/W 및 W/O 에멀전을 제조한 후 익일 점도 측정을 하였으며, in vitro SPF 측정기를 이용하여 SPF 지수 및 PA 등급을 측정하였다. 점도는 Table 11과 같이 측정되었으며, in vitro SPF 측정기를 이용한 SPF 지수 및 PA 등급 측정에서는 O/W 및 W/O 에멀전 모두 점도가 높아질수록 자외선 차단 효율이 비례적으로 상승하는 경향을 나타내었다. 이는 에멀전의 점탄성이 증가하면 에멀전 도포 후 구조를 회복하려는 경향이 강하게 되어 결과적으로 균일한 차단막을 형성하여 자외선 차단 효과가 증대되는 것으로 이해된다[8]. 실험 샘플의 최소 점도와 최대 점도간 자외선 차단 수치의 차이가 크게 나타나는 것으로 보아 자외선 차단제품에서 점도는 SPF 지수 및 PA 등급에 영향을 나타내는 중요한 인자 중 하나인 것으로 나타났다(Fig. 9, 10).

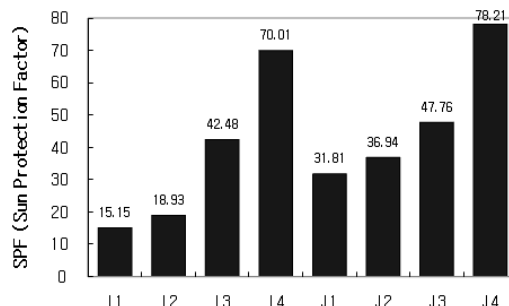


Fig. 9. SPF (Sun protection factor) of O/W and W/O emulsions (sunscreens) with varying viscosities.

Table 11. Viscosities of O/W and W/O Emulsion (Sunscreen)

	Sample (cps)							
	I1	I2	I3	I4	J1	J2	J3	J4
Type	O/W emulsion				W/O emulsion			
Viscosity	0	1,000	4,000	10,000	1,000	2,000	5,000	10,000

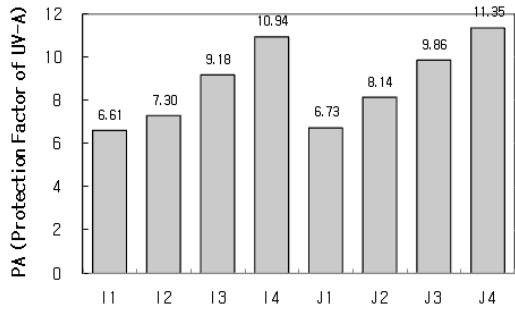


Fig. 10. PA (Protection factor of UV-A) of O/W and W/O emulsions (sunscreens) with varying viscosities.

3.3. 증점제의 종류에 따른 자외선차단지수 (SPF) 및 자외선A차단등급(PA)의 변화

자외선 차단제품에서 증점제의 종류에 따른 자외선 차단 효율의 영향을 알아보기 위하여 증점제 4종 및 유기 자외선 차단제 4종이 함유된 각각 동일 점도의 O/W 에멀전을 제조한 후, 익일 점도 측정 및 유화 입자를 확인하였으며, in vitro SPF 측정기를 이용하여 SPF 지수 및 PA 등급을 측정하였다. 그 결과 점도는 Table 12과 같이 모두 동일한 점도로 확인되었으며, 유화 입자는 K4 > K3 > K2 > K1 순으로 작고 조밀하게 관찰되었다(Fig. 11). in vitro SPF 측정기를 이용한 SPF 지수 및 PA 등급 측정 실험에서는 Carbomer, Hydroxyethyl acrylate/sodium acryloyldimethyl taurate copolymer,

Polyacrylamide/C13-14 isoparaffin/laureth-7 및 Polyacrylate-13/polyisobutene/polysorbate 20이 함유된 K1, K2, K3 그리고 K4 샘플 모두 유사한 수치를 나타내었다(Fig. 12, 13). 상기 실험 결과들은 증점제의 종류 및 유화 입자의 상태가 SPF 지수 및 PA 등급 변화에 미치는 영향이 많지 않음을 의미하는 것으로 사료된다.

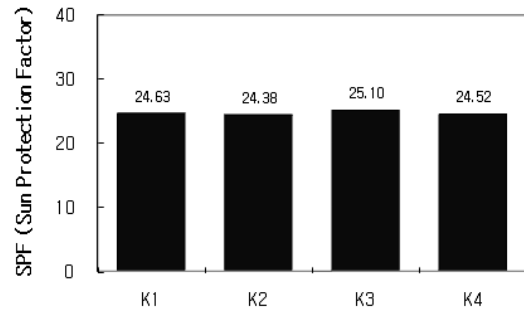


Fig. 12. SPF (Sun protection factor) of O/W emulsions (sunscreens) with thickener. (K1: Carbomer, K2: Hydroxyethyl acrylate/sodium acryloyldimethyl taurate copolymer, K3: Polyacrylamide/C13-14 isoparaffin/laureth-7, K4: Polyacrylate-13/polyisobutene/polysorbate 20)

Table 12. Viscosities of O/W Emulsions (Sunscreens) with Thickener

	Sample (cps)			
	K1	K2	K3	K4
Viscosity	7,000	7,000	7,000	7,000

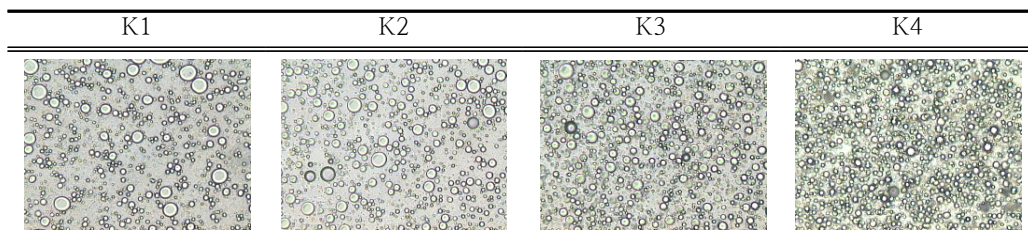


Fig. 11. Particle shape and distribution pattern of O/W emulsions (sunscreens) with thickener. (X 200)

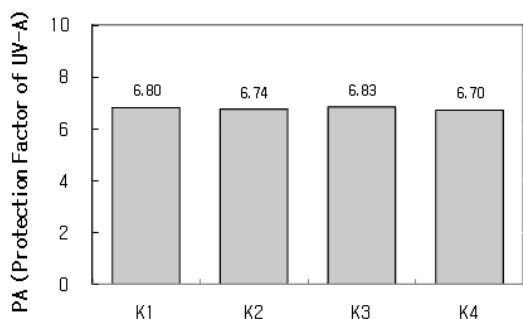


Fig. 13. PA (Protection factor of UV-A) of O/W emulsions (sunscreens) with thickener.

3.4. 오일의 종류에 따른 무기 자외선 차단제 함유 제품의 자외선차단지수(SPF) 및 자외선A차단등급(PA)의 변화

무기 자외선 차단제가 함유된 제품에서 오일의 종류에 따른 자외선 차단 효율의 영향을 알아보기 위하여 무기 자외선 차단제의 종류에 따라 각각 다른 3종의 오일을 적용하여 제조한 O/W 에멀전의 SPF 지수 및 PA 등급을 측정하였다. 그 결과 티타늄디옥사이드 및 징크옥사이드가 함유된 샘플들 중 Butyloctyl salicylate를 적용한 L1 및 M1 샘플이 SPF 지수 및 PA 등급을 상승시켜주는 것으로 나타났으며(L1: SPF 24.30, PA 6.30, M1: SPF 24.90, PA 6.41), Cetyl dimethicone이 함유된 샘플들은 수치가 소폭 낮아지는 것으로 확인되었고(L2: SPF 16.00, PA 5.11, M2: SPF 16.40, PA 5.53), Dimethicone

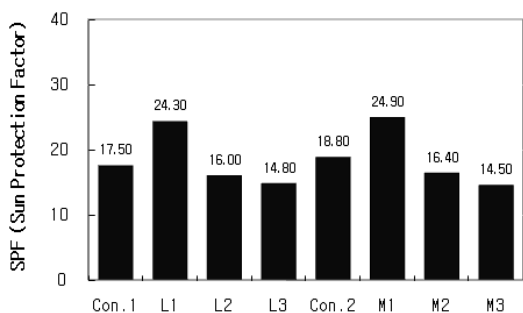


Fig. 14. SPF (Sun protection factor) of O/W emulsions (sunscreens) with oil and inorganic sunscreen agent. (L: Titanium dioxide, M: Zinc oxide, 1: Butyloctyl salicylate, 2: Cetyl dimethicone, 3: Dimethicone)

함유 샘플들은 가장 낮은 수치를 기록하였다(L3: SPF 14.80, PA 4.83, M3: SPF 14.50, PA 4.97) (Fig. 14, 15). 상기의 실험 결과는 처방 내 함유되는 오일의 극성도가 높고 낮음에 따라서 무기 자외선 차단제가 함유된 제품의 SPF 지수 및 PA 등급의 상승 및 감소에 영향이 나타나는 것으로 판단된다.

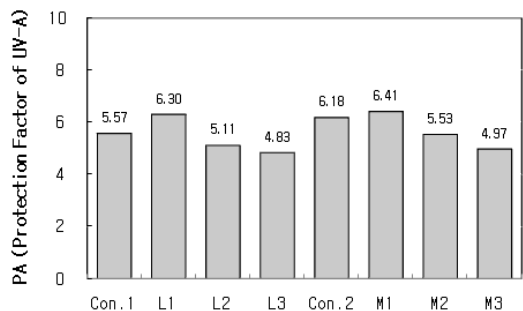


Fig. 15. PA (Protection factor of UV-A) of O/W emulsions (sunscreens) with oil and inorganic sunscreen agent.

3.5. 광안정제에 따른 자외선차단지수(SPF) 및 자외선A차단등급(PA)의 변화

자외선 차단제품에서 광안정제에 따른 자외선 차단 효율의 영향을 알아보기 위하여 총 4종의 광안정제를 선정하여 Butyl methoxydibenzoylmethane (Abovenzone) 등 유기 자외선 차단제 4종이 함유된 O/W 에멀전을 제조한 후 익일 SPF 지수 및 PA 등급을 측정하였고, 일광 조건에서도 일주일 보관 후 그 수치를 비교, 측정하여 보았다. 그 결과 제조 후 익일에는 Sodium benzotriazolyl butylphenol sulfonate/buteth-3/tributyl citrate가 함유된 N 샘플을 제외한 모든 샘플에서 대조군 대비 높은 SPF 지수 및 PA 등급을 나타내었고, 처방 함량이 높아질수록 그 수치는 상승하는 경향을 보였으며, 특히 Ethylhexyl methoxycrylene이 함유된 S 샘플은 4종의 광안정제 중 가장 우수한 특성을 보였다(S1: SPF 32.0, PA 9.4, S2: SPF 46.7, PA 11.7, S3: SPF 67.6, PA 13.8). 일광 조건에서 투명 플라스틱(PET) 용기에 일주일 보관한 후의 조건에서는 모든 샘플에서 익일 측정 대비 SPF 지수 및 PA 등급이 낮아지는 경향을 나타내었다. 특히, Benzotriazolyl dodecyl p-cresol과 Tris (tetramethylhydroxypiperidinol) citrate가 함유된 O, P 샘플은 처방 함량이 높아질수록 오히려

려 그 수치가 감소하였으며 대조군과의 비교에서도 낮은 수치를 나타내었다. Ethylhexyl methoxycrylene이 함유된 S 샘플은 익일 측정 대비 SPF 지수 및 PA 등급이 낮아졌지만 대조군 대비 여전히 높은 수치가 유지되었고 처방 함량에 비례해서도 그 수치는 증가하여(S1: SPF 24.8, PA 8.6, S2: SPF 36.3, PA 10.9, S3: SPF 40.2, PA 11.7), 4종의 광안정제 중 가장 우수한 특성을 보였다(Fig. 16, 17).

상기의 실험 결과는 자외선 차단제품에서 광안정제의 함유 여부가 자외선 차단 효율에 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 광안정제의 종류 및 함량에 따라서도 그 수치의 변동 폭이 상이하여 자외선 차단제품에서의 광안정제 사용은 신중을 기하여 적용되어야 할 것으로 사료된다.

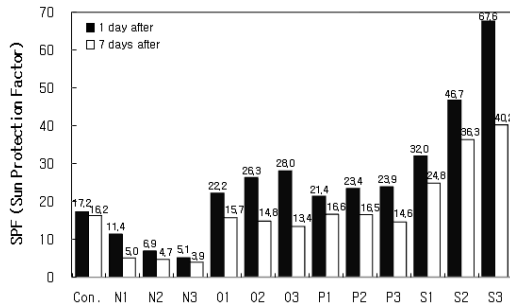


Fig. 16. SPF (Sun protection factor) of O/W emulsions (sunscreens) with light stabilizer.

(N: Sodium benzotriazolyl butylphenol sulfonate/buteth-3/tributyl citrate, O: Benzotriazolyl dodecyl p-cresol, P: Tris (tetramethylhydroxypiperidinol) citrate, S: Ethylhexyl methoxycrylene)

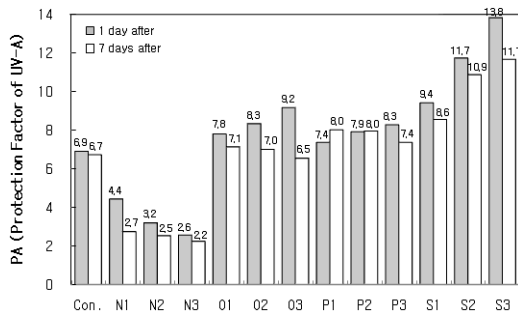


Fig. 17. PA (Protection factor of UV-A) of O/W emulsions (sunscreens) with light stabilizer.

4. 결론

1. 오일의 종류와 함량에 따른 자외선 차단 효율을 측정해 본 결과, 오일의 극성도 및 Alkylmethoxysiloxane류의 함유 여부는 자외선 차단 효과에 영향을 나타내며, O/W 에멀전보다는 유기 자외선 차단제가 외상인 연속상에 존재하는 W/O 에멀전에서 자외선 차단 효율이 더 높게 측정되었다. 처방 내 오일의 극성도는 유기 자외선 차단제의 극성과 유사해 질수록 최적의 자외선 차단 효율을 나타내는 것으로 사료된다.
2. 점도에 따른 자외선 차단 효율을 측정해 본 결과, O/W 및 W/O 에멀전 모두 점도가 높아질수록 SPF 지수 및 PA 등급이 비례적으로 상승하였고, 실험 샘플의 최소 점도와 최대 점도간의 수치 차이가 크게 나타나는 것으로 보아 자외선 차단제품에서 점도는 자외선 차단 효율에 영향을 나타내는 중요한 인자 중 하나인 것으로 나타났다.
3. 증점제의 종류에 따른 자외선 차단 효율을 측정해 본 결과, 증점제의 종류 및 유화 입자의 상태는 SPF 지수 및 PA 등급 변화에 미치는 영향이 미미한 것으로 나타났다.
4. 오일의 종류에 따른 무기 자외선 차단제 함유 제품의 자외선 차단 효율을 측정해 본 결과, 처방 내 함유되는 오일의 극성도는 무기 자외선 차단제가 함유된 제품의 SPF 지수 및 PA 등급에 영향을 나타내는 것으로 나타났다.
5. 광안정제에 따른 자외선 차단 효율을 측정해 본 결과, 광안정제의 종류 및 함량에 따라서 그 수치의 변동이 나타나, 자외선 차단제품에서의 광안정제 함유 여부는 SPF 지수 및 PA 등급에 영향을 나타내는 중요한 인자 중의 하나로 나타났다.

본 연구의 결과들을 종합하면 자외선 차단제의 증량 없이도 자외선 차단 효율을 더 높일 수 있는 제품의 개발이 가능할 것으로 보여지며, 특히 자외선 차단제품의 경제적 효율성을 높이는 데 큰 도움이 될 것으로 사료된다.

References

1. S. C. Kim, K. D. Nam and H. W. Lee, Development and efficiency-stabilization of UV blocking agents used to skincare, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **12**(2), 157 (1995).
2. J. P. Hewitt, The influence of emollients on dispersion of physical sunscreens, *Drug and Cosmetic Industry*, **159**(3), 62 (1996).
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. 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).
8. 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).
9. 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).
10. S. H. Moh, S. S. Suh, M. J. Cho, M. Y. Song, J. I. Hwang, M. R. Park and T. K. Lee, Evaluation of Sun Protection Factor (SPF) and Protection Factor of UVA (PFA) of the Sunscreen Containing Microalgal Extracts and MAAs, *JKAIS*, **15**(5), 3312 (2014).
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. 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).
13. J. C. Yang, In vitro SPF measurement of sunscreen agents in cosmetics, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **27**(3), 370 (2010).
14. 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).
15. I. Van Reeth, S. Marchioretto, F. Dahman, A. Desmedt and A. Dupont, Silicones: enhanced protection across personal care applications, IFSCC, Cannes, France, 14 (1998)
16. 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).