

## 유기자외선차단제와 왁스를 함유한 나노에멀전의 자외선 흡광도의 상승효과

조 완 구<sup>†</sup> · 차 영 권<sup>\*</sup>

<sup>†</sup>전주대학교 의과대학 기초의과학과, <sup>\*</sup>(주)코스메카코리아 기술연구원  
(2015년 1월 5일 접수, 2015년 2월 2일 수정, 2015년 3월 13일 채택)

### Synergistic Effects of UV Absorbance of Nanoemulsions Formed with Organic UV filters and Wax

Wan Goo Cho<sup>†</sup> and Young Kweon Cha<sup>\*</sup>

<sup>†</sup>Department of Basic Science, College of Medical Science, Jeonju University, 303 Cheonjam-ro, Wansan-gu, Jeonju  
560-759, Korea

<sup>\*</sup>Cosmecca Korea, R&D Center, 7F, Tower A, KoreaBioPark, 700 Daewangpangyo-ro, Bundang-gu, Seongnam-si,  
461-380, Korea

(Received January 5, 2015; Revised February 2, 2015; Accepted March 13, 2015)

**요 약:** 본 연구에서 우리는 유기자외선차단제와 왁스를 함유하고 Tween 80과 Span 80의 혼합계면활성제를 이용한 o/w 나노에멀전에서 자외선 흡광도의 상승에 대해 연구하였다. Tween 80/Span 80 유화시스템에서 칸데릴라 왁스를 함유하고 PIC (Phase Inversion Composition) 방법으로 제조된 나노에멀전의 입자는 50 nm 이하였다. Tween 80/Span 80/칸데릴라 왁스/유기자외선차단제의 농도를 4.5:0.5/3.0/2.0 wt%로 고정하고 다양한 유기자외선차단제를 각각 첨가하여 에멀전을 제조한 결과, Parsol MCX와 Escalol 587에서 안정한 나노에멀전이 형성되었다. 또한 동일 시스템에서 Parsol MCX와 칸데릴라 왁스의 비율은 2.0 미만일 때 안정한 나노에멀전이 형성되었다. 자외선 흡수 효과는 Parsol MCX와 칸데릴라 왁스를 혼용하였을 때 높은 상승효과를 보였다.

**Abstract:** In this study, we investigated the effect on the increase of UV absorbance using a o/w nanoemulsion containing a blend of surfactants (Tween 80 and Span 80), an organic sunscreen, and wax. The particle size of nanoemulsion produced by PIC (Phase Inversion Composition), in Tween 80/Span 80 system containing candelilla wax was below 50 nm. As the concentration of Tween 80/Span 80/candelilla wax/organic UV filter was fixed at 4.5/0.5/3.0/2.0 wt%, and various organic sunscreens were added to the system, stable nanoemulsion was produced by Parsol MCX and Escalol 587, respectively. In addition, in the same system, when the ratio of Parsol MCX and candelilla wax was less than 2.0, a stable nanoemulsion was obtained. UV absorbance showed a high synergistic effect when Parsol MCX was used with candelilla wax.

**Keywords:** nanoemulsion, organic UV filter, absorbance, PIC

## 1. 서 론

자외선(UV, Ultraviolet)은 가시광선의 자색보다 짧은 파장의 광선이며 파장이 짧은 쪽부터 UVC (190 ~ 280 nm), UVB (280 ~ 320 nm), UVA (320 ~ 400 nm)로 분류된다. UVB는 단시간에 피부에 침투하여 피부 홍반, 선변(sunburn), 화끈거림, 물집 및 발진을 일으키며 피부에 조사된 후 수일 후에 피부의 멜라닌 색소를 증가시켜 선토탄(suntan)을 일으킨다. UVA는 피부의 진피까지 침투하여 피부의 흑화를 유발하고 콜라겐과 엘라스틴의 변형을 초래하여 피부 노화를 유발하는 것으로 알려져 있다[1]. 자외선차단제는 자외선을 효율적으로 흡수하는 흡수제와 산란제로 구분하며 흡수제는 400 nm 이하의 자외선을 흡수하여 열에너지로 변화시켜 방출하는 유기화합물이며 산란제는 산화티탄이나 산화아연의 무기분체로 자외선을 물리적으로 산란한다. 이와 같은 자외선차단제는 알러지, 접촉성 피부염, 광독성, 광알러지 및 과다면역반응 사례 등이 보고되고 있다[2-4]. 따라서 자외선차단제는 적절한 용량이 포함되어 피부 안전성이 고려되어야 한다. 자외선차단용 화장품의 자외선 차단효과는 SPF (Sun Protection Factor)로 표시하는데, 이는 다음과 같이 계산한다.

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

여기서 MED (Minimal Erythma Dose)는 홍반을 일으키는 데 소요되는 최소 자외선 량(h)을 의미한다. 예를 들어 자외선에 15분간 노출되었을 때 홍반이 발생하는 사람(MED = 15분)이 SPF 20인 제품을 사용하면 5 h 만에 홍반이 발생됨을 의미한다. 다만, 자외선에 노출되어 홍반이 발생하는 시간은 날씨, 인종 및 사람마다 다른데, 우리나라 사람의 경우 여름철에 MED는 약 10 ~ 30분 정도인 것으로 알려져 있다. SPF는 자외선에 의해 홍반이 일어나는 것을 막아주는 정도를 나타내는 것으로, 주로 UVB 차단효과를 의미한다.

나노에멀전은 입경이 20 ~ 200 nm 정도로 입자 크기가 작기 때문에 반투명한 외관을 갖는다[5]. 따라서 마이크로에멀전과는 다르게 나노에멀전은 열역학적

으로 안정하지 않지만 장시간 안정할 수 있으며 산업적으로 중요한 의미가 있는 계면활성제의 농도가 낮기 때문에 의약품, 화장품 및 농업 분야에서 다양하게 응용되고 있다[6-8]. 일반적으로 나노에멀전은 전단력을 가진 믹서를 이용하여 계에 기계적인 에너지를 가하는 고압 유화기 또는 초음파 등과 같이 높은 에너지를 사용하는 방법으로 제조된다[9]. 그러나 저 에너지를 이용한 유화 방법이 최근 관심의 대상이 되고 있는데 이는 상전이 방법과 자발적 유화 방법 등이며 이들 방법은 미세한 입경의 나노에멀전 제조는 물론 입자 크기 분포의 폭이 적은 에멀전을 얻을 수 있다[10,11]. 필자들은 녹는점이 비교적 높은 왁스를 사용하여 PIC (Phase inversion Composition) 방법을 이용하여 안정한 나노에멀전이 형성됨을 보고하였다[12]. 또한 Nikolic 등은 왁스에 자외선차단제를 혼입시켜 고압 유화장치를 이용하여 제조한 나노입자 에멀전에서 자외선차단제의 상승효과를 보고하였다[13].

최근 BB 크림 등 다양한 종류의 자외선차단 제품이 시장에 출시되고 있다. 이들 제품에 포함되어 있는 자외선차단제는 자외선을 흡수하여 자외선으로부터 피부를 보호할 수 있으나 자체의 용매 기능으로 인한 피부자극성을 유발할 수 있어 사용 농도가 지정되어 있다. 따라서 낮은 농도로 높은 SPF를 구현하는 것은 화장품 분야에서 중요한 과제로 대두되어 있다.

본 실험에서는 왁스와 자외선차단제가 함유된 나노에멀전을 PIC 방법으로 제조하여 자외선 흡광도의 상승효과를 확인하였다. 여섯 종의 대표적 자외선차단제의 PIC 유화 가능성을 확인하였으며 자외선차단제를 일정 농도로 유지하면서 칸테릴라 왁스의 농도를 변화시켜 나노에멀전의 안정성과 자외선 흡광도의 상승효과를 확인하였다. 자외선 차단화장품에 적용하여 유기자외선차단제 농도 감소에 기인한 피부 자극성 감소 등에 관한 연구는 추후 보고하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

자외선 차단제는 Parsol MCX (ethylhexyl methoxycinnamate; ROCHE, Basel, Switzerland), Parsol 1789 (butyl methoxydibenzoylmethane; ROCHE, Basel, Switzerland), Uvinul A Plus (diethylamino hydroxybenzoyl hexyl ben-

zoate ; BASF, Ludwigshafen, Germany), Tinosorb S (bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine; Ciba Specialty Chemicals Inc., Basel, Switzerland), Escalol 587 (2-ethylhexyl salicylate; Ashland Inc., Covington, USA), Escalol 597 (octocrylene; Covington, USA)를 사용하였다. 왁스는 candelilla wax (Kahl GmbH & Co. KG, Germany)를 사용하였다. 유화제는 Tween 80 (polyoxyethylene sorbitan monooleate; Croda, UK), Span 80 (sorbitan monooleate; Croda, UK)을 사용하였고 EDTA-2Na (ethylenediaminetetraacetic acid-2Na; AKZO, Netherlands)는 방부제로서 사용하였다. 증류수는 Milli-Q (Millipore Co., Milford, MA, USA) 장치를 통과 시킨 것을 사용하였다.

## 2.2. 실험 방법

### 2.2.1. O/W 나노에멀전의 제조

PIC (phase inversion composition) 방법을 이용하여 나노에멀전을 제조하였다. 먼저 오일상으로 왁스, Tween 80 및 Span 80을 80 °C로 용해하였다. 다음으로 수용액상은 물에 EDTA-2Na를 용해하여 준비하였다. 유화는 오일상에 수용액상을 80 °C에서 스포이드를 이용하여 2 mL/min의 속도로 첨가하면서 교반하였으며 교반속도는 300 rpm으로 고정하였다. 유화가 끝나면 시료를 물중탕에서 실온으로 냉각하였다.

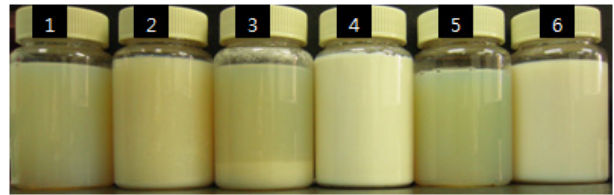
첫 번째로는 혼합계면활성제와 오일의 함량을 각각 5 wt%로 고정하고 오일상을 구성하는 자외선차단제의 종류에 따른 에멀전의 거동을 관찰하였다.

두 번째로는 첫 번째 실험에서 가장 안정한 자외선차단제를 선정하여 자외선차단제와 왁스의 비율을 변화하여 안정성 및 입도 분포를 측정하였다.

마지막으로는 제조된 나노에멀전의 안정성을 시간 경과에 따라 입자크기의 변화를 관찰하여 평가하였으며 흡광도 평가를 실시하였다.

### 2.2.2. 입자 크기, 다분산도 및 안정성 실험

에멀전의 평균 입경과 분포도는 dynamic light scattering 방법을 활용한 입자측정기(ELS-8000, Otsuka, Japan)를 사용하여 에멀전을 희석 없이 실온에서 측정하였다. 측정할 때의 산란각은 90 °에서 진행하였다.



**Figure 1.** Photograph of nanoemulsions of Tween 80/Span 80/candelilla wax+sunscreen agent/water system using PIC emulsification process, 1: Parsol MCX, 2: Uvinul A Plus, 3: Parsol 1789, 4: Tinosorb S, 5: Escalol 587, 6: Escalol 597.

### 2.2.3. 자외선 흡광도 측정

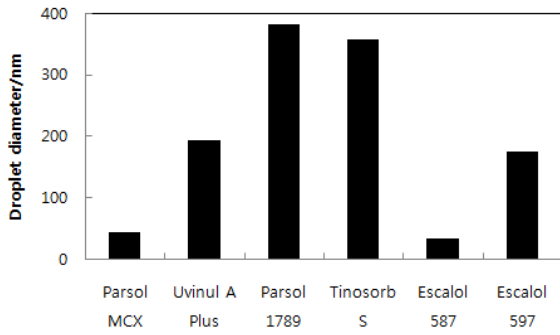
나노에멀전의 흡광도는 PharmaSpec UV-1700 (Shimadzu GmbH, Duisburg, Germany)을 이용하여 200 - 400 nm 범위에서 측정하였다. 측정 전에 에멀전 시료는 동일 농도로 증류수를 사용하여 희석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

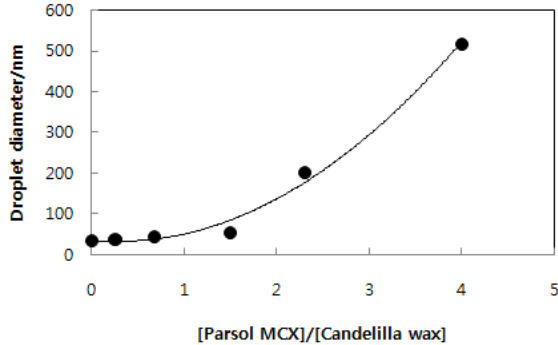
### 3.1. 혼합계면활성제와 자외선차단제의 종류에 따른 에멀전의 안정성과 입도 분포

Tween 80/Span 80/candelilla wax/water의 시스템에서 PIC 유화방법을 이용하여 에멀전을 제조하였다. 요구 Hydrophile-Lipophile Balance (HLB) 값의 실험결과, 13.9 (Tween 80/Span 80=4.5/0.5, total 5.0%)의 결과를 얻었으며 이 경우 입도의 반경은 34.0 nm로 보고되었다[12]. 본 실험에서는 동일한 시스템에서 자외선차단제를 종류별로 첨가하여 형성되는 에멀전의 입도 분포와 안정성을 검토하였다. 이때 칸데릴라 왁스의 농도는 3.0 wt%로 하고 자외선차단제의 함량은 2.0 wt%로 하여 계면활성제와 오일상의 비율을 1:1로 하였다. Figure 1에 제조 직후 육안으로 에멀전의 성상을 관찰한 결과를 나타냈다. Parsol MCX나 Escalol 587를 포함한 시스템에서는 반투명한 50 nm 이하의 균일한 나노에멀전을 얻을 수 있었으나 Uvinul A Plus와 Parsol 1789를 함유한 에멀전은 다량의 침전을 동반한 상분리 현상을 보였고 Tinosorb S와 Escalol 597를 함유한 에멀전은 현탁된 외관을 보였다.

Figure 1과 같은 조성의 에멀전을 제조한 후 입경을 측정하여 Figure 2에 나타냈다. Parsol MCX을 함유한 에멀전은 44.1 nm의 입경을 보였으며 Escalol 587를 함유한 에멀전은 35.7 nm의 입경을 보였다.



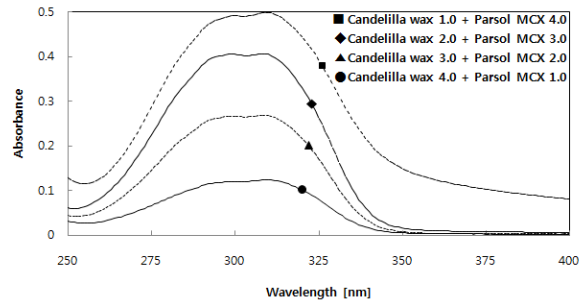
**Figure 2.** Particle size of nanoemulsions of Tween 80/Span 80/candelilla wax+sunscreen agent/water system using PIC emulsification process, 1: Parsol MCX, 2: Uvinul A Plus, 3: Parsol 1789, 4: Tinosorb S, 5: Escalol 587, 6: Escalol 597.



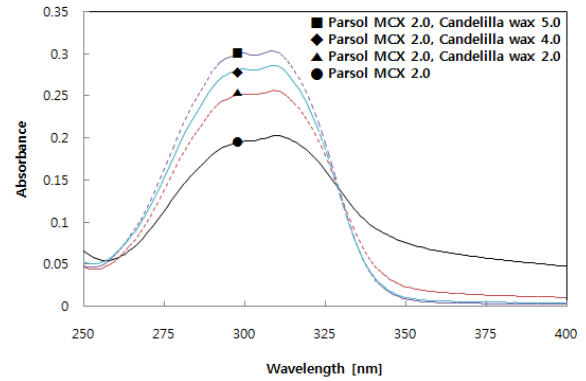
**Figure 3.** Particle size of nanoemulsions of Tween 80/Span 80/candelilla wax+sunscreen agent/water system using PIC emulsification process against ratio of Parsol MCX and candelilla wax.

3.2. 자외선차단제와 칸데릴라 왁스의 비율에 따른 에멀전의 입도 비교

Tween 80/Span 80/candelilla wax+Parsol MCX/water의 시스템에서 PIC 유화방법을 이용하여 에멀전을 제조하였다. 이때 Tween 80/Span 80의 비율은 4.5:0.5로 고정하고 농도를 5.0 wt%, Parsol MCX와 칸데릴라 왁스의 농도는 5.0 wt%로 고정하고 비율을 변화시켜 에멀전을 제조하였다. Figure 3에 나타낸 것과 같이 Parsol MCX의 농도가 증가함에 따라 나노에멀전은 얻을 수 없었으며 비율이 2.0 이상에서는 입도가 증가하여 나노에멀전을 얻을 수 없었다. 그러나 2.0 이하에서는 50 nm 이하의 나노에멀전이 형성되었다.



**Figure 4.** Comparison of UV absorbance of nanoemulsions.



**Figure 5.** Comparison of UV absorbance of nanoemulsions.

3.3. 칸데릴라 왁스를 함유한 나노에멀전의 자외선 흡수 상승효과

흡광도 측정은 시료를 증류수로 1/10로 희석하고 측정하여 Figure 4에는 파장에 따른 자외선 흡광도를 나타냈다. Parsol MCX의 농도에 따라 흡광도의 차이는 농도 의존적으로 보이나 칸데릴라 왁스의 흡광도에 미치는 영향은 구분할 수 없다. 그러나 Figure 5에서는 Parsol MCX의 농도를 2.0wt%로 고정하고 칸데릴라 왁스의 농도를 증량하면서 제조된 에멀전의 자외선 흡광도를 측정하였다. 칸데릴라 왁스의 증가에 따라 현격한 자외선 흡광도의 차이를 볼 수 있다. Figure 6은 칸데릴라 왁스와 Parsol MCX의 에멀전의 흡광도의 그래프를 합성한 그래프와 칸데릴라 왁스와 Parsol MCX를 함께 첨가하여 제조된 에멀전의 흡광도를 각각 비교함으로써 시너지 효과를 확실히 알 수 있다. 상승효과의 기작은 Figure 4에서 칸데릴라 왁스의 농도가 증가함에 따라 Parsol MCX의 350 nm에서의 흡광도가 감소하면서 300 nm 부근의 흡광도가 증가함을 알 수 있다. Figure 5와 6에서도 같은 현상을 보이

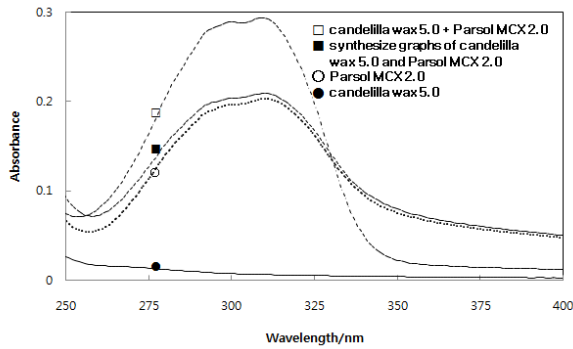


Figure 6. Comparison of UV absorbance of nanoemulsions.

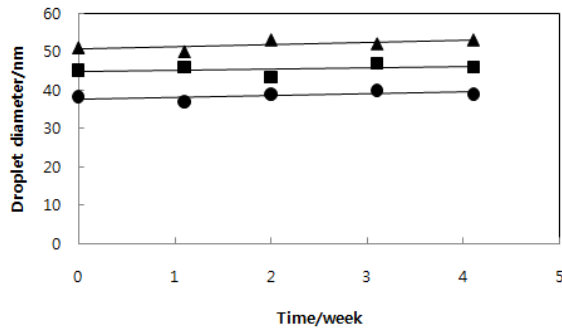


Figure 7. Droplet diameter of Tween 80/Span 80/candelilla wax+sunscreen agent/water system using PIC emulsification process against time, ●: candelilla wax: Parsol MCX = 4:1, ■: candelilla wax: Parsol MCX = 3:2, ▲: candelilla wax: Parsol MCX = 2:3.

며 이는 칸데릴라 왁스와 자외선 차단제의 상호 작용에 의한 흡광도의 변화로 추정된다.

### 3.4. 나노에멀전의 장기 안정성

Figure 4에서 제조된 에멀전의 시간 경과에 따른 안정성을 관찰하였다. 4 주간 입자 크기의 변화를 주기적으로 측정된 결과, 변화를 보이지 않았다(Figure 7). 이는 사용된 Parsol MCX와 칸데릴라 왁스의 용해성이 낮아 Ostwald ripening으로 설명되는 안정성 변화에 영향을 받지 않는 것으로 생각되었다. 그러나 칸데릴라 왁스에 대한 Parsol MCX의 비율이 2.0를 초과한 경우 200 nm 이상의 에멀전이 형성되고 상 분리에 의해 안정한 에멀전을 얻을 수 없었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 우리는 유기자외선차단제와 왁스를 함유하고 Tween 80과 Span 80의 혼합계면활성제를 이용한 나노에멀전을 PIC 방법으로 제조하고, 제조된 o/w 나노에멀전에서 자외선 흡수 효과의 상승에 대해 연구하였다. Tween 80/Span 80 유화시스템에서 칸데릴라 왁스를 함유한 나노에멀전의 입자는 50 nm 이하였다. Tween 80/Span 80/칸데릴라 왁스/자외선차단제의 농도를 4.5:0.5/3.0/2.0 wt%로 고정하고 다양한 유기자외선차단제를 각각 첨가하여 에멀전을 제조한 결과 Parsol MCX와 Escalol 587에서 안정한 나노에멀전이 형성되었다. 자외선 차단제 종류에 따른 나노에멀전 형성 여부는 자외선차단제의 분자구조, 분자량 또는 친유성 및 친수성 등에 따라 차이를 보인다[14]. 또한 동일 시스템에서 Parsol MCX와 칸데릴라 왁스의 비율은 2.0 미만일 때 안정한 나노에멀전이 형성되었다. 자외선 흡수 효과는 Parsol MCX와 칸데릴라 왁스를 혼용하였을 때 높은 상승효과를 보였다. 안정성이 유지되는 나노에멀전의 칸데릴라 왁스와 유기자외선차단제 혼합물의 제형은 향후 스프레이 타입의 자외선 차단 화장품에 등에 이용이 가능할 것으로 기대된다[15].

## Acknowledgement

본 연구는 보건복지부 보건의료연구개발사업의 지원에 의하여 이루어진 것임(과제고유번호 HN12C0056)

## Reference

1. T. Wong and D. Orton, Sunscreen allergy and its investigation, *Clin. Dermatol.*, **29**, 306 (2011).
2. G. J. Nohynek, E. Antignac, T. Re, and H. Toutain, Safety assessment of personal care products/cosmetics and their ingredients, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **243**, 239 (2010).
3. D. L. Damian and G. M. Halliday, Measurement of ultraviolet radiation-induced suppression of recall contact and delayed-type hypersensitivity in humans, *Methods*, **28**, 34 (2002).

4. S. Kim and K. Choi, Occurrences, toxicities, and ecological risks of benzophenone-3, a common component of organic sunscreen products: A mini-review, *Environ. Int.*, **70**, 143 (2014).
5. C. Solans, I. Sole, A. Fernandez-Arteaga, J. Nolla, N. Azemar, J. M. Gutierrez, A. Maestro, C. Gonzalez, and C. M. Pey, Surfactant Science Series 146, ed. H. A. Roque, 457, CRC Press, New York (2010).
6. G. Caldero, M. J. Garcia-Celma, and C. Solans, Formation of polymeric nano-emulsions by a low-energy method and their use for nanoparticle preparation, *J. Colloid Inter. Sci.*, **353**, 406 (2011).
7. L. Wang, J. Dong, J. Chen, J. Eastoe, and X. Li, Design and optimization of a new self-nano-emulsifying drug delivery system, *J. Colloid Inter. Sci.*, **330**, 443 (2009).
8. L. Wang, X. Li, G. Zhang, J. Dong, and J. Eastoe, Oil-in-water nanoemulsions for pesticide formulations, *J. Colloid Inter. Sci.*, **314**, 230 (2007).
9. T. Delmas, H. Piraux, A. C. Couffin, I. Texier, F. Vinet, P. Poulin, M. E. Cates, and J. Bibette, How to prepare and stabilize very small nanoemulsions, *Langmuir*, **27**, 1683 (2011).
10. W. G. Cho and S. J. Kim, Formation of skin lotions using various vehicles and skin hydration effects for a skin, *J. Kor. Oil Chemists' Soc.*, **26**(2), 1 (2009).
11. H. J. Yang, W. G. Cho, and S. N. Park, Stability of oil-in-water emulsions prepared using the phase inversion composition method, *J. of Ind. & Eng. Chem.*, **15**, 331 (2009).
12. E. H. Kim and W. G. Cho, Candelilla wax nano-emulsions prepared by phase inversion composition (PIC) method, *J. Kor. Oil Chemists' Soc.*, **31**(2), 203 (2014).
13. S. Nikolic, C. M. Kecka, C. Anselmic, and R. H. Mullera, Skin photoprotection improvement: Synergistic interaction between lipid nanoparticles and organic UV filters, *Int. J. Pharm.*, **414**, 276 (2011).
14. W. G. Cho, Application of nanoemulsions upon type of cosmetic oils for convergence type of cosmetics, *J. of Digital Policy & Management*, accepted.
15. Korea Patent 10-2014-0184376 (2014).