

# セルロース膜の紫外線透過特性を利用する 日焼け止めクリーム of 性能評価

滝澤 寿美子, 都築 薫, 藤重 昇永  
(平成 15 年 10 月 2 日受理)

## Evaluation of Total UV Protection by Commercial Sunscreens

TAKIZAWA, Sumiko Tsuzuki, Kaoru and Fujishige, Shouei

(Received on October 2, 2003)

キーワード: SPF, 紫外吸収分光特性, 紫外線吸収剤, 紫外線散乱剤

Key words: SPF, UV absorption spectrum, UV absorber, UV diffuser

### 研究の目的

オゾンホールとの関係でオーストラリアでは紫外線による皮膚ガンの発症率が急増し、大きな社会問題となっていることはよく知られている<sup>1)</sup>。この紫外線の照射効果から目を保護するにはサングラスがあるように、肌を保護するには衣類で被覆するか日焼け止めクリームを塗る方法がある。

この日焼け止めクリームの性能表示にはSPF(=Sun Protection Factor)と呼ばれる“紫外線照射によって生じる皮膚の紅斑化現象”を評価する方法が採用されているが、これでは被験者の体質の差や臨床医による(紅斑を)観察する際の主観的な判断によるデータの広がり、すなわち信用度の低下は避けられないとされている。

一方、日焼け止めクリームの調剤に用いられる安全性の確認された紫外線吸収剤の多くは280~300nm 近傍に極大吸収を示し、地表にまで到達する400~320nm領域のUVAと320~280nm領域のUVBを効果的に吸収することはできない。そのためUVAの領域に作用する安全な吸収剤を新しく合成しようとする、これは「光の吸収と反射の原理」が働いてヒトの目で見ても青っぽく感じられる有機化合物となってしまう。

そこで実用されている日焼け止めクリームのほとんどには280~300nmに極大吸収を示す紫外線吸収剤を主材として、これに紫外線散乱剤という無機化合物の超微細粉末が添加されている。例えば粒径が300nm程度の酸化

チタンの粉末が添加されるときは光の波長との関係で透過光はほとんど影響を受けることなく、散乱光のために360~400nm付近まで吸収の裾野を広げることが可能となり、各メーカーは塗り心地と化学的安定性に関して熾烈な競争を強いられている。

したがって、市販されている日焼け止めクリームについてどの波長域ではどの程度の特徴的な吸収が見られるかと云う“分光特性”と呼ばれる性能はSPFと同程度あるいはそれ以上に消費者にとっては知りたい情報であり、表示されなければならない筈であるが、われわれの研究以前にはこのような性能を測定する試みは為されていない<sup>1), 2), 4)</sup>。

すでにわれわれはこの方法で日焼け止めクリームそのものの“分光特性”を測定出来ることを報告したが<sup>3)</sup>スペースの関係で実験方法について写真も掲載されなかったため読者からのリクエストにインターネットで写真を配付してきた経緯があるので、ここでは日焼け止めクリームの“分光特性”を測定する方法について原理と実験法を説明するとともに、市販されているいくつかの商品について実測した結果何が分かるかを紹介する。

### 研究の方法

紫外・可視分光光度計という装置がある。これは光源から来る190~700nmの波長の光がサンプルを透過する際にどの波長の光がどんな割合で吸収されるかを正確に全自動で測定できるようにつくられていて、記録される“分光特性”はサンプルの分子の化学構造や溶けている状態と密接な関係があることが知られているので、これ

を日焼け止めクリーム の性能評価に使うときは、例えばXYという商品ではUVAでも400nmに近い領域ではあまり吸収効果が期待できないなどという情報を読み取ることが出来る。

これまでにはどんな方法が採用されていたかという<sup>2), 4)</sup>、サンプルをエチルアルコールかプロピルアルコールで処理すると紫外線吸収剤がこれらのアルコールで抽出されるので、アルコール溶液を分光光度計で測定していた。しかしながら、この方式では無機化合物はアルコールに溶解しないので、紫外線吸収剤のみの“分光特性”が得られていて、実用されている商品の個々の組成についての“分光特性”を、少なくとも一般消費者は知らされる機会は無かった。われわれはセロファン の紫外線吸収特性が石英プレート の特性によく似ていることに着目して、セロファン の膜の間にクリーム状あるいは粘稠な液体状のサンプルを薄く広げることで容易に紫外線領域の“分光特性”を測定出来ることを実証した<sup>5)</sup>ので、ここではこの方法で市販されている各種の日焼け止めクリーム の“分光特性”がどのように実測されるかを紹介したい。

### 実験方法

試料室を25℃に設定した島津製紫外・可視分光光度計UV-240を使用した。すでに報告した<sup>3)</sup>ように、セロファン膜、Union Carbide Corp.製のVisking 透析膜(膜厚:0.0203mm)の分光特性は190~700nmの領域にわたって石英セルとはほぼ同等であることから、この点に注目して写真1に見られるセルを考案した<sup>5)</sup>。厚さ0.5mmの黒色ポリエチレンシートを5cm×5cmに切り出し、中央部分に直径21mmの円形の窓を加工して、これをセロファン膜のホルダーとした。透析膜は購入したままの状態ではグリセリンを含んでいるが、そのまま長さ4cm程度に切り取り、筒状になっている間隙を開きサンプル約0.2グラムを供給したのち、テフロン製の丸棒を使用してサンプルが薄く広がって平均化するように外から押し広げた。この作業は分光光度計による測定に際して吸光度の最高値が2.0を超えない程度になるよう調整するために何度も繰り返すことが出来る。このようにサンプルを入れて薄く広げた膜をサンプルを入れない膜と一対として、ともにホルダーにはさみ、写真2のように光路内に設置する。この他の操作は標準的な分光光度計の使用法と同じである。

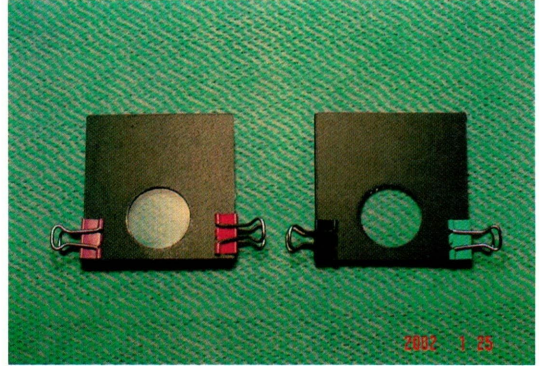


写真1

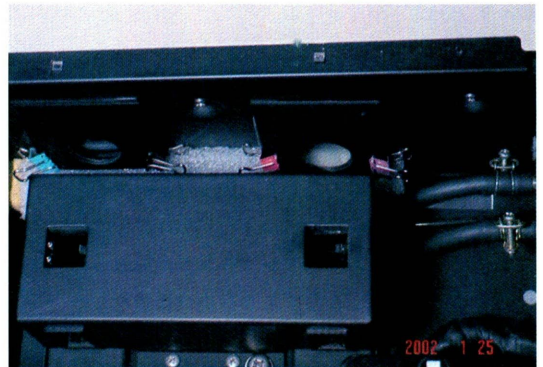


写真2

### 結果と考察

実験に供した日焼け止めクリーム の“分光特性”は大きくは三つのタイプに分類出来る。それぞれの図にはイソプロピルアルコールで抽出された成分についての分光特性も比較している。図1~5はそれぞれ300nm近傍に極大吸収を示す紫外線吸収剤が主材として調剤されていると考えられるもので、図6~8はそれぞれに280nm近傍に極大吸収を示す吸収剤が主材で、無機化合物の添加で実効的な吸収の範囲を広げているもの、図9はそれに近いが主材には300nm近傍に大きな吸収をしめす化合物が使用されている。図10も他と同じ範疇に入らない。

地表に到達する紫外線のうちUVAは真皮のコラーゲンに、UVBは表皮のさまざまな細胞組織に影響を及ぼすことが知られている。大部分の日本人には自ら紫外線に反応し、メラニン色素を合成して紫外線の害からこれらの組織を保護する能力を備えているが、それでも近年皮膚ガンの発症率は増加傾向にあると云われている。

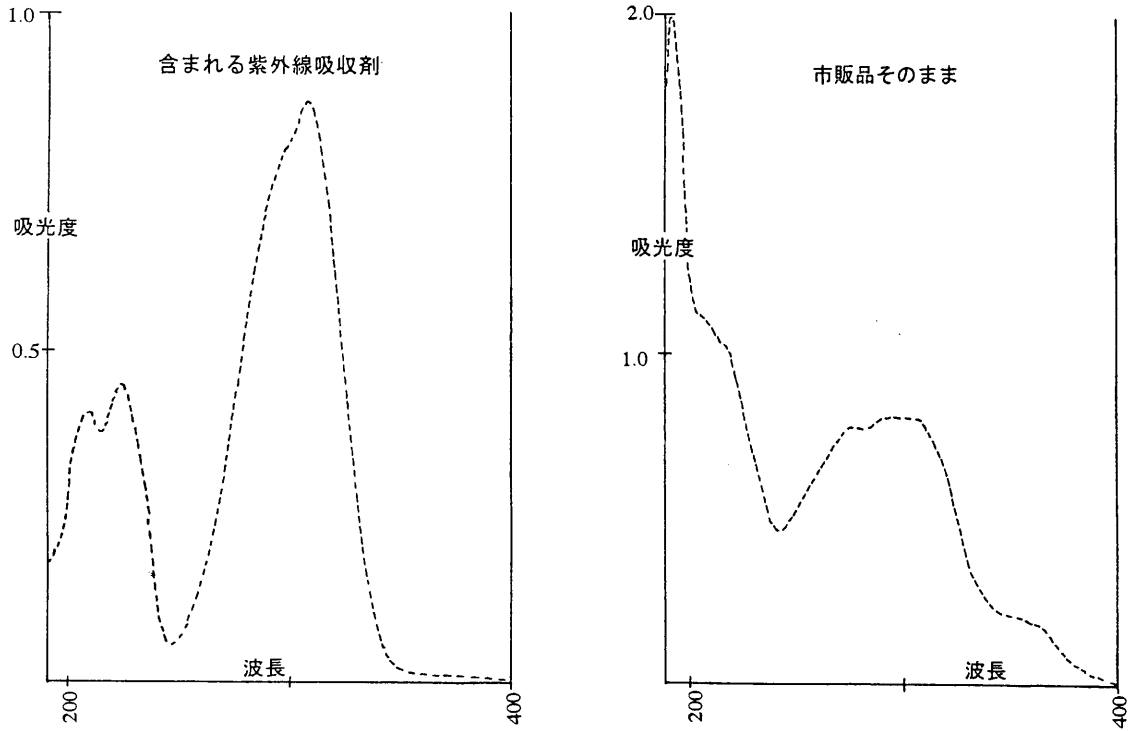


図1 資生堂/ANESSA SPF50;PA+++

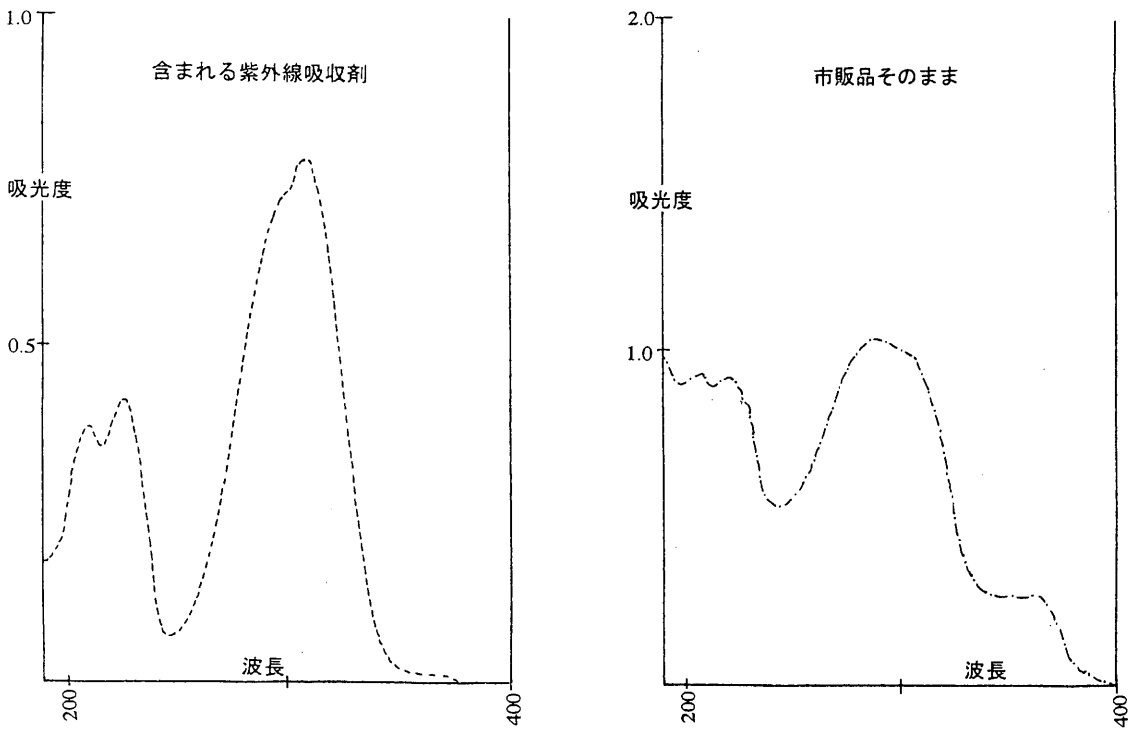


図2 花王ソフィーナ/ベリーベリー SPF24;PA++

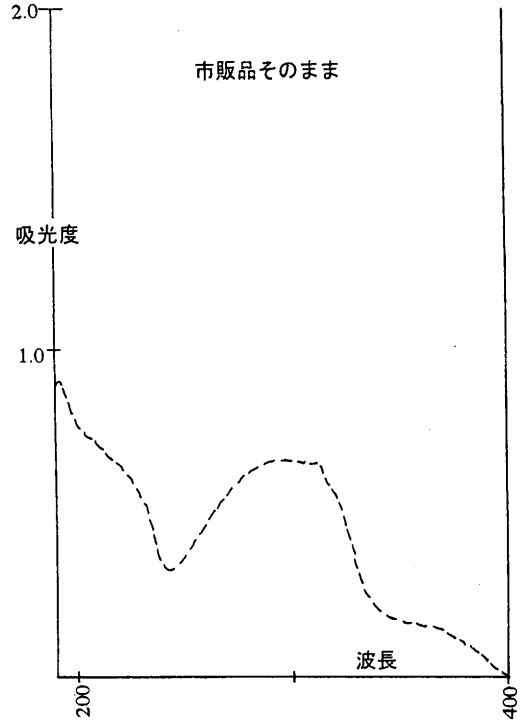
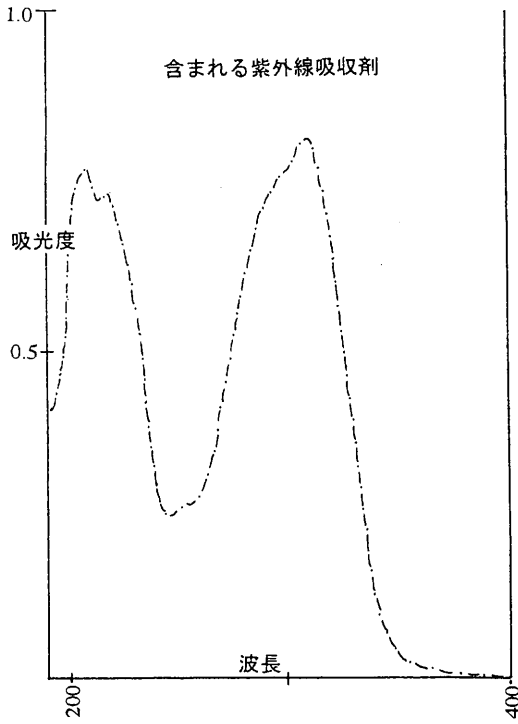


図3 カネボウ/サンスクリーンUV SPF105;PA+++

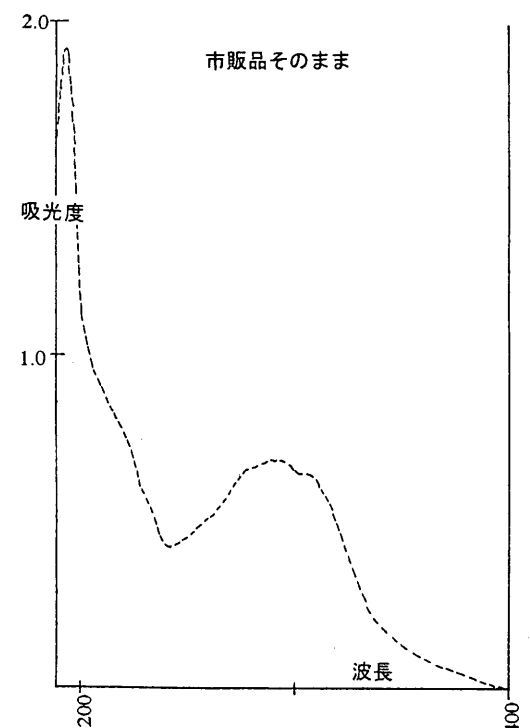
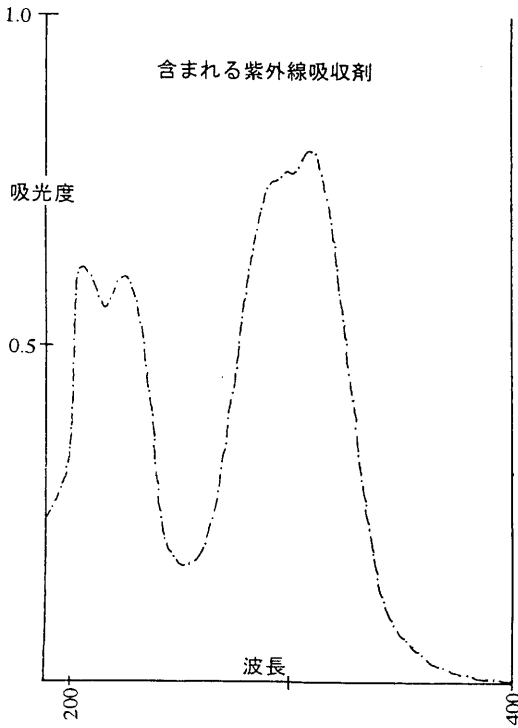


図4 ダイソー/日焼け止め乳液 SPF20

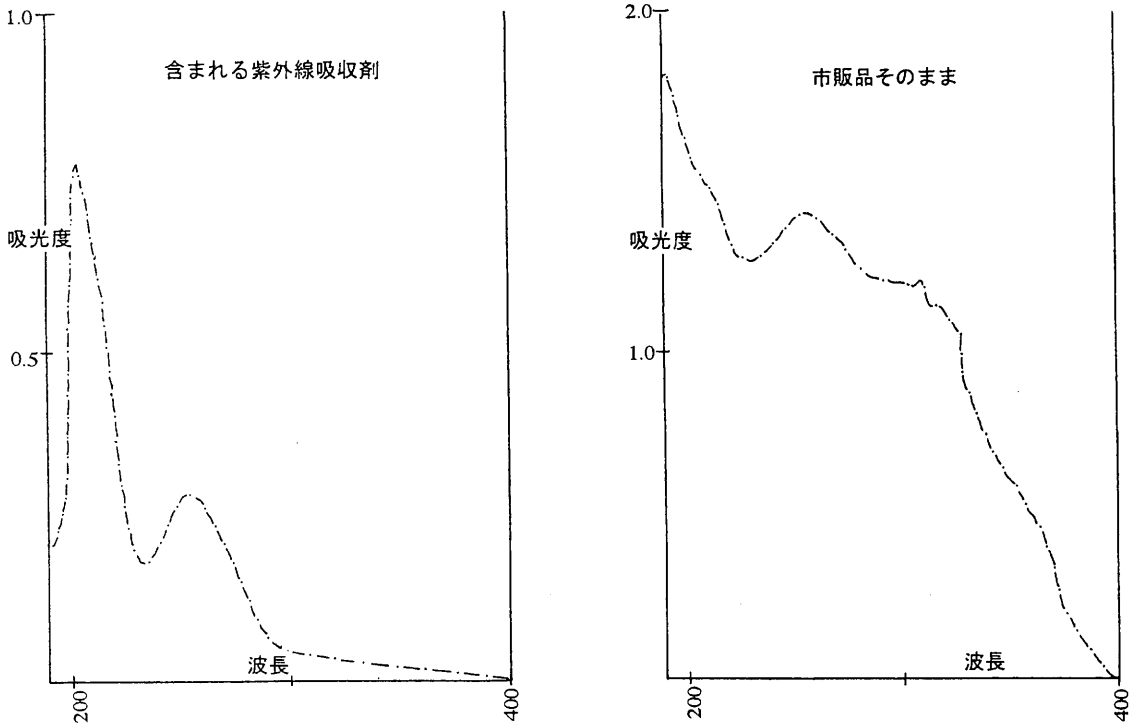


図5 花王/ニベア・サンブロック SPF36;PA++

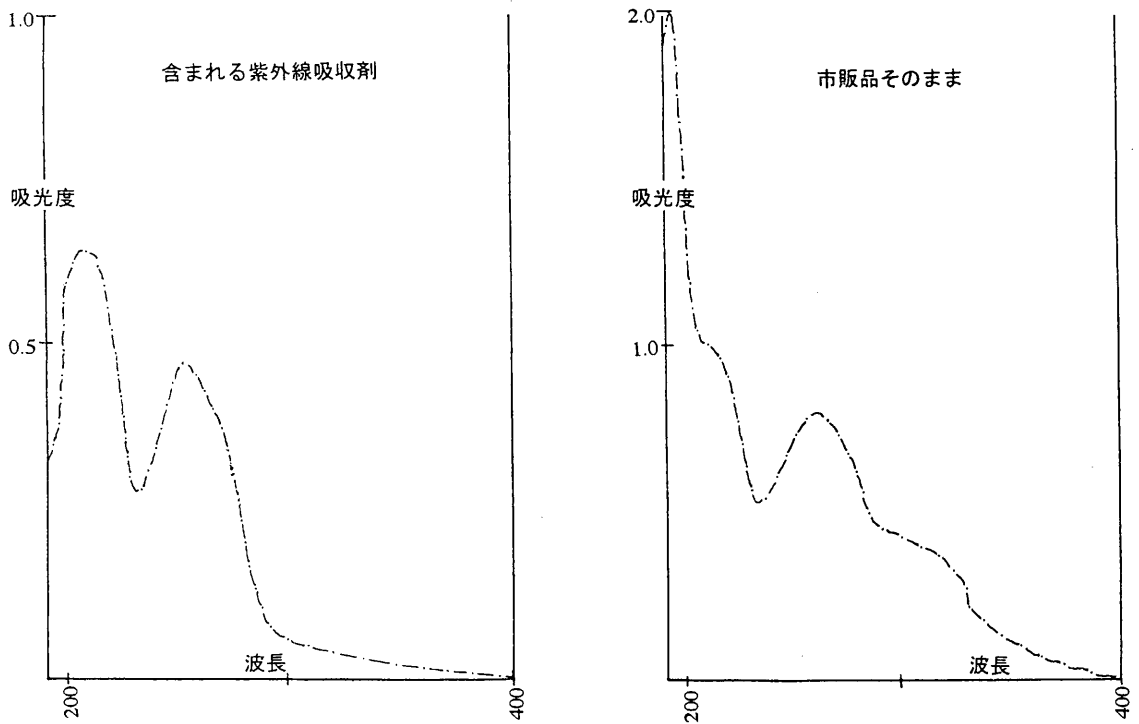


図6 資生堂/UV-WHITE SPF25;PA++

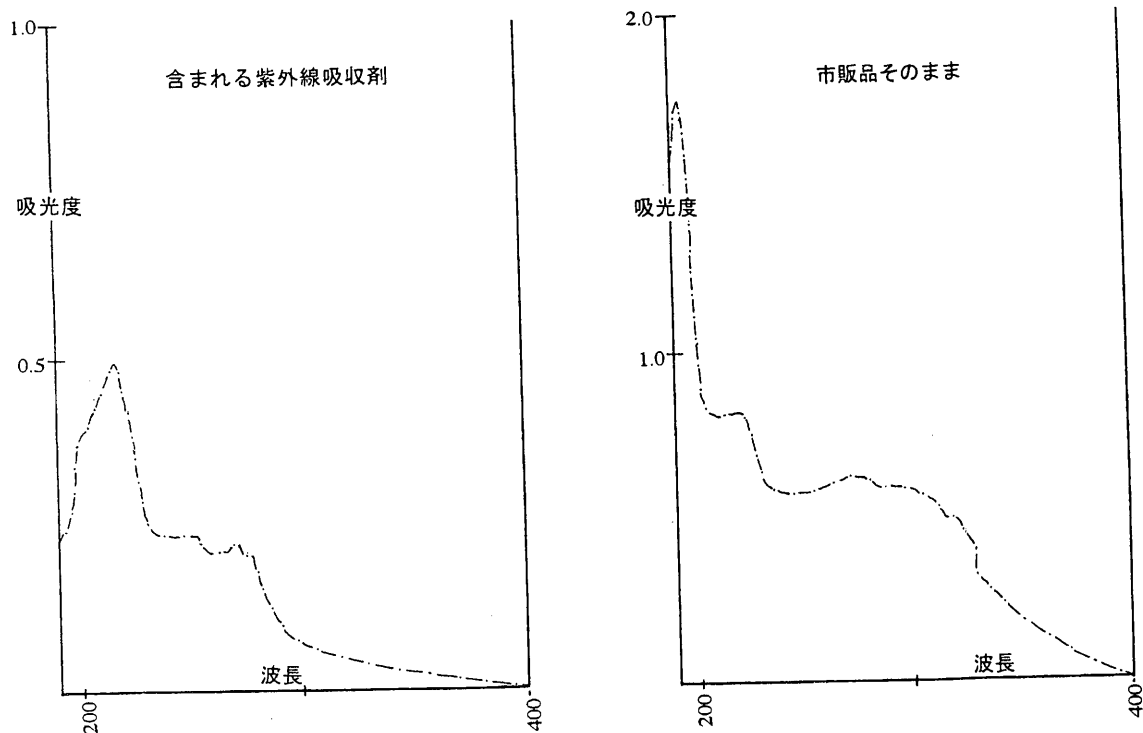


図7 資生堂/TAPHY SPF17;PA+

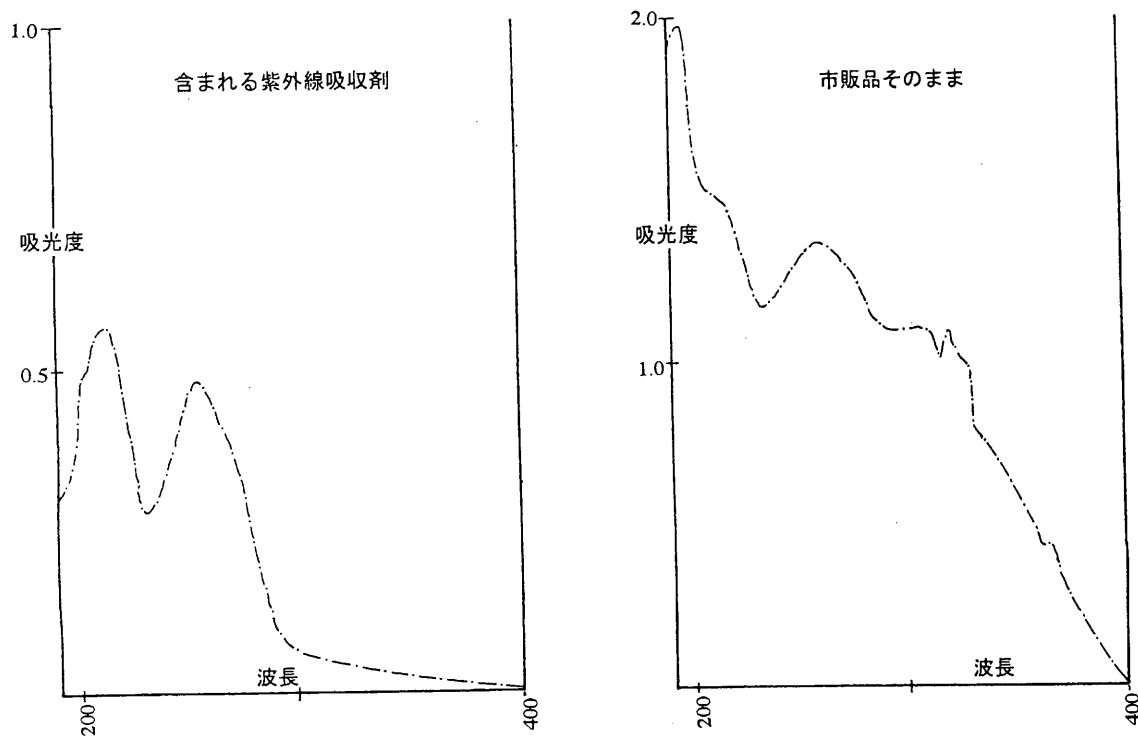


図8 資生堂/エルセリエ日焼け止め乳液

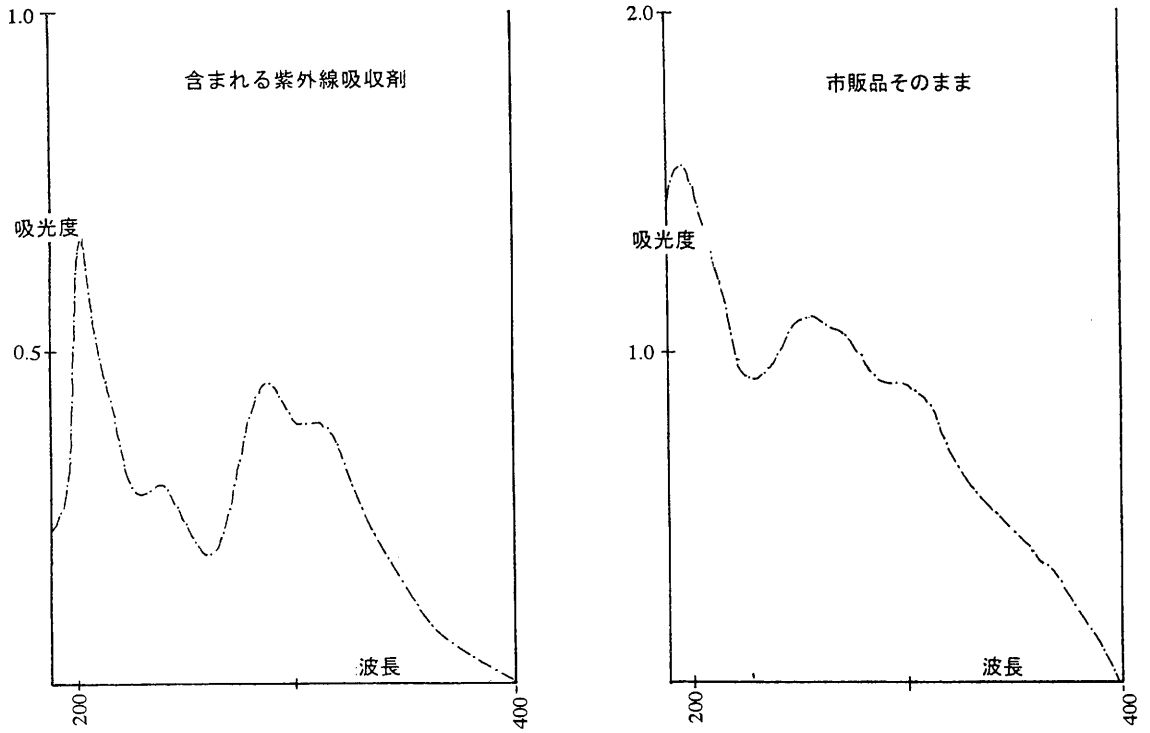


図9 ダイソー/UV-CUT SPF15

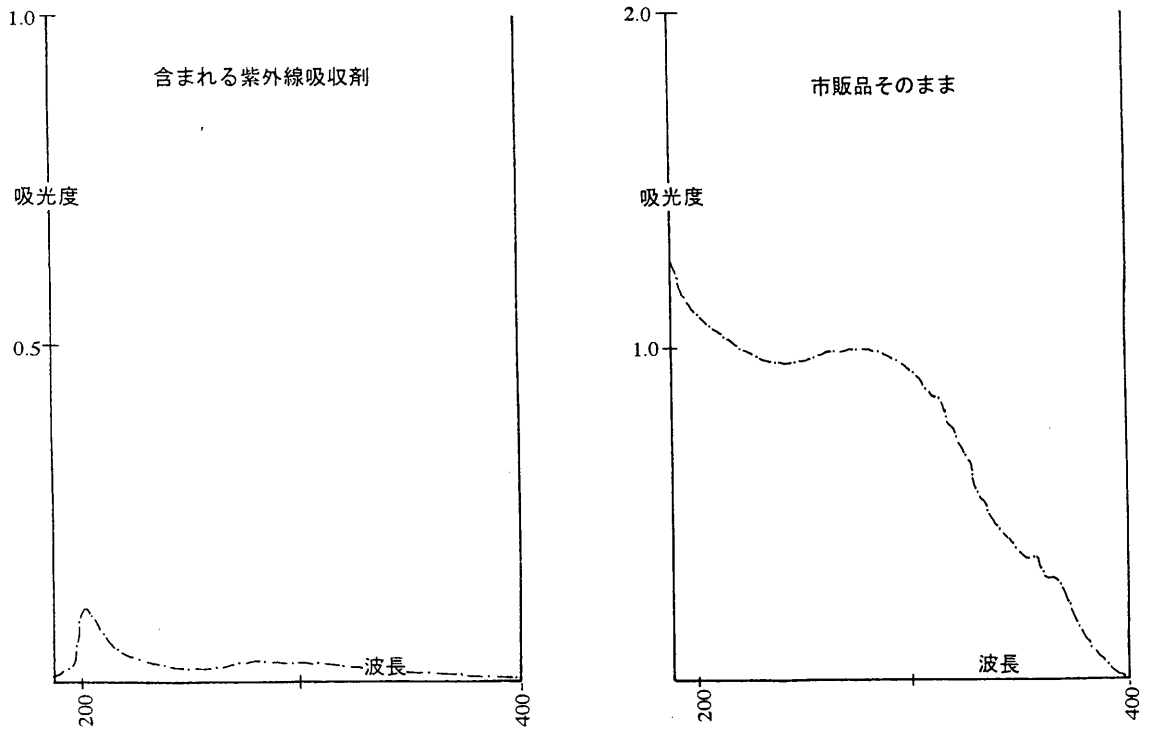


図10 コーサー/Suncare SPF60;PA++

それぞれが自分の肌を美しく、健康に保つために紫外線の強い時期には特に自分に適した日焼け止めクリームを選んで使用する努力が望まれている。

### 要 約

セルロースの薄膜が石英セルと同等の光透過特性を示すことに着目して紫外可視分光光度計用の石英セルに代替可能なディスポーザブルタイプの液体用セルを考案した。このセルは液状あるいはペースト状のサンプルに対して高純度の有機溶剤を使用する必要が無いので経済的にも、また環境負荷の無い点でも注目されている。本研究では、日本国内で市販されている代表的な日焼け止めクリームについてそれぞれに含まれる紫外線吸収剤の分光特性と商品そのものの total UV protection を評価する分光特性を実測して比較した。

地表に到達する紫外線の波長域はコラーゲンの層まで到達して影響を及ぼすといわれている400~320nm領域のUVA と表皮にある各細胞に影響を及ぼす320~280nm領域のUVB がある。したがって、280nmよりも短波長側にいくら大きな吸収があってもこれは日焼け防止には無効である。SPFは一応の目安として、25あれば、それ以上ではほとんど性能的には飽和している。効果的な日焼け止めクリームを選ぶためには280~400nmの領域での分光特性に注目したい。

### 引用文献

- 1) J. Curiskis and M. Pailthorp, *Textiles Magazine* **4**, 13 (1996),
- 2) J. R. Abney and B. A. Scalettar, *J. Chem. Educ.* **75**, 757 (1998),
- 3) S. Fujishige, S. Takizawa and K. Tsuzuki, *J. Chem. Educ.* **78**, 1678 (2001),
- 4) サンスクリーン剤と皮膚科学-化粧品の研究開発と評価法および規制について—ニコラス. J. ローウ, ナディム. シャース編/鈴木一成, 左近健一監訳, フレグランスジャーナル社 (1993)
- 5) 藤重昇永, 特願2001-318715; 液体試料ホルダー, 科学技術振興事業団幹旋課題

### Abstract

Taking into account of the characteristic transparency of cellulose membrane in the UV region, we constructed a pair of cells made of Visking tubular membrane for the UV-spectroscopy instead of using a pair of quartz cells. This device enables us to reduce not only the cost of the spectroscopy by replacing the expensive quartz cells but also minimizing the amount of samples to be analyzed. In contrast to the standard method of the spectroscopy, we do not use expensive and environmentally unacceptable organic solvents in our experiments. In this paper, we would like to introduce the principles of this methodology and to show an example applied to evaluate total UV protection by commercial Sunscreens.