化粧品講座 (第Ⅷ講)

(色材, 63 [3] 171-175, 1990)

化粧品の機能性評価

(Ⅲ) 紫外線防止用化粧品

柿 島 博*

1. はじめに

太陽光線の中で紫外線は皮膚表面での殺菌作用, あるいは抗クル病効果を持つビタミンDの生合成に重要な役割を果たしている。一方, 紫外線は皮膚の老化を促進する“日やけ”(サンバーンおよびサンタン)を引き起こすのみならず光線過敏性皮膚炎, 悪性腫瘍などの発生を誘発するという有害な作用も有している^{1),2)}。それらの発症は, 作用波長である特定の光が皮膚のどの深さまで透過し, 標的分子に作用するかによって決まる。たとえば, 老人性皮膚は紫外線が真皮まで到達し, コラーゲン特に可溶性コラーゲンに作用した結果その量が減少し, 結合組織に変化を起こすことにより皮膚の弾力性が低下して生ずるといわれている³⁾。

一方, 皮膚は紫外線に対する防御機能を持っている。それは構造的なものと機能的なものに大別される。すなわち, 構造的防御機能は角質層を含む表皮全体であり, メラニン顆粒やケラトヒアリン顆粒, トノフィラメントなどの線維成分がある⁴⁾。機能的防御能としては, 紫外線照射によってDNAに生ずるピリミジン二量体の除去修復能がその代表といえる。しかし防御能を越えた量の紫外線照射を受けることによって皮膚は様々な反応を起こす。その典型的なものがサンバーンである。

今回, 日焼け防止効果の指標であるSPFについて述べて見たいと思う。

2. 太陽光線について

太陽光線の分光分布を図-1に示す。

これは1988年4月25日(快晴)スガ試験機¹⁾で測定

平成 1.9.27 受理

Efficacy Evaluation of Cosmetics (Ⅲ)

Hiroshi KAKISHIMA

* 鐘紡(株)化粧品研究所

神奈川県小田原市寿町 5-3-28

した結果である。320 nm 付近からの紫外線, 可視光線, 赤外線連続スペクトルである。そのなかで紫外線は約6.1%である。波長が290 nm以下の短波長紫外線(UVC)は, 地球上をとりまくオゾン層によって呼吸されるため, 太陽光線中ヒト皮膚に対して影響を与えるのは290 nm以上の中波長紫外線(UVB)および長波長紫外線(UVA)である。また太陽光線が皮膚内のどこまで到達するかを乾燥ブタ皮膚とモノクロメーターで測定した⁵⁾(図-2)。

3. 紫外線の人皮膚に対する作用

UVB (290~320 nm) による炎症を伴う日焼けはサン

図-1 太陽分光エネルギー

〔氏名〕 かきしま ひろし

〔現職〕 鐘紡化粧品研究所 第5
研究部第2グループ長

〔趣味〕 寒蘭, エビネ栽培

〔経歴〕 昭和50年3月名古屋市立
大学薬学研究科修士課程
終了

図-2 湿潤および乾燥ブタの紫外線波長長透過率

図-3 ヒト皮膚における紅斑作用スペクトル

パーンと呼ばれ、照射部位の真皮血管の拡張により赤味、腫脹を呈し、強度のサンバーンでは水泡を形成することもある。急性の炎症であるサンバーンは照射後数時間で出現する。次いで基底細胞中のメラノサイトが増加しメラニンを生成し、皮膚色が黒く（濃く）なる。この皮膚色の黒化現象はサンタンと呼ばれる。サンタンは後述するように UVA によっても即時的に誘発される。日焼けの発生機序については解明されていないが、皮膚に紫外線が照射されることによって、血管拡張物質として、アラキドン酸代謝産物とプロスタグランジン E_2 , F_2 が増加し、これらが関与しているという報告がある⁹⁾。組織学的にはサンバーンによって表皮、真皮は変化を起し、表皮変化として sunburn cell を形成す

表-1 紫外線の作用

生 体 成 分		作 用
UVB	→ コラーゲン, ムコ多糖類 (変性, 減少) → しわ 項部菱形皮膚	水夫皮膚 農夫皮膚
	脂質, 水分 (減少) → 乾燥 皮膚癌	→ 光線性角化症
	→ 毛細血管 (拡張) → サンバーン	肝斑 雀卵斑
UVA	メラニン (増加)	↓ 光線過敏症
	メラニン (増加) → サンタン	

る^{7),8)}。真皮の変化として好中球の浸潤とそれに伴う真皮乳頭層の浮腫が観察される。さらに UVB はサンバーン、サンタンを惹き起こす以外に皮膚の結合組織を変性させ、早期老化、皮膚ガン、光線角化症等の皮膚障害の発生に関係しているといわれている⁹⁾。

それに対して UVA (320 nm~400 nm) の紅斑惹起力は UVB の約 1/1000 であり、急性的な炎症反応を惹き起こすことはない (図-3)。

しかし UVA は UVB と比べて皮膚透過量は多いため、表皮中の還元型メラニンが酸化型メラニンになり、いわゆる第一次黒化 (サンタン) が起こる。また、UVA は真皮内へ到達し、繰り返しの照射によってコラーゲンやエラスチンに障害を与え弾力線維の変性を生じ、皮膚は弾力性が弱まり、老化皮膚を呈するようになるともいわれている。以上の事より紫外線の作用をわかりやすく表-1 に示す。

このような紫外線の悪影響を防止することは、皮膚の健康と美しさを保つ上で極めて重要であると考えられる。

4. 紫外線散乱剤・吸収剤について

4.1 紫外線散乱剤

紫外線遮断剤の1群として、物理的に紫外線を散乱させるものがある。それらに相当するものとしてタルク、カオリン、酸化亜鉛、ベンガラ、二酸化チタン、炭酸カルシウムなどの無機顔料がある。それらの屈折率を表-2 に示す。

屈折率が高いほど、紫外線散乱剤効果が大きくなる。つぎに Grady¹⁰⁾ が行った各顔料の 313.1 nm, 365.5 nm, 435.8 nm における透過率を表-3 に示す。

このことにより酸化亜鉛、二酸化チタンは UVB, UVA に対して紫外線透過抑制が高く、多くのサンスクリーン製品に配合されている。

一方、顔料の物理性質のうち屈折率が光の散乱に大き

表-2 物質の屈折率

物質名	屈折率
炭酸カルシウム	1.51~1.54
タルク	1.55~1.58
酸化亜鉛	2.00~2.02
酸化チタン	2.5~2.9
ベンガラ	2.70~2.90
水	1.33
オリブ油	1.46
アマニ油	1.84

表-3 顔料の光透過率

顔料	波長 (nm)		
	313.1	365.5	435.8
酸化亜鉛	0 (%)	0	46
二酸化チタン	0.5	18	35
カオリン	55	59	63
炭酸カルシウム	80	84	87
タルク	88	90	90

く関係することより、サンスクリーン製品に顔料を配合する際は基剤を考える必要がある。顔料の屈折率 N_p と基剤の屈折率 N_0 との比 N_p/N_0 が大きいほど顔料の表面で反射される紫外線の量は多くなる¹⁾。よって屈折率の大きい二酸化チタン、酸化亜鉛を配合する場合は基剤の屈折率の小さいものを選ぶことが望ましい。

最近無機顔料のコーティング技術が進み、サンスクリーン製品に配合されるようになってきたが、それらの屈折率、紫外線透過率について検討しておくべきである。特に屈折率は測定する光の波長、粒子形、結晶軸の方向によって異なることがあるから十分留意すべきである。

4.2 紫外線吸収剤

日やけ(サンバーン)を起こす紫外線は 290~320 nm の UVB である。この波長領域を呼吸する有機化合物を配合することによってサンバーンを防止する商品がいわゆるサンスクリーン製品である。

米国では 1978 年紫外線吸収剤の安全性と有効性の再評価を実施し、Federal Register Vol. 43, 38206~38269, 51546~51555 に発表している。主な内容を要約する。

- 1) サンスクリーン製品に用いる薬剤はカテゴリー 1 に分類された 21 種類であり、その配合量について規定されている(表-4)。
- 2) サンスクリーン製品の防止効果について SPF 値 (Sun Protection Factor) で表示する。

表-4 紫外線遮断剤と配合量

紫外線遮断剤	配合量 (%)
<i>p</i> -Aminobenzoic acid	5~15
2-Ethoxyethyl- <i>p</i> -methoxy-cinnamate	1~3
Diethanolamine <i>p</i> -methoxy-cinnamate	8~10
Digalloyl trioleate	2~5
2,2-dihydroxy-4-methoxy-benzophenone	3
Ethyl 4-bis(hydroxypropyl) aminobenzo	1~5
2-Ethylhexyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate	7~10
Ethylhexyl- <i>p</i> -methoxy-cinnamate	2~7.5
2-Ethylhexyl salicylate	3~5
Glyceryl <i>p</i> -aminobenzoate	2~3
3,3,5-trimethyl-cyclohexyl salicylate	4~15
2-Hydroxy-1,4-naphthoquinone	0.25
+ Dihydroxyacetone	+3
Menthyl anthranilate	3.5~5
2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone	2~6
Isoamyl <i>p</i> -dimethylaminobenzoate	1~5
2-Ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoate	1.4~8.0
2-Phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid	1~4
Red petrolatum	30~100
2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulphonic acid	5~10
Titanium dioxide	2~25
Triethanolamine salicylate	5~12

- 3) 使用者が自分の皮膚色、紫外線感受性、使用目的に従って選べるようにしたことである。

また EC、日本の紫外線吸収剤、散乱剤の位置づけを下記に示す。

EC 化粧品法規制案で 6 種類を許可

化粧品法規制案で 41 種類を暫定許可

(最大許可濃度内で許可)

日本 粧原基、汎用化粧品原料集に収載

許可されている紫外線吸収剤は多くあるが、実際常用されているものは数種類である。この事は安全性、光安定性に多くの問題を持っているからである^{12)~15)}。また、UVA は UVB に比べて皮膚の浸透性が高く真皮内へ到達する。屋外労働者や漁師、農夫など長期間にわたって、太陽光線を浴びた人は、皮膚の弾力性が減少し、深いしわが多い。これは UVA が長期間にわたって慢性的に作用したものと考えられている。このようなことから最近 UVA を防御する必要性から UVA 吸収剤としてジベンゾイルメタン系の P-1789, VA-100 等が開発されている。

5. SPF について

SPF (Sun Protection Factor) はサンスクリーン剤のサンバーン防止効果を表わす数値である。すなわち、未塗布部位の MED (Minimal erythema dose) とサンスクリーン剤を塗布したときの MED の比で求められる。

$$\text{SPF} = \frac{\text{サンスクリーン塗布部位の MED}}{\text{サンスクリーン未塗布部位の MED}}$$

6. 各国の SPF 測定方法

SPF の測定方法はまず、1978 年米国で Federal register で最終案が提示された。ついで 1983 年にオーストラリア、1984 年に西独で発表され、各国で独自の測定法が検討された。それらの方法は光源、塗布量、パネル等で大きな差異がある。日本における方法は未だ標準化されたものがないが化粧品工業会で検討されている方法を示す (表-5)。

7. SPF 測定に影響を与える因子について

7.1 光源

本邦では太陽光線を用いるのが一般的である。測定条件として、快晴下、AM 10 時～PM 15 時の間で行うのが望ましい。一方、人工光源を用いた場合、たとえば SE-30 ランプ、UV-B ソーラーシミュレーターでは太陽光線の約 1.5～25 倍高い値になることが報告されている。また、太陽光線とほぼ近似したソーラーシミュレーターで測定した SPF 値は太陽光線下での測定値と一致するが、高価でありかつ、照射面積が小さいという欠点がある。

7.2 被験者

本邦ではスキンタイプを色白肌、普通肌に分類している。パネル数は健康男子、女子を用いて 10～20 名で行っている。また照射前に分光色彩計等で照射部を測色する。

7.3 照射面積および塗布量

照射面積は一試料に対して 36～64 cm² で著書等では実施している。面積が少ないと試料数は多くとれるが、塗布量の均一性や判定の正確さに問題が生じることがある。つぎに、塗布量は 2 mg/cm² である。

7.4 太陽光線の照射増幅

サンスクリーンの SPF 測定は、幾つかのサブユニットに太陽光線を 33% 増で照射する。この値は最大限界値で、実際には限界値内であればよい。

7.5 その他

Wolfgang¹⁹⁾ 等は 4 種のサンスクリーン剤の SPF を西独法と米国のソーラーシミュレーター法で比較した。その結果、ソーラーシミュレーターで測定すると西独法に比べ 1.5～2 倍高い値を示した (表-6)。

表-6 光源の違いによる 4 種のサンスクリーン剤の SPF

	ソーラーシミュレーター法 (米国)	水銀ランプ法 (西独)
1	8	4
2	12	8～9
3	15	7.5
4	15	10

By Wolfgang Henne

表-5 各国の SPF 測定方法

	日 本	米 国	オーストラリア	西 独
光 源	太陽光	ソーラーシミュレーター	太陽光	ソーラーシミュレーター
パ ネ ル	日本人 (白色、普通肌) モルモット	紫外線に感受性の高い人	紫外線に感受性の高い人	フィリップス社の水銀ランプ
塗 布 量	2.0 mg/cm ²	2.0 mg/cm ²	2.0 mg/cm ²	1.3 mg/cm ²
照射増量巾	33% 増	25% 増	33% 増	24% 増
SPF 算出法	算術平均	算術平均	算術平均	log 平均
標準サンスクリーン		Homosolate 8%	Homosolate 8%	バルソール MCX 2.7%
MED 測定	試験当日	試験前日	試験前日	試験当日
8% ホモサレート の SPF	2	4	2	4
				2

表-7 スキンタイプ別による SPF

スキンタイプ	PABA ローション	Escalol 507 ローション
I	15	10
II	10	8
III	6	6
IV	4	3

By M. A. Pathak and Toda

この事は測定光源の違いで SPF の値に差が生じることを示している。また Pathak²⁰⁾ は PABA ローションと Escalol 507 ローションの SPF を人工光源 (FL-S-E-30 ランプ) でスキンタイプ別に測定した (表-7)。

その結果、スキンタイプの違いによって SPF に大きな違いがあることを報告している。この報告から白人をパネルに用いて得られた SPF は日本人には適用できない事になる。

このようにサンスクリーン剤の SPF 測定は光源、スキンタイプ、塗布量などによって大きく影響される。

8. 紫外線測定器

現在市販されている紫外線測定器について下記に示す。

・東芝(株) 紫外線強度計 UVR-305/365 D (Ⅱ)

本測定器は人工光源である SE-30, BL-B ランプを測定するために開発されたものである。この測定器をもって太陽光線中の UVB, UVA を測定することは問題がある。

・東レテクノ(株) UV センサー

本装置は簡便で太陽光線中の UVB と UVA を同時に測定できる。また、フィルターをつけることによって個別に UVB, UVA を測定できる。本機器は電源コードがいらずに小型であることより太陽光線中の UV 量を測定するのに適したものである。

・スガ試験器(株) 積算照度計

太陽光線中の UVB, UVA, 可視部および赤外部光線を測定する事ができる。本装置は比較的大型のため定点測定するのに適している。

・英引精機製 全天紫外線計

全天 180° より入射する赤外線を測定する。受光部は Si-photodiode を使用しているために感度が高く屋外の紫外線量を測定できる。

文 献

- 1) Kligman, L. H., Akin, F. J. & Kligman, A. M.: Prevention of ultraviolet damage to the dermis of hairless mice by sunscreens, *J. Invest. Dermatol.*, **78**: 181-189, 1982.
- 2) Gurish, M. F., Roberts, L. K., Krueger, G. G. & Daynes, R. A.: The effect of various sunscreen agents on skin damage and the induction of tumor susceptibility in mice subjected to ultraviolet irradiation, *J. Invest. Dermatol.*, **76**: 246~251, 1981.
- 3) Agin, P. P., Rose, A. P. III, Lane, C. C., Akin, F. J. & Sayre, R. M.: Changes in epidermal forward scattering absorption after UVA or UVA-UVB irradiation, *J. Invest. Dermatol.*, **76**: 174-177, 1981.
- 4) 清水 真, 高橋正昭, 棚橋善郎: ヒト皮膚の光線に対する防御機構について, 光と皮膚—光過敏の光防御—, 金原出版, 東京, 1973, 75-92.
- 5) 柿島 博, 松尾聿郎, 大城戸宗男: 中・長波紫外線のブタ皮膚透過性とそれにたいする紫外線吸収剤および基剤の効果, 日皮会誌, **95**[4], 425-430, 1985.
- 6) 永代綱男: UVB 皮膚炎の紅斑におけるプロスタグランジン E₂ および F₂α の役割について, 日皮会誌, **91**[6], 645-652, 1981.
- 7) Kays, H., Kaidby, Gary, L., Grove, Albert M. Kligman, M. D.: The Influence of longwave Ultraviolet radiation on sunburn cell production by UVB, *J. Invest. Dermatol.*, **78**, 243-245, 1979.
- 8) 小幡正明: 日皮会誌, **93**, 811 (1983)
- 9) J. Graham Smith, J. R., and G. Rolland Finlayson: Dermal Connective Tissue alterations with age and chronic sun damage. *J. Soc. Cosmetic chem.*, **16**, 527-535 (1965).
- 10) L. D. Grady: *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **1**, 17 (1947).
- 11) 日本顔料技術協会編, 新版顔料便覧, 誠文堂新光社, **82** (1968)
- 12) L. Meltzer: *J. Invest. Dermatol.*, **12**, 31 (1949).
- 13) A. A. Fisher: *Cont. Derm.*, **3**, 170 (1977).
- 14) E. M. Satulsky: *Arch. Derm.*, **62**, 711 (1950).
- 15) G. E. Goldman: *Arch. Derm.*, **100**, 447 (1969).
- 16) A. M. Kligman: Phototoxicity to a sunscreen ingredient. *Arch. Derm.*, **114**, 547~549 (1978).
- 17) J. S. C. English and I. R. White: Allergic contact dermatitis from isopropyl dibenzoyl methane, *Contact Dermatitis*, **15**[2], 94 (1986).
- 18) Brian Woods: Dermatitis from Eusolcx 8021 sunscreen agent in a cosmetic, *Contact Dermatitis*, **7**, 168 (1981).
- 19) Wolfgang Henne: Parfumerie und Kosmetik, 64th year, **8**, 1982.
- 20) M. A. Pathak and K. Toda: 日本化粧品化学会第7回教育セミナー講演要旨集 昭和 57 年