

簡易 SPF 測定方法之開發

張朝明¹ 張妙玲^{2*}

¹嘉南藥理大學醫藥化學系

²嘉南藥理大學化粧品應用與管理系

摘要

防曬化粧品常用 SPF 測定儀以體外方式 (*In vitro*) 測定產品的 SPF 值。本研究主要目的是利用 SPF 測定儀所提供的更大範圍及更多波長數目的 $I(\lambda)$ 及 $EE(\lambda)$ 。先進行 $I(\lambda)$ 及 $EE(\lambda)$ 乘積對波長作圖後，以數學回歸法找出最貼近的數學函 $F(\lambda)$ ，用於取代 $I(\lambda)$ 及 $EE(\lambda)$ 的乘積，如此即可直接與任何測得的紫外吸收光譜結合，並積分測得未校正的 SPF 值。然後，利用 SPF 30 標準乳液，依上述的方法測出校正因子 CF 值為 1590。最後，以不同配方的防晒產品測定的已校正的 SPF 值與 SPF 測定儀所測得的 SPF 作比較。結果顯示含化學性防曬劑的防晒產品，利用這兩種方法所測得的 SPF 值之間，具有線性迴歸係數 r 值為 0.9980 的線性變化關係。

關鍵字：防晒產品，陽光保護係數，致紅斑有效係數，稀釋光譜分析法，擴散光譜分析法

*通訊作者: 嘉南藥理大學化粧品應用與管理系

Tel: (06)2664911~2416

E-mail:s22165@mail.chna.edu.tw

一、前言

SPF 的測定方式一般有體內 (*In vivo*) 及體外 (*In vitro*) 兩種[1-3]。 *In vivo* SPF 測定方式是將防晒樣品以每平方公分 2 毫克的量，均勻塗抹於受測者背部，接著以自然光或是人造紫外光進行照射，經過 22 至 26 小時後觀察其紅斑量 (MED)，再以 SPF 計算公式算出 SPF 值 [4-5]，此方式雖較接近實際值，但實行困難且費時，所以較常使用的仍以 *In vitro* 測定方式為主。體外測定法中，O'Neill model 計算方法已被開發[6-7]，而目前常用的是以測定紫外線經產品前後的強度變化方式，開發而成的 SPF 測定儀，例如市售 Labsphere UV-1000S[8]。此測定法由於同時具有安全且快速的特點，因此廣泛被用於防晒產品有效性的測定。然而此種測定方法在測定時需先將防晒樣品塗抹於石英片上，由於塗抹的厚度、均勻度以及樣品的黏稠度等因素，將嚴重的影響到測量的 SPF 結果。

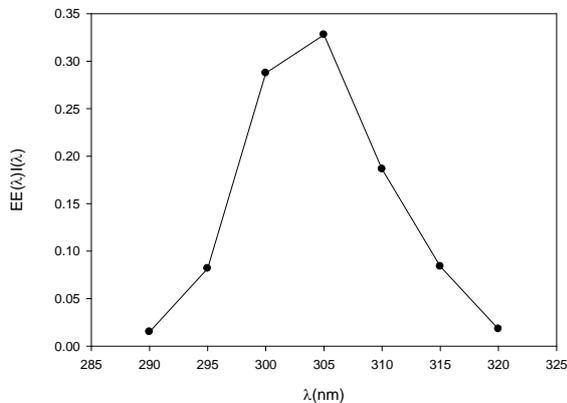
因此使用該類儀器的操作者，皆必須經過一段長時間的訓練以及熟練，才能測得較精密及準確的 SPF 數值。其次該測定方式除了無法直接用於低黏度的樣品測定，如植物萃取液，則需先將其製成其它產品後才能測定，過程會變得更加繁瑣之外。另外，對於高稠度的劑型，如口紅條及髮臘等，也無法直接測定。因而使得該測定儀用以測定不同型態的防晒產品或含防晒成分的物質時，在實際 SPF 值的測定受到某些程度上的限制。

為了彌補以上市售 SPF 測定儀器的測定限制，因此開發具有安全、快速且精密，並可同時應用於較高或低黏度樣品的 SPF 測定法，將有其重要性。1986 年 Mansur.J.S....等人提出[9]，直接利用紫外光譜儀所測得的吸收光譜、太陽光中各波長的紫外光強度以及各波長紫外光導致的紅斑係數之間乘積的積分，導出防晒係數(SPF)的測定方程式。其換算公式，如下：

$$SPF = CF \times \sum EE(\lambda) \times I(\lambda) \times abs(\lambda) \dots\dots(1)$$

上述公式中,CF(correction factor)為校正因子、EE(erythema efficiency)表示紅斑係數、I(intensity of radiation)為自然光輻射強度、 λ (wavelength)為輻射光波長、abs(absorbance)表示待測物對紫外光的吸收度。

依據上述SPF的測定方程式,1979年 Robert M. Sayre [2] 等人,提出如圖一所示在波長範圍從290到320 nm中,以每隔5nm共七點的EE×I(模擬太陽光)乘積值,作為測量SPF的依據。此測量基準也曾被Vanessa V. da Silva 等人[10],應用在一些低黏度的植物萃取液的SPF測定。



圖一·紅斑性係數及模擬陽光強度乘積值對波長之變化關係曲線圖

然而 Robert M. Sayre 所提出的 EE×I 參考指標,在實際應用上除了波長分佈的範圍過於限制外,波長解析度也明顯不足。因而可能影響 SPF 測定的精密度及準確度。為了改善上述所指指標數的不足,可能造成 SPF 測定的影響。本研究進一步採用 Labsphere UV-1000S 紫外線 SPF 測定儀操作手冊中,所提供的更大波長範圍(280-400nm)中 61 點波長的相關 EE 及 I 的數據,作為開發更能符合實際應用的簡易 SPF 的測量法。

二、材料及方法

(一). 防曬配方之化粧品原料：

將防曬配方之成份原料分成 A 相及 B 相, A 相包含 Span 80(2.5 克)、Tween 60(2.5 克)、Isopropyl Palmitate (3 克)、C₁₂₋₁₅ Alkyl Benzoate (4 克)、Cyclopentasiloxane(5 克)、Germaben II(0.6 克)、Octyl

Methoxy Cinnamate (商品名 PMCX)、Octocrylene、4-Tert-Butyl Methoxy Dibenzoyl Methane (商品名 P1789)、TiO₂、而 B 相則包含 Carbopol1342(0.15 克)、Propylene Glycol(5 克)、Triethanolamine(0.2 克)

(二). 其他原料：95% Ethanol

以上之所有原料均於購入後直接使用。

(三). 防曬乳液之調製

防曬乳液之調製是先秤取 A 相原料,亦即將所有成分全部先混合在一起,另秤取 B 相原料,即稱取所有水相成分。然後,將 A、B 兩相個別加熱至 75°C 後,再把 A 相逐漸加入 B 相中並使用攪拌機 (IKA® Eurostar digital/P1)以 1000 rpm 進行乳化,乳化完成後以 250 rpm 持續攪拌,降溫至 45°C 時加入 C 相(即酸鹼調整劑, Triethanolamine)使乳化劑型產生,並持續攪拌至室溫為止,每一批次為 100 克的防曬乳液,共調製 15 個防曬乳液(No.1~No.15)。此 15 個防曬乳液除了防曬成份含量比例不同外(參考表一),其他之化粧品原料在每個配方均相同。

(四). 樣品處理

精稱防曬乳液樣品,然後以 95% 酒精溶解配製成 1000ppm 的儲備溶液,再以不同體積 95% 酒精稀釋儲備溶液,製備不同濃度的測量溶液,裝於褐色瓶中待測。

(五). 紫外光光譜分析儀測定 SPF 值

測定條件使用 1cm 石英槽,以紫外光/可見光光譜儀 (Cary 1E UV-Visible Spectrophotometer) 掃描波長範圍為 280~400 nm 之全光譜。將測定各波長的吸收值,帶入自行開發的公式中計算出 SPF 值,並與 SPF 測定儀的測定值比較。

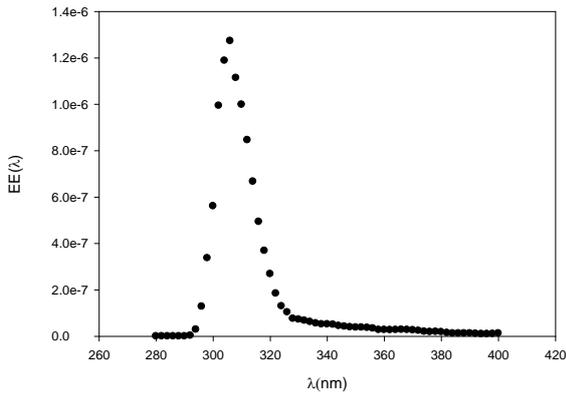
(六). 防曬係數分析儀測定 SPF 值

使用防曬係數測定儀(Ultraviolet Transmittance Analyzer, Labsphere's UV-1000S) 測定樣品之 SPF 值。取 SPF-4 的標準品均勻點置測試片上,再以手均勻塗抹,直至最終量為 2 mg/cm²,靜置 20 分鐘後,將石英片置於儀器下接受紫外線照射,隨機選取 5 點測量 SPF 數據,標準品所測定所得之平均值與標示值相符合即可。防曬乳樣品之 SPF 測定方式與標準品相同。每個配方產品依據以上步驟,重複塗抹測定三次。

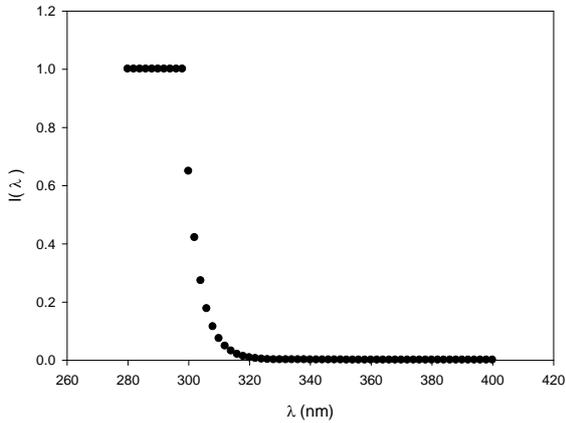
三、結果與討論

(一). 建立 $EE(\lambda) \times I(\lambda)$ 對 λ 變化關係函數

Labsphere UV-1000S SPF測定儀，在操作手冊說明中，提出一組波長從280到400nm 更大範圍以及每隔2nm共六十一點的更高波長解析度的 EE 以及 I (實際太陽光) 值，作為該儀器用於測定SPF值的依據。圖二及三分別表示各波長的致紅斑係數以及太陽光強度的變化關係圖。

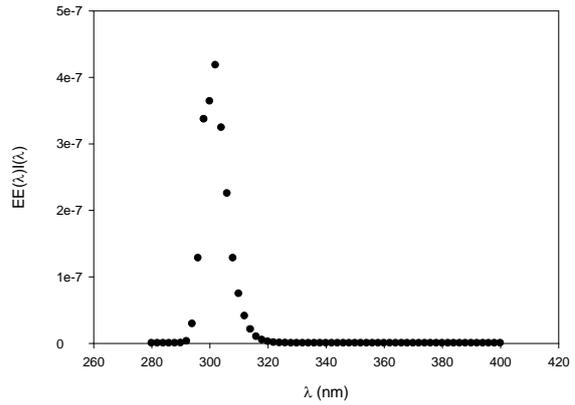


圖二:紅斑性係數 $EE(\lambda)$ 對波長 λ 之變化關係曲線圖



圖三:陽光強度 $I(\lambda)$ 對波長 λ 之變化關係曲線圖

為了建立 $EE(\lambda) \times I(\lambda)$ 對 λ 變化關係函數，首先將圖二及三的 $EE(\lambda)$ 以及 $I(\lambda)$ 對波長的變化關係結合成 $EE(\lambda) \times I(\lambda)$ 乘積對波長的變化關係，結果如圖四所示。



圖四: $EE(\lambda)$ 與 $I(\lambda)$ 乘積值對波長的變化關係圖

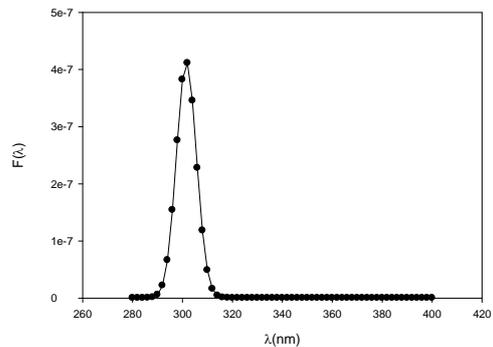
依據防曬係數(SPF)的測定方程式，將圖四的變化關係與代測物所測得的光譜結合積分後，再以校正因子校正即可完成代測物的 SPF測定。雖然依此方式可有效的提高波長使用範圍及其解析度，然而，在實際應用時如果使用不同型態及條件的紫外光譜儀測得吸收光譜，當要將此不同波長範圍及解析度的吸收光譜與圖四的 $EE(\lambda) \times I(\lambda)$ 值結合計算SPF值時，常需要先進行挑選與 $EE(\lambda) \times I(\lambda)$ 值一致的波長才能完成計算，因此將會造成SPF值測定的不便性及困難度。

為了克服此不利因素，本實驗即將圖四的變化關係，以高斯數學回歸方式 找出最貼近的 $EE(\lambda) \times I(\lambda)$ 乘積對波長變化關係的代表函數， $F(\lambda)$ ，如下方程式所示。

$$F(\lambda) = Y_0 + A \exp(-0.5 (\ln(\lambda/\lambda_0) / B)^2) \dots\dots (2)$$

函數中，各參數的數值分別為:

$$A=4.1302 \times 10^{-7}; \quad B=0.0133; \lambda_0=301.5856 \quad \text{以及} \quad Y_0=5.5984 \times 10^{-10}$$



圖五: $EE(\lambda) \times I(\lambda)$ 值及 $F(\lambda)$ 對波長的變化關係

圖五 表示 $EE(\lambda) \times I(\lambda)$ 值及 $F(\lambda)$ 函數計算值對波長的變化關係圖。結果顯示 $F(\lambda)$ 的變化關係圖與 $EE(\lambda) \times I(\lambda)$ 值對波長的變化圖非常相似，其回歸係數 R 值達 0.992。另外，將兩變化關係圖分別進行對各波長的積分面積計算，所得 $F(\lambda)$ 函數面積除 $EE(\lambda) \times I(\lambda)$ 值的面積的比值為 99.89%，也說明兩圖的積分面積誤差僅有 0.11%。因此，以下列各波長的函數計算值取代各波長 $EE \times I$ 乘積指標值的等式，用於 SPF 的測定，是具有高的可行性。

$$F(\lambda) = EE(\lambda) \times I(\lambda) \dots\dots (3)$$

(二). CF 值的建立

將 $F(\lambda)$ 代入 SPF 的測定方程式後，則方程式改寫成下列表示方式：

$$SPF = CF \Sigma F(\lambda) \times abs(\lambda) \dots\dots(4)$$

其中 CF 參數表示校正因子，也就是一種轉換因子用於將 $\Sigma F(\lambda) \times abs(\lambda)$ 轉換成 SPF 值。因此，SPF 的測定，首先必須先完成此測定系統的 CF 值的確立。本研究的實驗是使用標準 SPF 30 乳液作為測定 CF 值的標準依據。首先將 SPF 30 乳液，以 95%酒精稀釋配製成 200、100、50、30、20、10 以及 5 ppm 含量的溶液。然後，分別測其吸收光譜。結果顯示 SPF 30 乳液在 UVA 及 UVB 有明顯的吸收。

將光譜圖的波長代入(2)方程式即可得與光譜圖波長一致的 $F(\lambda)$ 值，換言之也就是 $EE(\lambda) \times I(\lambda)$ 的代表值。然後將各波長的 $F(\lambda)$ 乘於吸收光譜中各波長的 $abs(\lambda)$ 所得乘積值對波長作圖，可計算各變化關係圖的積分面積, A_c ，或稱為未經校正的 SPF_{UC} 值。

將各不同 SPF 30 乳液含量的溶液所測得的 A_c 值對含量作圖。結果顯示， A_c 值對濃度的變化呈回歸係數, $R=0.9996$ 的線性變化關係。其直線方程式為

$$A_c = mC + b \\ = 1.89 \times 10^{-8} C - 4.82 \times 10^{-9} \dots\dots(5)$$

將計算所得的 A_c 取代 SPF 測定方程式(4)中的 $\Sigma F(\lambda) \times abs(\lambda)$ 。則可將方程式改寫成下列表示方式：

$$SPF_c = CF_c \times A_c \dots\dots(6)$$

其中 SPF_c 表示含 SPF 30 乳液濃度 C 溶液的 SPF 值。如果將 SPF_c 乘以稀釋倍數 D 則可換算成 SPF 30。上述方程式則表示如下：

$$SPF30 = CF_c \times D \times A_c \dots\dots(7)$$

因此各濃度的 CF 可由下列方式計算取得。

$$CF = SPF\ 30 / D \times A_c \dots\dots(8)$$

方程式(5)的斜率，m，即代表每ppm的SPF 30 含量的 A_c 變化量。因此方程式(8)中 A_c 以 m 代入則可依下列方式換算取得更具代表性的 CF 值。

$$CF = SPF\ 30 / D \times m \dots\dots(9)$$

其中 m 等於 1.89×10^{-8} 相當於 1ppm 濃度的 A_c 。因此稀釋倍數 D 等於 1.0×10^6 代入計算。所得 CF 值為 1590，作為 SPF 測定的依據。所以本研究開發的簡易 SPF 測定方程式則可寫成：

$$SPF = 1590 \times D \times A_c \dots\dots(10)$$

(三). 簡易 SPF 檢測法的驗證

15 種不同 SPF 值的調製乳液，其配方如表一所示。利用 Labsphere UV-1000S SPF 測定儀，分別測得的三次平均 SPF 值作為 $SPF_{(儀器)}$ 的參考值。結果如表二所示。另外，將各乳液分別以 95% 酒精溶解並稀釋配製成 10ppm，然後分別測其吸收光譜。

表一.防曬配方之各種防晒成份之組成含量

成份 配方	PMCX w/w %	OCT w/w %	P1789 w/w %	TiO ₂ w/w %
No.1	0.5	0.5	0.5	0
No.2	5	1	2	0
No.3	5	4	2	0
No.4	6	4	2	2
No.5	10	6	2	0
No.6	1	0.5	1	0
No.7	2	1	1	2

No.8	6	1	2	0
No.9	3	3	2	0
No.10	1	0.5	0.5	0
No.11	1	1	1	0
No.12	3	7	2	0
No.13	7	7	2	0
No.14	10	7	3	0
No.15	10	7	2	2

將光譜中波長280至400nm 範圍的吸收度，結合以 $F(\lambda)$ 函數方程式計算出各波長代替 $EE(\lambda) \times I(\lambda)$ 乘積值的 $F(\lambda)$ 後，測得該稀釋濃度樣品乳液的各波長積分面積 A_c 。最後，代入方程式(10)並以10ppm稀釋倍數 1.0×10^5 計算即可得到各樣品乳液的測定的 $SPF_{(簡易)}$ 值。分別如表一所示。

表二. 商用儀器及簡易法測定的 SPF 以及標準偏差(n=3)

樣品乳液	$SPF_{(儀器)}$	$SD_{(儀器)}$ n=3	$SPF_{(簡易)}$	$SD_{(簡易)}$ n=3
No.1	6.8	0.68	8.1	0.43
No.2	23.0	1.01	19.2	0.33
No.3	31.5	0.58	32.9	0.21
No.4	45.5	0.78	34.4	0.45
No.5	47.3	1.02	50.4	0.71
No.6	11.6	0.56	12.0	0.45
No.7	18.3	2.87	8.8	0.37
No.8	24.0	0.78	22.9	0.37
No.9	22.1	1.03	21.8	0.45
No.10	11.2	1.56	9.9	0.47
No.11	15.1	0.56	14.9	0.56
No.12	33.5	0.96	32.8	0.59
No.13	42.0	1.23	46.3	0.45
No.14	53.8	2.10	58.2	0.31
No.15	58.0	2.20	41.5	0.35
備註: 標準品($SPF=4$)之 $SD=0.27(n=3)$				

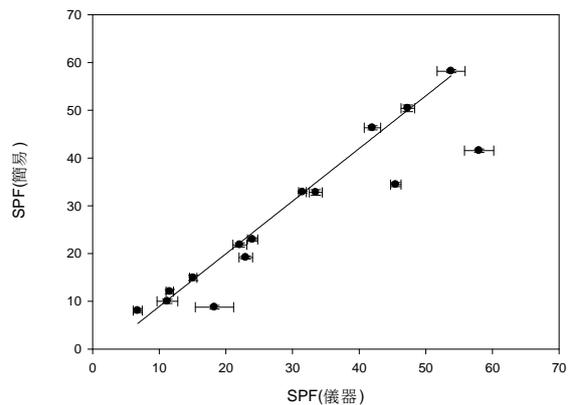
表二. 結果顯示以簡易方法三次重複測得的標準偏

差較儀器所測得的為低，此結果表示簡易測定法由於僅需將樣品乳液定量稀釋即可測定。SPF儀器測定時則需要先將乳液定量塗覆在測定平板上，也可能因此產生厚度不均的變異，而造成精密度較簡易測定法差的結果。

圖六.表示利用最小平方線性回歸方式製得的 $SPF_{(簡易)}$ 對 $SPF_{(儀器)}$ 變化關係圖。結果顯示當排除 NO.4、NO.7 及 NO.15 三種含有 TiO_2 防曬成份乳液後，其它樣品乳液以儀器測定的 $SPF_{(儀器)}$ 值與本研究開發的簡易法測定的 $SPF_{(簡易)}$ 的變化具有好的線性對應關係。其線性方程式為：

$$SPF_{(簡易)} = 1.10(\pm 0.35)SPF_{(儀器)} - 2.15(\pm 10.70) \dots (6)$$

其線性回歸係數，R 值為0.993。將方程式(6)中的斜率及截距與理論值1及0，以95%的可信度範圍進行T值測試。結果測得的斜率及截距的T值分別為1.02及0.70，皆小於統計上2.23的理想T值，由此顯示兩者方法並無明顯差異性。然而，圖六結果也另外顯示出No.4、No.7 及 No.15 明顯偏離此關係線。也就是對於含有 TiO_2 防曬成份的乳液，以簡易測定法測定的 $SPF_{(簡易)}$ ，其數值比儀器測定的 $SPF_{(儀器)}$ 值有偏低現象。此現象可能是由於 TiO_2 不易溶解或分散在酒精溶劑中所造成的結果。由以上的實驗結果證明，簡易SPF測定法確實可有效用於含可溶性防曬劑的不同型態化妝產品的 SPF 測定。



圖六.SP_F(簡易) 對 $SPF_{(儀器)}$ 的變化關係圖。

四、參考文獻

1. Santos, E. P., Freitas, M. Z., Souza, K. R., & Garcia, S. (1999). In vitro and in vivo determinations of sun protection factors of sunscreen lotions with octylmethoxycinnamate. *Int J Cosmet Sci*, 21, 1-5.
2. Sayre, R.M., Agin, P.P., LeVee, G.J., Marlowe, E., 1979, A comparison of in vivo and in vitro testing of suncreening formulas, *Photochem Photobiol.* 29,559-566.
3. Springsteen, A., Yurek, R., Frazier, M., & Carr, F. K. (1999). In vitro measurement of sun protection factor of sunscreens by diffuse transmittance enhanced flushing of tetrachloroethylene. *Anal Chim Acta*, 380, 155-164.
4. Federal Register. (2007). 72(165).
5. DeBuys, H. V., Levy, S. B., Murray, C. J., Madey, D. L., & Pinnell, S. R. (2000). Modern approaches to photoprotection. *Dermatol Clin*, 18(4), 577-590.
6. Bernd Herzog, Grenzach-Wyblen, (2002). Prediction of sun protection factors by calculation of transmissions with a calibrated step film model, *J. Cosmet.Sci.*,53,11-26.
7. L.Ferrero, M.Pissavini, S. Marguerie, and L.Zastrow, (2003). Efficiency of a continuous height distribution model of sunscreen film geometry to predict a realistic sun protection factor. *J.Cosmet.Sci.*,54,463-481.
8. Garoli, D., Pelizzo, M. G., Nicolosi, P., Peserico, A., Tonin, E., Alaibac, M. (2009), Effectiveness of different substrate materials for in vitro sunscreen tests, *J Dermatol Sci*, 56(2), 89-98.
9. Mansur, J.S., Breder, M.N.R., Mansur, M.C.A., Azulay, R.D., (1986), Correlacao entre a determinacao do factor de protecao solar em seres humanos e por espectrofotometria, *Anal. Bra. Dermatol.* 61,167-172.
10. Vanessa V.da Silva, Cristina D.Ropke, Rebeca L.de Almeida, Denise V.Miranda, Clarissa Z.Kera, Diogo P.Rivelli, Tania C.H. Sawada, Silvia B.M. Barros (2005), Chemical stability and SPF determination of pothomorpheumbellata extract gel and photostability of 4-nerolidylcatechol, *International Journal of Pharmaceuticas* 303,125-131.

The development of dilution spectroscopy for determining SPF of Sunscreen products

Chur Ming Chang¹ Miao Lin Chang^{2*}

¹ Department of Medicinal Chemistry,

² Department of Cosmetic Science,

Chia-Nan University of Pharmacy and Science, Tainan, Taiwan 71710, R.O.C

Abstract

Sunscreen products' ability to protect against the sun has often been estimated by diffuse transmittance analyzer (diffuse spectroscopy) through measuring SPF value (Sun Protection Factor). In the present work, more data of $I(\lambda)$ and $EE(\lambda)$ from manual of Labsphere UV-1000S were included and a modifying model were achieved via a probability function. Furthermore, using an emulsion with SPF30 as a standard for determining corrective factor (CF), the corrected SPF value of sunscreen products measured by dilution spectroscopy can be calculated based on the 1590 of CF. Finally, the SPF measured by dilution spectroscopy was compared to that by diffuse spectroscopy. The results showed that there is a good linear relation with correlation coefficient of 0.9980 between the two methods.

Keyword: Sunscreen products, SPF (Sun Protection Factor), Erythema efficiency($EE(\lambda)$), Dilution spectroscopy, Diffuse spectroscopy

*Correspondence: Department of Cosmetic Science, Chia-Nan University of Pharmacy and Science, Tainan, Taiwan 71710, R.O.C
Tel: (06)2664911~2416
E-mail: s22165@mail.chna.edu.t