

Determination of the sun protection factor of sunscreens

Kinda Andrea, Berze Boglárka-Katalin, Fogarasi Erzsébet*, Sipos Emese, Fülöp Ibolya

George Emil Palade University of Medicine, Pharmacy, Science and Technology of Targu Mures

Abstract • Proper sun protection plays a key role in protecting against the harmful effects of UV radiation from the sun. Using sunscreen products protects the skin from sunburn, prevents it from ageing and reduces the risk of skin cancer. The aim of this research is to measure the sun protection factor (SPF) of commercially available products and compare it with the SPF value on the packaging. We also looked at whether the ratio and combination of sunscreen ingredients affect the effectiveness of the product. The SPF values of eight sunscreen products were tested. The value was determined using an in vitro method based on absorbance measurements with a UV spectrophotometer. Based on the results obtained, the actual SPF values of the products were calculated using Mansur's formula. The SPF values we determined differed by 46.82% on average from the values indicated on the packaging of the sunscreen products. For those products where the SPF value on the packaging was higher (SPF 50), a larger deviation from the measured values was observed, but some deviation was observed for all products tested. However, the combination and proportion of substances in the products did not influence the differences obtained.

Keywords • sun protection factor, sunscreen, UV spectrophotometry

DOI: 10.2478/orvtudert-2022-0004

Bulletin of Medical Sciences 2022, 95(1): 64–77

Nowadays, people are paying more attention to proper sun protection, as the harmful effects of UV radiation are widely known. Proper sunscreen use can protect against the damaging effects of sunlight on the skin, reducing the risk of sunburn, ageing and skin cancer. Although sun protection has been shown to have many positive effects, care must be taken to use it in moderation so that it does not affect our body's vitamin D levels. However, in addition to the proven efficacy of sunscreens, it should be noted that they also have adverse effects on the environment, particularly marine life [1].

The skin

The outer covering of our body is the skin, together with

its appendages such as hair, nails, and glands. The skin is made up of three layers: the outermost layer is the epidermis, followed by the dermis, and the innermost layer is the hypodermis. The epidermis is for protection, the dermis contains loose fibrous connective tissue and elastic fibers, and the hypodermis is mainly composed of adipose tissue [2].

The light

Light is the energy emitted by the Sun, reaching the Earth in about 8.3 minutes [3]. It is both a wave and a particle. The length of a period of an electromagnetic wave is the wavelength, measured in nanometers (nm) [4]. The electromagnetic spectrum of light can be divided into radio waves, microwaves, infrared waves, visible light, ultraviolet waves, and X-rays and gamma rays, based on wavelength and frequency. Radio waves have the lowest frequency, while gamma rays have the highest. Wavelength is inversely proportional to frequency, so radio waves will have the longest wavelength and gamma rays the shortest, with the wavelength decreasing in between in the order given above. Visible light has a wavelength of 400-700

Corresponding author

Erzsébet Fogarasi

Faculty of Pharmacy, Department of Toxicology and Biopharmacy

38 Gheorghe Marinescu Street

540142 Targu Mures, ROMANIA

Email: erzsebet.fogarasi@umfst.ro

nm, infrared radiation (IR) has a longer wavelength than light visible to the human eye, while ultraviolet radiation (UV) has a shorter wavelength. Photoprotection is designed to protect our skin from UV radiation, which has a wavelength of between 100-400 nm. This range can be further subdivided. The range between 400-315 nm is called UVA, between 315-280 nm UVB and between 280-100 nm UVC. A significant proportion of UV radiation is filtered by the ozone layer, with UVA radiation reaching the Earth's surface in 90-99% of cases, and UVB accounting for the remaining 1-10%. UVC does not reach the Earth's surface at all, being blocked by the ozone layer [4-6]. The wavelength of the radiation depends on how deeply it penetrates the skin. As UVA has the longest wavelength and the lowest energy, it penetrates the deepest layers of human skin and therefore plays a significant role in the development of skin cancer. UVB has a shorter wavelength but higher energy, so it only penetrates the outer layers of the skin, causing sunburn, reddening, and tanning of the skin, which can also lead to skin cancer. UVC radiation, which has the shortest wavelength but the highest energy, does not penetrate the skin. UV radiation also has immunosuppressive effects [7,8].

Light protection

To protect the skin from the harmful effects of the sun's rays, it is important to use the right sunscreen. The efficacy of a sunscreen depends on the active ingredient and the right formulation, but it is important to stress that no sunscreen product can provide complete protection from radiation, even if it covers both the UVA and UVB spectrums. The effectiveness of a product is expressed in terms of its Sun Protection Factor (SPF), which shows how long one can stay in the sun without getting sunburned when using sunscreen (**formula 1**):

$$SPF = \frac{MED - \text{with sunscreen usage}}{MED - \text{without sunscreen usage}}$$

where MED - minimum erythema dose.

So, in theory, using SPF 50 sunscreen will allow you to stay in the sun 50 times longer without sunburn than if you do not use sunscreen. However, this is also affected by the intensity of the radiation, so at high intensities, sunscreen will provide less protection for a shorter time. Correct application is also important for adequate protection, which means applying at least 2 mg/cm² of prod-

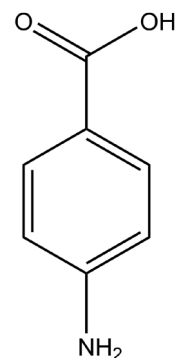


Figure 1. Structural formula of PABA [13]

uct to the skin, and reapplying sunscreen is also important. The SPF shows the degree of protection against UVB radiation, UVA protection should be at least one-third of that. The increase in the level of protection is not linear with the number of SPF values. SPF 15 blocks 93% of UVB radiation, SPF 30 blocks 97% and SPF 50 blocks 98% [9-11].

Breakdown of sunscreens

There are records of the use of different sunscreens as early as the 19th century. The first sunscreen, para-aminobenzoic acid (PABA), was patented in 1943 (Figure 1). At present, sunscreen is understood to be a substance that, when applied to the skin, reduces the harmful effects of sunlight. Sunscreens can achieve this in several ways: by reflecting the radiation, by dispersing it or by absorbing it [12]. The active ingredients in sunscreens can be inorganic (physical) or organic (chemical) sunscreens. Chemical sunscreens can be further subdivided into two groups depending on the wavelength range in which they show maximum absorption: those that are effective against UVA and those that are effective against UVB [7].

Physical sunscreens

Physical sunscreens work by reflecting light, such as titanium dioxide (TiO₂) and zinc oxide (ZnO). These materials can block both UVA and UVB radiation, but zinc oxide is more effective for UVA radiation, while titanium dioxide has a greater effect on UVB. Their disadvantage is that they must be applied in a thick layer on the skin to achieve adequate sun protection. The active ingredients are added to sunscreens in the form of nanoparticles, but as they form free radicals when exposed to sunlight, they are used in a coated form, for example using silicone for coating [7,9].

Chemical sunscreens

Chemical photoprotectors absorb the energy of photons, causing the molecule to enter an excited state, and when it returns to its ground state, it emits energy at longer wavelengths, either in the visible or infrared region [13]. Such chemical photoprotectors are oxybenzone (Figure 2), homosalate, para-aminobenzoic acid and octinoxate. As mentioned, chemical sunscreens can be divided into those that protect against UVA radiation and those that protect against UVB radiation. UVA sunscreens can be further divided into two groups, the first type protects against radiation between 320 and 340 nm, while the second type protects against radiation between 340 and 400 nm. Benzophenones protect against both UVA and UVB radiation, in the UVA range they are effective against radiation in the 320–350 nm wavelength range. Oxybenzone is the most used of the benzophenones, although it has the disadvantage of frequently causing allergic contact dermatitis. The anti-UVB agents also absorb radiation, thus providing protection. The absorbed radiation is emitted as heat. PABA, the first sunscreen to be patented, provides superior UVB protection, benefits the sunscreen's resistance to water and perspiration and helps skin pigmentation. It has the disadvantage of causing contact dermatitis in many cases, so it is preferable to replace it with a derivative such as Padimate O (octyl dimethyl PABA). Cinnamates (octinoxate, quinoxate) are also substances that rarely cause skin irritation and are therefore among the most commonly used sunscreens. Salicylates (octisalate, homosalate, trolamine salicylate) are weak UVB filters, and are used in combination with other photoprotectors because they improve their photostability. Many sunscreens combine physical and chemical photoprotector substances to enhance their efficacy against UV radiation [7].

Toxic effects of sunscreen

Several studies have investigated the *in vivo* and *in vitro* effects of organic sunscreens, suggesting that the active ingredients may act as endocrine disruptors. Chemical sunscreens can penetrate easily into the skin due to their lipophilicity, but can also be absorbed orally, for example, by ingestion from the hand [15].

Sunlight and vitamin D

UVB radiation from sunlight on our skin converts the 7-dehydrocholesterol in our body into vitamin pre D₃.

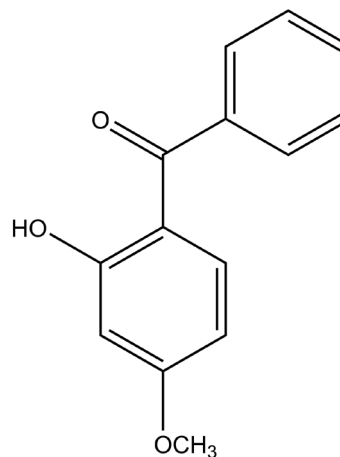


Figure 2. Structural formula of oxybenzone [13]

Although sunscreens protect against UVB, none of them can provide 100% protection, so they do not prevent vitamin D synthesis.

International legislation on sunscreen substances

Under current European Union legislation, sunscreen products fall into the category of cosmetics regardless of their formulation. There are 31 UV filters approved for use in sunscreens (Annex VI of Regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament and of the Council on cosmetic products) [17], of which four are nano sized UV filters. There are also strict regulations on what can and must be labelled on the product, based on the European Commission's Regulation (EC) No 1223/2009 on cosmetic products. No product can be claimed to provide 100% protection from UV radiation or to provide all-day protection without reapplication. Sunscreens should carry warnings about the correct use of the product, such as "Do not stay in the sun too long, even when using the product", "Warning: using less than the recommended amount will significantly reduce the level of protection" and "Do not expose babies and children to direct sunlight". In addition to these, the SPF value must also be indicated on the packaging and classified as "low", "medium", "high", "very high" [8,17]. In the United States of America, the regulation and testing of sunscreen formulations is the responsibility of the Food and Drug Administration (FDA) as they are considered OTC (over the counter) products and are required to undergo SPF determination tests [18].

Objective

The aim of this work is to evaluate whether the SPF values on the packaging are the same as the results we measured for several commercial products, and whether the degree of difference is affected by whether the SPF value on the packaging is low, medium, or high. We also investigated the extent to which the photoprotector ingredients in the product affect its efficacy.

Material and method

Instruments and reagents: analytical balance (Mettler Toledo AB54-S, Switzerland), water purification equipment (Millipore, USA), Elma and Transsonic 700/H ultrasonic water bath, automatic pipettes Biohit, Shimadzu - UV-1601 spectrophotometer (Shimadzu Corporation Chromatographic & Spectrophotometric Instruments Division, Japan), HPLC purity ethanol (gra-

Table 1. Active ingredients of the products and indicated SPF values

Product marking	Active ingredients	Indicated SPF value
Product 1	Homosalate	50
	Benzophenone-3	
	Ethylhexyl salicylate	
	Avobenzone	
	Octocrylene	
Product 2	Homosalate	30
	Benzophenone-3	
	Ethylhexyl salicylate	
	Avobenzone	
	Ethylhexyl methoxycinnamate	
Product 3	Phenylbenzimidazole sulfonic acid	50
	Ethylhexyl salicylate	
	Avobenzone	
	Octocrylene	
Product 4	Phenylbenzimidazole sulfonic acid	50
	Ethylhexyl salicylate	
	Avobenzone	
	Octocrylene	
	Bis-ethylhexylphenol-methoxyphenyl-triazine	
Product 5	Octocrylene	30
	Avobenzone	
	Ethylhexyl salicylate	
	Ethylhexyl triazole	
	Phenylbenzimidazole sulfonic acid	
Product 6	Ethylhexyl methoxycinnamate	50
	Octocrylene	
	Avobenzone	
	Diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate	
Product 7	Ethylhexyl methoxycinnamate	30
	Octocrylene	
	Avobenzone	
	Diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate	
Product 8	Octocrylene	25
	Avobenzone	
	Ethylhexyl methoxycinnamate	
	Methylene bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol nano	
	Bis-ethylhexyl-oxifenol-methoxyphenyl-triazine	

Table 2. Normalized products function for SPF calculation [19]

Wavelength (nm)	EE x I (normalized)
290	0.0150
295	0.0817
300	0.2874
305	0.3278
310	0.1864
315	0.0839
320	0.0180
Total 1	

dient grade ethanol, LiChrosolv Reag, Merck, Germany), commercially available sunscreens (Product 1-8), which are shown in [table 1](#).

Method. SPF was determined by an *in vitro* method based on absorbance measurements using a UV spectrophotometer.

Preparation of the assays: first, 0.2 g of the test sample was weighed on an analytical balance, placed in a 20 ml volumetric flask, and then ethanol was poured on top, up to about half the volume of the flask. The flask was then shaken by hand until the sample was dispersed and the contents was topped up with ethanol up to the mark. The samples were placed in an ultrasonic bath for 5 minutes to homogenize and release the active substances. The samples were then filtered into a Berzelius beaker using filter paper, removing the first 10 ml of filtrate. We took 500 microliter filtrate, measured with an automatic pipette,

and placed it in a 25 ml volumetric flask, and topped it up to the mark with ethanol. The sample was homogenized by shaking and then placed in a quartz cuvette and UV spectra of the solutions were recorded between 290-320 nm at 5 nanometer intervals, using ethanol as a blank. When necessary, the samples were further diluted, also using ethanol. Three measurements were made for each sample. The SPF of the products was calculated using the Mansur formula ([formula 2](#)) [20] based on the results obtained.

$$SPF_{invitro} = CF \cdot \sum_{290}^{320} EE(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot |(\lambda)|$$

The *EE* in the formula represents the erythema effect spectrum, *I* represents the solar intensity spectrum, *abs* represents the absorbance of the sample and *CF* is a correction factor of 10. is a constant value depending on the wavelength ([table 2](#)).

Results

The UV spectra of products 1 and 8 are illustrated in [figures 3](#) and [4](#).

After measuring the absorbance values of each product, an average of the three measurements was calculated to ensure greater accuracy. We calculated the SPF of the products we tested using Mansur's formula based on the obtained average values ([table 3](#)).

Below is a summary table comparing the SPF values indicated on the packaging with the values we obtained.

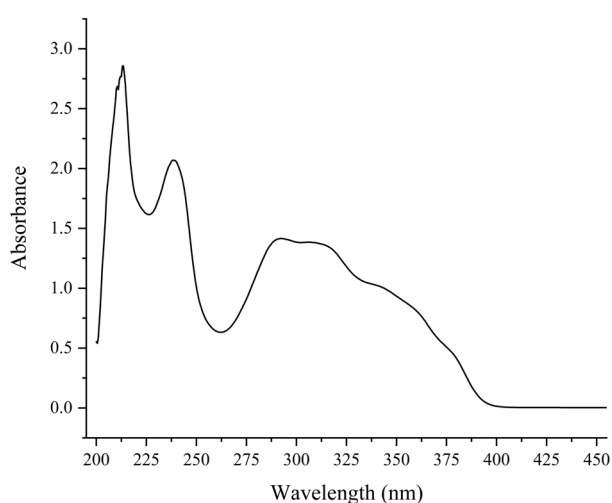
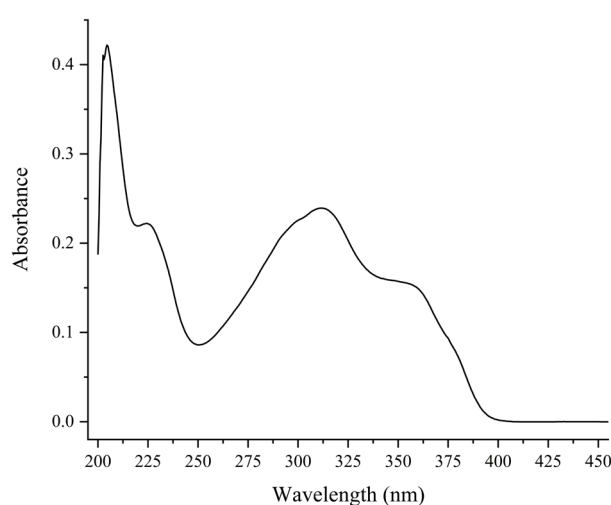
**Figure 1.** UV spectrum of Product 1**Figure 2.** UV spectrum of Product 8

Table 3. The sum of the values obtained for each product at different wavelengths and the final SPF value of the products based on our calculations

Wavelength (nm)	<i>EE · I · abs</i> (mean ± standard deviation)							SUM*	SPF	SD
	290	295	300	305	310	315	320			
Product 1	0.017± 0.0009	0.097± 0.0011	0.338± 0.0241	0.385± 0.0182	0.218± 0.0357	0.096± 0.0156	0.020± 0.0081	1.174	11.74	1.58
Product 2	0.032± 0.0023	0.182± 0.0021	0.653± 0.0571	0.762± 0.1012	0.447± 0.0997	0.196± 0.0670	0.038± 0.0204	2.313	23.14	2.12
Product 3	0.016± 0.0084	0.097± 0.0588	0.359± 0.0214	0.426± 0.0425	0.241± 0.0584	0.105± 0.0611	0.022± 0.0022	1.269	12.70	1.85
Product 4	0.017± 0.0044	0.101± 0.0501	0.373± 0.0063	0.443± 0.0012	0.252± 0.1381	0.111± 0.0041	0.023± 0.0022	1.322	13.22	1.54
Product 5	0.020± 0.0009	0.125± 0.0901	0.478± 0.0087	0.578± 0.0981	0.331± 0.0871	0.146± 0.0457	0.029± 0.0032	1.710	17.11	1.99
Product 6	0.024± 0.0021	0.141 0.0080	0.516± 0.0085	0.607± 0.1410	0.359± 0.0119	0.160 ±0.1160	0.032± 0.0008	1.840	18.41	2.04
Product 7	0.065± 0.0058	0.267± 0.1290	0.917± 0.0025	1.087± 0.0091	0.646± 0.0991	0.287± 0.0064	0.056± 0.0094	3.327	33.27	2.32
Product 8	0.038± 0.0015	0.185± 0.0217	0.655± 0.0086	0.764± 0.0019	0.446± 0.0076	0.199± 0.0887	0.040± 0.0979	2.330	23.30	1.67

$$*SUM = \sum_{320}^{290} EE \cdot I \cdot abs$$

On average, our results differed by 46.28% from the values indicated on the box (table 4).

Discussion

Based on our results, for all products, there was a discrepancy between the results we obtained, and the results indicated on the packaging. It was observed that products with a high SPF value had much larger differences than

sunscreens with a low SPF value. The largest discrepancy was observed for Product 1, where we measured a result of 11.74, while the packaging indicated SPF 50, with a difference of 38.26 between the two (Figure 3 shows the UV spectrum of Product 1). In contrast, the smallest discrepancy was observed for Product 8 (Figure 4), where the indicated SPF was 25 and our measured result (23.30) was only 1.7 times smaller. In addition, in one case we observed that the result we obtained was higher than the one indicated on the packaging, this can be seen in the

Table 4. Calculated SPF value of the test product compared to the value indicated on the packaging

	Product							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Calculated from SPF value (a)	11.74	23.14	12.70	13.22	17.11	18.41	33.27	23.30
SPF value (b) indicated on the packaging	50	30	50	50	30	50	30	25
Difference (a - b)	38.26	6.86	37.3	36.22	12.89	31.59	3.27	1.70
Percentage difference (a - b)	76.5%	22.8%	74.6%	72.4%	42.9%	63.1%	10.9%	6.8%

case of Product 7, where we measured 33.27 compared to the SPF 30 indicated on the product.

In addition, it is important to note that even after a lengthy investigation, we found no evidence that the combination and ratio of sunscreens in the products influenced our results. The SPF value is also determined by the presence of physical sunscreens in the product, which cannot be accurately measured by the method tested, and therefore formulations that do not contain ZnO and/or TiO₂ were tested.

Results like our own have been reported in the literature. In a study by Dutra EA et al (2004) [19], also using spectrophotometry, a similar result was obtained, where products with higher SPF values (SPF 20–30) on the packaging had lower measured values with larger variations [19]. Fonseca AP et al (2013) measured larger deviations for sunscreens with SPF 50 than for products with SPF 20 or SPF 30 [20]. A study by Andrews DQ et al (2021) reported that the measured SPF values of the tested products were significantly lower than the SPF value indicated on the products, with an overall 42–59% lower value than the indicated value [21].

Conclusion

Based on the results obtained, the highest variation was observed for products with a high SPF value. This raises, on the one hand, the applicability of the Mansur formula for products with higher SPF values and, on the other hand, it may be a warning because products with high SPF values are recommended for children, the elderly, or individuals with prolonged sun exposure. However, it is still important to use sunscreen because, regardless of their efficacy, they are healthier for your body than direct sun exposure. By using the right sunscreen, we can prevent the development of fine wrinkles and pigment spots, and protect our bodies from developing skin cancer caused by UV radiation.

References

- DiNardo JC, Downs CA. Dermatological and environmental toxicological impact of the sunscreen ingredient oxybenzone/benzophenone-3. *J Cosmet Dermatol-U.S.* 2018 Feb;17(1): 15–9.
- Meshcer A L. Junqueira's Basic Histology: Text and Atlas, Fifteenth Edition. Ed. United States: McGraw-Hill; 2018. 121–125 p.
- François Mignard. Astronomical distance scales. *Comptes Rendus Physique.* 2019 Jan;20(1–2):140–52.
- Sliney D. H. What is light? The visible spectrum and beyond. *Eye.* 2016 Jan;30(2), 222–9.
- Solano F. Photoprotection and Skin Pigmentation: Melanin-Related Molecules and Some Other New Agents Obtained from Natural Sources. *Molecules.* 2020 Mar;25(7):1537.
- Cohen LE, Grant RT. Sun Protection: Current Management Strategies Addressing UV Exposure. *Clin Plast Surg.* 2016 Jul;43(3):605–10.
- Drăgăniță AM, Țiplica GS. Actualități în fotoprotecție. *DermatoVenerol.* 2012 Sep;57: 273–84.
- ***Committee recommendation on sunscreen products and their effectiveness claims: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:265:0039:0043:HU:PDF> (Accessed: 2022.10.23).
- ***Penetration of human skin by ultraviolet light, Elérhető: https://library.med.utah.edu/kw/derm/pages/meet_2.htm (Accessed: 2022.10.23).
- *** Sun protection factor (SPF): <https://www.fda.gov/drugs/understanding-over-counter-medicines/sunscreen-how-help-protect-your-skin-sun#spf> (Accessed: 2022.10.23).
- Lionetti N, Rigano L. The New Sunscreens among Formulation Strategy, Stability Issues, Changing Norms, Safety and Efficacy Evaluations. *Cosmetics.* 2017 May;4:4–15.
- Schalka S, Reis VMS. Sun protection factor: meaning and controversies, *An Bras Dermatol.* 2011 May–Jun;86(3):507–15.
- Ruszkiewicz JA, Pinkas A, Ferrer B, Peres TV, Tsatsakis A, Aschner M. Neurotoxic effect of active ingredients in sunscreen products, a contemporary review. *Toxicology Reports.* 2017 May;4:245–59.
- *** Sun Protection and Vitamin D: <https://www.skincancer.org/blog/sun-protection-and-vitamin-d/> (Accessed: 2022.10.23).
- *** Regulation (Ec) No 1223/2009 Of The European Parliament And Of The Council of 30 November 2009 on cosmetic products: https://ec.europa.eu/health/sites/health/files/endocrine_disruptors/docs/cosmetic_1223_2009_regulation_en.pdf.
- ***FDA Takes Steps Aimed at Improving Quality, Safety and Efficacy of Sunscreens: <https://www.fda.gov/news-events/press-announcements/fda-takes-steps-aimed-improving-quality-safety-and-efficacy-sunscreens> (Accessed: 2022.10.23).
- ***Standardisation Mandate Assigned To Cen Concerning Methods For Testing Efficacy Of Sunscreen Products: http://ec.europa.eu/growth/tools-databases/mandates/index.cfm?fuseaction=select_attachments.download&doc_id=1335 (Accessed: 2022.10.23).
- ***Mansur formula: https://pubs.rsc.org/image/article/2014/RA/c4ra11577e/c4ra11577e-t2_hi-res.gif (Accessed: 2022.10.23).
- Dutra EA, Oliveira DA, Kedor-Hackmann ER, Miritello Santoro M. Determination of sun protection factor (SPF) of sunscreens by ultraviolet spectrophotometry. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences.* 2004 Jul–Sep;40:381–5.
- Fonseca AP, Nobre R. Determination of Sun Protection Factor by UV-Vis Spectrophotometry. *Health Care Current Reviews.* 2013 Oct;1:1–4.
- Andrews DQ, Rauhe K, Burns C, Spilman E, Temkin AM, Perrone-Gray S, Naidenko OV, Leiba N. Laboratory testing of sunscreens on the US market finds lower in vitro SPF values than on labels and even less UVA protection. *Photodermatol Photoimmunol Photomed.* 2022 May;38(3):224–32.

Fényvédő termékek napvédő faktorának meghatározása

Kinda Andrea, Berze Boglárka-Katalin, Fogarasi Erzsébet*, Sipos Emese,
Fülöp Ibolya

Marosvásárhelyi „George Emil Palade” Orvosi, Gyógyszerészeti, Tudomány- és Technológiai Egyetem, Gyógyszerészeti Kar, Marosvásárhely, Románia

Összefoglaló • A megfelelő fényvédelem alkalmazásának fontos szerepe van a Nap által kibocsátott UV sugárzás káros hatásaival szembeni védekezésben. A fényvédő termékek használata védi a bőrt a leégéstől, megelőzi annak öregedését és csökkenti a bőrrák kockázatát. A kutatás célja a kereskedelemben megtalálható termékek fényvédő faktorának (SPF-érték) mérése és annak összehasonlítása a csomagoláson feltüntetett értékkel. Vizsgáltuk azt is, hogy a fényvédő anyagok aránya és kombinációja befolyásolja-e a termék hatékonyságát. Nyolc fényvédő termék SPF értékét vizsgáltuk. Az érték meghatározása UV spektrofotométer segítségével történt abszorbancia mérésen alapuló in vitro módszerrel. A kapott eredmények alapján Mansur-képletet alkalmazva számoltuk ki a termékek valós SPF értékét. Az általunk meghatározott SPF értékek átlagosan 46,82%-ban tértek el a fényvédő termékek csomagolásán feltüntetett értékektől. Azon termékek esetén, ahol a csomagoláson feltüntetett SPF érték magasabb volt (SPF 50) nagyobb eltérés volt megfigyelhető a mért értékekkel szemben, de bizonyos mértékű eltérés minden vizsgált termék esetén megfigyelhető volt. A termékeket alkotó anyagok kombinációja és aránya azonban nem befolyásolta a kapott eltéréseket.

Kulcsszavak • fényvédő faktor, napvédő termék, UV-spektrofotometria

DOI: 10.2478/orvtudert-2022-0004

Bulletin of Medical Sciences 2022, 95(1): 64–77

Napjainkban az emberek egyre nagyobb figyelmet szentelnek a megfelelő fényvédelemnek, mivel az UV-sugárzás káros hatásai széles körben ismertté váltak. Megfelelő fényvédő használatával védekezhetünk a napfény bőrkárosító hatásai ellen, csökkentve a leégés, a bőröregedés és a bőrrák megjelenésének kockázatát. Bár a fényvédelem bizonyítottan számos pozitív hatással rendelkezik, oda kell figyelni a megfelelő mértékkel történő alkalmazására, hogy az ne befolyásolja szervezetünk D-vitaminszintjét. Ugyanakkor, a fényvédő krémek bizonyított hatékonysága mellett meg kell említenünk, hogy rendelkeznek káros hatásokkal is a környezetre nézve, főképp a tengeri élővilágra [1].

A bőr

Testünk kültakaróját a bőr képezi függelékeivel együtt, mint a szőr, a köröm és a mirigyek. A bőrt három réteg alkotja. A legkülső réteg a felhám (epidermis), ezt az írha követi (dermis), a legbelső réteg pedig a bőrálja (hipodermis). A felhám szerepe a védelem fenntartása, az írha

laza rostos kötőszövetet és rugalmas rostokat tartalmaz, a bőrálját főképp zsírszövet alkotja [2].

A fény

A fény a Nap által kibocsátott, a Földre körülbelül 8,3 perc alatt érő energia [3]. Egyszerre hullám és részecske jelleggel is rendelkezik. Az elektromágneses hullám egy periódusának hossza a hullámhossz, amit nanométerben (nm) mérünk [4]. A fény elektromágneses spektruma a hullámhossz és a frekvencia alapján osztható fel rádióhullámokra, mikrohullámokra, infravörös hullámokra, látható fényre, ultraibolya hullámokra és röntgen, illetve gamma sugárzásra. A rádióhullámok rendelkeznek a legkisebb frekvenciával, míg a gamma sugarak a legnagyobb. A hullámhossz a frekvenciával fordítottan arányos, tehát a rádióhullámok hullámhossza lesz a legnagyobb, míg a gamma sugaraké a legkisebb, a kettő között pedig a fenti sorrendben csökken. A látható fény hullámhossza 400-700 nm, az infravörös sugárzás (IR) az emberi szem által látható fénynél hosszabb hullámhosszal, míg az ult-

raibolya sugárzás (UV) rövidebb hullámhosszal rendelkezik. A fényvédelem célja, hogy megvédje bőrünket az UV sugárzásoktól, amely hullámhossza 100-400 nm közé tehető. Ez az intervallum tovább osztható. A 400-315 nm közötti tartományban UVA sugárzásról beszélünk, 315-280 nm között UVB-ről, míg 280-100 nm között UVC sugárzásról. Az UV sugárzások jelentős részét az ózonréteg kiszűri, legnagyobb részben az UVA sugárzás ér el a Föld felszínére, 90-99%-ban, a maradék 1-10%-ot az UVB teszi ki. Az UVC egyáltalán nem éri el a Föld felszínét, az ózonréteg megfékezi [4-6]. A sugárzás hullámhosszától függ, hogy milyen mélyen penetrál a bőrbe. Mivel az UVA rendelkezik a legnagyobb hullámhosszal és a legkisebb energiával, behatol az emberi bőr legmélyebb rétegeibe, emiatt jelentős szerepe van a bőrrák kialakulásában. Az UVB kisebb hullámhosszal, de nagyobb energiával rendelkezik, így csak a bőr külső rétegeibe jut be, ez a bőr leégését, kiapirosodását és leburnulását okozza, ezek mellett szintén bőrrákot válthat ki. A legkisebb hullámhosszal, de legnagyobb energiával rendelkező UVC sugárzás, nem jut be a bőrbe. Az UV sugárzásnak mindezek mellett immunszuppresszálo hatása is van [7,8].

Fényvédelem

Ahhoz, hogy megvédjük bőrünket a Nap által kibocsátott sugárzás káros hatásaitól fontos, hogy megfelelő fényvédőt alkalmazzunk. Egy fényvédő hatásossága a hatóanyag mellett, a megfelelő formulálástól is függ, azonban fontos kiemelni, hogy egyetlen fényvédő készítmény sem véd teljes mértékben a sugárzástól, még akkor sem, ha lefedi az UVA és UVB spektrumot is. A termékek hatékonysága a fényvédő faktorban (Sun Protection Factor, SPF) fejezhető ki, azt mutatja, hogy az adott fényvédőt alkalmazva leégés nélkül mennyi ideig tartózkodhatunk a napon (1. **képlet**):

$$SPF = \frac{MED - \text{fényvédő használata mellett}}{MED - \text{fényvédő használata nélkül}}$$

ahol MED – minimális erythema dózis.

Tehát elméletileg SPF 50-es fényvédőt alkalmazva 50-szer hosszabb időt tölthetünk a napon leégés nélkül, mintha nem használnánk napkrémet. Azonban ezt befolyásolja a sugárzás intenzitása is, így erős intenzitás mellett kevesebb ideig nyújt megfelelő védelmet a napkrém. A megfelelő védelemhez fontos a helyes alkalmazás is, ez lega-

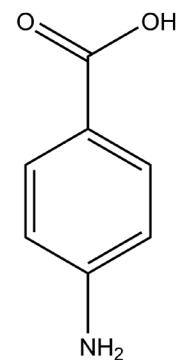


Figure 1. A PABA szerkezeti képlete [13]

lább 2 mg/cm² mennyiségű bőrre felvitt terméket jelent, emellett a fényvédő újraalkalmazása is fontos. Az SPF az UVB-sugárzás elleni védelem értékét mutatja meg, az UVA elleni védelem ennek legalább 1/3-a kell legyen a termékben. A védelem mértékének növekedése nem lineáris az SPF faktorok számával. Az SPF 15 93%-át gátolja az UVB-sugárzásnak, az SPF 30 a 97%-át, az SPF 50 pedig 98%-át [9-11].

Fényvédő anyagok felosztása

Már a 19. századból is vannak feljegyzések különböző fényvédő anyagok használatáról. Az első fényvédő anyagot, a para-amino-benzoesavat (PABA) 1943-ban szabadalmaztatták (1. ábra). Jelenlegi állás szerint azt értjük fényvédő anyag alatt, ami a bőrre felvéve csökkenti a napfény káros hatásait. Ezt többféle módszerrel érhetik el a napkrémek: a sugárzás visszaverésével, annak diszpergálásával, vagy a sugárzás abszorpciójával [12]. A napkrémekben levő hatóanyagok lehetnek szerves (fizikai) és szerves (kémiai) fényvédők. A kémiai fényvédők további két csoportba oszthatók, attól függően, hogy milyen hullámhossz-intervallumban mutatnak maximális elnyelést: UVA elleniek és UVB ellen hatások [7].

Fizikai fényvédők

A fizikai fényvédők a fény visszaverése által fejtik ki hatásukat, ilyen anyag a titánium-dioxid (TiO₂), és a cink-oxid (ZnO) is. Ezek az anyagok kivédik az UVA- és az UVB-sugárzást is, azonban megfigyelhető, hogy a cink-oxid hatásosabb az UVA-sugárzás esetében, míg a titánium-dioxidnak az UVB-re van nagyobb hatása. Hátrányuk, hogy a megfelelő fényvédelem elérésének érdekében vastag rétegben kell felvinni a bőrre. A hatóanyagok nanorészecskék formájában kerülnek a napkré-

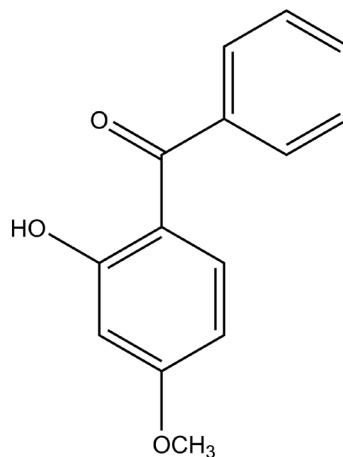
mekbe, azonban mivel ezek szabadgyököket képeznek a napfény hatására, így bevont formában alkalmazzák őket, a bevonásra például szilikont használva [7,9].

Kémiai fényvédők

A kémiai fényvédők a fotonok energiáját abszorbeálják, emiatt a molekula gerjesztett állapotba kerül, amikor visszakerül alapállapotába az energiát hosszabb hullámhosszon adja le, így vagy a látható, vagy az infravörös tartományban [13]. Ilyen kémiai fényvédők az oxibenzon (2. ábra), homoszalát, para-amino-benzoészav és oktinóxiát. Mint említettük a kémiai fényvédők feloszthatók olyanokra, amelyek az UVA-sugárzás ellen védenek, és azokra, amelyek az UVB-sugárzás ellen. Az UVA elleni fényvédők további két csoportra oszthatóak, az első típusúak a 320 és 340 nm közötti sugárzástól, míg a második típusúak a 340-400 nm közötti sugárzástól védenek. A benzofenonok UVA- és UVB-sugárzás ellen is védenek, az UVA tartományban a 320-350 nm közötti hullámhosszú sugárzások ellen hatásosak. Az oxibenzon a leggyakrabban alkalmazott anyag a benzofenonok közül, bár hátránya, hogy gyakran vált ki allergiás kontakt dermatitist. Az UVB elleni anyagok szintén a sugárzást abszorbeálják, ezzel alakítva ki a védelmet. Az abszorbeált sugárzást hő formájában bocsátják ki. Az első fényvédő anyagként szabadalmaztatott PABA kiemelkedően magas UVB elleni védelmet biztosít, emellett előnyösen befolyásolja a napkrém vízzel és izzadással szembeni ellenállóképességét és elősegíti a bőr pigmentációját is. Hátránya, hogy sok esetben okoz kontakt dermatitist, így előnyösebb valamelyik származékával helyettesíteni, mint például a Padimate O (oktil-dimetil-PABA). A cinamátok (oktinóxiát, cinóxiát) szintén azon anyagok közé sorolhatók, amelyek csak ritkán okoznak bőrirritációt, ezért a leggyakrabban használt fényvédők közé sorolhatók. A szalicilátok (oktiszalát, homoszalát, trolamin-szalicilát) gyenge UVB filterek, kombinációban használják egyéb fényvédőkkel, mert javítják azok fotostabilitását. Számos fényvédő készítményben kombinálják a fizikai és a kémiai fényvédő hatással rendelkező anyagokat, ezzel fokozva az UV-sugárzás elleni hatásosságukat [7].

A fényvédő anyagok toxikus hatása

Több tanulmány foglalkozik az organikus fényvédők in vivo és in vitro hatásaival, ezek szerint a hatóanyagok endokrin diszruptorként viselkedhetnek. A kémiai fény-



2. ábra. Az oxibenzon szerkezeti képlete [13]

védők lipofilitásuk miatt könnyen penetrálnak a bőrbe, de felszívódhatnak szájon át is például a kézről bekerülve [15].

A napfény és a D-vitamin

Napfény hatására a bőrünket ért UVB-sugárzás a szervezetünkben megtalálható 7-dehidrokoleszterint pre D3-vitaminná alakítja át. Bár a fényvédőszerek védenek az UVB ellen, egyik sem képes 100%-os védelemre, így nem akadályozza a D-vitamin szintézist.

A fényvédő anyagokra vonatkozó nemzetközi szabályozás

Az Európai Unió jelenlegi szabályozásai alapján a napfényvédő termékek a kozmetikumok csoportjába tartoznak formulálástól függetlenül. 31 EU által elfogadott napfényvédő termék létezik a piacon (a kozmetikai termékekről szóló 1223/2009/EK európai parlamenti és tanácsi rendelet VI. melléklete) [17], melyekből 4 nano méretű UV filter. Szigorú szabályozások vonatkoznak arra is, hogy mit lehet és kell feltüntetni a terméken, az Európai Bizottság kozmetikai termékekről szóló 1223/2009/EK rendelete alapján. Egyetlen termékről sem állítható, hogy 100%-ban véd az UV-sugárzástól, vagy, hogy egész napos védelmet nyújt újra alkalmazás nélkül. A napfényvédőn figyelmeztetéseket kell feltüntetni, a termék megfelelő használatával kapcsolatban és, hogy „Ne maradjon túl sokat a napon, még a termék használatával sem”, „Figyelem: az ajánlott mennyiségnél kevesebb használata jelentősen csökkenti a védelem mértékét” és „Kisbabákat és gyerekeket ne tegyen ki direkt

1. táblázat. A termékekben megtalálható hatóanyagok és a feltüntetett SPF értékek

Termék jelölése	Hatóanyagok	Feltüntetett SPF érték
Termék 1	Homosalát	50
	Benzofenon-3	
	Etilhexil-szalicilát	
	Avobenzon	
	Otokrilén	
Termék 2	Homosalát	30
	Benzofenon-3	
	Etilhexil-szalicilát	
	Avobenzon	
	Etilhexil-metoxicinnamát	
Termék 3	Fenilbenzimidazol szulfonsav	50
	Etilhexil-szalicilát	
	Avobenzon	
	Otokrilén	
Termék 4	Fenilbenzimidazol szulfonsav	50
	Etilhexil-szalicilát	
	Avobenzon	
	Otokrilén	
	Bis-etilhexilfenol-metoxifenil-triazin	
Termék 5	Otokrilén	30
	Avobenzon	
	Etilhexil-szalicilát	
	Etilhexil-triazol	
	Fenilbenzimidazol szulfonsav	
Termék 6	Etilhexil-metoxicinnamát	50
	Otokrilén	
	Avobenzon	
	Dietilamino-hidroxibenzoil-hexil-benzoát	
Termék 7	Etilhexil-metoxicinnamát	30
	Otokrilén	
	Avobenzon	
	Dietilamino-hidroxibenzoil-hexil-benzoát	
Termék 8	Otokrilén	25
	Avobenzon	
	Etilhexil-metoxicinnamát	
	Metilén-bis-benzotriazolil-tetrametilbutilfenol nano	
	Bis-etilhexiloxifenol-metoxifenil-triazin	

napfénynek”. Ezek mellett az SPF értékét is fel kell tüntetni a csomagoláson, valamint ezt besorolni az érték alapján, hogy „alacsony”, „közepes”, „magas”, „nagyon magas” [8,17]. Az Amerikai Egyesült Államokban a napfényvédők összetételének szabályozása és vizsgálata az Élelmiszer- és Gyógyszerellenőrző Hivatal (Food and Drug Administration, FDA) hatásköre mivel OTC (over the counter) termékeknek számítanak, így kötelezően át kell esniük SPF meghatározó teszteken [18].

Célkitűzés

Több kereskedelemben megtalálható termék esetén megvizsgálni, hogy a csomagoláson feltüntetett SPF értékek és az általunk mért eredmények azonosak-e; illetve, hogy az eltérés mértékét befolyásolja-e, hogy a csomagoláson feltüntetett SPF értéke alacsony, közepes vagy magas. Azt is vizsgáltuk, hogy a termékben megtalálható fényvédő összetevők milyensége mennyiben befolyásolja annak hatékonyságát.

Anyag és módszer

Eszközök és reagentek: analitikai mérleg (Mettler Toledo AB54-S, Svájc), víztisztító berendezés (Millipore, USA), Elma és Transsonic 700/H ultrahangos vízfürdő, automata pipetták Biohit, Shimadzu – UV-1601 spektrofotométer (Shimadzu Corporation Chromatographic & Spectrophotometric Instruments Division, Japán), HPLC tisztaságú etanol (gradient grade ethanol, LiChrosolv Reag, Merck, Németország), kereskedelemben megtalálható fényvédő szerek (Termék 1-8), amelyeket az **1. táblázat** mutat be.

Módszer: az SPF meghatározása abszorbancia mérésén alapuló *in vitro* módszerrel, UV spektrofotométer segítségével történt.

Próbák elkészítése: első lépésként analitikai mérlegen kimértünk 0,2 g-ot a vizsgált mintából, ezt egy 20 ml-es mérőlombikba helyeztük, ezután etanolt öntöttünk rá, körülbelül a mérőlombik feléig. Majd a minta eloszlásáig kézzel rázogattuk a lombikot, majd a jelig kiegészítettük etanollal. Homogenizálás és az aktív hatóanyagok kioldása céljából a mintákat 5 percre ultrahangos fürdőbe helyeztük. Ezután a mintákat szűrőpapír segítségével Berzelius pohárba szűrtük eltávolítva az első 10 ml szűrletet. Automata pipetta segítségével kimért 500 mikroliter szűrletet egy 25 ml-es mérőlombikba helyeztük, majd a jelig egészítettük etanollal. A mintát homogenizáltuk rázogatás segítségével, majd kvarc küvetta helyezésére felvettük az oldatok UV-spektrumát 290-320 nm között, 5 nanométerenként, etanolt használva vak mintaként. Szükség esetén a mintákat tovább hígítottuk, szintén etanolt használva. Minden minta esetén három mérést végeztünk. A termékek SPF értékét a Mansur-képlet (**2. képlet**) segítségével [20] számoltuk ki a kapott eredmények alapján.

$$SPF_{in vitro} = CF \cdot \sum_{290}^{320} EE(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot |I(\lambda)|$$

2. képlet

A képletben szereplő *EE* az erythema hatásspektrumát jelenti, az *I* a nap intenzitás spektrumát mutatja, az *abs* a minta abszorbanciáját jelöli, a *CF* pedig egy korrekciós faktor, ennek értéke 10. Az *EE · I* hullámhossztól függően konstans érték (**2. táblázat**).

2. táblázat. Normalizált termékek funkciója SPF kiszámításához [19]

Hullámhossz (nm)	EE x I (normalizált)
290	0.0150
295	0.0817
300	0.2874
305	0.3278
310	0.1864
315	0.0839
320	0.0180
Összesen 1	

Eredmények

Az 1-es és 8-as termékek UV spektrumát az **3. és 4. ábra** szemlélteti.

Az egyes termékek abszorbancia értékeinek megmérése után átlagot számoltunk a három mérés eredményeiből a nagyobb pontosság érdekében. A kapott átlagértékek szerint a Mansur-képletet alkalmazva kiszámoltuk az általunk vizsgált termékek SPF értékét (**3. táblázat**).

Az alábbiakban látható egy összesített táblázat, amely összehasonlítja a vizsgált termékek csomagoláson feltüntetett SPF értékét az általunk kapott értékekkel. Átlagosan 46,28%-ban tértek el az általunk kapott eredmények a dobozon feltüntetett értékekhez képest.

Megbeszélés

Az általunk kapott eredmények alapján, minden termék esetén megfigyelhető volt eltérés a csomagoláson feltüntetett és az általunk kapott eredmények között. Megfigyelhető volt, hogy a magas SPF értékű termékek esetén sokkal nagyobb eltérések voltak, mint az alacsony SPF értékkel rendelkező fényvédők esetén. A legnagyobb eltérést a Termék 1 esetén figyeltük meg, az általunk mért eredmény 11,74 volt, míg a csomagoláson SPF 50 volt feltüntetve, a két eredmény közötti eltérés 38,26 (a **3. ábra** a Termék 1 UV spektrumát ábrázolja). Ezzel szemben a legkisebb eltérést a Termék 8 (**4. ábra**) esetén figyelhettük meg, ahol a feltüntetett SPF 25 és az általunk mért 23,30-nál csak 1,7-tel kisebb. Mindezek mellett egy esetben

3. táblázat. Termékenként a különböző hullámhosszakon kapott értékek összege és a termékek végső SPF értéke számításaink alapján

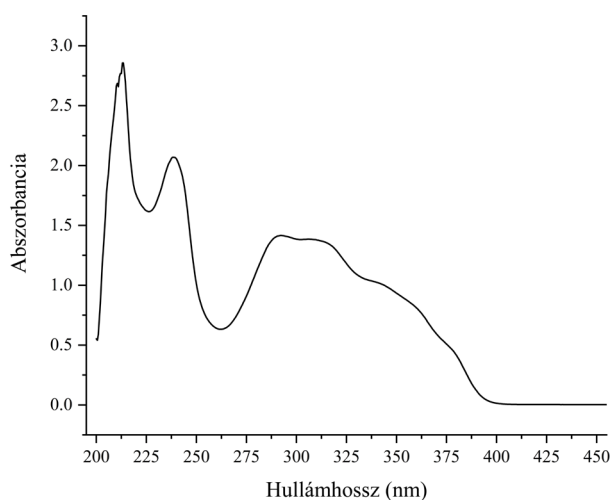
Hullámhossz (nm)	<i>EE · I · abs</i> (átlag ± standard deviáció)							SUM*	SPF	SD
	290	295	300	305	310	315	320			
Termék 1	0,017±	0,097±	0,338±	0,385±	0,218±	0,096±	0,020±	1,174	11,74	1,58
	0,0009	0,0011	0,0241	0,0182	0,0357	0,0156	0,0081			
Termék 2	0,032±	0,182±	0,653±	0,762±	0,447±	0,196±	0,038±	2,313	23,14	2,12
	0,0023	0,0021	0,0571	0,1012	0,0997	0,0670	0,0204			
Termék 3	0,016±	0,097±	0,359±	0,426±	0,241±	0,105±	0,022±	1,269	12,70	1,85
	0,0084	0,0588	0,0214	0,0425	0,0584	0,0611	0,0022			
Termék 4	0,017±	0,101±	0,373±	0,443±	0,252±	0,111±	0,023±	1,322	13,22	1,54
	0,0044	0,0501	0,0063	0,0012	0,1381	0,0041	0,0022			
Termék 5	0,020±	0,125±	0,478±	0,578±	0,331±	0,146±	0,029±	1,710	17,11	1,99
	0,0009	0,0901	0,0087	0,0981	0,0871	0,0457	0,0032			
Termék 6	0,024±	0,141	0,516±	0,607±	0,359±	0,160	0,032±	1,840	18,41	2,04
	0,0021	0,0080	0,0085	0,1410	0,0119	±0,1160	0,0008			
Termék 7	0,065±	0,267±	0,917±	1,087±	0,646±	0,287±	0,056±	3,327	33,27	2,32
	0,0058	0,1290	0,0025	0,0091	0,0991	0,0064	0,0094			
Termék 8	0,038±	0,185±	0,655±	0,764±	0,446±	0,199±	0,040±	2,330	23,30	1,67
	0,0015	0,0217	0,0086	0,0019	0,0076	0,0887	0,0979			

$$*SUM = \sum_{320}^{290} EE \cdot I \cdot abs$$

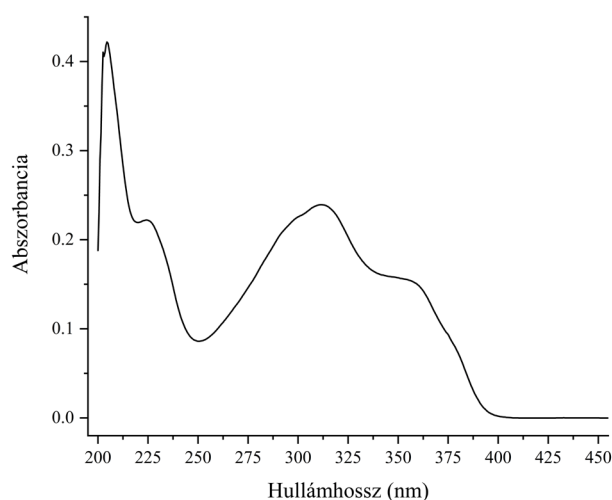
megfigyelhető volt, hogy az általunk kapott eredmény nagyobb a dobozon feltüntetetté, ez a Termék 7 esetén látható, ahol, mi 33,27-et mértünk, a terméken feltüntetett SPF 30-hoz képest.

Emellett fontos megemlíteni, hogy hosszas vizsgálódás során sem találtunk arra utaló eredményeket, miszerint

a termékekben megtalálható fényvédő anyagok kombinációja és aránya befolyásolná a kapott eredményeinket. Az SPF értékét meghatározza a fizikai fényvédő anyagok jelenléte is a termékben, amely a vizsgált módszerrel nem mérhető pontosan, ezért olyan készítményeket vizsgáltunk, amelyek nem tartalmaznak ZnO-t és/vagy TiO₂-t.



3. ábra. A Termék 1 UV-spektruma



4. ábra. A Termék 8 UV-spektruma

4. táblázat. A vizsgált termék számított SPF értéke a csomagoláson feltüntetett értékkel összehasonlítva

	Termék							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Számított SPF-érték (a)	11,74	23,14	12,70	13,22	17,11	18,41	33,27	23,30
Csomagoláson feltüntetett SPF-érték (b)	50	30	50	50	30	50	30	25
Különbség (a – b)	38,26	6,86	37,3	36,22	12,89	31,59	3,27	1,70
Százalékos különbség (a – b)	76,5%	22,8%	74,6%	72,4%	42,9%	63,1%	10,9%	6,8%

Az általunk kapott eredményekhez hasonló eredményekről a szakirodalom is beszámol. Dutra EA, és munkatársai (2004) [19] tanulmányuk során, szintén spektrofotometriás módszert alkalmazva, hasonló eredményre jutottak, miszerint azon termékek esetén, ahol magasabb volt a csomagoláson feltüntetett SPF érték (SPF 20-30), a mért értékek alacsonyabbak lettek, nagyobb eltéréseket mutatva [19]. Fonseca AP, és munkatársai (2013) tanulmányukban az SPF 50-es értékkel feltüntetett fényvédők esetén nagyobb eltéréseket mértek, mint az SPF 20-as vagy SPF 30-as faktorú termékek esetén [20]. Andrews DQ, és munkatársai (2021) által közölt tanulmány szerint a vizsgált termékeken feltüntetett SPF értéknél jelentősen alacsonyabb értékeket kaptak méréseik eredményeként, általánosan 42-59 %-ban volt alacsonyabb a vizsgálat során kapott érték a feltüntetethez képest [21].

Irodalom

(lásd az angol nyelvű cikk végén)

Következtetés

A kapott eredményeink alapján a legnagyobb eltéréspont azon termékek esetén megfigyelhető, amelyeken magas SPF érték volt feltüntetve. Ez felveti, egyrészt, a Mansur képlet alkalmazhatóságát magasabb SPF értékű termékek esetén, másrészt figyelemfelkeltő is lehet, mert a magas SPF értékű termékeket gyerekeknek, időseknek, vagy a napfénynek hosszan kitett egyéneknek ajánlják. Azonban ennek ellenére is fontos, hogy használjunk fényvédőt, mert ezek hatásfokuktól függetlenül egészségesebbek szervezetünknek, mintha a direkt napfénynek lennénk kitéve. Megfelelő fényvédelem alkalmazásával megelőzhetjük finom ráncok és pigmentfoltok kialakulását és védi szervezetünket az UV sugárzás által okozott bőrrák kialakulásától.