

# Fotonica en Zonnebrandcrèmes

Pieter Kramer • Laser 2000 Benelux CV • p.kramer@laser2000.nl

*“Er zijn veel dingen waarvan we weten dat we ze weten.  
Er zijn ook dingen waarvan we weten dat we ze niet weten.  
Maar er zijn ook dingen waarvan we niet weten dat we ze niet weten.  
En deze laatste categorie groeit ieder jaar nog”  
(vrij vertaalde uitspraak van Donald Rumsfeld)*

## INLEIDING

Iedereen heeft het ooit wel eens gehoord, maar wie kan nog precies vertellen wat de optische betekenis is van de beschermingsfactor van zonnebrandcrèmes, de SPF factor?



Foto 1. Zonnebrandolie en -crème

De afkorting SPF staat voor “Sun Protection Factor” en wordt aangegeven op flesjes zonnebrandcrème en -olie (foto 1). Het is een maat voor de bescherming die een zonnebrandcrème biedt tegen UV-B straling. De SPF factor wordt bepaald door *in-vivo* proeven, waarbij het moment van verbranding van de huid maatgevend is.

In het kort gaat dat als volgt: een proefpersoon wordt onder een nauwkeurig vastgelegde kunstmatige zon gelegd.

Een precies gedefinieerde plek op de rug, onder de schouderbladen, wordt ingesmeerd met zonnebrandcrème.

De kunstmatige zon wordt aangezet en de tijd wordt opgemeten totdat de huid rood begint te kleuren (het begin van verbranding; erythema). Stel dat de onbeschermdde huid 15 minuten nodig had om rood te worden en dat de ingesmeerde huid daarvoor 4 uur nodig had: Dan is de  $SPF = 240/15 = 16$ .

Dus een SPF van 1 biedt geen bescherming en een SPF van 30 op een flesje

zonnebrandcrème biedt een hele hoge bescherming; nl. 7 uur. Deze hoge factor is overigens van discutabele waarde, want hoe vaak komt het voor dat je 7 uur in de zon bent, zonder te zwemmen, verkoeling te zoeken onder de douche, of zelfs maar met een handdoek je zweet af te vegen. Allemaal handelingen waarmee de zonnebrandcrème snel verdwenen is.

Bovendien, zo zal straks blijken, is het méten van een SPF 30 een aardige toer en de onnauwkeurigheden zijn niet verwaarloosbaar. Beide argumenten zijn redenen geweest voor de Amerikaanse instanties om een SPF opgave op de flesjes van hoger dan 30 te verbieden.

In dit artikel wordt ingegaan op UV-licht en SPF, het zonnenspectrum en de huid-gevoeligheid, hoe een zonnebrandcrème werkt, internationale en Europese richtlijnen, en het *in-vivo* en *in-vitro* meten van de beschermingsfactoren van zonnebrandproducten.

## DE FOTONICA ACHTER ZONNE-BESCHERMING

### UV-licht

De bron van alle ellende, althans op zonnebrand gebied, is UV licht.

UV licht is op te delen in -A, -B, en -C banden:

UVC: 100-290nm

UVB: 290-320nm

UVA: 320-400nm



Pieter Kramer (1963) studeerde Natuurkunde aan de Technische Universiteit in Eindhoven. In 1989 studeerde hij af bij de vakgroep Cryogene Technieken aan een project met Philips Medical. Daarna werkte hij in commerciële functies bij twee bedrijven in optische en laser-producten. In 1999 richtte hij samen met Freek van den Brand Laser 2000 Benelux op, als onderdeel van de Europese Laser 2000-groep.

Het UV-C spectrum uit zonlicht wordt grotendeels geabsorbeerd in de ionosfeer (door het ozon). Er zijn op aarde overigens veel kunstmatige UV-C bronnen die bijvoorbeeld gebruikt worden bij desinfectie van water.

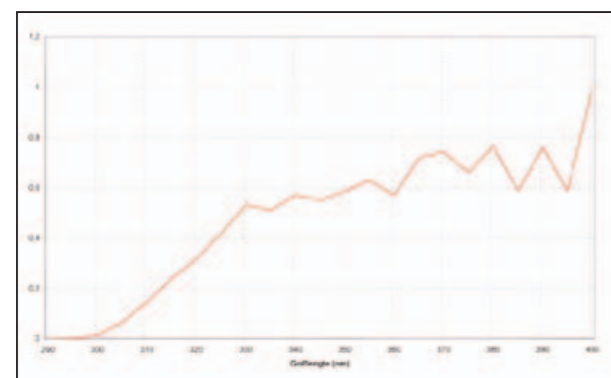
Het UV-B spectrum uit het zonnenspectrum zorgt voor het bruin worden van de huid, het verbranden en in hoge dosi ook voor huidkanker.

Het UV-A spectrum maakt dat de huid versneld verouderd en wordt ook als veroorzaker genoemd van DNA-schade en huidkanker.

**Uitgangspunten voor SPF bepaling**

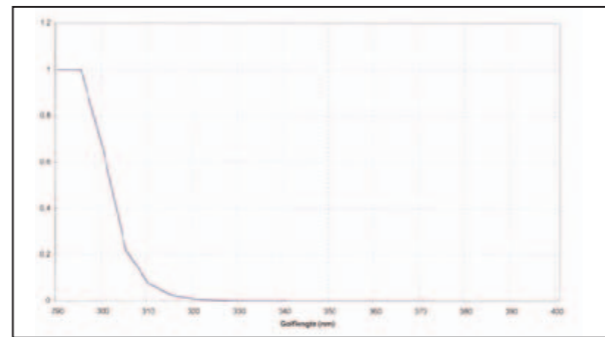
Om als regelgevende instantie de SPF factor van een crème te kunnen vaststellen, zijn drie belangrijke veronderstellingen nodig:

- 1) Het zonnenspectrum. Niet op alle plekken ter aarde is het zonnenspectrum hetzelfde, het varieert bijvoorbeeld met de hoogte van de zon aan de hemel. Er zijn dan ook twee zonnemomenten vastgelegd:
  - a. de spectrale irradiantie van de zon op 17 januari 1990 in Melbourne, Australië om 12 uur 's middags
  - b. de spectrale irradiantie van de zon op 3 juli 1990 in Albuquerque, New Mexico (V.S.) om 12 uur 's middags
 Het spectrum van deze momenten is weergegeven in grafiek 1.



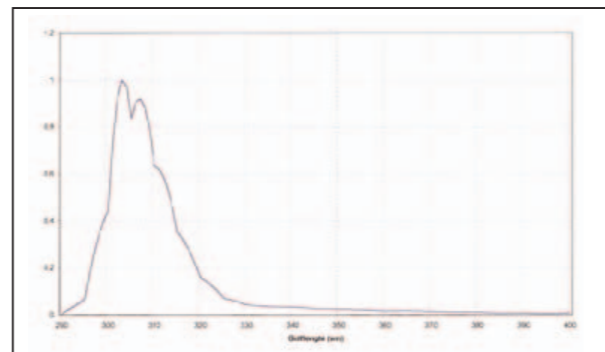
Grafiek 1. Spectrale radiantie curve van de gestandaardiseerde zon.

- 2) De tweede veronderstelling is de gemiddelde gevoeligheid van de huid voor UV straling. Deze spectrale gevoeligheid is vast gelegd voor een type 1 huid, en wordt de erythemal effectiveness functie genoemd. Deze wordt door CIE in 5nm intervallen tussen 290nm en 400nm gedefinieerd en is weergegeven in grafiek 2.



Grafiek 2. Erythemal effectiveness functie.

De interactie tussen het UV licht van de zon en de UV gevoeligheid van de huid is het produkt van beide curves (genormaliseerd) en weergegeven in grafiek 3.



Grafiek 3. SPF action spectrum.

- 3) De derde veronderstelling is de hoeveelheid aangebrachte zonnebrandcrème. Iedereen voelt wel aan dat een dikke laag meer beschermt dan een heel dun uitgewreven laagje. Daarom wordt internationaal uitgegaan van een aangebrachte hoeveelheid zonnebrandcrème van 20.00±0.04 mg/cm<sup>2</sup> op huidtype 1. Deze hoeveelheid wordt voorgeschreven bij het doen van SPF metingen, zowel *in-vivo* als *in-vitro*. Maar daarover later meer.

**DE CHEMIE ACHTER ZONNEBRANDCREMES**

Nu een korte zijstap naar de chemie: Wat zit er in zonnebrandcrèmes?

Er zijn grofweg twee principes waarop zonnebrandcrèmes gebaseerd zijn: in cosmetica-jargon chemische en fysieke crèmes. De chemische (organische) crèmes bevatten UV-A absorbers die straling tussen 320nm en 400nm absorberen (zoals benzofenonen, dibenzoyl methanen, anthranilaten). Ze bevatten bovendien UV-B absorbers die straling tussen 290nm en 320nm absorberen (zoals aminobenzeen zuren, salicylaten, kamfer-derivaten, en vroeger ook PABA's).

Deze chemische zonnebrandcrèmes absorberen de hoge energie, korte golf, straling die de betreffende organische molekulen exciteert. Dissipatie van de opgenomen energie

kan gebeuren door straling (> 380nm) of door isomerisatie waardoor de molekulen afbreken tot niet-absorberende isomeren en de SPF verzwakt.

Fysieke (anorganische) crèmes zijn gemakkelijker te omschrijven: het is een suspensie van titanium dioxide of zink oxide poeder. Deze vorm van crèmes zijn al meer dan 50 jaar in gebruik en verstrooien het zonlicht zo sterk dat de huid goed wordt beschermd. Alleen is het geen pretje om ingesmeerd met zo'n witte crème rond te lopen (foto 2).



Foto 2. Fysieke zonnebrandcrème.

Recente ontwikkelingen maken het leven van de proefpersoon op de foto iets beter draagbaar door het toepassen van kleinere deeltjes: deze resulteren in een hogere zichtbaar licht transmissie en toch nog goede UV-blokkering. Bovendien zijn deze micro-suspensies ook goede blokkers voor UV-A.

**INTERNATIONALE REGELGEVING**

Zonnebrandcrèmes zijn geen medicijnen. Dit verlost ze van een hoop wet- en regelgeving. De Amerikaanse Food en Drugs Administration FDA beschouwt zonnebrandcrèmes echter wel als "over-the-counter drugs" waardoor ze niet helemaal vrijuit gaan. Recentelijke aanpassingen in de regelgeving in de V.S. klassificeren beschermingsfactoren van zonnebrand-

**Water vaste zonnebrandcrèmes**

De formele definitie voor een waterproof zonnebrandcrème of -olie is dat het de SPF waarde moet behouden na 80 minuten onder water. Een mindere variant, waterbestendig, moet de SPF waarde behouden na 40 minuten onder water te zijn geweest.

produkten als volgt:  
 SPF 2-11 als "minimal protection"  
 SPF 12-29 als "moderate protection"  
 SPF 30+ als "high protection"  
 Zoals eerder gesteld limiteert de FDA SPF-aanduidingen boven 30 wegens gebrek aan relevantie. Australië doet dat ook, maar Europa en Japan (nog) niet.

In Europa bestaan geen wetten voor fabrikanten van zonnebrandcrèmes waaraan ze zich moeten houden bij de testprotocollen. De crèmes vallen ook hier onder cosmetische produkten, niet onder medicijnen. Er bestaat echter wel consumenten-bescherming die eist dat de fabrikant kan bewijzen dat de op het flesje aangeduide SPF-waarde correct is. Bovendien bestaat er een Europese Cosmetics Directive die stelt dat vermelde SPF-waarden met testresultaten gestaafd moeten kunnen worden.

**Colipa**

Er bestaat sinds jaren een vrijwillige organisatie waarin alle grote Europese producenten zitten, genaamd COLIPA (European Cosmetic Toiletry & Perfume Association). Het COLIPA-testprotocol (later overgenomen door de Amerikaanse FDA) voor de SPF van zonnebrandcrèmes komt in essentie hierop neer:

1. Neem een zonnensimulatie-lamp met het juiste spectrum (zie de Australische of Albuquerque-zon) en 10 tot 20 vrijwilligers met huidtype 1.
2. Smeer hen op de rug tussen de schouderbladen in met een dosis van 2.00 ± 0.04 mg/cm<sup>2</sup>.
3. Belicht de ingesmeerde en onbehandelde huid met de kunstzon.
4. Meet de tijden tot roodkleuring van

de onbeschermdde huid en de beschermdde huid. Het quotiënt van deze twee tijden is de SPF.

De COLIPA SPF testmethode is wereldwijd geaccepteerd en wordt gebruikt om de zonnebrandprodukten te klassificeren, maar het bevat discutabele onderdelen.

Het is bijvoorbeeld bekend dat in de "echte" wereld niet zo dik gesmeerd wordt. Controles hebben uitgewezen dat mensen gemiddeld tussen de 0.5 en 1.0 mg/cm<sup>2</sup> zonnebrandcrème opbrengen. De effectieve SPF van de crème wordt hierdoor flink lager.

Ook is het voor de SPF belangrijke criterium "het begin van rood worden" van de huid nogal subjectief en ongenueanceerd. In een vergelijkende test van crèmes bleek bovendien dat de huidcellen al beschadigen zonder dat erythema optrad.

**LABORATORIUM METINGEN**

Terug naar de realiteit van zonnebescherming. Wat is nu de juiste SPF? De *in-vivo* methode voor het meten van de SPF met ingesmeerde proefpersonen is geen exacte. Zelfs als de zon goed nabootst is en er met de juiste hoeveelheid crème is ingesmeerd, is de waarneming van het moment van rood worden subjectief en het type huid van invloed op het rood worden zelf. Er ontstaat nogal een variatie in de uitkomsten. En hoe hoger de SPF, hoe hoger de onzekerheid. De uitkomsten zullen bovendien verschillen van lab tot lab. Er is onderzoek gedaan naar de variaties in resultaten tussen verschillende laboratoria en daaruit volgde een spreiding

van 15% tot 40% (tabel 1). Een SPF van 15 kan feitelijk tussen 12 en 18 liggen.

In-Vivo SPF	Typical Inter-Laboratory Variability
<15	<15 - 20%
15	<20 - 25%
20 - 25	<25 - 30%
30+	<30 - 40%

Tabel 1. In-vivo SPF spreidingen tussen verschillende laboratoria.

**In-vitro SPF meting**

Eind jaren 80 werd het tijd voor laboratorium tests. In 1989 hebben Diffey en Robson een procedure gepubliceerd (J. Soc. Cosmet. Chem, 40), gebaseerd op de ratio tussen de spectrale transmissie door een substraat mét en zónder een bepaalde hoeveelheid (20mg/cm<sup>2</sup>) zonnebrandcrème. Het gemeten spectrum werd daarna gewogen tegen het eerder genoemde zonnenspectrum en de erythemal effectiveness curve.

$$SPF = \frac{\int_{280nm}^{400nm} E_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot d\lambda}{\int_{280nm}^{400nm} E_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot T_{\lambda} \cdot d\lambda}$$

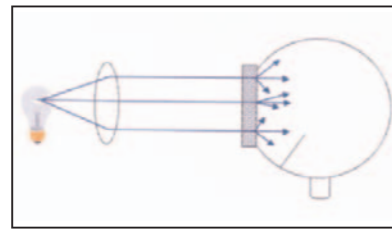
E<sub>λ</sub> is de CIE erythemal effectiveness functie; S<sub>λ</sub> is de spectrale zonne irradiantie en T<sub>λ</sub> is de spectrale transmissie. Aldus kon de in-vitro SPF waarde berekend worden met behulp van spectrofotometers.

**Zonnebrandcrème verstrooit het licht diffuus**

Bij het meten van de doorgelaten hoeveelheid UV licht in een spectrofotometer zit een addertje onder het gras. De melk-achtige zonnebrandcrèmes en zeker de fysieke blokkers zullen het zonlicht diffuus doorlaten. Bij een in-vitro meting van de transmissie met een spectrofotometer moet dan ook een optische geometrie bedacht worden waarbij het diffuus doorgelaten licht inderdaad allemaal verzameld wordt.

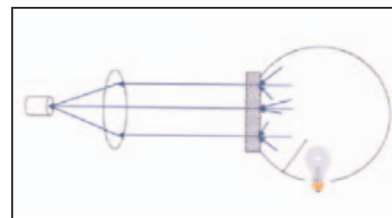
Anders is de transmissie-meting te laag, en de berekende SPF te hoog. En daardoor is de bescherming van de crème in het flesje slechter dan op de verpakking wordt aangegeven....

De transmissie metingen moeten dus met een integrerende bol worden gedaan, zoals het voorbeeld in figuur 1.



Figuur 1. 0°/D geometrie: het licht valt loodrecht op het sample en wordt diffuus gemeten.

Maar gedachtig het Helmholtz principe (geometriën die exact reciprook zijn geven hetzelfde resultaat) mag de opstelling in figuur 2 ook.



Figuur 2. D/0° geometrie: het licht valt diffuus op het sample en wordt parallel gemeten.

Aangezien chemici geen optici zijn en vice versa, wordt vaak getwijfeld over de beste methode om de in-vitro opstelling te bouwen, en belandt de discussie vaak in een motivatie voor parallelle belichting (immers zonlicht komt nagenoeg parallel invallend op de huid terecht) óf voor diffuse belichting (immers zonlicht komt van alle kanten, zeker op het strand bij het water).

Formeel gesproken zijn beide geometriën toegestaan en in de praktijk leveren ze inderdaad overeenkomstige SPF factoren.

Overigens, wanneer we de radiometrische efficiency beschouwen van de ver-

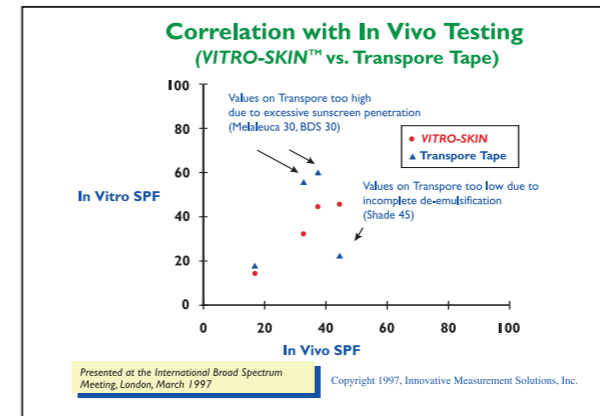
schillende optische lichtwegen, dan is methode D/0° vele malen gevoeliger: de lichtopbrengst op de detector komt een factor 10-100 hoger uit. Dat heeft o.a. te maken met het feit dat het zwakke diffuse licht niet eerst door de integrerende bol verder wordt verzwakt, voordat het op de detector valt.

**Hoe vangt men de huid in een laboratorium-substraat?**

Als geschikt substraat voor hun SPF metingen werd door Diffey en Robson 3M's Transpore Tape gebruikt, ook nu nog te krijgen bij de apotheek als pleistermateriaal voor op de huid. Het opbrengen van de zonnebrandcrème op de tape moet zeer egaal gebeuren en zelfs over dit opbrengen zijn al heel wat artikelen geschreven (zoals een vinger die 20 rondjes links- en rechtsom moet uitwrijven).

Het gebruik van Transpore Tape lijkt makkelijk maar heeft een aantal nadelen. Het is een commercieel verkrijgbare plakband en niet meer dan dat. De optische transmissie blijkt te variëren over de lengte van de tape op het rolletje, en het lijkt niet op de huid in zowel chemisch opzicht als de structuur.

De firma IMS (Innovative Measurement Solutions) heeft toen een kunstmatige huid ontwikkeld, genaamd Vitro-Skin. Vitro-Skin lijkt zowel qua structuur als chemische samenstelling op de huid maar is moeilijk hanteerbaar. Het zijn vellen die voor gebruik lang moeten weken en het materiaal heeft een slechte UV transmissie (wat bij hoge SPF factoren een nadeel is, want dat stelt het dynamisch bereik van de spectrometer op de proef). Uitgebreide tests hebben echter bewezen dat het gebruik van Vitro-Skin een goede correlatie geeft tussen in-vivo en in-vitro SPF metingen (figuur 3). Tegenwoordig wordt steeds meer gebruik gemaakt van speciale PMMA plaatjes (gemaakt door het franse HelioScience) als substraat.



Figuur 3. Correlatie tussen Vitro-Skin en in-vivo SPF metingen.

**Hoe goed is de overeenkomst tussen laboratorium en in-vivo tests?**

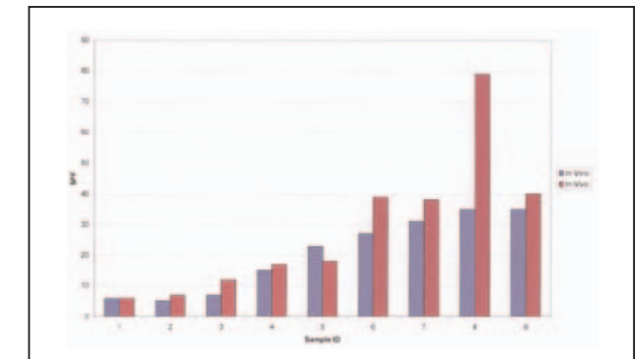
Er zijn verschillende studies gedaan naar de correlatie tussen in-vivo en in-vitro SPF metingen. Ofschoon fabrikanten van zonnebrandcrèmes vaak klagen over de slechte match, blijkt dat correlatie wel degelijk goed kan zijn mits de zonnebrandcrème stabiel is (dus niet afbreekt in de tijd o.i.v. UV), mits een integrerende bol wordt gebruikt voor de diffuse metingen en mits de preparaten op de juiste wijze en reproduceerbaar gemaakt worden.

Labsphere, een fabrikant van SPF instrumentatie, heeft haar apparatuur vergeleken met officiële Colipa standaarden en de match bleek behoorlijk goed (tabel 2).

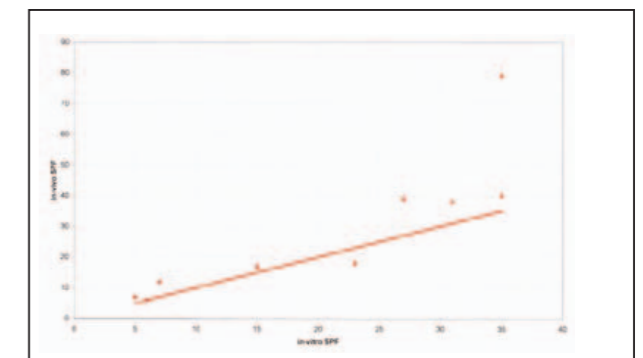
Colipa sample ID	Mean In-Vivo SPF	Colipa In-Vivo SPF Range	UV-1000S SPF Range
P1	4.2	4.0 - 4.4	4.0 - 4.4
P2	12.8	11.5 - 13.9	11.7 - 13.7
P9	15.5	14.0 - 17.0	14.0 - 17.0

Tabel 2. Labsphere instrument metingen vergeleken met Colipa standaarden en toegestane spreiding.

In een andere test, gedaan door Coty Lancaster (Business Briefing; Global Cosmetics Manufacturing 2004, M. Pissavini & L. Ferrero) blijkt eveneens een goede correlatie tussen in-vivo en in-vitro metingen. Daarin zijn 10 crèmes genomen (in-vivo SPF 6.0±1.2 tot 79.0±15.8) met zowel fysieke als organische blokkers, PMMA als substraat-materiaal, en 4 type instrumenten: Labsphere UV-1000S, Optronic Labs OL754, Kontron UVIKON en Kockott UV Technik. Conclusie 1 was dat de instrumenten binnen de eerder getabelleerde inter-laboratorium spreiding dezelfde SPF's te maten. Conclusie 2 was dat de overeenkomst tussen in-vivo en in-vitro duidelijk aanwezig is (op één meetfout na). De resultaten zijn grafisch weergegeven in de grafieken 4 en 5 (de instrumenten zijn bij elkaar genomen en de meetwaarden als gemiddelde gepresenteerd).



Grafiek 4. In-vivo en in-vitro correlatie t.o.v. sample ID (Coty Lancaster).



Grafiek 5. In-vitro uitgezet tegen in-vivo metingen (Coty Lancaster).

**HOE ZIT HET MET UV-A BESCHERMING?**

De Calipa in-vivo (en ook de Diffey/Robson in-vitro) methode voor het meten van de zonnebescherming heeft een nadeel. Het neemt de bescherming tegen breedband UV en zeker het UV-A gedeelte niet mee, terwijl ook UV-A straling schadelijk is voor de huid. Zeker op lange termijn.

**UV-A Ratio**

Colipa neemt daarom in 2005 in haar afspraken een nieuwe grootheid op, die in het laboratorium al langer in gebruik is: de UV-A Ratio. Dit is het quotient van de gemiddelde in-vitro UVA en UVB absorptie. Boots (een grote cosmetica fabrikant) heeft hiervoor de grondslag gelegd en noemt het de Boots Star Rating. Een Star Rating van 5 (Ratio-waarde is 1; er staan 5-sterren op de verpakking) biedt zeer goede breedband UV-bescherming; een Star Rating van 1 (Ratio-waarde is 0; er staat 1 ster op de verpakking) biedt geen breedband UV-bescherming.

**Kritische golflengte**

Een andere aanduiding om de breedband UV-bescherming aan te geven is de zogenaamde Kritische Golflengte (λ<sub>c</sub>). Dat is de kortste golflengte waarbij de hieronder gedefinieerde waarde van R groter is dan 0,9.

$$R = \frac{\int_{290\text{nm}}^{400\text{nm}} A_{\lambda} \cdot d\lambda}{\int_{280\text{nm}}^{400\text{nm}} A_{\lambda} \cdot d\lambda}$$

Wanneer  $\lambda_c$  tussen de 340 en 370 nm ligt, dan is er wel wat UV-A bescherming, maar pas vanaf een  $\lambda_c$  van 370 nm is er sprake van een goede UV-A bescherming.

Deze aanduiding is wat wetenschappelijker dan de eerder genoemde Boots Star Rating en wordt vooral gebruikt in wetenschappelijke artikelen en bij de analyse van de zonnebrandcrèmes in R&D-laboratoria. Niettemin zijn de meeste UV-analysers in staat om deze parameter te bepalen.

Een groot voordeel van het gebruik van de kritische golflengte als waardering voor de breedband UV bescherming, is dat deze parameter slechts afhangt van relatieve metingen en niet van de kwaliteit van de preparaten.

#### KLEDING BIJDT OOK BESCHERMING

Kleding kan overigens ook een goede bescherming tegen zonlicht bieden.

Hierbij is de dichtheid van het weefsel veel belangrijker dan het soort textiel. De dikte is ook minder belangrijk dan de uniformiteit van het weefsel. Kleur speelt geen belangrijke rol, hoewel donkere kleuren meer beschermen dan lichte. Bescherming zakt overigens aanzienlijk als de kleding nat wordt!

Omdat het UV-beschermingsmechanisme een "fysieke" is, zoals eerder beschreven bij de soorten zonnebrandcrèmes, krijg je een goede indicatie van de bescherming door het stuk kleding tegen het zonlicht te houden en simpelweg te kijken naar de hoeveelheid zonlicht die er doorheen komt.

Net als bij zonnebrandcrèmes, bestaat er ook voor textiel een specificatie voor de bescherming tegen zonlicht. De wijze waarop de bescherming gedefinieerd wordt is volkomen analoog aan de SPF factor voor zonnebrandcrèmes. Ook hier wordt de SPF bepaald aan de hand van het doorgelaten spectrum en de weging met het gestandaardiseerde zonnenspectrum en de erythemafunctie van de huid.

Zelfs de apparatuur waarmee de SPF van textiel gemeten wordt is dezelfde als bij crèmes. Op internationaal niveau bestaan er al verschillende richtlijnen

zoals de EN13758-1:2002.

#### Optical Brighteners

Voor optici is het leuk om te weten dat de toevoeging van OBA's, Optical Brightening Agents, die normaal gebruikt worden om textiel witter en frisser te laten uitzien, helpen om de SPF te verhogen. Immers, de fluorescerende componenten in de OBA's absorberen UV licht om het als zichtbaar licht weer te emitteren. Een bijdrage dus aan de verlaging van UV-B transmissie en de verhoging van de SPF.



Cartoon. Onwetendheid kan tot veel onheil leiden.

Voor dit artikel is gebruik gemaakt van bestaande publicaties en eigen literatuurstudie. Een lijst van referenties is op aanvraag verkrijgbaar. ♦

## VOORAANKONDIGING NAJAARSSYMPOSIUM

Het najaarssymposium is op 17 november in de aula van de TU Delft. Thema is "Fotonica in de 21ste eeuw". Het symposium wordt mede georganiseerd in samenwerking met "2005 World Year of Physics". U krijgt uw uitnodiging thuisgestuurd in oktober.