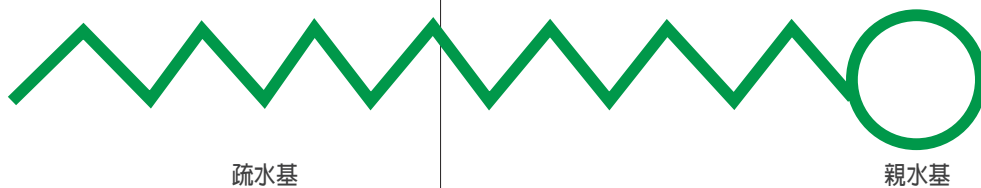


化妝品與化學



界面活性劑分子結構的示意圖

化妝品是一種結合化學知識的藝術產品，能帶給人們愉快的心情和美化的生活。製造化妝品的化學知識涵蓋甚廣，其中的界面活性劑化學是最重要的入門知識。

官常慶

化妝水和面霜

美麗忙了一整天的客戶拜訪，路程中不免接觸到汽車排放的酸性廢氣和黑色碳粉，以及路面揚起的灰塵。因此回家第一件事就是做清潔的工作，把皮膚或頭髮上的污物清除乾淨，使用的洗髮精、潤髮乳、洗面皂、沐浴乳和肥皂就是第一線、最初級的化妝品，它們的主要成分是界面活性劑 (surfactant)。由於界面活性劑的特殊化學結構，能自發性地吸附在皮膚和污物表面，並且是有位向性的吸附，因此能降低界面張力而達到清潔作用。

但是，界面活性劑也把皮膚製造的自然化妝品—皮脂膜一併洗掉。皮

脂膜是人體為了保護皮膚而產生的自然化妝品，它的組成有來自於皮脂腺分泌的油脂（如三酸甘油酯、膽固醇酯、三十碳六烯等），和表皮細胞分泌的油脂（如脂肪酸、神經醯胺、卵磷脂、膽固醇等），再加上汗腺分泌的天然保濕因子（natural moisturizing factors, NMF，如吡咯酮酸鹽、胺基酸、乳酸、尿酸、尿素、鹽類等）。

這些成分在人體表面自然形成一層保護膜，它有良好的保濕作用和柔軟作用，可防止水分經由表皮流失。若使表皮最外層的角質層的含水量保持在 10～15%，皮膚就會水嫩水嫩的。

皮脂膜含有脂肪酸、乳酸、胺基酸等，使皮膚呈弱酸性（pH 5.0～

皮脂膜的組成

脂質	平均值 wt %
三酸甘油酯	41.0
雙甘油酯	2.2
脂肪酸	16.4
角鯊烯	12.0
蠟酯	25.0
膽固醇	1.4
膽固醇酯	2.1

5.5)，這酸性有利於常駐型菌的繁殖，並控制病原菌的感染。皮脂膜表現出的疏水特性，使水分、汗水和水溶性物質（極性物質）不會輕易地透過表皮而進入真皮，甚或被微血管吸收。另一方面可以幫助一些脂溶性物質，例如維生素A、D、E等可以經表皮吸收被人體利用。可見由人體皮膚製造的天然化妝品，對我們有很大的助益。

肥皂、沐浴乳雖然達到了清潔、衛生的效果，但是也把這天然化妝品洗掉了，爲了彌補失掉皮脂膜的缺陷，因此再發明了酸鹼平衡化妝水，把皮膚表面的酸鹼調回弱酸性（pH 5.2）。強調pH平衡爲訴求的化妝水，是利用乳酸和乳酸鈉或檸檬酸和檸檬酸鈉的組合加入化妝水中，使它們具有緩衝溶液的功效。

當皮膚表面的pH值平衡後，皮膚仍缺少柔膚功用的油脂和保濕劑，因此需要使用面霜或乳液這類化妝品來補充被洗掉的皮脂膜。面霜的組成

天然保溼因子的組成

成分	組成 (%)
胺基酸	40
吡咯酮羧酸鹽	12
乳酸鹽	12
尿素	7
氨	1.5
無機鹽 (Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Cl ⁻ , 磷酸鹽等)	18.5
糖類, 其他	9

含有柔膚的油性原料（油脂、蠟、鯊鯊烯、綿羊油等）和保濕的水性原料（天然保溼因子、保濕劑、水等）。爲了把非極性的油和極性的水混合均勻，則需藉由界面活性劑（在此稱作乳化劑）使它們產生乳化作用做成乳液或面霜。

乳化作用就是把兩種不互溶的液體，使其中一種液體以微細顆粒（粒

徑0.3~200 μm）分散在另一種液體中形成乳液。乳化會使油/水接觸面積明顯增加，例如每邊10公分的正方形牛油塊完全浸泡在水中，則油/水接觸面積是600平方

公分。如果把牛油切成每邊1公分的小牛油塊（共有1,000塊），則油/水接觸面積增加到6,000平方公分。如果繼續切割下去，直到每邊只有1微米的小立方體，且完全浸泡（分散）在水中，則有6千萬平方公分的油/水接觸面積。

當油/水混合物乳化後，很容易恢復原來不互溶的兩相分離狀態，這



百貨公司中琳瑯滿目的化妝品

圖上來源：李金發

皮脂膜是人體保護皮膚而產生的自然化妝品，它含有脂肪酸、乳酸、胺基酸等，使皮膚呈弱酸性，這酸性有利於常駐型菌的繁殖，並控制病原菌的感染。



圖片來源：李金龍

洗髮精、潤髮乳、洗面皂和肥皂是第一線、最初級的化妝品。

是因為油 / 水的界面張力的關係。界面張力是指增加單位界面面積所需做的功，乳化使油 / 水接觸面積增加，因此乳液是處於較高能量的狀態，而會傾向恢復原來油和水分離的狀態，即油 / 水接觸面積最小的狀態。如果要維持穩定的乳化狀態，則需降低油 / 水之間的界面張力。當在乳液中加入適當的乳化劑，可使界面張力降低到接近於零，乳液也就能保存較長的時間。

在乳化過程中，如果是把油相分散在水中，所形成的乳液稱為水包油型乳液 (oil-in-water emulsion, O / W)，反之稱為油包水型乳液 (water-in-oil emulsion, W / O)。影響乳化型態的因素有很多，其中乳化劑是很重要的一環。乳化劑同時具有親水基和

疏水基，可溶於極性的水中和非極性的油中，因此稱為兩性化合物。若親水基的親水性強，乳化劑對水的溶解度較好，則較易做出 O / W 型的乳液。

Bancroft 氏曾歸納出一個法則來預測乳化型態，即：所選用的乳化劑的溶解度較好的那一相（油相或水相）會成為外相（或稱連續相）。另外，兩相的體積比、乳化時的溫度或乳化器的器壁極性等，都會影響到乳化型態。

防曬乳液

第二天又是一個晴朗的好天氣，美麗上班前，除了打扮化妝外，也不忘擦上一些防曬乳液。防曬乳液已經不再是到海邊遊玩的專用化妝品，而

是日常化妝品之一了，用來預防紫外線對皮膚（表皮和真皮層）和細胞的傷害。因為大氣層中離海平面 10 公里到 50 公里高度的臭氧，受某些物質的催化分解，使得局部區域臭氧濃度稀少，即臭氧層產生了破洞。這些能使臭氧分解的物質，以氟氯碳化物為禍首。

臭氧吸收波長 200 ~ 310 nm 的紫外線，分解成氧氣和氧原子，氧原子又可以和氧氣生成臭氧，氧原子也可以和臭氧結合成氧氣。

這臭氧層對生活在地球表面上的生物是一個很重要的保護層。當它產生了破洞，不僅使地表上紫外線增加，也增加了地表上空氣中的臭氧含量。

臭氧本身的氧化力很強，地面上高濃度的臭氧會對肺部和呼吸道產生刺激並引發氣喘。美國的空氣品質指標建議臭氧濃度在 105 ppbv 到 124 ppbv 對人類是不健康的；濃度到 0.1 ~ 1 ppm 時，會立即使人有頭痛、眼睛紅的現象。臭氧層破洞對人類的另一個影響是紫外線強度增加，致使皮膚癌發生率增加。

紫外線 B 區 (UVB, 280 ~ 315 nm) 和紫外線 C 區 (UVC, 100 ~ 280 nm) 能被 DNA 或蛋白質吸收，易造成 DNA 的損壞和膠原蛋白的破壞，曝曬過量時，會引起皮膚灼傷和皮膚癌。紫外線 A 區 (UVA) 稱為黑光，波長在 315 ~ 400 nm，照射後會使皮

紫外線 B 區 (UVB) 和紫外線 C 區 (UVC) 能被 DNA 或蛋白質吸收，易造成 DNA 的損壞和膠原蛋白的破壞，曝曬過量時，會引起皮膚灼傷和皮膚癌。

膚黑化（黑色素合成增加），雖然能量較弱，但會產生活性氧自由基，引起膠原蛋白的傷害和破壞維生素A，使皮膚產生皺紋（或稱為光老化）。最近也有研究認為UVA引發的自由基，也會間接造成DNA的變異。

部分的陽光被大氣中的臭氧層吸收（經由氧氣和臭氧的平衡機制）後，到達地表的陽光只剩10%是紫外線，其他的是可見光（45%）和紅外線（45%）。到達地面上的紫外線大部分是UVA（98.8

%），剩下的是1.1%UVB和0.1%UVC。理論上UVC會被臭氧層吸收，但由於臭氧層破洞，使高能量的UVC成為漏網之魚而到達地表。

一般的玻璃有隔絕紫外線的功能，對波長短於300nm的紫外光有90%的阻隔作用，但對波長大於350nm的只有10%的阻隔效果。一般衣服也有阻隔紫外線的功效，棉織品可以阻隔80%的UVA和95%的UVB，尼龍織品可以阻隔60%UVA和80%UVB。但是，在夏天不能把人用衣服包裹起來，只留下兩個眼睛，然後戴上太陽眼鏡來保護，因此就有防曬劑的發明和使用。

最早開發防曬劑的是Franz Greiter



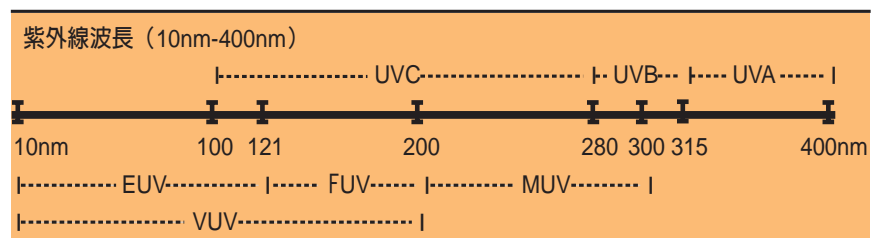
圖1 防曬：特倫

防曬乳液已經不再是到海邊遊玩的專用化妝品，而是日常的化妝品之一。

（1938年），然後Piz Buin公司製造成稱為Gletscher Crème（Glacier Cream）的商品。第1個廣泛使用的防曬劑是Benjamin Greene於1944年推出的紅色凡士林Red Vet Pet（red veterinary petrolatum），它藉著反射、散射等物理作用來隔絕紫外線，但效果有限。

芳香族化合物，尤其是具有共軛羰基的化合物，能吸收紫外線，例如

avobenzene、benzophenone、水楊酸、對-胺基安息香酸等稱為光化學作用防曬劑。含有共軛羰基的芳香族化合物中，原來在基態能階的 π 電子，因吸收紫外線能量後被激發至激態能階。當電子由激態恢復到基態時，會以螢光或熱能的型態放出能量，回到基態的 π 電子可以重複地發揮防曬（吸收紫外線）的功能。



紫外線依波長分成不同的區域

紫外線A區（UVA）稱為黑光，照射後會使皮膚黑色素合成增加，雖然能量較弱，但會產生活性氧自由基，引起膠原蛋白的傷害和破壞維生素A，使皮膚產生皺紋。

由化學觀點來看，苯的紫外線光譜最大吸收波長是 203.5nm (UVC)。當苯環上有取代基時，最大吸收波長會往長波長移動，例如酚 210.5 nm、苯甲醚 217 nm、苯胺 230 nm 及安息香酸 230 nm (UVC)。如果苯環上有兩個取代基，會往更長波長移動，例如水楊酸 310 nm (UVB)、對-胺基安息香酸 284 nm (UVB)、對-羥基安息香酸 251 nm、鄰-胺基安息香酸 327 nm (UVA) 及桂皮酸 305 nm。

因此一般化學防曬劑可歸納為下列的化合物或衍生物：對-胺基安息香酸類、水楊酸(鄰-胺基安息香酸)類、苯酮類及桂皮酸類。最近歐盟核准了一種奈米結晶 (< 200 nm) 有機化合物 bisotrizole (methylene bis-benzotriazolyl tetramethyl butylphenol，商品名是 Tinosorb M)，是同時兼具反射、散射和光化學作用的防曬劑。

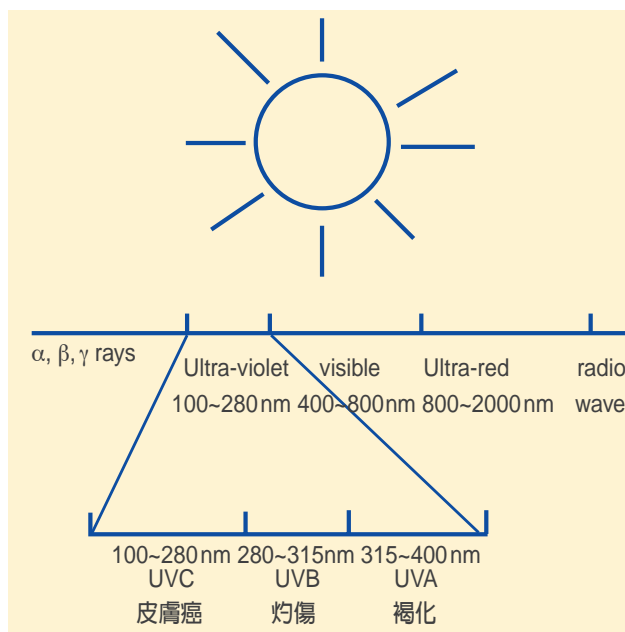
防曬乳液都會標示 SPF 或 PA，前者是陽光保護係數 (sun protection factor) 或稱防曬指數，標明對 UVB 的防護能力，後者是 UVA 保護係數 (protection grade of UVA)。防曬指數 SPF 的測定方法，是以曝曬陽光使皮膚開始產生紅斑時的紫外線劑量為基準。在每 1 平方公分的皮膚擦

上 2 毫克的防曬液和沒有擦防曬液，二者被曬出紅斑的紫外線劑量的比值就是 SPF 值。

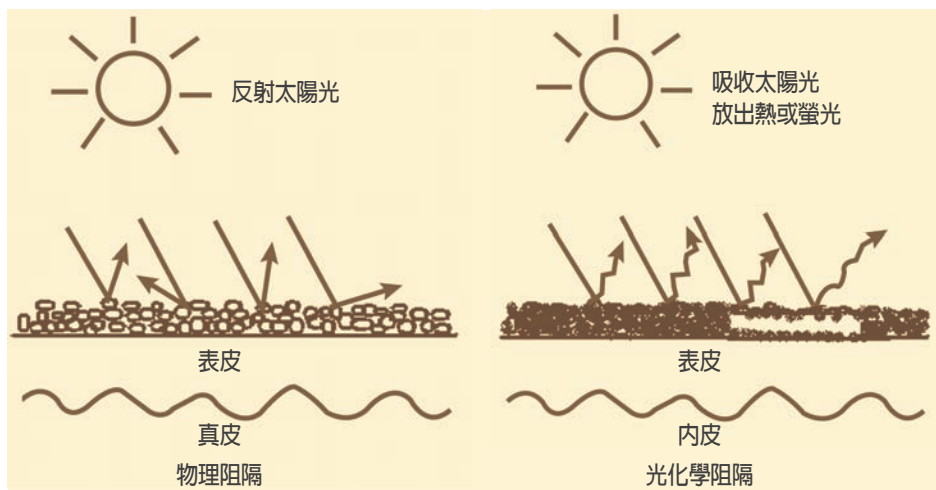
因為產生最小紅斑的紫外線劑量 = (照射時間) × (紫外線強度)，如果用相同強度的紫外線測定，則 $SPF = (\text{擦防曬液產生紅斑所需要的時間}) / (\text{未擦上防曬液產生紅斑所需要的時間})$ 。

因此 SPF 可以稱為擦上防曬液後的皮膚

耐曬倍數。平常黃種人產生紅斑的紫外線劑量約相當於在夏天中午的陽光下曝曬 15 分鐘，當擦上 SPF10 的防曬液時，則 150 分鐘後皮膚才開始曬紅

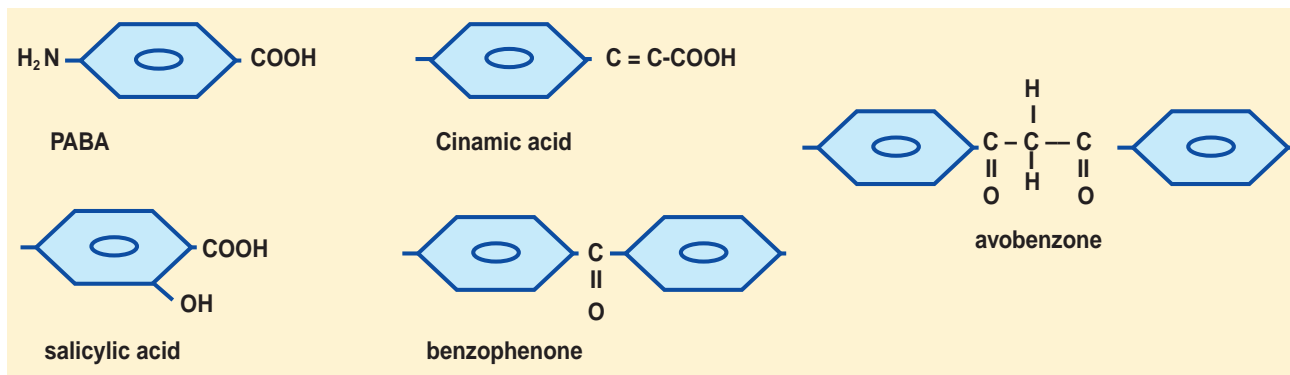


太陽光依波長分成不同的區域



物理性和化學性的防曬原理

防曬乳液都會標示 SPF 或 PA，前者是陽光保護係數或稱防曬指數，標明對 UVB 的防護能力，後者是 UVA 保護係數。



防曬劑的化學結構

或灼傷。選用防曬產品時，要依使用時間和地點的不同（如日常使用、到海邊或登山、到非洲旅遊或加拿大旅遊）選擇適當 SPF 值的產品。我國化妝品管理條例規定 SPF 值最高只能標示到 SPF50，以避免被化妝品廣告濫用。

PA 指數是指對 UVA 的防護，UVA 不至於使皮膚起水泡、灼傷，但是會使皮膚曬黑（黑化），因此 UVA 的防護對於希望有白皙皮膚的女性有較迫切的需求。最近的研究發現 UVA 是皮膚老化的重要因素之一，UVA 會引發活性氧，間接傷害細胞的 DNA，破壞真皮的膠原蛋白和彈力蛋白，使玻尿酸分子鏈斷裂而減少其水合能力，因而產生皺紋。因此 UVA 的防曬劑漸漸被化妝品化學家和皮膚科醫生所重視，希望藉著塗擦防曬化妝品能同時兼具 UVA 和 UVB 的防護效能。

通常採用間接的方法測定 PA，因為皮膚的黑化現象經日曬後二、三天才漸漸顯現出來，在直接測定上有困難。PA 的間接測定方法是：先選一個具有光刺激性化合物，例如 8-methoxypsoralen（8-MOP），經紫外線照射後，會對皮膚產生刺激性的紅斑，因此被測試 PA 的志願者，先口服或在皮膚表面塗抹 8-MOP，然後用 UVA 光源照射，像測定 SPF 一樣觀察並計算 MPDD 值（minimal persistent pigmentation dose），決定 PA 係數或 PFA（protection factor of UVA）。

目前日本的法規用 + 號表示，PA +（= PFA2~4）表示對 UVA 有輕微的防護力，PA ++（= PFA4~8）表

示對 UVA 有中度的防護力，PA +++（= PFA8 以上）表示對 UVA 有高度的防護力。歐洲國家則採用 PPD（persistent pigment darkening）和 IPD（immediate pigment darkening），用色度儀器直接測定皮膚的黑化現象。

化妝品是一種結合化學知識的藝術產品，能帶給人們愉快的心情和美化的生活。製造化妝品的化學知識涵蓋極廣，其中的界面活性劑化學或界面化學是最重要的入門知識。若再輔以其他相關的知識，就能成爲一位優秀的化妝品化學家。 □

官常慶

靜宜大學應用化學系及研究所

深度閱讀資料

郁仁怡，最新化妝品學，復文書局，台南。

光井武夫編（2001），新化妝品學，南山堂株式會社出版，合記圖書出版社發行。

Lowe N. J., *Sunscreens*, Marcel Dekker.

De Polo, K.F. (1998) *A Short Textbook of Cosmetology*, Verlag fur Chemische Industrie, H. Ziolkowsky GmbH.

PA 指數是指對 UVA 的防護，UVA 不至於使皮膚起水泡、灼傷，但是會使皮膚曬黑，因此 UVA 的防護對於希望有白皙皮膚的女性有較迫切的需求。