

# Studie vlastností makeupů s UV-ochranným účinkem

Bc. Terezie Kubingerová

---

Diplomová práce  
2024



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

Akademický rok: 2023/2024

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Bc. Terezie Kubingerová  
Osobní číslo: T22303  
Studijní program: N0711A130011 Biomateriály a kosmetika  
Forma studia: Prezenční  
Téma práce: Studie vlastností makeupů s UV-ochranným účinkem

### Zásady pro vypracování

- Literární rešerše – funkce makeupů s ochranným faktorem, složení těchto prostředků, rozdělení přísad, specifická role přísad. Ochrana v UVA a v UVB. Kontroverze.
- Charakterizace vybraných vzorků vybranými analytickými metodami.
- Testování vybraných vzorků a porovnání spektroskopických charakteristik s deklarovaným ochranným faktorem.
- Sumarizace a vyhodnocení výsledků, diskuse.
- Formulace závěrů.

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

- [1] VISERAS, C, R SANCHEZ-ESPEJO, R PALUMBO, N LICCARDI, F GARCIA-VILLEN, A BORREGO-SANCHEZ, M MASSARO, S RIELA a A LOPEZ-GALINDO. CLAYS IN COSMETICS AND PERSONAL-CARE PRODUCTS. CLAYS AND CLAY MINERALS [online]. 2021, 69(5), 561–575. ISSN 0009-8604. Dostupné z: doi:10.1007/s42860-021-00154-5.
- [2] PORTILHO, L, L M AIELLO, L I VASQUES, E BAGATIN a G R LEONARDI. Effectiveness of sunscreens and factors influencing sun protection: a review. BRAZILIAN JOURNAL OF PHARMACEUTICAL SCIENCES [online]. 2022, 58. ISSN 1984-8250. Dostupné z: doi:10.1590/s2175-97902022e20693 WE – Science Citation Index Expanded (SCI-EXPANDED).
- [3] KIM, M A, Y C JUNG, J BAE, J HA a E KIM. Layering sunscreen with facial makeup enhances its sun protection factor under real-use conditions. SKIN RESEARCH AND TECHNOLOGY [online]. 2021, 27(5), 751–757. ISSN 0909-752X. Dostupné z: doi:10.1111/srt.13010.
- [4] GONCALVES, F D, I R T GIOVANINI, C CERQUEIRA, E RICCI, Z M F DE FREITAS a E P DOS SANTOS. Multifunctional photoprotection: corrective makeup for cutaneous dyschromias. BRAZILIAN JOURNAL OF PHARMACEUTICAL SCIENCES [online]. 2018, 54(4). ISSN 1984-8250. Dostupné z: doi:10.1590/s2175-97902018000417313 WE – Science Citation Index Expanded (SCI-EXPANDED).
- [5] MANOVA, E, N VON GOETZ, U HAURI, C BOGDAL a K HUNGERBUHLER. Organic UV filters in personal care products in Switzerland: A survey of occurrence and concentrations. INTERNATIONAL JOURNAL OF HYGIENE AND ENVIRONMENTAL HEALTH [online]. 2013, 216(4), 508–514. ISSN 1438-4639. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijheh.2012.08.003 WE – Science Citation Index Expanded (SCI-EXPANDED).

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jan Antoš, Ph.D.**  
Centrum polymerních systémů

Datum zadání diplomové práce: **9. února 2024**  
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2024**

L.S.

---

**prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**  
děkan

---

**Ing. Lucie Urbánková, Ph.D.**  
ředitel ústavu

## **PROHLÁŠENÍ AUTORKY DIPLOMOVÉ PRÁCE**

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užit své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

### **Prohlašuji,**

- že jsem na diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků budu uvedena jako spoluautorka.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studentky: Terezie Kubingerová

.....  
podpis studentky

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá tématem kožní fotoprotekce, konkrétně pojednává o makeupech s UV-ochranným účinkem. Tento typ produktů se v současnosti stává uživatelsky stále více oblíbeným, a to zejména z toho důvodu, že jejich primárně dekorativní účinek je doplňován také účinkem fotoprotektivním. Díky obsahu pigmentů poskytují tyto přípravky kromě krytí také ochranu před viditelným zářením, jehož negativní dopady na lidskou kůži jsou stále častěji diskutovány. V rámci praktické části byla provedena charakterizace vybraných přípravků zvolenými metodami instrumentální analýzy s důrazem na studium vlastností anorganického podílu přítomného ve vzorcích, dále bylo provedeno také ověření hodnot deklarovaného ochranného faktoru spektrofotometrickým stanovením *in vitro* spolu s testováním fotostability produktů.

Klíčová slova: makeup, UV záření, fotoprotekce, SPF, UV filtry

## **ABSTRACT**

This thesis focuses on skin photoprotection, specifically makeups with UV-protective effects, which are currently gaining popularity owing to the combination of their primary decorative effects complemented by their photoprotective properties. Due to the presence of pigments, these preparations not only provide coverage but also protection against visible radiation, the negative effects of which on human skin are increasingly discussed. In the practical part, selected products were characterized by chosen methods of instrumental analysis, with an emphasis on studying the properties of the inorganic fraction present in the samples. Additionally, the declared sun protection factor values were verified through *in vitro* spectrophotometric determination and the photostability of the products was tested.

Keywords: makeup, UV radiation, photoprotection, SPF, UV filters

Na tomto místě bych chtěla poděkovat vedoucímu mé diplomové práce Ing. Janu Antošovi, Ph.D. a také prof. Ing. et. Ing. Ivovi Kuřítkovi, Ph.D. et Ph.D. a Ing. Michalu Machovskému, Ph.D. za jejich čas a rady věnované mé diplomové práci. Mé poděkování patří také Ing. Milanu Masařovi, Ph.D., Ing. Pavolu Šulymu, Ph.D. a Ing. Pavlíně Egner, Ph.D. za veškerou jejich pomoc, ochotu a čas, který mi věnovali při realizaci praktické části diplomové práce. Dále bych své poděkování chtěla vyjádřit doc. Ing. Věře Kašpárkové, CSc. a Ing. Lucii Urbánkové, Ph.D. za jejich ochotu, podporu a pomoc při řešení problémů, které během tvorby mé práce vyvstaly. V neposlední řadě patří velké poděkování mé rodině a blízkým za jejich trpělivost a podporu během celé doby mého studia.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

# OBSAH

ÚVOD.....	9
<b>I TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>11</b>
<b>1 KŮŽE A SLUNEČNÍ ZÁŘENÍ.....</b>	<b>12</b>
1.1 STRUKTURA KŮŽE .....	13
1.1.1 <i>Epidermis</i> .....	13
1.1.2 <i>Dermis</i> .....	13
1.1.3 <i>Hypodermis</i> .....	14
1.2 MELANOCYTY A MELANIN.....	14
1.2.1 Kožní reakce na působení UV záření.....	16
1.3 KOŽNÍ FOTOTYPY .....	17
<b>2 ULTRAFIALOVÉ ZÁŘENÍ A JEHO DOPADY NA KŮŽI .....</b>	<b>19</b>
2.1 PRŮNIK UV ZÁŘENÍ DO KŮŽE .....	20
2.2 UV INDEX .....	21
2.3 ÚČINKY UV ZÁŘENÍ NA KŮŽI .....	22
2.3.1 Fotostárnutí .....	24
<b>3 FOTOPROTEKTIVNÍ INGREDIENCE V KOSMETICE.....</b>	<b>26</b>
3.1 ANORGANICKÉ UV FILTRY.....	27
3.1.1 Oxid titaničitý.....	29
3.2 ORGANICKÉ UV FILTRY .....	32
3.3 LEGISLATIVNÍ POŽADAVKY NA UV FILTRY .....	34
3.4 OCHRANNÝ FAKTOR FOTOPROTEKTIVNÍCH PŘÍPRAVKŮ.....	35
<b>4 TÓNOVANÉ FOTOPROTEKTIVNÍ PŘÍPRAVKY .....</b>	<b>38</b>
4.1 ZÁKLADNÍ INFORMACE O MAKEUPECH .....	38
4.1.1 Klasifikace makeupů dle formulace.....	38
4.2 SPECIFICKÉ INGREDIENCE V MAKEUPU .....	39
4.3 TÓNOVANÉ FOTOPROTEKTIVNÍ PŘÍPRAVKY .....	40
<b>5 CÍLE PRÁCE .....</b>	<b>43</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>44</b>
<b>6 TESTOVANÉ PŘÍPRAVKY .....</b>	<b>45</b>
<b>7 MATERIÁLY A METODY .....</b>	<b>48</b>
7.1 CHARAKTERIZACE PŘÍPRAVKŮ VYBRANÝMI METODAMI .....	48
7.1.1 Použité přístroje a pomůcky .....	48
7.1.2 Příprava vzorků a postup prací.....	48
7.1.3 Popis metod instrumentální analýzy .....	49
7.2 OVĚŘENÍ HODNOT SPF A PA.....	54

7.2.1	Použité přístroje a pomůcky .....	54
7.2.2	Postup prací při stanovení hodnot SPF a PA metodou <i>in vitro</i> .....	55
<b>8</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>59</b>
8.1	CHARAKTERIZACE PŘÍPRAVKŮ VYBRANÝMI METODAMI .....	59
8.1.1	Stanovení sušiny .....	59
8.1.2	Termogravimetrická analýza .....	60
8.1.3	Optická mikroskopie .....	62
8.1.4	Rentgenová difraktometrie .....	65
8.1.5	Skenovací elektronová mikroskopie a energiově disperzní spektrometrie .....	73
8.2	OVĚŘENÍ DEKLAROVANÝCH HODNOT SPF A PA .....	88
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>95</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>98</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>104</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>107</b>
	<b>SEZNAM TABULEK .....</b>	<b>110</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH .....</b>	<b>111</b>



## ÚVOD

Sluneční záření podmiňuje existenci života na Zemi, jsou na něm závislé rostliny, živočichové a samozřejmě i lidé. Nadměrná expozice jeho vlivu s sebou ovšem přináší celou řadu nežádoucích efektů a rizik, podepisujících se zejména na kůži, která je významným bariérovým orgánem a slunečnímu záření je v určité míře vystavována prakticky na denní bázi. Snaha o eliminaci těchto nepříznivých kožních reakcí trvá již po celá tisíciletí. Historie fotoprotektivních přípravků sahá až do doby 4000 let před našim letopočtem, kdy Egypťané k těmto účelům využívali například výtažků z rýže či jasmínu, dále pak sportovci ve starověkém Římě k ochraně před poledním sluncem používali směs olivového oleje a písku. Než se fotoprotektivní přípravky dostaly do podoby, ve které je známe dnes, prošly bezesporu významnou modifikací, k níž přispěl zejména postupný příliv vědeckých poznatků v této oblasti. Rostoucí povědomí o důležitosti ochrany kůže před slunečním zářením vedlo ke zvýšení poptávky po tomto typu produktů v celosvětovém měřítku. To je patrné i z výše tržního obratu v oblasti fotoprotektivních přípravků, který pro rok 2018 činil 11,6 miliard dolarů, přičemž predikce pro rok 2029 hovoří až o částce 24,4 miliard dolarů. Zvyšující se míra uživatelského zájmu jasně poukazuje na důležitost neustálých inovací a získávání poznatků v této oblasti. [1]

Strategie v rámci fotoprotekce jsou v současnosti založeny především na snaze eliminovat účinky ultrafialové (UV) složky slunečního spektra, taktéž většina studií kožní fotobiologie je zaměřena zejména na vliv UV záření, které je prokázaným karcinogenem. Ovšem elektromagnetické záření dopadající na zemský povrch je tvořeno také viditelnou složkou, a to přibližně z 50 %. Právě účinky viditelného záření na kůži jsou stále častěji předmětem diskuzí, bylo zjištěno, že jeho působení prokazatelně přispívá k rozvoji hyperpigmentací a vyvolává také vznik erytému. Běžně dostupné „klasické“ formulace fotoprotektivních přípravků založené na obsahu organických a anorganických UV filtrů poskytují ochranu v UV oblasti, ovšem před viditelným zářením nikoli. Stále častěji se lze na trhu s kosmetickými produkty setkat s tónovanými fotoprotektivními přípravky, které jsou založeny na obsahu směsi oxidů železa a oxidu titaničitého ve formě pigmentů často v kombinaci s UV filtry. Tento typ přípravků tedy poskytuje ochranu před UV zářením a současně díky obsahu pigmentů eliminuje také průnik viditelné složky záření na kůži. Jejich další funkcí je navíc zajištění krytí kožních nedokonalostí a sjednocení tónu pleti, lze tedy říci, že se jedná o poměrně multifunkční přípravky. Jejich dostupnost v různých tónech a odstínech může zajistit širokospektrální fotoprotekci napříč všemi fototypy.

Právě tónované fotoprotektivní přípravky jsou předmětem této diplomové práce, která se zaměřuje na komplexní charakterizaci reprezentativní skupiny dostupných makeupů s UV-ochranným účinkem s cílem lépe porozumět tomuto multifunkčnímu typu produktů. [2]

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 KŮŽE A SLUNEČNÍ ZÁŘENÍ

Kůže je souvislá hraniční bariéra oddělující vnější a vnitřní prostředí, jedná se o největší orgán lidského těla, na který připadá 16 % z celkové tělesné hmotnosti, svým povrchem v průměru zaujímá 1,8 m<sup>2</sup> (záleží na tělesné konstituci daného jedince), její tloušťka je značně proměnlivá v závislosti na faktorech jako je lokalizace, věk nebo také výživa a hydratace. Kůže zastává celou řadu významných funkcí, mezi které patří ochrana těla před negativními vnějšími vlivy (fyzikálními, chemickými či biologickými), neméně významné jsou pak také funkce: regulační, imunologická, smyslová, metabolická, sekreční, depotní a v neposlední řadě také funkce psychosociální. [3]

Sluneční záření je jedním z vlivů působících na kůži prakticky dennodenně. V této souvislosti je nejčastěji diskutována právě jedna ze složek slunečního spektra – UV záření, které je podle International Agency for Research on Cancer klasifikováno jako tzv. humánní karcinogen s dostatečně prokázaným účinkem. Nadměrná expozice slunečnímu záření s sebou přináší celou řadu rizik od spálení kůže, projevů předčasného stárnutí (atrofie, vrásky) až po rozvoj zhoubných nádorových onemocnění. Mezi nejčastější rakovinná onemocnění kůže, jejichž rozvoj je spojen s působením UV záření, patří: bazaliom, spinocelulární karcinom a maligní melanom. [4]

Ultrafialové záření ovšem není jedinou složkou slunečního spektra. S kůží interaguje také záření viditelné (VIS) a infračervené (IR). Například hloubka průniku fotonů z oblasti VIS a IR je v porovnání s průnikem UV fotonů mnohem vyšší – šíří se po *dermis* a částečně pronikají až do podkoží, zatímco UV záření proniká jen do *dermis*. Právě účinek těchto zmiňovaných typů záření s různými vlnovými délkami a jejich potenciální negativní dopady jsou v současnosti diskutovaným tématem, na což ve své studii upozorňují de Assis a kol. [5], kteří zdůrazňují význam získávání nových poznatků souvisejících s touto problematikou z důvodu ochrany veřejného zdraví. Upozorňují, že současné fotoprotektivní technologie se soustředí převážně na blokaci průniku paprsků UV spektra, zatímco ostatní složky záření mohou způsobovat excitaci molekul v kůži a tvorbu volných radikálů, což vede k vyčerpání přirozené redoxní obranyschopnosti pokožky. [5]

Negativní dopady slunečního záření na pokožku jsou bezpochyby významné, ale nelze opomenout také jeho pozitivní dopad na lidské zdraví. Svým působením se podílí například na syntéze vitamínu D či endorfinů, dále reguluje cirkadiánní rytmus nebo napomáhá ke snižování krevního tlaku, což následně vede k menšímu riziku rozvoje kardiovaskulárních

chorob. Z těchto poznatků vyplývá, že jak příliš malé, tak příliš velké dávky záření mohou být pro organismus škodlivé. [6]

## 1.1 Struktura kůže

Kůže je vrstevnatý orgán vyznačující se heterogenním povrchem, kde přítomné záhyby a rýhy dávají vzniknout tzv. kožnímu reliéfu. Ke třem základním vrstvám kůže patří: nejsvrchnější *epidermis* (pokožka), dále *dermis* (škára) a nejnižše uložená *hypodermis* (podkoží), nedílnou součástí kůže jsou také kožní adnexa, mezi která řadíme vlasy, nehty, mazové a potní žlázy. [3]

### 1.1.1 *Epidermis*

*Epidermis* je utvářena vrstevnatým postupně rohovějícím epitelem, jedná se o dynamickou tkáň, jejíž buňky jsou v neustálém pohybu, což podmiňuje její obnovu. Právě z *epidermis* vycházejí zmiňovaná kožní adnexa. Ve své struktuře neobsahuje cévy, její výživa je zprostředkovávána *dermis*, do jejíchž papil vbíhá *epidermis* svými čepy. Jedná se o nejsvrchnější a zároveň nejtenčí vrstvu kůže, jejíž tloušťka se pohybuje v závislosti na umístění mezi 0,2–1,5 mm. Právě tato vrstva se díky své struktuře významně podílí na bariérové a ochranné funkci kůže. Sestává z pěti na sebe navazujících vrstev, jimiž jsou: *stratum basale*, *stratum spinosum*, *stratum granulosum*, *stratum lucidum* a *stratum corneum*. Základní stavební jednotkou utvářející *epidermis* jsou keratinocyty. Tyto na keratin bohaté buňky vznikají ve *stratum basale* odkud migrují směrem vzhůru a prostupují přes výše zmiňované vrstvy. Během tohoto procesu u nich dochází ke změnám, které vedou k postupné přeměně keratinocytů na bezjaderné korneocyty, které se v důsledku deskvamace průběžně z povrchu pokožky odlučují a zajišťují tak její pravidelnou obnovu. K dalším významným buňkám této vrstvy patří melanocyty, Langerhansovy či Merkelovy buňky. [3], [7]

### 1.1.2 *Dermis*

*Dermis* je vazivová vrstva nacházející se mezi *epidermis* a *hypodermis*. Od *epidermis* je oddělena prostřednictvím bazální membrány, obsahuje bohatou cévní síť, nervy a potní žlázy, její tloušťka se pohybuje v rozmezí od 0,6–3,0 mm. Zajišťuje kůži ohebnost, pružnost a pevnost v tahu, dále také váže vodu a pomáhá při termoregulaci. *Dermis* se anatomicky dělí na dvě hlavní části, kterými jsou svrchnější papilární vrstva (její součástí jsou papily vbíhající do *epidermis*) a hlouběji uložená retikulární vrstva. Primárními

buňkami *dermis* jsou fibroblasty, které zajišťují syntézu kolagenu (hlavní protein *dermis*), elastinu, glykosaminoglykanů a základní vazivové hmoty, dále jsou v této vrstvě přítomny například monocyty, makrofágy či mastocyty. *Dermis* se vyznačuje vláknitou strukturou, kde kolagenní vlákna zajišťují pevnost a elastická vlákna zase pružnost, dále obsahuje vlákna retikulinová a kotvící fibrily. Další významnou složkou je tzv. základní substance, jež utváří extracelulární matrix (ECM). Tato amorfní hmota obsahuje glykosaminoglykany a mukopolysacharidy, její význam spočívá v dodávání viskozity a hydratace. [3], [8], [9]

### 1.1.3 *Hypodermis*

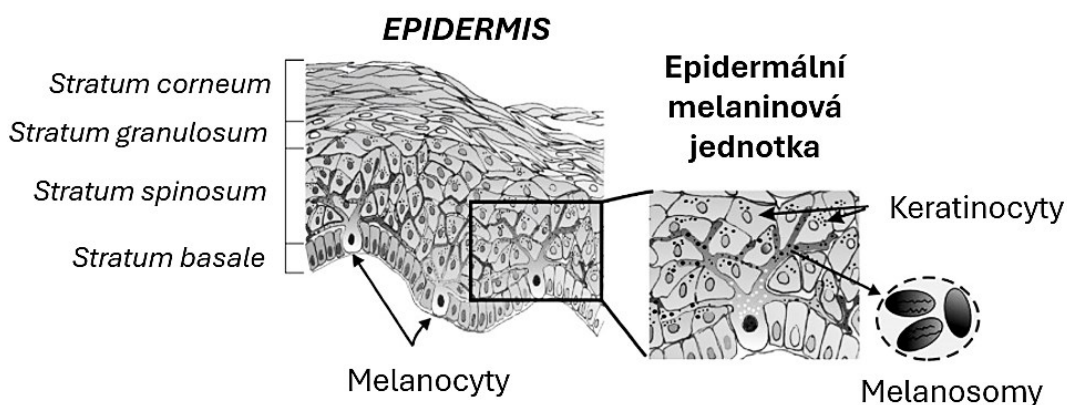
*Hypodermis* zajišťuje spojení kůže s hlubšími tkáněmi, jako jsou svaly a kosti, jedná se o nejhluběji uloženou vrstvu kůže, která je utvářena zejména tukovou a vazivovou tkání, jejími primárními buňkami jsou adipocyty (tukové buňky). Tuková tkáň je prostřednictvím vazivových sept členěna na jednotlivé lalůčky. Nachází se zde bohatá cévní i nervová pletěň. Podkožní tuk zajišťuje ochranu hlouběji uložených orgánů proti ztrátám tepla a také proti vlivům mechanickým, dále slouží jako energetický rezervoár a v neposlední řadě i jako endokrinní orgán (např. produkuje hormon leptin). Podkožní tuk je svou tloušťkou variabilní dle jeho lokalizace na těle. Některá místa jsou k jeho ukládání náchylnější, jedná se především o stehna, břicho a hýždě, v těchto místech dochází ke vzniku tzv. tukového polštáře. [3], [8], [9]

## 1.2 Melanocyty a melanin

V kůži se nacházejí melanocyty. Jsou to buňky zajišťující tvorbu pigmentu melaninu, který se spolu s karotenoidy a hemoglobinem podílí na utváření barvy kůže. Typickými místy výskytu melanocytů jsou *epidermis*, vlasy či oční duhovka, ale jejich přítomnost byla zaznamenána například také ve vnitřním uchu, nervové soustavě či srdci. V rámci embryogeneze se melanocyty vyvíjejí z neurální lišty, jedná se tedy o buňky neuroektodermálního původu. Životní cyklus těchto buněk lze rozdělit do několika fází. Z neurální lišty se oddělují v podobě melanoblastů, které migrují, proliferují a poté se diferencují v melanocyty. Melanocyty následně zrají, produkuje melanin a ten transportují okolním keratinocytům, posledním krokem životního cyklu je pak buněčná smrt. [10], [11]

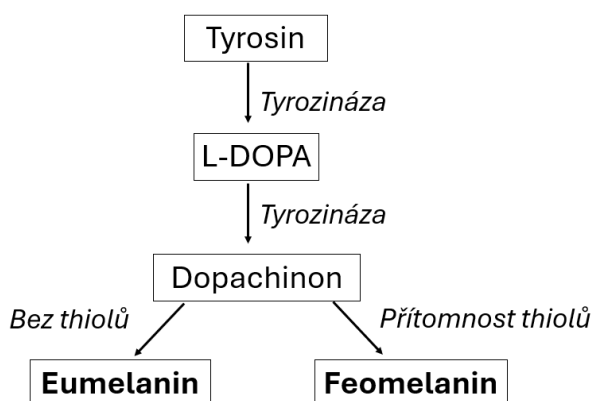
Melanocyty jsou uloženy v bazální vrstvě *epidermis*, kde utvářejí epidermální melaninové jednotky, ve kterých připadá jeden melanocyt na zhruba 30–40 keratinocytů (Obrázek 1). Melanocyty jsou dendritické buňky v jejichž cytoplazmě se nacházejí specifické,

membránově vázané organely zvané melanosomy, které zajišťují tvorbu melaninu. Kontakt mezi výběžky melanocytů a keratinocyty je zásadní pro přenos melaninu, jehož významnou vlastností je schopnost absorbovat a rozptylovat UV záření. Melanin omezuje rozsah záření pronikajícího skrze epidermis a podílí se tak na fotoprotekci kožních buněk. Slouží také jako antioxidant či vychytávač volných radikálů, čímž zabraňuje oxidačnímu poškození DNA. Melaninová granula se hromadí nad jádry keratinocytů a následně se odlučují spolu s buňkami v procesu deskvamace. [11], [12]



Obrázek 1 Schéma uložení melanocytů v *epidermis* [11]

Melanin vzniká v procesu melanogeneze (Obrázek 2), jedná se o dráhu biochemických reakcí probíhající v melanosomech. Syntéza probíhá z tyrosinu za účasti enzymu tyrozináza, která jej hydroxyluje za vzniku L-3,4-dihydroxyfenylalaninu (L-DOPA), který podléhá rychlé oxidaci na dopachinon. Produktem této reakce jsou dva typy melaninu lišící se způsobem syntézy a barvou – tmavě hnědý eumelanin a žlutočervený feomelanin. Feomelanin vzniká v přítomnosti cysteinu, naopak v nepřítomnosti thiolů vzniká eumelanin. [11]



Obrázek 2 Zjednodušené schéma procesu melanogeneze [11]

Poměr mezi eumelaninem a feomelaninem je rozhodujícím faktorem podmiňujícím rasu a fototyp kůže, přičemž klíčový je právě stupeň produkce eumelaninu (eumelanin : celkový melanin). U světlých fototypů výrazně převládá právě feomelanin, zatímco u tmavších fototypů je situace opačná. V rámci fotoprotekce dosahuje eumelanin v porovnání s feomelaninem lepších vlastností. Eumelanin vykazuje vyšší odolnost proti degradaci a je schopen neutralizovat reaktivní formy kyslíku (ROS), zatímco feomelanin po expozici UV záření často podléhá transformaci a stává se fotosenzibilizující látkou, která stimuluje oxidační reakce lipidů vedoucí ke vzniku ROS. Riziko rozvoje rakoviny kůže je tedy výrazně vyšší u světlejší kůže než u tmavší. [11], [13]

### 1.2.1 Kožní reakce na působení UV záření

Mezi dva hlavní ochranné mechanismy kůže vůči účinkům UV záření patří zvýšení tloušťky *epidermis* a stimulace syntézy melaninu, kdy účinnější formou ochrany je právě vyšší míra melanogeneze. Pojem melanogenní potenciál pojednává o schopnosti úpravy obsahu melaninu v *epidermis* po vystavení vlivu UV záření. Na základě této vlastnosti byl zaveden koncept fakultativní a konstitutivní barvy pleti. Konstitutivní barva kůže je určena geneticky danou distribucí melaninu, zatímco fakultativní barva kůže je podmíněna některým exogenním či endogenním faktorem. [14]

Projevy fakultativní pigmentace vyvolané vlivem UV záření sestávají z několika na sebe navazujících fází. V prvních minutách po ozáření jsou pozorovány projevy bezprostředního pigmentového ztmavnutí (IPD – Immediate Pigment Darkening), které vzniká v důsledku oxidace existujícího melaninu a redistribuce melanosomů do dendritických oblastí melanocytů. Na jeho vyvolání se podílí zejména UVA záření. Manifestací IPD je našedlé zbarvení kůže, které v horizontu minut až dnů hnědne a jeho fotoprotektivní účinek je pouze minimální. Následující fází je trvalé pigmentové ztmavnutí (PPD – Persistent Pigment Darkening) vyvolané po zhruba hodinovém působení UVA záření. Obdobně jako v předchozím případě je i PPD výsledkem oxidace melaninu a projevuje se zhnědnutím kůže přetrvávajícím 3–5 dní. Poslední fází opalování je zpožděné opálení (DT – Delayed Tanning), které může být vyvoláno účinkem UVA i UVB záření a jeho projevy lze zaznamenat zhruba 2–3 dny po expozici. Projevy DT jsou výsledkem stimulace syntézy melaninu v důsledku zvýšení aktivity melanocytů. Fotoprotektivita DT závisí na typu UV záření, které ho indukovalo. V případě indukce UVB zářením je jeho fotoprotektivita vyšší, než v případě jeho indukce UVA zářením.



Efekt DT obvykle trvá několik týdnů až měsíců, po jeho odeznění se kůže navrácí ke své konstitutivní pigmentaci. [14]

### 1.3 Kožní fototypy

Metoda fototypizace kůže je založena na její klasifikaci dle reakce na vystavení slunečnímu záření. Jedná se o významnou diagnostickou pomůcku, která napomáhá posuzování rizika rozvoje rakoviny kůže, odhadu počátečních dávek UV záření pro fototerapii a je využívána také k posuzování výsledku estetických zákroků (např. laserová epilace, chemický peeling, laserová ošetření pleti atd.). [15]

Jeden z nejznámějších klasifikačních systémů byl navržen roku 1975 americkým dermatologem Thomasem B. Fitzpatrickem. Určování fototypu dle Fitzpatricka bylo z počátku založeno především na hodnocení barvy očí a kůže, později se hlavním parametrem pro klasifikaci stala sebehodnocená náchylnost kůže ke spálení či opálení. Tato stupnice byla vyvinuta jako pomůcka pro určování počátečních dávek UVA záření v rámci terapie psoriázy u pacientů s bílou kůží. V současné podobě Fitzpatrickova klasifikace sestává ze šesti kategorií označovaných římskými číslicemi I–VI, podrobnější popis jednotlivých fototypů je zahrnut v Tabulce 1. [16]

Tabulka 1 Přehled fototypů dle Fitzpatricka [16], [17]

Fototyp	Fenotyp	Kožní reakce
I	Bílá kůže	Vždy se spálí, nikdy se neopálí
II	Bílá kůže	Obvykle se spálí, opálí se minimálně
III	Bílá kůže	Občas se spálí, opaluje se průměrně
IV	Světle hnědá kůže	Málokdy se spálí, vždy se dobře opálí
V	Hnědá kůže	Spálí se vzácně, snadno se opálí
VI	Tmavě hnědá kůže/černá kůže	Nikdy se nespálí, vždy se opálí

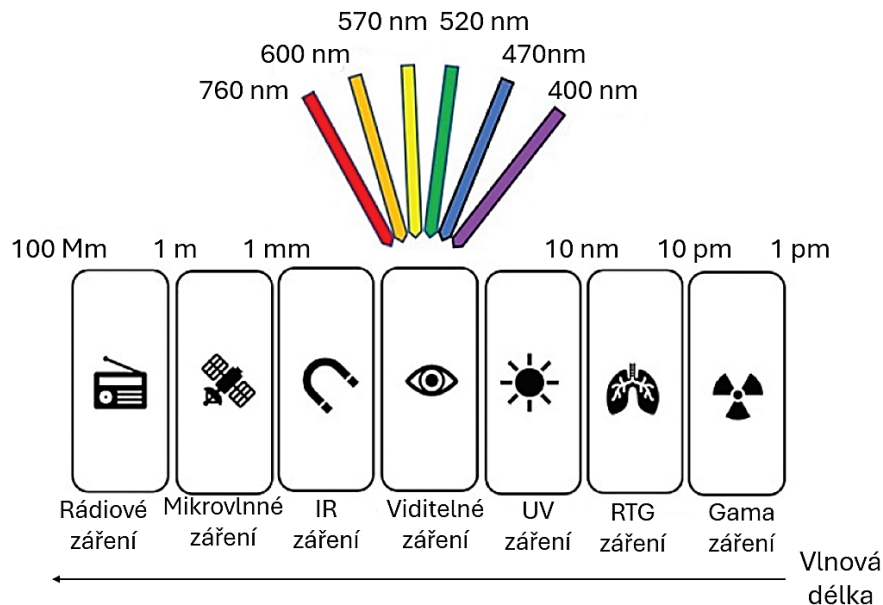
Fitzpatrickova škála patří k nejrozšířenějším nástrojům pro klasifikaci kůže. Její koncepce je však často kritizována vzhledem ke skutečnosti, že byla sestavena pro osoby bílé pleti a platnost pro ostatní etnika je tedy diskutabilní. Nové poznatky navíc ukazují, že náchylnost ke spálení sluncem u tmavé pleti je mnohem větší, než se dříve předpokládalo.

Souvisejícím problémem je také nevhodné používání stupnice pouze na základě hodnocení pigmentace kůže, nikoli fotosenzitivity. Goon a kol. [16] ve své studii poukazují na nevhodnost Fitzpatrickovy stupnice při posuzování rizika rozvoje rakoviny kůže u pacientů s tmavou pletí, protože se u nich spálení neočekává a tím pádem je jim poskytován falešný pocit bezpečí. [16], [18]

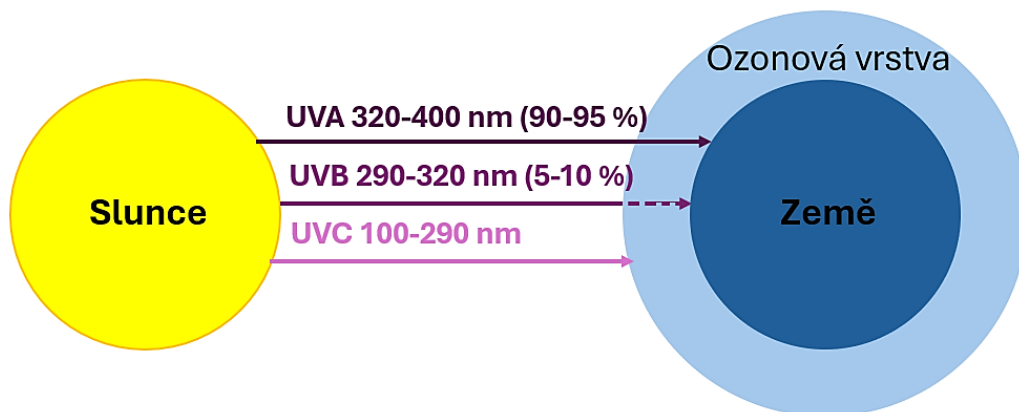
Vzhledem k subjektivní povaze Fitzpatrickovy klasifikace panují snahy o sestavení objektivní metody pro škálování typů pleti ve vztahu k působení UV záření a predikování kožních reakcí. Kombinace subjektivních otázek spolu s objektivními instrumentálními metodami (např. spektroskopie) se jeví v této oblasti jako účinná optimalizace. Okoji a kol. [19] se do budoucna přiklání k modernímu přístupu typizace pleti, který bude umožněn například prostřednictvím mobilních aplikací založených na využití umělé inteligence. [15]

## 2 ULTRAFIALOVÉ ZÁŘENÍ A JEHO DOPADY NA KŮŽI

Ultrafialové záření je, spolu s viditelným (400–760 nm) a infračerveným (>760 nm) zářením, složkou slunečního spektra. Tvoří přibližně 10 % celkového energetického výkonu Slunce a oblast jeho vlnových délek je definována v rozmezí přibližně od 100 do 400 nm. Celé spektrum elektromagnetického záření je uvedeno na Obrázku 3. [13]



Obrázek 3 Spektrum elektromagnetického záření [20]



Obrázek 4 Míra průniku UV záření do zemské atmosféry [21]

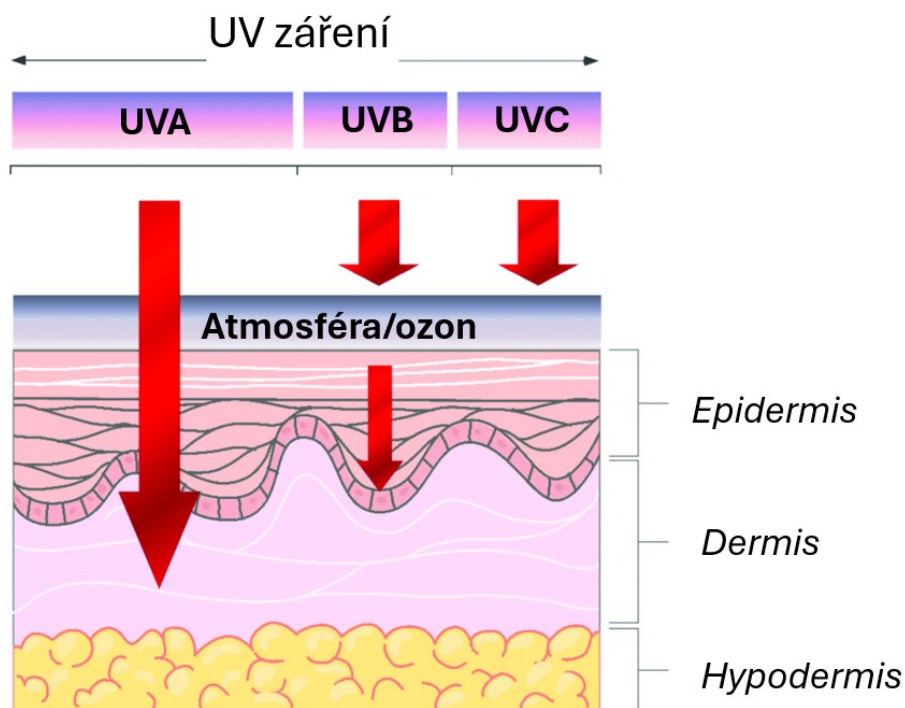
V porovnání s ostatními vlnovými délkami záření dopadajícími na zemský povrch, vykazuje právě UV záření nejvyšší energii a jeho nadměrné působení na lidskou kůži je prokazatelně škodlivé, což již uvádí Kapitola 1. Jak vyplývá z Obrázku 4, UV záření se dále rozděluje, dle elektrofyzikálních vlastností, na tři složky, z nichž ovšem na zemský povrch dopadají pouze dvě, UVA a UVB. Oblast UVA zahrnuje delší vlnové délky (320–

400 nm) a hraničí tak s pásmem viditelného záření. Střední rozpětí vlnových délek připadá na UVB oblast (290–320 nm) a nejkratší vlnové délky vykazuje UVC záření (100–290 nm), jehož energie je v porovnání s předchozími dvěma typy nejvyšší. Záření UVC se považuje za nejškodlivější druh UV záření, je ovšem zcela pohlcováno stratosférickým ozonem, což brání jeho pronikání na zemský povrch. Podobně je tomu také v případě UVB záření, jehož pronikání na zemský povrch je díky ozonové vrstvě z větší části blokováno. [13], [14]

## 2.1 Průnik UV záření do kůže

Vliv UV záření na kůži je bezpochyby významný, jak v negativním, tak v pozitivním slova smyslu. Interakce jeho jednotlivých složek (UVA, UVB) s kůží se liší v závislosti na jejich fyzikálních vlastnostech (vlnová délka – energie, intenzita). Více než 90 % dopadajícího UV záření je tvořeno UVA složkou. Navíc, v porovnání s UVB zářením, je její intenzita během dne a ročních období mnohem více konzistentní, zatímco intenzita UVB vrcholí během poledne, a navíc vykazuje větší sezónní variace. Míra expozice UV záření je ovlivňována také geograficky, jelikož intenzita slunečního záření se na konkrétních místech na Zemi odlišuje. Vliv na to mají především atmosférické částice, které jsou schopny záření odrážet a rozptylovat, síla záření se tedy mění podle množství atmosféry. Obecně platí, že dávky UV záření jsou vyšší v blízkosti rovníku, ve vyšších nadmořských výškách a v neposlední řadě také v oblastech s minimální oblačností. Ochranný účinek ozonové vrstvy, či atmosféry je významnější z hlediska ochrany proti UVB záření, které je těmito ochrannými prvky absorbováno více než UVA záření. Ozonová vrstva funguje jako přirozený filtr, který absorbuje většinu ultrafialového záření vstupujícího do zemské atmosféry. V důsledku industrializace, vysoké spotřeby chloro-fluorovaných uhlovodíků, halonů a v kombinaci s globálním oteplováním dochází k jejímu poškození, díky čemuž se zvyšuje míra průniku UVB záření. Odhaduje se, že pokles koncentrace ozonu o 1 % zvyšuje úmrtnost na maligní melanom o 1–2 %. Dalším faktorem ovlivňujícím míru expozice záření je čas strávený venku (ať už rekreačně či pracovní), v tomto případě závisí průnik záření na zvolených prvcích ochrany – vyhledávání stínu, UV-ochranné oděvy či používání přípravků s ochranným faktorem. Vlivu slunečního záření se lidé nevystavují pouze pobyt venku, ale například také při jízdě autem, kdy sklo chrání proti UVB spektru, ovšem pronikání UVA záření neblokuje. [4], [14], [22], [23]

Míra penetrace UV záření do kůže není stejnoměrná, každá z jeho složek je schopna pronikat jinak hluboko a podle toho se liší i jejich účinek. Hloubka průniku záření souvisí s jeho vlnovou délkou, které je přímo úměrná. Tato skutečnost je znázorněna na Obrázku 5, z něhož je patrné, že UVA záření vykazuje větší hloubku průniku ve srovnání s UVB zářením, jehož vlnová délka je oproti UVA záření kratší. Fotony UVA záření penetrují až do *dermis*, z toho 20–30 % z nich zasahuje hlubokou *dermis*. Hloubka průniku UVB záření je podstatně menší, jeho primárním absorbérem je *stratum corneum*. Přibližně 20 % UVB záření se pak dostává do ostatních epidermálních vrstev a zhruba 10 % je schopno proniknout do svrchní *dermis*. [22], [24], [25]



Obrázek 5 Hloubka průniku jednotlivých složek UV záření kůže [24]

## 2.2 UV index

UV index (UVI) je veličina, která byla v roce 1992 zavedena v Kanadě jako reakce na rostoucí obavy z potenciálního nárůstu množství pronikajícího UV záření v důsledku poškození ozonové vrstvy. V roce 2002 byl UVI standardizován Světovou zdravotnickou organizací a stal se mezinárodně uznávanou referencí pro podávání informací o úrovni slunečního záření. Od té doby je koncept UVI pravidelně revidován a upravován. [26], [27]

Jedná se o standardizovaný způsob, jak vyjádřit množství UV záření, které dopadá na Zemi v konkrétním místě a čase. Pomáhá informovat jednotlivce o opatřeních potřebných na

ochranu před Sluncem a jeho hodnoty vycházejí z posouzení potenciálu UV záření vyvolat erytém. Současná škála hodnot bezrozměrného UVI je rozdělena do pěti stupňů, jejichž rozmezí je stanoveno od 1 do 11+. Číselný rozsah jednotlivých kategorií spolu se stupněm rizika je uveden v Tabulce 2. [28], [29]

Tabulka 2 Škála hodnot pro UV index [27]

Stupeň rizika	Hodnota UVI
Nízký	$0 \leq \text{UVI} < 3$
Střední	$3 \leq \text{UVI} < 6$
Vysoký	$6 \leq \text{UVI} < 8$
Velmi vysoký	$8 \leq \text{UVI} < 11$
Extrémní	$\text{UVI} \geq 11$

### 2.3 Účinky UV záření na kůži

Ultrafialové záření je svým působením na kůži zodpovědné za řadu převážně negativních účinků, které jsou standardně rozdělovány na akutní a chronické. Akutní účinky zahrnují projevy jako je erytém (spálení sluncem), pigmentace (opálení), fotoimunosuprese, mutace DNA či syntéza vitamínu D. V rámci chronických účinků se jedná o fotostárnutí a fotokarcinogenezi. Všechny tyto účinky vyvolané UV zářením jsou podpořeny a zprostředkovány molekulárními nebo buněčnými mechanismy, mezi které patří poškození DNA, melanogeneze, apoptóza či spuštění exprese mnoha genů. [30]

Účinky UV záření na kůži jsou vyvolány jeho interakcí s epidermálními a dermálními chromofory, z nichž každý má své specifické absorpční spektrum. V případě, že chromofor absorbuje fotony záření, dochází k jeho excitaci – přejde do stavu s vyšší energií a stává se tak nestabilním. Následkem excitace může dojít buď ke strukturální změně chromoforu či k jeho vazbě na jiné molekuly (přímý účinek) nebo může být vyvolán vznik ROS (nepřímý účinek). Reaktivní formy kyslíku následně vedou k dalším reakcím a poškozují tak okolní biomolekuly. Mezi endogenní kožní chromofory patří typicky DNA, melanin (a jeho prekurzory), kyselina urokanová, aromatické aminokyseliny či flaviny a porfiriny. Exogenní chromofory zahrnují například léky s fotosenzibilizačním účinkem nebo fotoprotektivní krémy. [30]

Jedním z nejzásadnějších akutních účinků vyvolaných UV radiací je fotopoškození DNA, které může vést k mutacím v různých kritických genech. Právě fotopoškození DNA hraje významnou roli při rozvoji fotokarcinogeneze a je také přímo zapojeno do procesu fotostárnutí. UVB záření je molekulou DNA absorbováno přímo, zatímco UVA fotony jsou odpovědné za nepřímé poškození DNA generováním ROS, mezi které patří například superoxidy, peroxid vodíku, singletový kyslík a hydroxylový radikál. Nukleotidy jsou vysoce senzitivní k poškození volnými radikály a oxidace nukleových bází vede k jejich chybnému párování, což vyvolává vznik mutací. V boji proti ROS napomáhá buňkám řada antioxidantních molekul, mezi které patří například glutathion, kataláza či superoxidodismutáza. Struktura DNA není ovlivňována pouze ROS, ale také přímou absorpcí UVB záření, na což jsou citlivé zejména pyrimidinové báze, u kterých absorbované fotony mohou indukovat štěpení jejich vnitřních dvojných vazeb. V případě, že spolu pyrimidinové báze sousedí, může po rozštěpení jejich dvojných vazeb mezi nimi vzniknout abnormální kovalentní spojení, což vede ke změnám v trojrozměrné struktuře šroubovice. Tímto způsobem dochází ke vzniku dvou hlavních fotolézí, kterými jsou cyklobutan pyrimidinové dimery (CPD) a pyrimidin(6-4)pyrimidon ((6-4)PP) fotoprodukty, které jsou vysoce mutagenní a způsobují inhibici replikace a transkripce DNA. Odhaduje se, že jednodenní vystavení slunci, vyvolává až  $10^5$  UV indukovaných fotolézí v každé kožní buňce. Jedním z účinků CPD je indukce mutací v genu kódujícím protein p53 (strážce genomu), což způsobuje rezistenci na apoptózu u mutovaných buněk. Dále CPD podněcují cytokiny zprostředkovaný zánět, který se projevuje jako erytém, imunosupresi, přechodné mutace a v neposlední řadě také spouští expresi matrix metaloproteináz (MMP), které svým působením degradují kolagen a podílí se tím na fotostárnutí. Odstraňování CPD a (6-4)PP fotoproduktů je zajišťováno zejména procesem opravy nukleotidové excize, který je zásadní při ochraně DNA před poškozením. Ovšem oprava CPD je časově náročná (>24 hodin), což znamená, že se poškození vyvolaná opakovanou denní expozicí mohou nahromadit. Kumulativní poškození vyvolané jak vlivem UVB, tak vlivem UVA může vést k apoptóze nebo k rozvoji kožního rakovinného bujení. [4], [13], [14], [22], [30]

Rozdílná hloubka průniku a také odlišný mechanismus působení jednotlivých typů UV záření podmiňuje jejich odlišný účinek na kůži. Například UVB záření se v porovnání s UVA zářením významněji podílí na vzniku erytému (spálení kůže), zatímco UVA záření je zodpovědné za indukci opálení kůže. Účinky UVB záření jsou považovány za více

cytotoxické, jelikož způsobují přímé poškození DNA (vznik CPD a (6-4)PP fotoproduktů). Udává se, že u kožního fototypu I je minimální erytémová dávka (MED) pro UVB záření 20–40 mJ/cm<sup>2</sup>, zatímco pro UVA záření hodnota MED činí 20–40 J/cm<sup>2</sup>. Vzhledem k popsaným rozdílům vyplývá, že UVB záření významněji přispívá ke spálení a rozvoji kožní karcinogeneze, zatímco UVA záření hraje významnější roli z hlediska fotostárnutí a to zejména díky jeho hlubší dermální penetraci. U určitých účinků vyvolaných působením UVA a UVB záření bylo zjištěno, že se vzájemně překrývají – efekt jednotlivých druhů záření tedy není vždy zcela odlišný. Ukázalo se například, že UVA záření je svým působením schopno taktéž indukovat tvorbu CPD, a to prostřednictvím reaktivních forem kyslíku, které jsou generovány fotoaktivací chromoforů. Dále se ukázalo, že i UVB záření se svým účinkem podílí na stárnutí dermálních fibroblastů. [31]

### 2.3.1 Fotostárnutí

Fotostárnutí je, z kosmetické hlediska, jedním ze zásadních účinků UV záření, jehož důsledkem je předčasné poškození kůže. Stárnutí kůže je děj, zahrnující jak vnitřní, tak vnější procesy. Změny, ke kterým dochází vlivem genetických pochodů (vnitřní stárnutí), se překrývají s prvky stárnutí stimulovanými podmínkami prostředí (vnější stárnutí), mezi které právě spadá vliv UV záření. K projevům vnitřního stárnutí patří zejména ztráta spodního tuku, atrofie, jemné vrásky, zvýšená křehkost, rozvoj benigních novotvarů a suchost pokožky, zatímco u fotostárnutí jsou zaznamenávány projevy jako zvýšená drsnost kůže, matný vzhled, hrubé a hluboké vrásky, teleangiektázie, změny pigmentace či zvýšení výskytu premaligních a maligních novotvarů. Konkrétní projevy fotostárnutí se ovšem liší v závislosti na faktorech jako jsou věk, pohlaví, fototyp či etnicita kůže. [25], [32]

#### Vliv fotostárnutí na *dermis*

Fotostárnutí je komplexní proces, který je primárně způsoben změnami v dermální struktuře. Jeho důsledkem dochází k menší expresi dermálních vláken, což je způsobeno spuštěním prozánětlivých a strukturně degradačních drah. Hlavní rysy tohoto procesu zahrnují škodlivé účinky ROS, poškození a mutace DNA, jejichž následky jsou reakce jako buněčná senescence, apoptóza, změny v genové expresi a signálních drahách. Jak již bylo zmiňováno, v tomto případě hraje větší roli UVA záření, které proniká hlouběji do kůže a působí tak právě na dermální fibroblasty. Účinky UVB záření na *dermis* jsou zprostředkovány mediátory indukovanými v keratinocytech, jedná se zejména o cytokiny



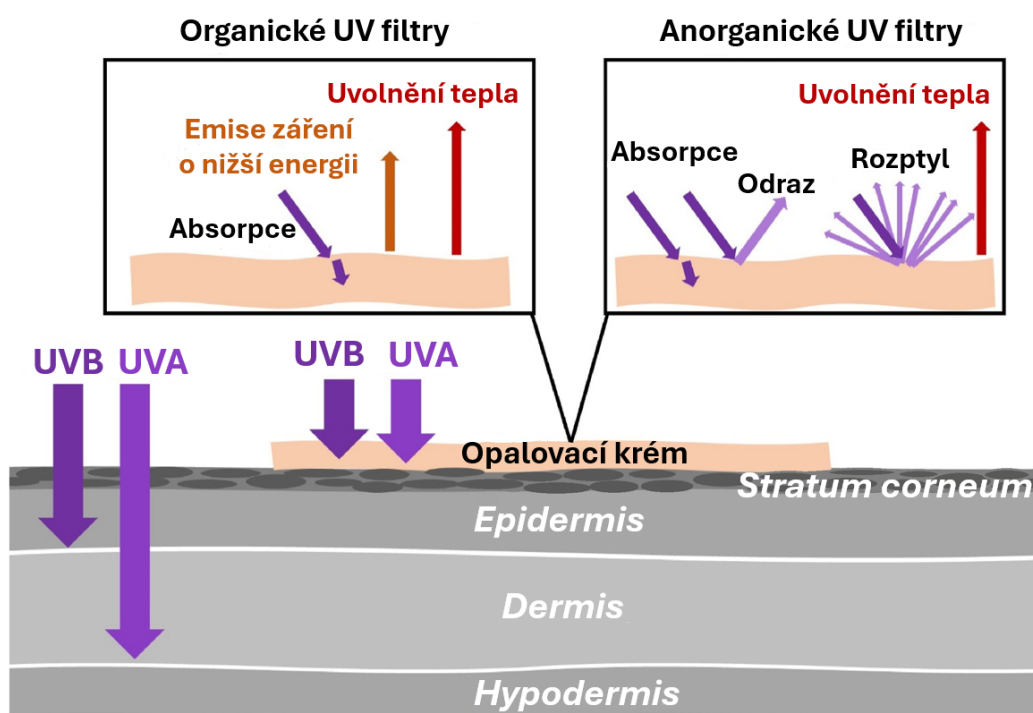
a MMP, které difundují do *dermis* a ovlivňují strukturu extracelulární matrix. Hlavním strukturálním proteinem v *dermis* je kolagen, který je při chronické expozici slunečnímu záření degradován zejména UVA vyvolaným oxidativním stresem. Reaktivní formy kyslíku indukují transkripční faktor AP-1 (aktivátorový protein), který aktivuje MMP, jež se podílejí na degradaci kolagenu I a III. Vlivem AP-1 dochází také k blokaci syntézy prokolagenu. Nerovnováha mezi syntézou a degradací kolagenu vede k jeho celkovému úbytku v ECM, což se na kůži projevuje její sníženou pevností v tahu, menší pružností a horší elasticitou. Charakteristickým rysem u kůže poškozené fotostárnutím je rozvoj tzv. solární elastózy. Jedná se o histologický znak vyvolaný změnou v syntéze a degradaci elastinu, v důsledku čehož dochází k ukládání abnormálních, degradovaných elastinových vláken a produktů rozpadu kolagenu v horní *dermis*. Typickým projevem solární elastózy jsou pak vrásky, vznikající právě v důsledku narušení dermální strukturální integrity. Fotostárnoucí kůže vykazuje méně kompaktní a více neorganizovaný vzhled, vyznačující se ztrátou kolagenu a zvýšeným množstvím glykosaminoglykanů, které ovšem vzhledem k jejich interakci s abnormálním elastinem nemohou poskytovat adekvátní hydrataci *dermis*. [22], [25], [33]

#### **Vliv fotostárnutí na *epidermis***

Ačkoli jsou histologické změny vyplývající z molekulárních účinků vyvolaných UV zářením primárně lokalizovány v *dermis*, setkáváme se také s řadou významných epidermálních změn. K epidermálním projevům u kůže postižené fotostárnutím patří například změny v její tloušťce, která se stává nepravidelnou, dále dochází také ke změnám v morfologii buněk *epidermis*. Tyto změny zahrnují zvýšení počtu atypických keratinocytů, zejména v bazální vrstvě a sníženou adhezi mezi sousedními keratinocyty v důsledku redukované exprese  $\beta$ 1-integrinů. Ultrafialové záření způsobuje apoptózu epidermálních buněk, včetně těch kmenových v bazální vrstvě a pokud je toto působení na bazální vrstvu dlouhodobé, tak se jeho následek projevuje například v podobě špatného hojení ran. Negativní vliv UV záření ovlivňuje také nejsvrchnější vrstvu *epidermis* – *stratum corneum*, což může vést ke zhoršení bariérové schopnosti kůže. Typicky dochází také k ovlivnění pigmentace kvůli změnám v obsahu a složení melaninu. Poškození DNA vyvolané, jak nepřímým vlivem UVA, tak přímým působením UVB způsobuje mutace p53 v keratinocytech i melanocytech, čímž se zvyšuje riziko vzniku aktinických keratóz (předrakovinné stádium) či rakoviny kůže. [22]

### 3 FOTOPROTEKTIVNÍ INGREDIENCE V KOSMETICE

Kosmetické formulace určené k ochraně proti slunečnímu záření („fotoprotektivní krémy“, „sunscreeny“) lze obecně definovat jako topické přípravky, jejichž hlavní funkcí je bránit pronikání UV záření do kůže a tím ji chránit před jeho negativními vlivy. Fotoprotektivní účinnost takovýchto přípravků zajišťují specifické ingredience, UV filtry, které mohou v závislosti na jejich typu fungovat na principu odrazu, rozptylu nebo absorpce dopadajících fotonů UV záření. Aktivními složkami fotoprotektivních přípravků mohou být anorganické materiály nebo organické sloučeniny a možné mechanismy jejich působení ilustruje Obrázek 6. Nejčastěji uplatňovaná kategorizace rozděluje fotoprotektivní ingredience na skupinu fyzikálních (anorganické látky) a chemických (organické molekuly) UV filtrů, avšak v posledních letech je vhodnost tohoto zaužívaného členění diskutována. Například Zou a kol. [34] zastávají názor, že všechny UV filtry jsou chemickými látkami, zatímco principy jejich působení (adsorpce, rozptyl a odraz) jsou fyzikálními jevy, což může v případě zmiňované klasifikace na chemické a fyzikální filtry působit matoucím dojmem. [21]



Obrázek 6 Přehled možných mechanismů účinku UV filtrů [34]

Původní účel využití fotoprotektivních krémů spočíval v ochraně proti vzniku solárního erytému, postupem času ovšem další studie odhalily, že UV záření vyvolává kromě akutních bolestivých projevů také závažné chronické účinky, proto začala být těmto

přípravkům věnována v rámci výzkumu větší pozornost. Bylo prokázáno, že každodenní používání fotoprotektivních přípravků účinně přispívá ke snižování výskytu rakoviny kůže a napomáhá také k ochraně proti předčasnému stárnutí. V průběhu let došlo v oblasti vývoje fotoprotektivních přípravků k jejich významnému zdokonalení, a to jak z hlediska samotných účinných látek, tak i v rámci celých kosmetických formulací určených k fotoprotekci. V minulosti byly UV filtry téměř výhradně součástí jen „opalovacích“ krémů, ovšem v současnosti jsou fotoprotektivní ingredience začleňovány do celé řady kosmetických produktů každodenního použití, jako jsou hydratační krémy, krémy proti stárnutí, makeupy, rtěnky, produkty po holení či vlasové masky atd. Různé kosmetické matrice, jichž jsou UV filtry součástí, vyžadují také odlišné požadavky na jejich fyzikálně-chemické vlastnosti a roli zde hraje například jejich kompatibilita s ostatními složkami přípravku či stabilita, rozpustnost nebo dispergovatelnost. Vědci a výrobci kosmetiky se tedy aktivně zaměřují na vývoj nových UV filtrů, které budou fotostabilní, dobře kombinovatelné, bezpečné a v neposlední řadě také šetrnější k životnímu prostředí. Současně také regulační orgány zavádějí v této oblasti přísnější předpisy za účelem ochrany lidského zdraví a životního prostředí. [21], [34], [35], [36]

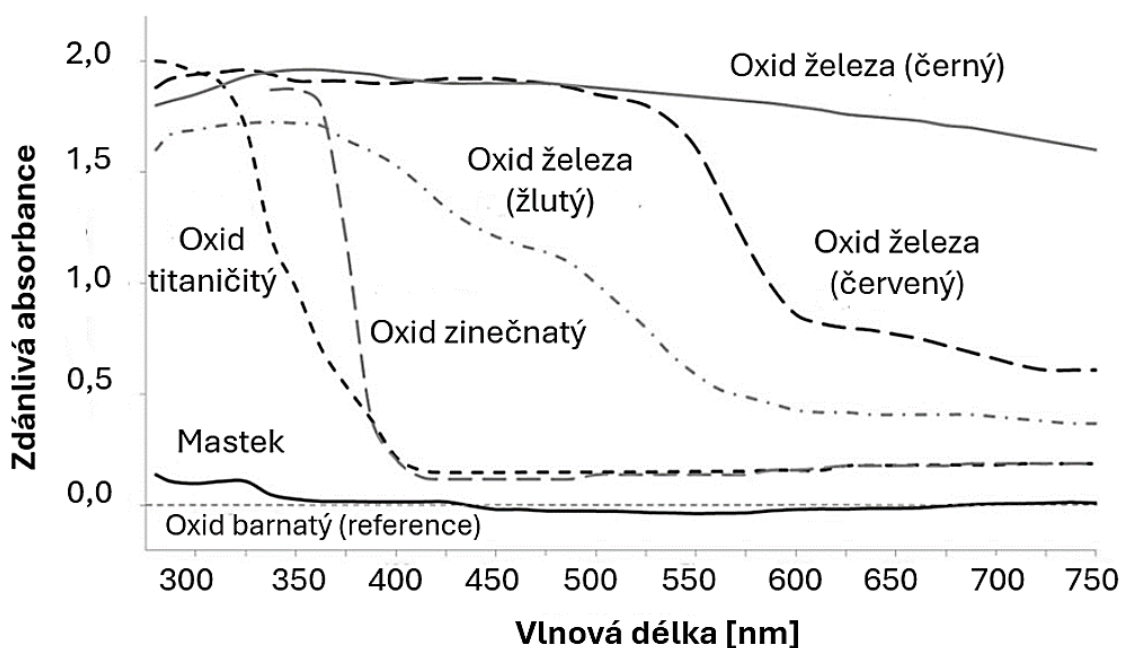
K základním požadavkům na UV filtry využívané v kosmetických přípravcích patří především účinnost, bezpečnost a fotostabilita. Požadavek na účinnost znamená, že musejí vykazovat uspokojivou míru absorpance UV záření v požadovaném spektrálním rozsahu, který se nachází v rozmezí vlnových délek 290–400 nm. Dosažení uspokojivé míry fotoprotekce je pak obvykle zajištěno kombinací více druhů UV filtrů. S účinností souvisí také začlenění UV filtru do kosmetické formulace. Filtry UV záření mohou být rozpuštěny v olejové nebo vodné fázi kosmetického přípravku a jejich rozpustnost v dané fázi musí být dostatečně vysoká. Další možností je také v případě některých, obvykle fyzikálních fotoprotektivních ingrediencí, jejich začlenění do přípravku v podobě disperze. Při uvádění nových UV filtrů na trh je nutné, aby proběhlo jejich schválení, kterému předchází rozsáhlé toxikologické zkoušky. [21], [37]

### 3.1 Anorganické UV filtry

Anorganické UV filtry jsou látky, které jsou schopny UV záření odrážet, rozptylovat i absorbovat (Obrázek 6). Za nejznámější zástupce této skupiny je považována dvojice oxidů kovů – oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ; INCI: Titanium Dioxide) a oxid zinečnatý ( $\text{ZnO}$ ; INCI: Zinc Oxide). Historicky byly využívány v mikronizované formě, v současnosti se však

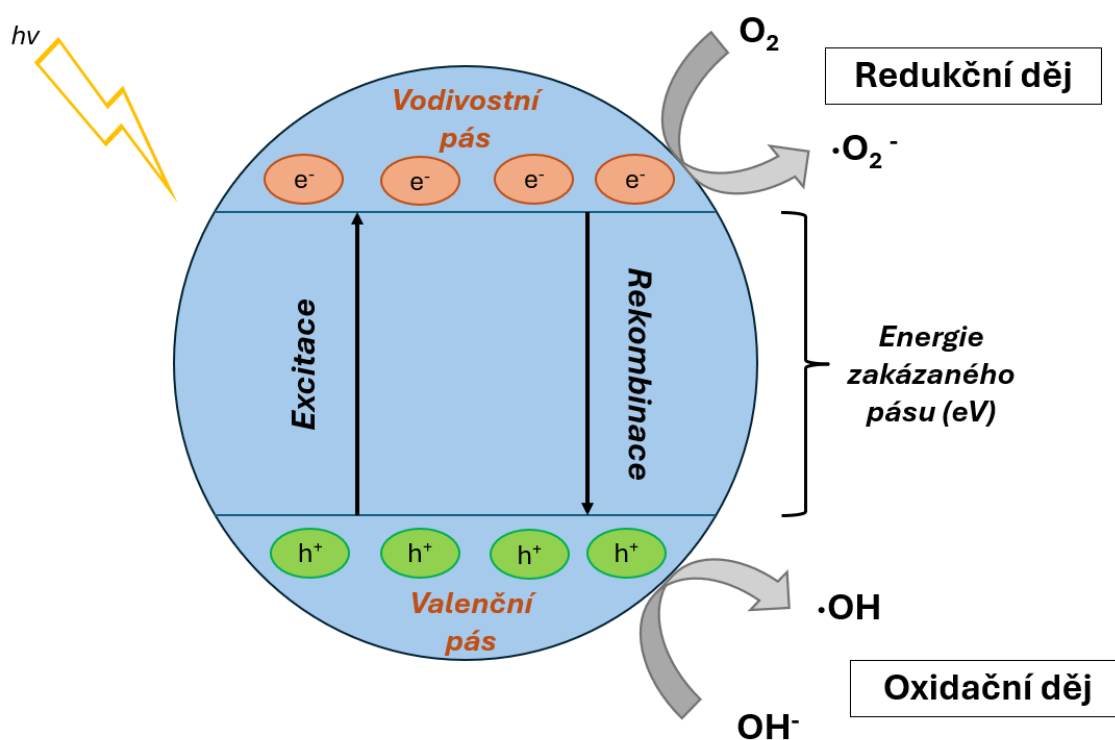
přechází na využití jejich nano forem. Maximální povolená koncentrace oxidu zinečnatého a titaničitého v kosmetických přípravcích v Evropské unii (EU) činí 25 % z hmotnosti přípravku. Jejich fotoprotektivní funkce je z větší části založena na absorpci (95 %) fotonů a menší část fotonů je jimi odrážena a rozptylována. Využití nano forem zvyšuje jejich fotoprotektivní účinnost, jelikož menší částice vykazují vyšší absorpční schopnost a jejich dalším benefitem je také eliminace tvorby uživatelsky nežádoucího bílého filmu po aplikaci produktu. Míra absorpce a rozptylu záření a s tím související zeslabení průniku UV záření závisí také na objemovém podílu částic v matrici, na homogenitě jejich velikostí a dispergaci v produktu. [38]

Porovnání absorpčních vlastností několika různých anorganických látek je uvedeno na Obrázku 7. Z uvedených spekter je zřejmé, že oxid barnatý a mastek nepatří k absorbérům UV záření, zatímco oxid zinečnatý a titaničitý vykazují dobrou absorpci v UV oblasti, ale ve viditelné oblasti již nikoli. Uvedené typy oxidů železa jsou barevné, vykazují absorpci ve viditelné oblasti spektra a také u vlnových délek UV oblasti. V rámci formulací klasických fotoprotektivních krémů nejsou oxidy železa běžně využívány, ovšem v rámci tónovaných fotoprotektivních přípravků (makeupy, BB krémy, apod.) mohou svou přítomností k fotoprotekci přispívat, ačkoli legislativně nejsou vedeny jako UV filtry. [37], [38]



Obrázek 7 Zdánlivá absorpce různých anorganických látek, proti referenci (oxidu barnatému) [37]

Oxid zinečnatý i titaničitý patří mezi polovodiče a v případě, že jsou vystaveny UV záření o energii stejné nebo větší, než je energie jejich zakázaného pásu (oblast mezi valenčním a vodivostním pásem), dochází u nich k fotokatalytickému efektu. Absorpce fotonů dopadajícího záření vyvolá excitaci elektronů ve valenčním pásmu (nižší energetická hladina), které díky dodané energii přechází do pásu vodivostního (vyšší energetická hladina). Důsledkem tohoto děje je vznik elektronové vakance na úrovni valenčního pásu, který poté vykazuje kladný náboj a na úrovni vodivostního pásu vzniká elektronový přebytek vykazující záporný náboj. Ilustrace fotokatalytického působení je znázorněna na Obrázku 8. Rozdílnost ve struktuře krystalické mřížky u této dvojice vede k odlišnostem v absorpci UV záření, kdy v případě oxidu titaničitého je ve větší míře absorbována UVB složka záření, zatímco částice oxidu zinečnatého lépe absorbují v oblasti UVA, což je zřejmé i ze spekter uvedených na Obrázku 7. [39]

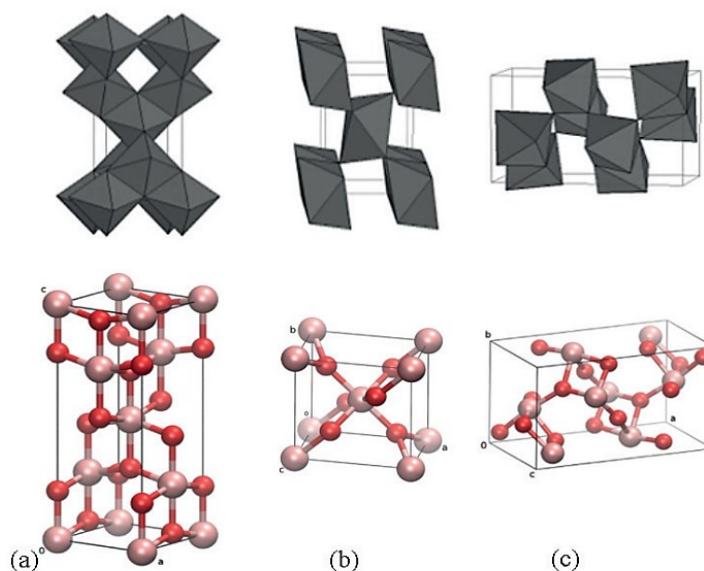


Obrázek 8 Mechanismus fotokatalýzy [40]

### 3.1.1 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý je kovový oxid schopný absorbovat záření o vlnových délkách 275 až 405 nm, díky vysokému indexu lomu také účinně odráží světlo. Vyskytuje se ve třech krystalických modifikacích, kterými jsou anatas, rutil a brookit, jejichž struktura je zachycena na Obrázku 9. Bylo zjištěno, že v oblasti fotoprotektivního působení mají

význam pouze jeho dva polymorfy – anatas a rutil. Částice anatasu a rutilu se liší mírou své fotokatalytické aktivity. Oba tyto polymorfy mohou svým fotokatalytickým působením generovat ROS, což může vést k narušení struktury *stratum corneum*, rutil ovšem v porovnání s anatasem vykazuje nižší fotoreaktivitu a lze jej považovat za bezpečnější. Nano formy oxidu titaničitého využívané ve fotoprotektivních přípravcích jsou obvykle kombinací rutilu a anatasu nebo mohou být založeny jen na rutilu. Využití výhradně anatasové struktury není z výše popsanych důvodů žádoucí. Dle legislativních podmínek EU [41] je použití nano oxidu titaničitého v kosmetických přípravcích schváleno ve formě rutilu nebo rutilu s nejvýše 5 % anatasu. Ochrana spotřebitelů je stěžejní, proto panují snahy o eliminaci nežádoucích fotoindukovaných reakcí, například prostřednictvím povrchových úprav částic. [42], [43], [44], [45]



Obrázek 9 Krystalická struktura oxidu titaničitého:

(a) anatas, (b) rutil, (c) brookit [46]

S příchodem nano forem fyzikálních UV filtrů vyvstala také otázka jejich bezpečnosti pro lidské zdraví. Vzhledem k malé velikosti částic existuje podezření, že mohou pronikat skrze dermální, respirační či gastrointestinální bariéru a následným systémovým šířením tak mohou způsobovat zdravotní riziko. Studie provedené na kůži (u lidí i zvířat) však ukázaly, že nanočástice oxidu titaničitého nepronikají skrze *stratum corneum* do vrstev životaschopných buněk a nedochází tak k jejich distribuci do systémového oběhu. Podle závěrů Vědeckého výboru pro bezpečnost spotřebitelů (VVBS) nepředstavují fotoprotektivní přípravky s obsahem nanočástic oxidu titaničitého v koncentraci do 25 % při aplikaci na kůži zdravotní riziko. Vědecký výbor pro bezpečnost spotřebitelů však

nedoporučuje použití nano forem oxidu titaničitého v přípravcích, které mohou způsobit průnik částic do respiračního systému (např. produkty v rozprašovačích, sprejích apod.). [44]

### **Strategie k redukcí fotokatalytické aktivity**

Ochrana proti UV záření, kterou oxid titaničitý poskytuje, vychází z jeho polovodičového charakteru a s tím souvisejících vlastností. Nanočástice oxidu titaničitého ve fotoprotektivních přípravcích absorbují UV záření v důsledku přechodu elektronů z valenčního do vodivostního pásu, jak již znázornil Obrázek 8. Fotogenerované „vakance“ ve valenčním pásu a excitované elektrony ve vodivostním pásu se mohou buďto rekombinovat nebo migrovat na povrch částic a účastnit se tak redoxních procesů, které vedou ke vzniku ROS. Vzniklé „vakance“ ve valenčním pásu se chovají jako silné oxidační činidlo a mají tendenci reagovat s vlhkostí na povrchu částic v důsledku čehož jsou generovány hydroxylové radikály. Naopak excitované elektrony ve vodivostním pásu se vyznačují svými redukčními účinky a kyslík přítomný na povrchu částic se pro ně stává elektronovým akceptorem. Důsledkem redukčního děje je pak produkce superoxidů, případně peroxidu vodíku. Pokud by tvorba ROS nebyla v přípravcích regulována, mohlo by to vést k nežádoucímu biologickému poškození. Reaktivní formy kyslíku mohou vyvolat v kožních buňkách oxidační stres, v důsledku čehož může dojít k poškození DNA, modifikaci proteinů, thiolů a v neposlední řadě může být jejich vlivem vyvolána také redoxní aktivita iontů mědi a železa. [47]

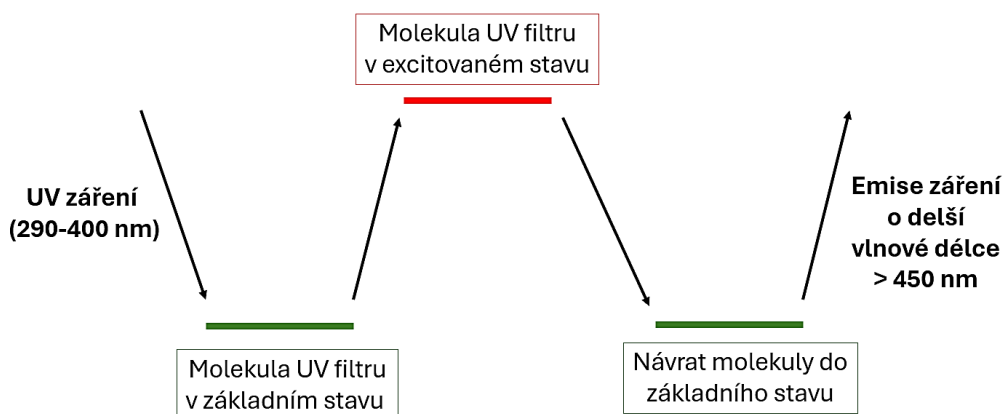
Vzhledem k možným negativním dopadům, jež mohou být působením fotoindukovaných ROS vyvolány, byly zkoumány různé přístupy, které mohou přispět ke zvýšení bezpečnosti nano částic oxidu titaničitého ve fotoprotektivních přípravcích. Jednou z možných cest je využití vychytávačů volných radikálů a antioxidantů, které mohou být navázány přímo na povrch nanočástic, kde svým působením inaktivují vzniklé ROS. Dalším přístupem je pak potahování částic pomocí zeolitů, oxidu křemičitého ( $\text{SiO}_2$ ) či oxidu hlinitého ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Využití těchto anorganických materiálů je založeno na zvýšení šířky zakázaného pásu oxidu titaničitého, v důsledku čehož je následná tvorba ROS energeticky méně výhodná a k jejich vzniku tak nedochází. [47], [48]

Přístup Morsella a kol. [48] k této problematice je založen na využití antioxidantních organických povlaků na povrchu částic oxidu titaničitého, jejichž funkcí je bránit uvolňování vzniklých ROS do okolního média s cílem zamezit nežádoucími reakcím s okolní matricí či povrchem kůže. V jejich studii byl pro tento účel zvolen lignin, který je

druhým nejrozšířenějším biopolymerem na Zemi a získává se především jako odpadní produkt dřevozpracujícího průmyslu. Jedná se o přírodní, heterogenní, zesíťovaný fenolický polymer, jehož antioxidační vlastnosti jsou podmíněny právě přítomností fenolických skupin. Lignin také prokázal schopnost absorbovat UV záření a ve formulacích napomáhá k ochraně organických UV filtrů před jejich fotodegradací. K dalším výhodám ligninu patří jeho šetrnost k životnímu prostředí, biokompatibilita či dobrá biologická odbouratelnost. Připravené TiO<sub>2</sub>-ligninové kompozity prokázaly stabilitu a také důležitou roli při snižování fotokatalytické aktivity, přičemž absorpční a rozptylové vlastnosti oxidu titaničitého nebyly vlivem ligninu narušeny. Využití ligninového povlaku vedlo také ke zlepšení kompatibility nanočástic s hydrofobní matricí kosmetických krémů. [48], [49]

### 3.2 Organické UV filtry

Skupina organických UV filtrů je rozsáhlá a spadá do ní velké množství účinných látek s vysokou molární absorptivitou v UV oblasti. Typicky se jedná o sloučeniny s obsahem aromatických struktur, které mohou být konjugovány s dvojnými vazbami uhlík-uhlík nebo karbonylovými skupinami. Vzhledem ke své povaze jsou obvykle rozpustné v nepolárních (tukových) matricích, ale některé z nich obsahují ionizovatelné skupiny – např. sulfonové (SO<sub>3</sub>H) nebo karboxylové (COOH), což umožňuje jejich rozpustnost v polární (vodné) fázi přípravku. Princip jejich fungování je založen na absorpci fotonů dopadajícího UV záření, přičemž následné uvolnění energie může být uskutečněno emisí tepla (IR záření) či v podobě záření o delší vlnové délce. Další možností je, že molekula UV filtru může podlehnout konformační změně. Schématické znázornění principu působení organických UV filtrů je zachyceno na Obrázku 10. [36], [39]



Obrázek 10 Princip funkce organických UV filtrů [50]



V okamžiku, kdy jsou molekuly UV filtru excitovány na vyšší energetickou hladinu, snaží se dostat zpět do stabilnějšího stavu s nižší energií. V případě, že excitovaná molekula sníží svou energii tím, že se rozpadne za vzniku menších molekul, dojde k poklesu účinnosti filtru, jelikož vzniklé molekuly již nejsou UV absorbéry. Odolnost vůči tomuto efektu se liší podle struktury konkrétního UV filtru a je známá jako fotostabilita. Právě fotostabilita je jedním z nezbytných předpokladů pro zajištění fotoochrany a bezpečnosti organických UV filtrů. Vzniklé fotodegradační produkty mohou následně negativně ovlivnit účinnost přípravku a stabilitu dalších složek ve formulaci, v závislosti na jejich typu mohou působit toxicky. Fotostabilitu lze posoudit porovnáním míry absorpce testovaného přípravku před a po vystavení UV záření. [50], [51], [52]

Organické UV filtry mohou být rozdělovány na základě jejich chemické struktury do několika základních skupin [52]:

- deriváty kyseliny para-aminobenzoové (PABA),
- benzofenony,
- salicyláty,
- cinnamáty,
- deriváty dibenzoylmethanu,
- deriváty kafru a další.

Možný způsob klasifikace organických UV filtrů je také podle rozsahu jejich působení na UVB a UVA filtry záření. Oblast účinnosti velké části organických UV filtrů spadá do UVB části spektra (290–320 nm), menší část je účinná v oblasti UVA (320–400 nm), existují ovšem i širokospektrální UV filtry, které jsou schopny působit v celé UV oblasti (290–400 nm). Pro dosažení uspokojivého fotoprotektivního účinku se lze v praxi běžně setkat s kombinací několika organických UV filtrů současně. Bylo však zaznamenáno, že určité kombinace mohou být nežádoucí, zejména z hlediska vzájemného ovlivňování fotostability. [36], [39], [50]

Kyselina para-aminobenzová (INCI: PABA) byla v polovině 20. století hojně využívanou fotoprotektivní ingrediencí účinnou v oblasti UVB spektra, ovšem díky nízké fotostabilitě a alergizujícímu potenciálu bylo od jejího používání upuštěno. K jejím derivátům patří například padimate O (INCI: Ethylhexyl Dimethyl PABA) nebo PEG-25 PABA. Deriváty

PABA absorbují vlnové délky v rozsahu 290–320 nm a jsou tedy účinné proti UVB záření a v malé míře i proti UVA složce. [35]

Benzofenony vykazují dobrou míru absorpce zejména v UVA II oblasti (320–340 nm). Nejčastěji využívaným zástupcem této skupiny je oxybenzon (INCI: Benzophenone-3), který absorbuje v rozsahu vlnových délek UVB i UVA. Jeho nevýhodou je však vysoký fotoalergizující potenciál a z tohoto důvodu musí být v EU přípravky s jeho obsahem opatřeny upozorněním na jeho přítomnost. [52]

Salicyláty jsou slabé absorbéry UVB záření, které jsou obvykle využívány v kombinaci s jinými UV filtry. Vzhledem k jejich dobré fotostabilitě jsou kombinovány s fotolabilními UVA filtry jako je například avobenzon (INCI: Butyl Methoxydibenzoylmethane). K typickým zástupcům této skupiny patří homosalát (INCI: Homosalate) a oktisalát (INCI: Ethylhexyl Salicylate). V případě homosalátu vyjádřil VVBS obavu z jeho potenciálu působit jako endokrinní disruptor. [35]

Cinnamáty působí jako absorbéry UVB záření a díky svým vlastnostem jsou považovány za lepší alternativu ke zmiňovaným derivátům PABA. Mezi zástupce této skupiny patří například oktokrylen (INCI: Octocrylene) a oktinoxát (INCI: Ethylhexyl Methoxycinnamate). Ve státě Havaj bylo ovšem používání oktinoxátu vzhledem k jeho toxickým účinkům na mořský ekosystém zakázáno. [35]

Již zmiňovaný avobenzon patří ke skupině derivátů dibenzoylmethanu. Jedná se o vysoce účinný UVA filtr, který napomáhá k dosažení širokospektrální ochrany fotoprotektivních přípravků, ovšem jeho hlavní nevýhodou je nízká fotostabilita a tím pádem vysoká tendence k fotodegradaci. Z důvodu nízké fotostability je avobenzon ve formulacích často kombinován s jinými UV filtry, jako je třeba bemotrizinol (INCI: Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine) nebo oktokrylen, které zlepšují jeho fotostabilitu. Naopak kombinace avobenzonu a oktinoxátu vede k degradaci obou molekul, proto jejich společné použití v přípravcích není vhodné. [35], [52]

### 3.3 Legislativní požadavky na UV filtry

Přípravky na ochranu proti slunečnímu záření podléhají přísné regulaci. Celkové počty schválených UV filtrů a jejich maximální povolené koncentrace v přípravcích se liší v závislosti na daném regionu. Například ve Spojených státech je v současné době schváleno Úřadem pro kontrolu potravin a léčiv celkem 16 aktivních látek, zatímco

v seznamu UV filtrů povolených Evropskou komisí je přítomno celkem 29 složek. Je nutné podotknout, že zmiňované seznamy jsou dynamické a u již schválených UV filtrů dochází k průběžnému přezkoumávání údajů o jejich účinnosti a bezpečnosti, na základě čehož mohou být složky ze seznamů odstraněny nebo může dojít k revizi souvisejících parametrů (např. maximální povolená koncentrace apod.). Odlišná je také regulace samotných fotoprotektivních přípravků v rámci zmiňovaných jurisdikcí. Ve Spojených státech spadají do kategorie volně prodejných léčiv, kdežto v Evropské unii se jedná o kosmetické přípravky. [50], [53]

V rámci EU je bezpečnost UV filtrů primárně hodnocena prostřednictvím fyzikálně-chemických a toxikologických profilů, které jsou spolu s UV absorpčními spektry a údaji o stabilitě při skladování vyhodnocovány VVBS a po schválení jsou příslušné UV filtry zařazeny do databáze Cosing (databáze EU pro schválené kosmetické ingredience). Regulace fotoprotektivních přípravků jako takových je v rámci EU upravována nařízením Evropského parlamentu a Rady 1223/2009 o kosmetických přípravcích, v němž Příloha VI upravuje seznam povolených fotoprotektivních ingrediencí. Od doby přijetí tohoto nařízení však došlo v jeho znění k řadě změn, které se týkají také zmiňované Přílohy VI. Jako příklad takovéto změny může být uvedeno nařízení Komise 2016/621, které rozšiřuje Přílohu VI o oxid zinečnatý a oxid zinečnatý nano, dalším příkladem může být také doplnění Přílohy VI o oxid titaničitý v nano formě (nařízení Komise 2016/1143). [50], [53]

### 3.4 Ochranný faktor fotoprotektivních přípravků

Historicky byly v rámci kožní fotoprotekce závažněji vnímány účinky vyvolané UVB zářením, v současné době je ovšem známo, že pokud fotoprotektivní přípravek neposkytuje ochranu také v UVA oblasti (širokospektrální působení), tak jeho uživatel není dostatečně chráněn před veškerými negativními dopady vyvolanými UV zářením. Na základě doporučení Komise 2006/647/ES by měl ochranný faktor vůči UVA záření tvořit alespoň jednu třetinu z hodnoty SPF u daného produktu a přípravky na ochranu proti slunění by měly zajišťovat ochranu v UVB i UVA oblasti. [52], [53]

Možnost posouzení účinnosti fotoprotektivních přípravků je pro jejich uživatele zcela zásadní. Dobře známou a zavedenou metrikou pro vyjádření ochrany přípravků v UVB oblasti je ochranný sluneční faktor – SPF, který vyjadřuje úroveň ochrany jakéhokoli přípravku obsahujícího UV filtry. Kategorie upravující členění hodnot SPF v závislosti na míře jejich ochrany jsou uvedeny v Tabulce 3. Stanovení hodnot SPF metodou *in vivo* je

prováděno měřením minimální erytérové dávky, kterou lze definovat jako nejmenší dávku UV záření, která způsobí znatelné zarudnutí kůže do 16–24 hodin od ozáření. Samotné stanovení SPF spočívá v porovnání dávek UV záření potřebných k vyvolání erytému u kůže chráněné fotoprotektivním přípravkem v množství 2 mg/cm<sup>2</sup> a u kůže nechráněné. Matematický zápis pro výpočet SPF je uveden v Rovnici 1. [37], [54]

$$SPF = \frac{MED \text{ kůže chráněné}}{MED \text{ kůže nechráněné}} \quad (1)$$

Tabulka 3 Kategorie SPF podle požadavků EU [54]

Kategorie uvedená na výrobku	Ochranný sluneční faktor uvedený na výrobku
Nízká ochrana	6
	10
Střední ochrana	15
	20
	25
Vysoká ochrana	30
	50
Velmi vysoká ochrana	50+

Ochrana v oblasti UVA je definována pomocí ochranného faktoru UVA-PF, jehož *in vivo* stanovení může být založeno na 2 přístupech, kterými jsou hodnocení okamžitého pigmentového ztmavnutí (IPD) nebo trvalého pigmentového ztmavnutí (PPD). V rámci metody založené na IPD je sledováno množství UVA záření potřebného ke vzniku ztmavnutí kůže s jasně definovaným okrajem, které je pozorováno bezprostředně po expozici. Ochranný faktor IPD (IPD-PF) je definován jako poměr dávky UVA záření potřebného k rozvoji IPD u pokožky chráněné fotoprotektivním přípravkem, k dávce potřebné u pokožky nechráněné. K PPD kožní reakci dochází až po rozvoji IPD a nastává přibližně 2–4 hodiny po expozici UVA záření. Stanovení založené na hodnocení PPD se podobá popsanému stanovení SPF, i v tomto případě je hodnocena doba ozařování

potřebná ke zhnědnutí pokožky s ochranným krémem a bez něj, prahová dávka je definována jako tzv. minimální dávka pigmentace (MPD) – ekvivalent MED v testu SPF. Vztah pro výpočet ochranného faktoru PPD (PPD-PF) je uveden v Rovnici 2. [34]

$$PPD-PF = \frac{MPD \text{ kůže chráněné}}{MPD \text{ kůže nechráněné}} \quad (2)$$

Právě stanovení založené na PPD reakci je základem pro hodnotící systém „Protection Grade of UVA“, zkráceně označovaný jako PA, který je využíván převážně v asijských zemích (např. Japonsko, Čína, Korea). Míra ochrany PA je následně definována pomocí množství znamének plus (+). Přehled této hodnotící škály je uveden v Tabulce 4. [34]

Tabulka 4 Hodnotící škála PA [34]

<b>Hodnota PPD-PF</b>	<b>Stupeň PA</b>
2–4	PA+
4–8	PA++
8–16	PA+++
16 a více	PA++++

## 4 TÓNOVANÉ FOTOPROTEKTIVNÍ PŘÍPRAVKY

Primární funkcí přípravků tohoto typu (makeupů) není fotoprotekce, jako je tomu u běžných fotoprotektivních krémů. Ochrana proti slunečnímu záření je v jejich případě pouze doplňkovou funkcí. Pro řadu uživatelů kosmetiky představují pohodlný způsob, jak zajistit fotoprotekci obličeje na denní bázi v kombinaci s dekorativní funkcí. [55]

### 4.1 Základní informace o makeupech

Makeupy jsou produkty spadající do kategorie dekorativní kosmetiky a využívají se za účelem korekce/maskování kožních nedokonalostí. Jsou navrženy tak, aby uživatelům poskytly sjednocení tónu pleti a požadované krytí. Obvykle jsou aplikovány na celou oblast obličeje pro vytvoření rovnoměrného základu líčení. Pro uspokojení různých potřeb uživatelů existuje celá řada forem a typů makeupů. K uživatelsky nejoblíbenější formě patří tekuté makeupy, ale lze se setkat také s kompaktními produkty v podobě tyčinek, krémů, pěn či sypkých prášků. Při jejich správném použití mohou výrazně přispět k dodání sebevědomí a zlepšení kvality života uživatelů, což platí zejména v situacích, kdy jsou využity ke korekci kožních problémů, mezi které patří například akné, růžovka (rosacea), jizvy či poruchy pigmentace (např. vitiligo, melasma). V současnosti se velkým trendem stávají multifunkční produkty v podobě BB krémů či CC krémů, jejichž benefitem je současné zajištění pečující (hydratační, vyživující, anti-aging ingredience), ochranné (UV filtry) i dekorativní (pigmenty) funkce. [55]

#### 4.1.1 Klasifikace makeupů dle formulace

Formulace těchto přípravků mohou být různorodé, ale primárně se jedná o emulze ve formě mlék („lotionů“), krémů či pěn. Mohou být založeny na olejové nebo vodní bázi, ale lze se také setkat s tzv. bezvodými či bezolejovými typy těchto přípravků. [55]

#### Formulace na bázi oleje

Jedná se o emulze typu voda v oleji (V/O) s obsahem suspendovaných pigmentů. K jejich výhodám patří dobrá roztíratelnost zajištěná vnější olejovou fází. K jejich zaschnutí dochází až po delší době od aplikace. Tento typ makeupů je oblíbený zejména u uživatelů se suchou pletí, naopak pro uživatele s mastným typem pleti mohou působit nadměrně mastným a těžkým dojmem. [55]

### **Formulace na bázi vody**

Emulze typu olej ve vodě (O/V) obsahují relativně malé množství oleje, ve kterém jsou suspendovány pigmenty a větší část formulace je tvořena vodnou fází. Při aplikaci makeupu O/V dochází k jeho rychlejšímu „zaschnutí“ v důsledku odpaření vody a nižšímu obsahu oleje. Tento typ formulací je vhodnější pro normální až mastnou pleť. [55]

### **Bezolejové formulace**

Přípravky tohoto typu jsou založeny na bázi silikonů, jako jsou například dimetikon či cyklometikon a lze je označovat jako emulze typu voda v silikonu (V/Si). Pigmenty jsou dispergovány v silikonové fázi přípravku a pro jejich dobré začlenění je doporučováno využít pigmenty se silikonovou povrchovou úpravou. Pro lepší stabilizaci emulze V/Si se často využívá přídavku elektrolytů, jako je například síran hořečnatý, chlorid sodný či tetraboritan sodný v koncentraci 1–2 %. Při aplikaci dochází k jejich rychlému zaschnutí a vytvoření hladkého filmu, proto je při jejich nanášení často nutné postupovat rychle. Po odpaření těkavých silikonů dojde na místě aplikace k zakonzentrování pigmentového filmu, který je schopen odolat otěru. Přípravky tohoto typu jsou vhodné zejména pro mastnější typ pleti s tendencí k tvorbě akné, jelikož silikony jsou nekomedogenní a jejich použití by nemělo zhoršovat průběh akné. Formulace na bázi silikonů se mezi uživateli těší velké popularity. [55]

### **Bezvodé formulace**

Produkty tohoto typu jsou založeny na kombinaci rostlinných olejů, minerálních olejů, syntetických esterů, vosků a silikonů. Díky takovému základu mohou tyto produkty pojmout větší množství pigmentů, což znamená, že poskytují v porovnání s předešlými formulacemi vyšší krytí. Vzhledem k jejich nepolárnímu charakteru vykazují značnou voděodolnost a při odličování je nutné použít speciální typy odličovacích produktů. [55]

## **4.2 Specifické ingredience v makeupu**

Ingredience obsažené v makeupech mohou být dle jejich charakteru rozděleny do dvou hlavních skupin na 1) sypkou/pudrovou a 2) emulzní část.

Sypké složky v makeupech jsou dispergovány v emulzní fázi a významně se podílejí na specifickém chování těchto produktů, jedná se především o plniva a pigmenty [55]:

- Plniva jsou využívána zejména pro své matující a texturizační vlastnosti. Svou přítomností napomáhají vyniknout barvě přípravku, dále mohou sloužit jako

absorbenty přebytečného kožního mazu, zajišťují sametovou texturu a přispívají k dobré roztíratelnosti produktu. K typickým zástupcům této skupiny ingrediencí patří: mastek, stearan hořečnatý, slída, škroby (např. rýžový, kukuřičný), nitrid boru a lze se také setkat s různými druhy oxidu křemičitého či polymerů.

- Nedílnou součástí make-upů jsou pigmenty, které zajišťují barevný základ produktu a poskytují krytí a neprůhlednost. Nejčastěji se jedná o oxidy železa, ultramaríny, oxidy chromu či bílé pigmenty jako jsou oxid titaničitý a zinečnatý.

V rámci emulzní fáze se lze v závislosti na typu produktu setkat s emolienty, vodou, emulgátory, zahušťovadly, konzervanty, antioxidanty, chelatačními činidly a dalšími doplňujícími složkami [55]:

- Emolienty jsou součástí olejové fáze produktu a zajišťují jeho poddajnou texturu a zvláčňující účinky, k typickým zástupcům této kategorie se řadí: vosky (včelí vosk), rostlinné oleje, uhlovodíky (minerální olej, isoeikosan), silikony (cykloketikon, cyklopentasiloxan a dimetikon), syntetické estery mastných alkoholů a kyselin (isopropyl palmitát a glyceryl stearát).
- Emulgátory slouží ke stabilizaci dvou nemísitelných fází formulace, zajišťují tak jejich soudržnost a zamezují fázové separaci. Emulgátory s nízkou hodnotou HLB mohou být efektivní i jako smáčedla pigmentů. Mezi zástupce využívaných emulgátorů patří: glyceryl stearát, sorbitan oleát, sorbitan laurát, polysorbát 20.
- Zahušťovadla upravují reologické vlastnosti produktů a slouží ke zvyšování jejich viskozity, zamezují sedimentaci pigmentů a napomáhají jejich optimální dispergaci. K jejich zástupcům patří například: hektokrit, deriváty celulózy, gummy, akrylátové kopolymery či voskové estery s dlouhým řetězcem.
- V rámci make-upových formulací se kromě základních ingrediencí lze setkat také s dalšími přísadami, k nimž se mohou řadit nejrůznější rostlinné extrakty, proteiny, UV filtry či humektanty.

### 4.3 Tónované fotoprotektivní přípravky

Poznatky o biologických účincích viditelného světla vedly ke zvýšenému zájmu o možnosti ochrany vůči této složce slunečního spektra. Běžně využívané fotoprotektivní krémy, založené na dostupných anorganických a organických UV filtrech, však nejsou navrženy tak, aby zamezovaly průniku viditelného záření a poskytují účinnou ochranu



pouze v UV oblasti. S nedostatečnou ochranou proti viditelnému záření se lze v klinické praxi běžně setkat. U pacientů potýkajících se s onemocněním melasmy, pozánětlivou hyperpigmentací či fotodermatózami vyvolanými viditelným zářením dochází ke zhoršení jejich problémů, přestože pravidelně používají ochranné krémy. Z těchto důvodů se přistoupilo na využití tónovaných fotoprotektivních přípravků, protože podmínkou ochrany proti viditelnému záření je viditelnost přípravku na kůži po jeho nanesení. [56]

Tónované fotoprotektivní krémy jsou produkty, které obsahují UV filtry a současně ingredience zajišťující základní barevné krytí. Podstatou těchto formulací je obsah oxidů železa a oxidu titaničitého (CI 77891) ve formě bílého pigmentu, tyto složky jsou díky jejich barevnému charakteru schopny fungovat jako filtry viditelného světla. Oxidy železa jsou významnými kosmetickými pigmenty vyráběnými nejčastěji ze síranu železnatého, v závislosti na jejich typu se mohou jevit jako žluté ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), červené ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nebo černé ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), jak ukazuje Obrázek 11. [56]



Obrázek 11 Přehled pigmentů na bázi oxidů železa; (a) žlutý hydratovaný oxid železitý (CI 77492); (b) červený oxid železitý (CI 77491); (c) černý oxid železnato-železitý (CI 77499) [57]

Požadované odstíny tónovaných přípravků jsou získávány smícháním zmiňovaných pigmentů. Žlutý a červený pigment se jeví v příslušné barvě díky odrazu odpovídajících vlnových délek viditelného spektra. Vzhled černého pigmentu je dán absorpcí viditelného záření, naopak v případě titanové běloby dochází k odrazu všech fotonů viditelného světla, a proto se jeví jako bílý. [56]

Viditelné světlo je považováno za hlavní příčinu rozvoje kožních hyperpigmentací. Odpovídající léčba poruch hyperpigmentace a fotodermatóz vyvolaných viditelným světlem by tedy měla, kromě protekce vůči UV záření, zahrnovat také ochranu proti působení viditelného záření. Z tohoto důvodu se tónované ochranné krémy nabízejí jako ideální volba. Řada provedených studií prokázala, že tónované fotoprotektivní krémy jsou v porovnání s netónovanými účinnější v oblasti protekce vůči rozvoji pigmentace vyvolané viditelným zářením a zároveň lze jejich používáním docílit zlepšení již rozvinuté hyperpigmentace. Ukázalo se, že tónované krémy také zvyšují účinnost depigmentačního činidla hydrochinonu. [56], [58]

## 5 CÍLE PRÁCE

K cílům diplomové práce patří zpracování teoretické části zaměřené na popis účinků UV záření na kůži a možnosti fotoprotekce za využití kosmetických přípravků s obsahem UV filtrů. V neposlední řadě je cílem shrnout také základní poznatky týkající makeupů s ochranným účinkem proti UV záření.

V rámci praktické části je cílem práce provést souhrnnou studii vlastností zvolených makeupů a tónovaných přípravků s deklarovaným ochranným faktorem SPF a PA. Pro dosažení daného cíle jsou stanoveny následující dílčí kroky, které umožní komplexní charakterizaci zvolených přípravků:

- výběr reprezentativního souboru vzorků na bázi organických i anorganických UV filtrů ve vhodném rozsahu SPF hodnot;
- vizualizace povrchu vrstev přípravků v různých stádiích (po nanesení/po vysušení) pomocí optické mikroskopie;
- stanovení obsahu anorganického podílu u přípravků metodou termogravimetrie (TGA) a jeho následná charakterizace metodami rentgenové difraktoetrie (XRD) a skenovací elektronové mikroskopie (SEM) spolu se stanovením prvkového složení metodou energiově disperzní spektrometrie (EDS)
- identifikace anorganického podílu se zaměřením na krystalickou fázovou strukturu oxidu titaničitého pomocí XRD;
- detailní vizualizace anorganických částic v přípravcích pomocí SEM
- porovnání deklarovaných hodnot ochranných faktorů s hodnotami stanovenými spektrofotometrickým měřením *in vitro* spolu s testováním fotostability přípravků.

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 6 TESTOVANÉ PŘÍPRAVKY

Pro účely testování bylo zvoleno celkem devět přípravků běžně dostupných na trhu s dekorativní kosmetikou, jejich přehled je uveden v Tabulce 5. V rámci diplomové práce jsou testované přípravky označovány písmeny A–I. Zvolené produkty se nacházejí v rozmezí hodnot SPF 20–50+, u trojice produktů (B, D a H) je deklarován i PA faktor (PA+++). Při výběru přípravků hrál roli také jejich odstín, přičemž v případě všech produktů byl pořízen nejsvětlejší dostupný odstín, ale i přesto se vybrané produkty v tomto ohledu mezi sebou liší, jak lze vidět na Obrázku 12. Seznam UV filtrů obsažených v přípravcích je uveden v Tabulkách 6 a 7. Podrobné složení všech přípravků dle INCI (International Nomenclature of Cosmetic Ingredients) je uvedeno v Přílohách P I–IX.

Tabulka 5 Přehled přípravků zvolených pro testování

Označení přípravku	Deklarované SPF/PA	Charakter přípravku
A	20/neuvedeno	Makeup
B	20/PA+++	Makeup
C	20/neuvedeno	Makeup
D	30/PA+++	Makeup
E	30/neuvedeno	Makeup
F	30/neuvedeno	Makeup
G	40/neuvedeno	Makeup
H	50+/PA+++	BB krém
I	50+/neuvedeno	Tónovaný fluid



Obrázek 12 Porovnání odstínů u skupiny zvolených přípravků

Tabulka 6 Přehled UV filtrů obsažených v přípravcích A–G

Vzorek	Obsažené filtry UV záření		Oblast působení * [34]		
	Organické	Anorganické	UVB	UVA II	UVA I
A	-	Titanium Dioxide	X	X	X
B	Ethylhexyl Salicylate	-	X		
	-	Titanium Dioxide	X	X	X
C	Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid	-	X	x	
	-	Titanium Dioxide	X	X	X
D	Homosalate	-	X		
	Ethylhexyl Salicylate	-	X		
	Butyl Methoxydibenzoylmethane	-			X
	Octocrylene	-	X	X	x
	-	Titanium Dioxide	X	X	X
E	-	Titanium Dioxide	X	X	X
	-	Zinc Oxide	X	X	X
F	-	Titanium Dioxide	X	X	X
	-	Titanium Dioxide (nano)	X	X	X
	-	Zinc Oxide	X	X	X
G	Ethylhexyl Methoxycinnamate	-	X		
	-	Titanium Dioxide	X	X	X

\* UVB: 290–320 nm; UVA II: 320–340 nm; UVA I: 340–400 nm;

X: plná ochrana; x: částečná ochrana

Tabulka 7 Přehled UV filtrů obsažených v přípravcích H a I

Vzorek	Obsažené filtry UV záření		Oblast působení* [34]		
	Organické	Anorganické	UVB	UVA II	UVA I
H	-	Titanium Dioxide	X	X	X
	-	Zinc Oxide	X	X	X
I	Ethylhexyl Salicylate	-	X		
	Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine	-	X	X	x
	Ethylhexyl Triazone	-	X	x	
	Butyl Methoxydibenzoylmethane	-			X
	Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate	-		X	x
	Methoxypropylamino Cyclohexenylidene Ethoxyethylcyanoacetate	-			X
	Terephthalylidene Dicapphor Sulfonic Acid	-	x	X	x
	Drometrizole Trisiloxane	-	X	X	x
-	Titanium Dioxide	X	X	X	

\* UVB: 290–320 nm; UVA II: 320–340 nm; UVA I: 340–400 nm;

X: plná ochrana; x: částečná ochrana

## 7 MATERIÁLY A METODY

### 7.1 Charakterizace přípravků vybranými metodami

#### 7.1.1 Použité přístroje a pomůcky

##### Přístrojové vybavení:

- Analytické váhy RADWAG XA 52/X
- Optický mikroskop Leica DVM2500 Digital Camera
- Vakuová sušárna MEMMERT VO400
- Stolní rentgenový difraktometr Rigaku MiniFlex 600
- Skenovací elektronový mikroskop Nova NanoSEM 450 (FEI)
- Termogravimetrický analyzátor TA Q500-1788

##### Pomůcky:

- Skleněný držák vzorků a křemíkový držák vzorků s nízkým pozadím pro měření rentgenové difrakce
- Platinová pánvička pro termogravimetrickou analýzu
- Podložní skla
- Pinzety
- Laboratorní špachtle s mikrolžičkou
- Skleněné vialky
- Exsikátor
- Bezprašné ubrousky KIMTECH
- Stlačený vzduch ve spreji

#### 7.1.2 Příprava vzorků a postup prací

Přípravky A–I byly pomocí podložních skel nanесeny jako homogenní vrstvy na skleněné držáky s definovanou plochou pro aplikaci vzorků (20×20×0,2 mm), viz Obrázek 12. U takto připravených vrstev byla zaznamenána jejich hmotnost ( $m_0$ ) (s přesností na 0,01 mg) a poté byla pozorována jejich struktura pomocí digitálního optického mikroskopu



Leica DVM2500 při různých zvětšeních. Následně byly takto připravené vzorky sušeny ve vakuové sušárně při teplotě 60 °C po dobu 2 hodin, přičemž po každé hodině byly vzorky váženy ( $m_1$ ;  $m_2$ ) a pozorovány v optickém mikroskopu. Před provedením dalších analýz byly vzorky ponechány ve vakuové sušárně 13 hodin při teplotě 30 °C, po této době byla opět zaznamenána jejich hmotnost ( $m_3$ ) a provedena byla také optická mikroskopie. Na základě znalosti hmotnosti vrstev před sušením ( $m_0$ ) a po vysušení ( $m_3$ ) byl vypočítán obsah sušiny ve vzorcích pomocí Rovnice 3.

$$hm. \% sušiny = \frac{m_3}{m_0} \cdot 100 \quad (3)$$

U vysušených vrstev vzorků byla provedena rentgenová difraktometrie za využití stolního rentgenového difraktometru Rigaku MiniFlex 600. Dále byly vzorky podrobeny skenovací elektronové mikroskopii spolu s energiově disperzní spektrometrií na přístroji Nova NanoSEM 450.

Další částí charakterizace přípravků bylo provedení termogravimetrické analýzy, jejímž cílem byla především izolace anorganického podílu (plniva, fyzikální UV filtry, pigmenty) od emulzní matrice. Získaný anorganický podíl byl následně uchováván ve skleněných vialkách umístěných v exsikátoru a dále analyzován prostřednictvím metod XRD a SEM.

### 7.1.3 Popis metod instrumentální analýzy

#### Termogravimetrická analýza

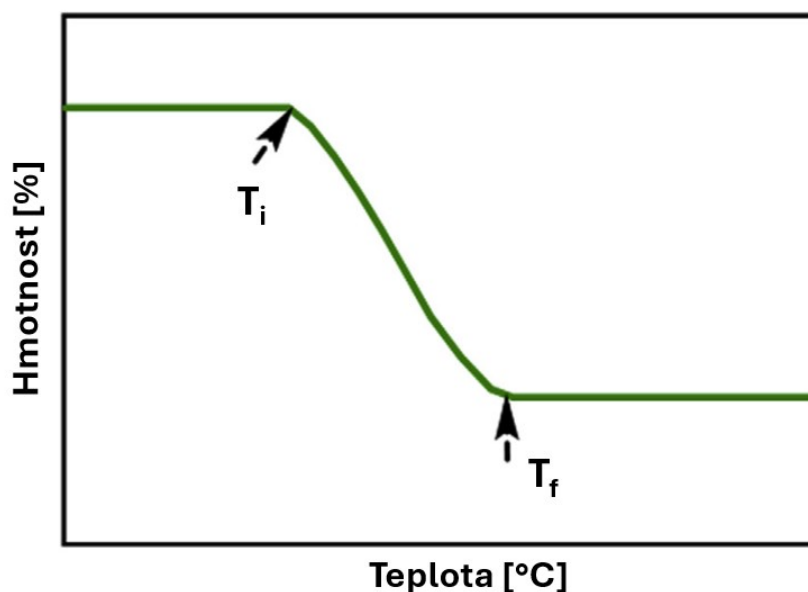
Termogravimetrie je analytická technika založená na sledování průběžných změn hmotností studovaných látek v závislosti na teplotě nebo čase v prostředí inertní nebo oxidační atmosféry. [59]

Základním principem této metody je zaznamenávání hmotnostních změn u vzorků za přesně stanovených podmínek, proto je její využití vhodné například pro studium a pochopení procesů ovlivňovaných teplotou jako jsou například adsorpce, desorpce, sublimace, rozklad, oxidace či redukce. Termogravimetrie může být využívána také pro hodnocení těkavých či plynných produktů eliminovaných během analýzy. Kromě predikce tepelné stability vzorků lze TGA využít také pro studium kinetiky chemických reakcí za různých podmínek. [59]

Základní součástí termogravimetru je termováha, která sestává z několika částí, kterými jsou elektronická mikrováha, držák vzorku („pánvička“), pec, teplotní programátor a záznamník dat. Za nejdůležitější součást je považována mikrováha, jejíž funkcí je

záznam hmotnostních změn u vzorku během analýzy. Pánvička zajišťuje uchycení vzorku na ramínku mikrovah, nejčastěji se lze setkat s hliníkovými, platinovými či křemennými držáky vzorků. Pec musí být navržena tak, aby zajišťovala lineární ohřev, její součástí je „horká zóna“, ve které je umístěna pánvička se vzorkem. Topné spirály zajišťující ohřev pece mohou být vyrobeny například z nikl-chromových drátů, platiny, slitiny platiny a rhodia, ocele, grafitu či wolframu. Teplotní programátor slouží pro zajištění řízených rychlostí ohřevu, což je důležité pro získání přesných výsledků prováděných analýz. Jednotka pro záznam dat shromažďuje výstupy poskytované mikrováhou a pecí a je klíčovým prvkem pro vizualizaci výsledků analýzy. [59]

Výstupem TGA je termogravimetrická křivka, která představuje změny hmotnosti jako funkce teploty nebo času. Příklad typické termogravimetrické křivky znázorňující jednostupňový rozklad je uveden na Obrázku 13. Oblast „ $T_i$ “ na křivce znázorňuje teplotu, při které začíná docházet k rozkladu analyzované látky, zatímco oblast „ $T_f$ “ označuje teplotu, kdy byla rozkladná reakce dokončena. [59]



Obrázek 13 Typická termogravimetrická křivka [59]

Pro vlastní měření byl využíván termogravimetrický analyzátor TA Q500-1788, analýza probíhala v inertní atmosféře dusíku, jehož průtok činil 100 ml/min. Pro všechny testované přípravky byl zvolen stejný teplotní program, analýza probíhala v rozsahu teplot 25–600 °C s teplotní rampou 10 °C/min. Pro měření byla využívána platinová pánvička. Váha vzorků pro analýzu se pohybovala v rozmezí  $18,5 \pm 1$  mg.

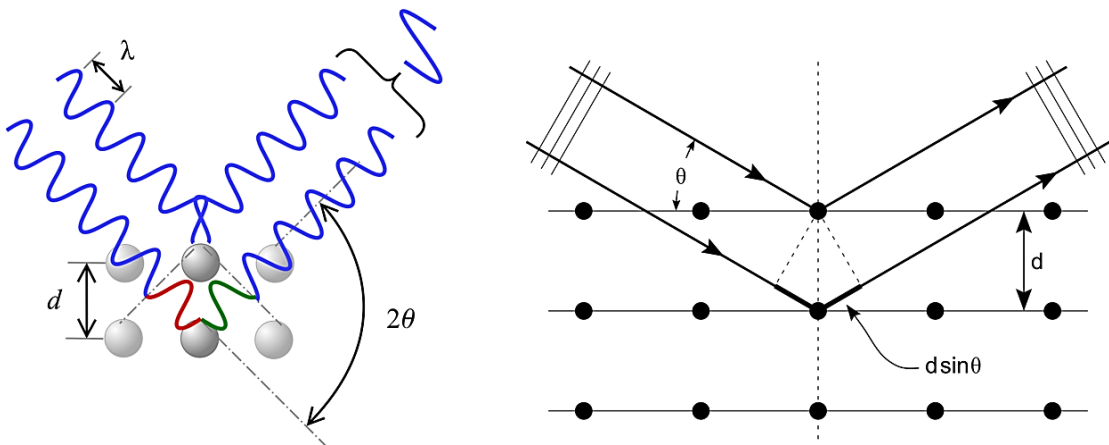
## Rentgenová difraktometrie

Jedná se o nedestruktivní analytickou techniku vhodnou pro charakterizaci krystalických materiálů, která je založena na interakci rentgenového záření s krystalickou strukturou vzorku. Monochromatický svazek rentgenových paprsků je směřován na vzorek, kde dochází k jeho rozptylu pod specifickými úhly od mřížkových rovin vzorku. Tato interakce způsobuje konstruktivní interferenci, což následně vede ke vzniku difrakčních obrazců, které jsou charakteristické pro periodické uspořádání atomů v daném materiálu. Ke konstruktivní interferenci a následné difrakci záření dochází v případě, že je splněn Braggův zákon (viz Rovnice 4), který je v rámci rentgenové krystalografie stěžejním, jeho grafické znázornění je zachyceno na Obrázku 14. Vzorkem difraktované rentgenové paprsky jsou následně detekovány a poskytují informaci o prostorovém uspořádání atomů v krystalu a umožňují identifikaci krystalických struktur. [60]

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4)$$

Kde:

- $n$  difrakční řád [-]
- $\lambda$  vlnová délka rentgenového záření [nm]
- $d$  vzdálenost mezi rovinami krystalu [nm]
- $\theta$  difrakční úhel [°]



Obrázek 14 Grafické znázornění Braggova zákona [61]

Prostřednictvím metody rentgenové difraktometrie byla prováděna identifikace přítomné krystalické fáze ve vzorcích spolu se stanovením jejího procentuální zastoupení metodou RIR (Reference Intensity Ratio), dále byla metoda Halder-Wagner stanovena velikost

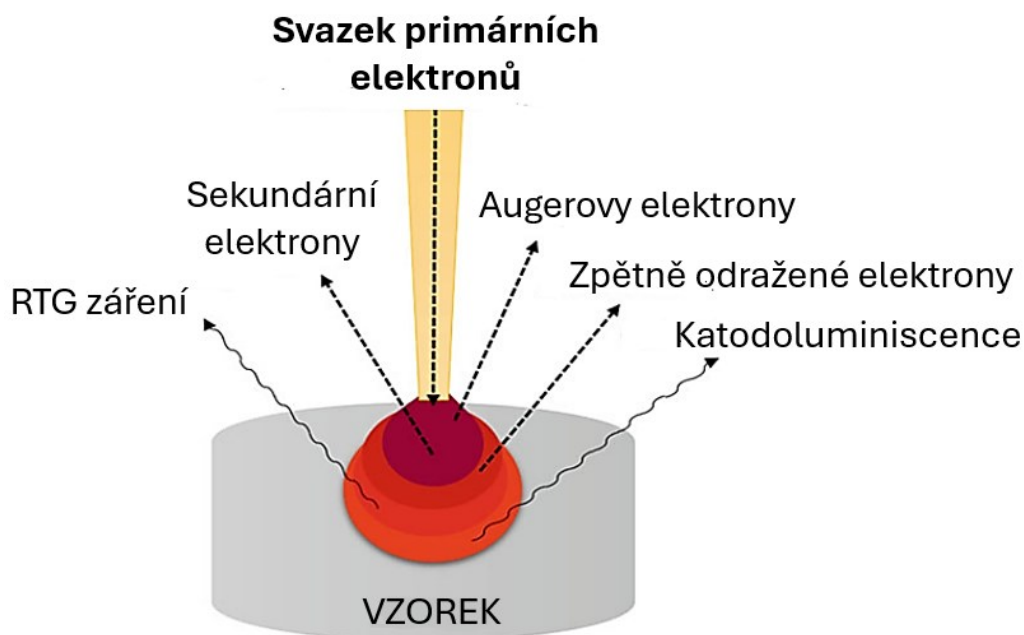
identifikovaných krystalitů. Bližší specifikace přístroje spolu s parametry měření jsou uvedeny v Tabulce 8. Pro měření vzorků vysušených ve vakuové sušárně byly využívány skleněné držáky. Pro analýzu vzorků po TGA bylo měření prováděno na křemíkových držácích s nízkým pozadím, které umožňovaly měření s menším množstvím vzorku.

Tabulka 8 Parametry měření při rentgenové difraktometrii na přístroji Rigaku MiniFlex 600

Napětí a proud zdroje RTG záření	40 kV; 15 mA
Katoda	CoK $\alpha$ ; $\lambda = 0,1789$ nm
Goniometr	MiniFlex 300/600
Detektor	D/teX Ultra
Rychlost skenování	8 °/min
Rozsah skenování	3-90 °
Šířka kroku	0,02 °
Filtr	K- $\beta$ (x1)

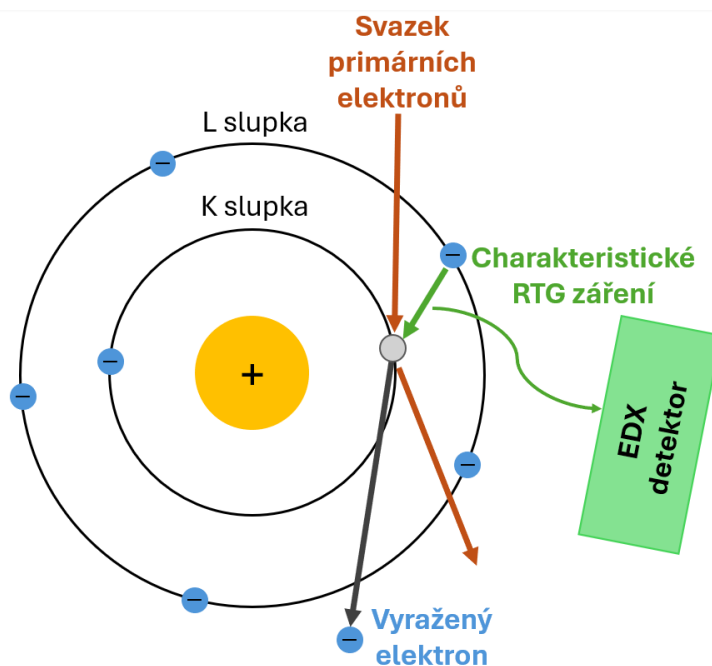
### Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie je technika poskytující komplexní informace o zkoumaných vzorcích, SEM umožňuje vizualizaci povrchových struktur vzorků se zajištěním vysokého rozlišení, poskytuje informace o morfologii, topografii, uspořádání/struktuře či elementárním složení analyzovaných materiálů. Základním principem této metody je interakce vzorku s vysokoenergetickým elektronovým svazkem (primárními elektrony), který je fokusován elektromagnetickými čočkami do podoby monochromatického paprsku. Pro dosažení vysokého rozlišení je nutné, aby skenovací elektronová mikroskopie probíhala ve vakuu, jelikož molekuly vzduchu by mohly zapříčinit rozptyl svazku primárních elektronů nebo by mohly vyvolávat nežádoucí interakce s povrchem vzorku a zhoršit tak kvalitu získaných informací. Po interakci primárního elektronového svazku s povrchovou oblastí vzorku dochází k emisi signálů, mezi které patří například sekundární a zpětně odražené elektrony, které jsou následně detekovány a poskytují informace o topografii a morfologii vzorku. Právě interakce primárního elektronového svazku se vzorkem je v případě metody SEM klíčová, jelikož vede k produkci signálů, které umožňují charakterizaci vzorku, přehled možných typů vzorkem emitovaných signálů je uveden na Obrázku 15. [62]



Obrázek 15 Interakce svazku primárních elektronů se vzorkem [62]

Jak je z Obrázku 15 zřejmé, vzorkem může být emitováno také rentgenové záření, jehož následná detekce umožňuje identifikaci prvkového složení vzorku spolu s určením koncentrace detekovaných prvků. Emitované rentgenové záření je pro jednotlivé prvky obsažené ve vzorku charakteristické, na tomto principu je založena technika EDS, která je důležitým nástrojem pro analýzu materiálů, princip této techniky zachycuje Obrázek 16. [62]



Obrázek 16 Princip metody EDS [63]

Skenovací elektronové mikroskopy mohou disponovat různými typy detektorů, jejichž funkcí je shromažďovat signál generovaný interakcí svazku primárních elektronů se zkoumaným materiálem. Detekovaný signál je následně přeměněn na informaci o vzorku. Nejběžněji jsou rozlišovány detektory sekundárních elektronů a detektory zpětně odražených elektronů. Detekci sekundárních elektronů lze získat informace především o topografii a morfologii vzorků, typickým detektorem sekundárních elektronů je Everhart-Thornley (ETD), ale pro dosažení vyššího rozlišení je využíván také Through-the-lens detektor (TLD). Detekce zpětně odražených elektronů poskytuje informaci zejména o materiálovém kontrastu, přičemž materiál s vyšším atomovým číslem se jeví jako světlejší než materiál s nižším atomovým číslem. Detekce zpětně odražených elektronů tedy umožňuje rozlišit distribuci různých chemických fází ve vzorku, jelikož vytváří kontrast mezi oblastmi s lišícím se chemickým složením, zástupcem takového detektoru je například Circular Backscatter detektor (CBS). [64]

Skenovací elektronová mikroskopie byla v rámci charakterizace přípravků A–I prováděna za účelem vizualizace přítomných anorganických částic, přičemž se jednalo o sledování jejich morfologie, velikosti či charakteru (přítomnost agregátů apod.). Charakterizace pomocí SEM byla u přípravků prováděna po vysušení připravených vrstev a následně byla prováděna také u anorganického podílu izolovaného z přípravků pomocí TGA. U přístroje Nova NanoSEM 450, který byl pro analýzu využíván, je zdrojem primárních elektronů Schottkyho katoda (wolframový hrot potažený oxidem zirkoničitým). Popsaná měření byla prováděna za využití detektorů ETD, CBS a TLD. Při ETD a TLD detekci byl používán mód SE (Secondary Electron Mode) a při CBS detekci byl používán mód All (All Detection Mode). V rámci skenovací elektronové mikroskopie bylo provedeno také stanovení prvkového složení vzorků pomocí metody EDS za využití detektoru Octane plus (SDD).

## **7.2 Ověření hodnot SPF a PA**

### **7.2.1 Použité přístroje a pomůcky**

#### **Přístroje:**

- Analytické váhy SARTORIUS
- UV-VIS Spektrofotometr Jasco V-750
- Solární simulátor Atlas SUNSET CPS+

**Pomůcky:**

- Injekční stříkačky Braun Omnifix® 1 ml
- Injekční jehly Braun Sterican® 0,90×25 mm
- PMMA substráty Helioplate HD6 o rozměrech 50×50×1,5 mm
- Kádinky o objemu 5 ml

**7.2.2 Postup prací při stanovení hodnot SPF a PA metodou *in vitro***

Nejprve byla provedena aplikace přípravků na polymethylmethakrylátové (PMMA) substráty Helioplate HD6, které jsou vyráběny procesem lisování a disponují certifikovanými topografickými parametry. Přípravky A–I byly důkladně protřepány a následně byly aplikovány do kádinek, ze kterých byly odebírány do injekčních stříkaček, pomocí nichž bylo docíleno preciznějšího nanášení na substráty. Aplikace na substrát byla prováděna na analytických vahách, kdy přípravky byly injekční stříkačkou nanášeny v množství 2 mg/cm<sup>2</sup> na aplikační stranu substrátu o ploše 4,7×4,7 cm. Aplikační strana substrátu disponuje upraveným povrchem, jehož aritmetická odchylka profilu drsnosti (Ra) je výrobcem definována jako 4,853 ± 0,501 μm. Další topografické parametry pro desky Helioplate HD6 spolu s optickými vlastnostmi jsou uvedeny v Tabulkách 9 a 10.

Tabulka 9 Topografické charakteristiky substrátu Helioplate HD6 [65]

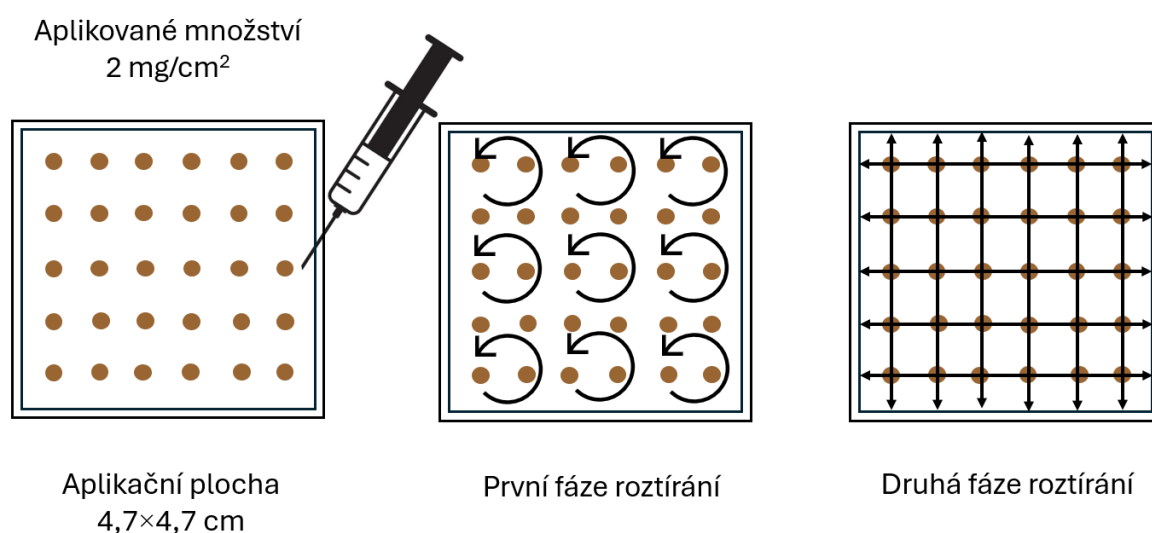
<b>Topografické parametry</b>					
Ra [μm]	Rv [μm]	Rdq [°]	A1 [μm <sup>2</sup> .mm <sup>-1</sup> ]	Ssc [1. μm <sup>-1</sup> ]	Vvv [mm <sup>3</sup> .m <sup>-2</sup> ]
4,853 ± 0,501	13,042 ± 0,989	11,122 ± 2,032	239,750 ± 70,165	0,033 ± 0,021	1,044.10 <sup>-4</sup> ± 9,76.10 <sup>-5</sup>

Tabulka 10 Optické charakteristiky substrátu Helioplate HD6 [65]

	<b>Optické parametry</b>		
Vlnová délka	290 nm	300 nm	320 nm
Míra transmittance	>60 %T	>69 %T	>81 %T

Přípravky byly na substrát aplikovány rovnoměrně po celé ploše v podobě malých kapek o přibližně podobné hmotnosti, nanesené kapky byly následně roztírány bříškem prstu ve dvou fázích. V první fázi byly kapky přípravku roztírány krouživými pohyby prstu po celé ploše substrátu. Ve druhé fázi byl přípravek prstem intenzivně vtírán vertikálními

a horizontálními pohyby do reliéfu desky. Schématický proces aplikace je znázorněn na Obrázku 17. Vzhledem k povaze vzorků (obsah pigmentů), byl při aplikaci kladen důraz na vytvoření co nejvíce homogenního nátěru bez přítomnosti skvrn a lokálních nehomogenit. Každý z přípravků vykazoval při roztírání specifické chování, na základě čehož byl aplikační postup (např. tlak prstu při aplikaci a doba roztírání) pro každý přípravek uzpůsoben pro dosažení co nejvíce rovnoměrného nátěru. Pro každý testovaný přípravek byly výše popsaným způsobem připraveny vždy celkem tři substráty, které byly po aplikaci přípravku následně ponechány ve tmě při laboratorní teplotě po dobu 15 minut z důvodu ustálení vytvořeného nátěru, poté následovalo samotné stanovení hodnot SPF a PA.



Obrázek 17 Způsob aplikace přípravků na substrát Helioplate HD6

Po přípravě vzorků následovalo vlastní stanovení hodnot SPF a PA, které bylo prováděno měřením transmittance na UV-VIS spektrofotometru Jasco V-750. Transmittance ( $T$ ) je bezrozměrná veličina, popisující míru průchodu záření materiálem a je definována jako poměr intenzity světla prošlého ( $I$ ) k intenzitě světla vstupujícího do vzorku ( $I_0$ ):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (5)$$

Zvolená testovací metoda byla vyvinuta společností Jasco a vychází z ISO norem pro hodnocení fotoprotekce metodami *in vivo*. Pro měření byla využita 60 mm integrační koule, jejíž funkcí je záchyt záření rozptýleného substrátem, rozptýlené záření je v kouli následně odraženo na detektor a nedochází tak k jeho ztrátě, princip fungování integrační koule je znázorněn na Obrázku 18. Před samotným stanovením hodnot SPF a PA byla



vždy změřena základní linie v podobě čistého substrátu, která sloužila jako korekce pro následné měření substrátů s naneseným vzorkem. Po stanovení základní linie byl na transmisní port integrační koule umístěn substrát s aplikovaným vzorkem a bylo zahájeno měření v rozsahu vlnových délek 400–290 nm po kroku 1 nm, měření bylo vždy provedeno celkem na osmi různých místech substrátu, aby byl údaj o míře transmitance získán z co největší plochy. Po naměření transmisních spekter software Spectra Manager v programu SPF/PA Measurement automaticky vyhodnotil údaj SPF a PA na základě vypočtených hodnot SPF a PA ekvivalentů, vzorce pro jejich výpočet jsou uvedeny v Rovnicích 6 a 7. [66]

$$SPF \text{ equiv.} = \frac{\sum_{290}^{400} E(\lambda) \cdot R(\lambda)}{\sum_{290}^{400} T(\lambda) \cdot E(\lambda) \cdot R(\lambda)} \cdot 100 \quad (6)$$

Kde:

$E(\lambda)$  Intenzita slunečního záření podle Australsko/Novozélandského standardu (AS/NZA 4399:1996)

$R(\lambda)$  Referenční erytérové akční spektrum CIE

$T(\lambda)$  Difuzní transmisní spektrum (290–400 nm) [%]

V případě, že je hodnota SPF ekvivalentu menší než 50, tak ji program uvádí jako finální hodnotu SPF. Pokud je ovšem SPF ekvivalent větší než 50, tak je programem uvedena finální hodnota SPF vždy jako 50+.

$$PA \text{ equiv.} = \frac{\sum_{320}^{400} M(\lambda) \cdot E(\lambda)}{\sum_{320}^{400} T(\lambda) \cdot M(\lambda) \cdot E(\lambda)} \cdot 100 \quad (7)$$

Kde:

$M(\lambda)$  Akční spektrum okamžitého minimálního trvalého ztmavnutí

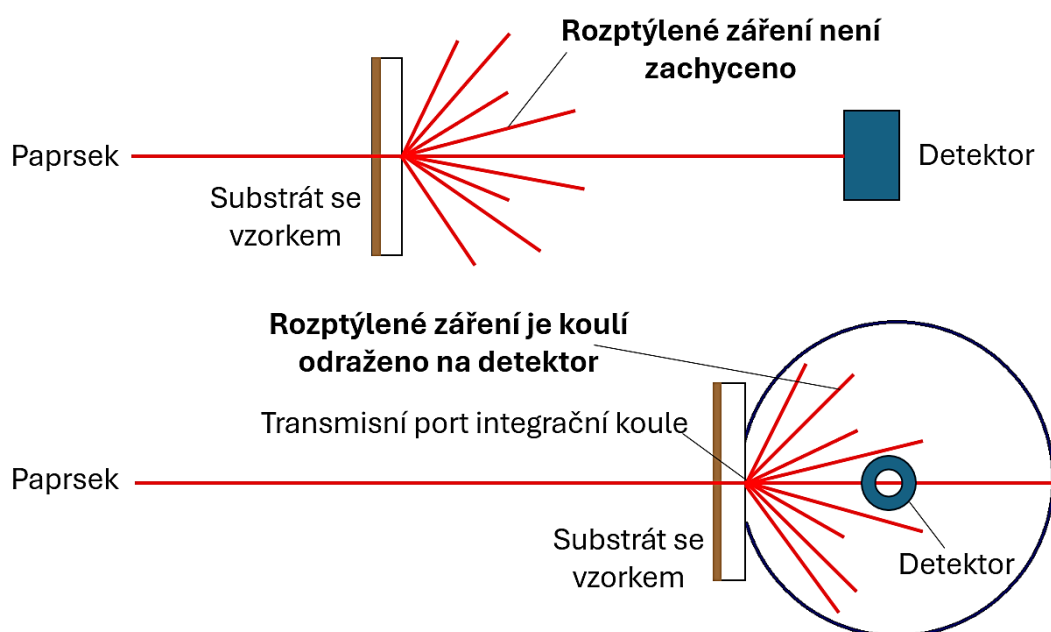
$E(\lambda)$  Intenzita záření slunečního světla podle Australsko/Novozélandského standardu (AS/NZA 4399:1996)

$T(\lambda)$  Difuzní transmisní spektrum (320–400 nm) [%]

Finální údaj PA je na základě stanovené ekvivalentní PA hodnoty uváděn dle klasifikace, jejíž parametry jsou uvedeny v Tabulce 11.

Tabulka 11 Míra PA dle ekvivalentních PA hodnot [66]

Míra PA	Hodnota PA ekvivalentu
PA	$\leq 2$
PA+	2–4
PA++	4–8
PA+++	8–16
PA++++	$\geq 16$



Obrázek 18 Porovnání spektrofotometrického měření s integrační koulí (dolní schéma) a bez integrační koule (horní schéma) [67]

Po prvotním stanovení hodnot SPF a PA byla u připravených vzorků sledována také jejich fotostabilita za využití solárního simulátoru Atlas SUNSET CPS+. Solární simulátor je vybaven xenonovou výbojkou, která poskytuje záření podle referenčního slunce CIE 85, pro ozařování vzorků byl používán rozsah vlnových délek 300–800 nm. Vzorky byly podrobeny umělému ozařování po dobu 60 minut, přičemž po každých 20 minutách byly vzorky ze solárního simulátoru vyjmuty a poté ponechány po dobu 15 minut ve tmě a následně u nich bylo provedeno opětovné stanovení hodnot SPF a PA podle výše popsaného postupu.

## 8 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 8.1 Charakterizace přípravků vybranými metodami

Provedená série testů se zabývala komplexní charakterizací přípravků A–I. První část charakterizace byla zaměřena na studium vlastností připravených vrstev přípravků. Vizualizace povrchu vrstev byla prováděna pomocí digitální mikroskopie, následně byly nanosené vrstvy vakuově sušeny za účelem přípravy pro jejich další charakterizaci metodami XRD a SEM s rozšířením o EDS. Druhou částí charakterizace byla termogravimetrická analýza s cílem izolace anorganického podílu ze vzorků, který byl následně studován opět metodami XRD a SEM.

#### 8.1.1 Stanovení sušiny

V Tabulce 12 jsou uvedeny hmotnosti vrstev přípravků po nanesení ( $m_0$ ), po 1 hodině sušení ( $m_1$ ) a 2 hodinách sušení ( $m_2$ ) při teplotě 60 °C, hodnota  $m_3$  udává hmotnost vrstev sušených dalších 13 hodin při teplotě 30 °C. Na základě znalosti hmotností po nanesení a po vysušení bylo stanoveno hmotnostní procento (hm.%) sušiny ve vzorcích, vypočítané podle Rovnice 3.

Tabulka 12 Přehled hmotností vrstev přípravků po nanesení a během sušení spolu s údajem o obsahu sušiny

Vzorek	$m_0$ [mg]	$m_1$ [mg]	$m_2$ [mg]	$m_3$ [mg]	Obsah sušiny [hm.%]
A	60,30	24,28	23,95	23,75	39,4
B	67,61	35,37	34,87	34,81	51,5
C	80,32	42,69	39,04	37,36	46,5
D	64,19	38,57	30,68	27,72	43,2
E	61,95	36,95	36,38	36,06	58,2
F	77,23	40,49	40,23	40,29	52,2
G	43,42	20,33	20,00	19,80	45,6
H	70,26	41,89	39,70	39,08	55,6
I	69,16	38,37	33,10	31,50	45,5

Na základě údajů uvedených v Tabulce 12 je patrné, že během vakuového sušení došlo u všech vzorků ke značnému úbytku jejich hmotnosti v důsledku evaporace vody a těkavých složek. Největší úbytek hmotnosti byl zaznamenán již po první hodině sušení, zatímco po druhé hodině se u většiny vzorků (zejména A, B, E, F a G) hmotnost již

výrazně nezměnila. Znatelnější pokles hmotnosti mezi prvním a druhým sušením byl zaznamenán u vzorků C, D, H a I, přičemž největšího úbytku si lze povšimnout zejména u vzorků D (pokles hmotnosti o 7,89 mg) a I (pokles hmotnosti 5,27 mg). Po třetím sušení (13 hodin; 30 °C) byla situace obdobná a větší pokles hmotnosti byl v porovnání s ostatními vzorky opět zaznamenán u vzorků D (pokles o 2,96 mg), C (pokles o 1,68 mg) a I (pokles o 1,6 mg). Stanovené množství sušiny se pohybuje mezi hodnotami 39,4 hm.% a 58,2 hm.%, přičemž nejnižší obsah sušiny byl zaznamenán u vzorku A a nejvyšší obsah sušiny byl stanoven u vzorku E. Podobné zastoupení sušiny bylo stanoveno u vzorků C (46,5 hm.%), D (43,2 hm.%), G (45,6 hm. %) a I (45,5 hm.%).

Cílem vakuového sušení byla zejména příprava vrstev pro následnou SEM a XRD analýzu, sušení bylo prováděno z důvodu zamezení možného poškození přístrojů emulzní fází makeupů. V okamžiku, kdy již u vrstev nedocházelo k výraznému hmotnostními poklesu ( $m_3$ ), mohlo být přistoupeno ke zmiňovaným testům.

### 8.1.2 Termogravimetrická analýza

Údaje uvedené v Tabulce 13 jsou shrnutím provedené termogravimetrické analýzy. Tabulka obsahuje údaje o hmotnosti navážek přípravků na počátku měření ( $m_p$ ) a po jeho skončení ( $m_k$ ), dále je zde uveden také celkový procentuální úbytek hmotnosti, ke kterému během termogravimetrie došlo spolu se zastoupením anorganického podílu izolovaného po TGA. Termogravimetrické křivky zaznamenávající průběh úbytku hmotnosti v závislosti na zvyšující se teplotě jsou uvedeny v Přílohách P X–XIV.

Tabulka 13 Přehled hmotnostních úbytků a anorganického podílu po TGA

Vzorek	$m_p$ [mg]	$m_k$ [mg]	Úbytek hmotnosti [%]	Obsah anorganického podílu [%]
A	18,21	3,12	82,85	17,15
B	18,58	4,77	74,30	25,70
C	19,47	6,01	69,12	30,88
D	17,77	2,80	84,23	15,77
E	18,82	5,59	70,29	29,71
F	17,28	5,56	67,80	32,20
G	17,70	3,08	82,59	17,41
H	18,53	5,31	71,37	28,63
I	17,95	2,18	87,84	12,16

Z uvedených hodnot je zřejmé, že během termogravimetrie došlo u všech přípravků ke značnému hmotnostnímu úbytku, který se pohybuje v rozmezí od 67,80 % (vzorek F) až po 87,84 % (vzorek I). Na základě množství izolovaného anorganického podílu po TGA lze přípravky rozdělit do dvou skupin. Jednu skupinu utvářejí přípravky A, D, G a I, u kterých hmotnost poklesla o více než 80 % (skupina 1) a izolovaný anorganický podíl u této skupiny činí méně než 20 %. Do druhé skupiny pak spadají přípravky B, C, E, F a H, u kterých byl hmotnostní úbytek v porovnání s první skupinou nižší a množství izolovaného anorganického podílu se u této skupiny pohybuje v rozmezí od 25,7 % do 32,2 % (skupina 2).

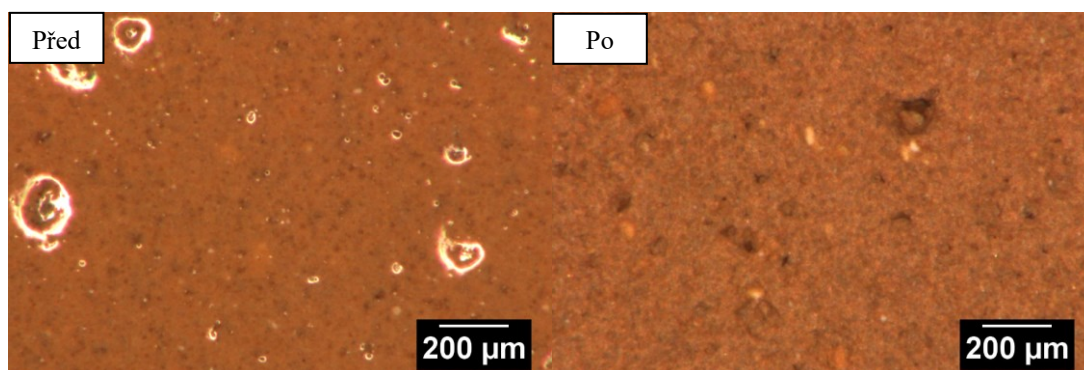
Na základě TGA lze o přípravcích ze skupiny 1 říci, že obsahují menší podíl anorganických plniv a také fyzikálních UV filtrů, naopak u nich lze očekávat větší zastoupení vody či organických složek. Nejmenší množství anorganického podílu bylo pomocí TGA izolováno u přípravků I (12,16 %) a D (15,77 %), tento výsledek koresponduje také s jejich složením, kdy právě zmiňovaná dvojice obsahuje nejvíce druhů chemických UV filtrů z celého souboru přípravků (viz Tabulky 6 a 7), což znamená, že pro dosažení deklarovaného ochranného faktoru již nebylo nutné použít velké množství fyzikálních UV filtrů. Při porovnání výsledků TGA a vakuového sušení u skupiny 1 si lze povšimnout podobného trendu. Přípravky s nižším zastoupením anorganického podílu izolovaného po TGA vykazují také nižší obsah sušiny (viz Tabulka 12) v porovnání s druhou skupinou. Ačkoli byl nejnižší obsah sušiny stanoven u přípravku A, tak hmotnost právě u přípravků D a I byla mezi jednotlivými váženími nejvíce proměnlivá. Nejnižší obsah sušiny u vzorku A, jehož hmotnost se při sušení navíc rychle ustálila, je pravděpodobně dán vysokým obsahem vody, zatímco u vzorků D a I je přítomno více organických látek, které nemusely být za daných podmínek sušení ze vzorků kompletně odpařeny.

U přípravků ze skupiny 2 lze podle výsledků TGA říci, že budou v porovnání s první skupinou obsahovat více anorganického podílu (fyzikálních UV filtrů, plniv), což také odpovídá jejich složení, kdy přípravky E, F a H obsahují pouze fyzikální UV filtry. U zmiňované trojice byl zaznamenán také podobný obsah anorganických látek, pohybující se v rozmezí od 28,63 % (přípravek H) do 32,20 % (přípravek F), lze tedy usuzovat, že obsah plniv a fyzikálních UV filtrů je v případě těchto přípravků podobný, navíc společným rysem této trojice je, oproti ostatním, obsah oxidu zinečnatého. Právě zmiňovaný přípravek F vykazoval celkově nejnižší hmotnostní úbytek, a tedy i nejvyšší

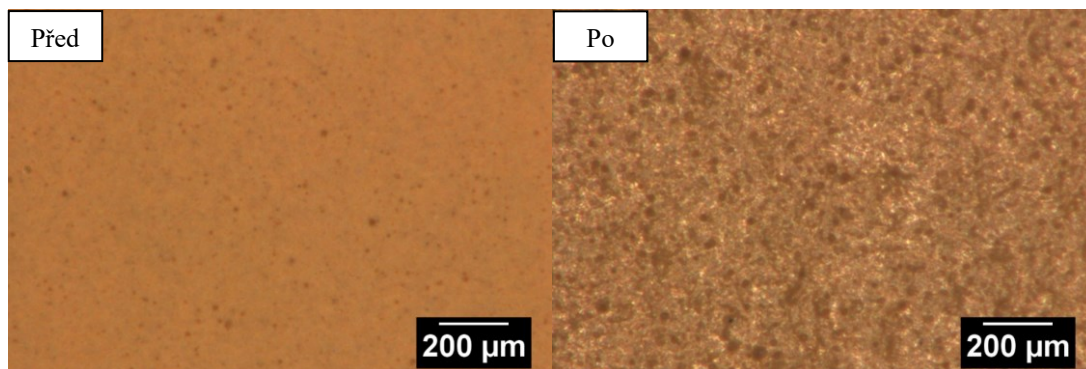
obsah izolovaných anorganických složek, druhý nejvyšší obsah anorganiky byl prokázán u přípravku C (30,88 %). Při porovnání údajů z TGA a vakuového sušení je patrné, že množství sušiny je u přípravků ze skupiny 2 v porovnání s předešlou skupinou (A, D, G a I) vyšší. Výjimkou je přípravek C, který ačkoli vykazuje druhý nejnižší procentuální úbytek hmotnosti v rámci TGA, tak stanoveným množstvím sušiny spadá spíše do první skupiny vzorků. Tato anomálie u přípravku C by mohla být opět vysvětlena vyšším obsahem vody v jeho složení, která se během vakuového sušení rychle odpařila, což přispělo ke stanovení nižšího podílu sušiny. Na základě těchto informací lze říci, že sušení v tomto ohledu poskytlo jen omezený vhled, zatímco prostřednictvím TGA byly zjištěny komplexnější informace o množství plniv a fyzikálních UV filtrů obsažených v testovaných přípravcích.

### 8.1.3 Optická mikroskopie

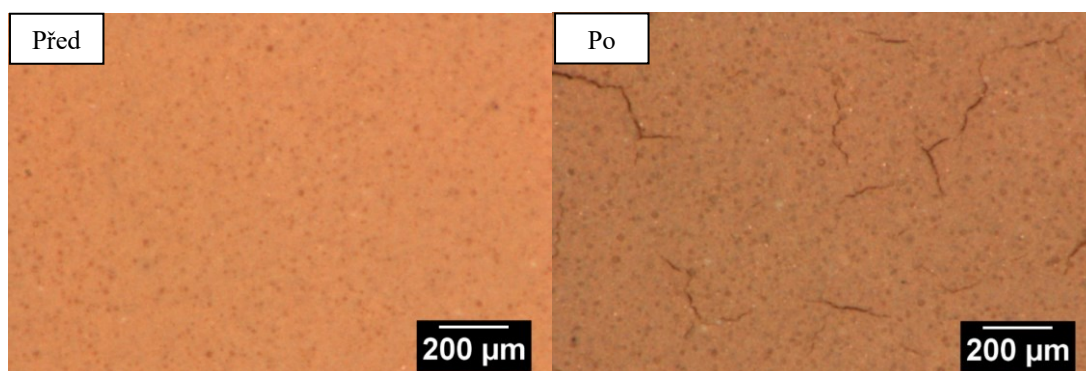
U připravených vrstev byla prováděna vizualizace jejich povrchu prostřednictvím digitální optické mikroskopie, přičemž hlavním cílem bylo zaznamenat případné změny v chování vyvolané sušením ve vakuové sušárně. Pro každý vzorek byly pořízeny celkem 4 série fotografií (viz Kapitola 7.1.2). K nejvýraznější změně vzhledu došlo v případě všech vzorků po první hodině sušení, při dalším sušení se již vzhled připravených vrstev znatelně neměnil, což koresponduje také s velikostí váhových úbytků, které byly taktéž nejvýraznější po prvním vysušení. Pro demonstraci změn v průběhu sušení byly zvoleny dva snímky, na nichž je zachycen vzhled vrstev přípravků ihned po nanesení a po posledním sušení (viz Obrázky 19–27).



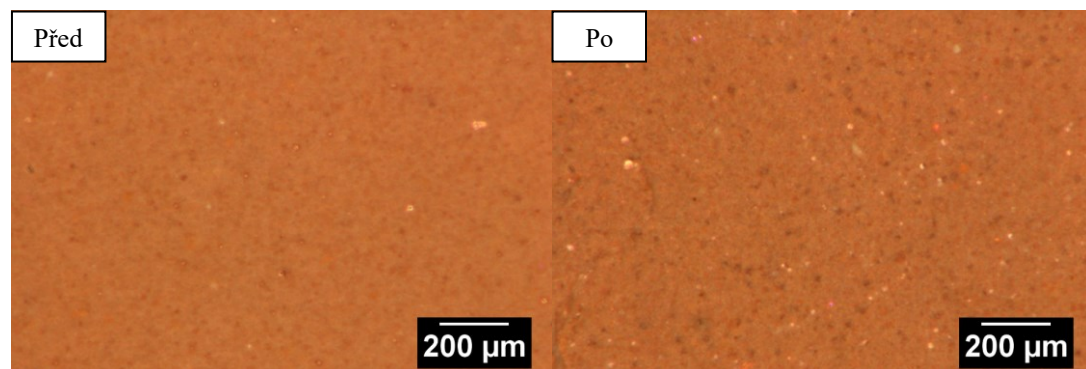
Obrázek 19 Snímky vrstvy přípravku A před a po sušení při zvětšení 200×



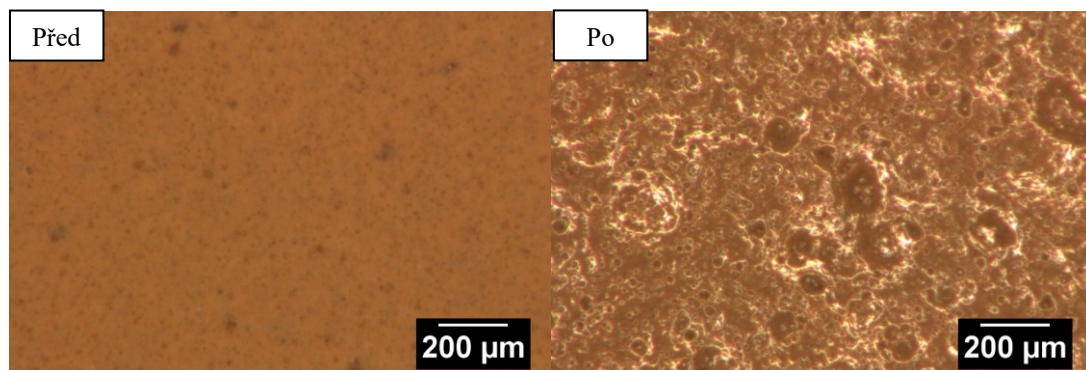
Obrázek 20 Snímky vrstvy přípravku B před a po sušení při zvětšení 200×



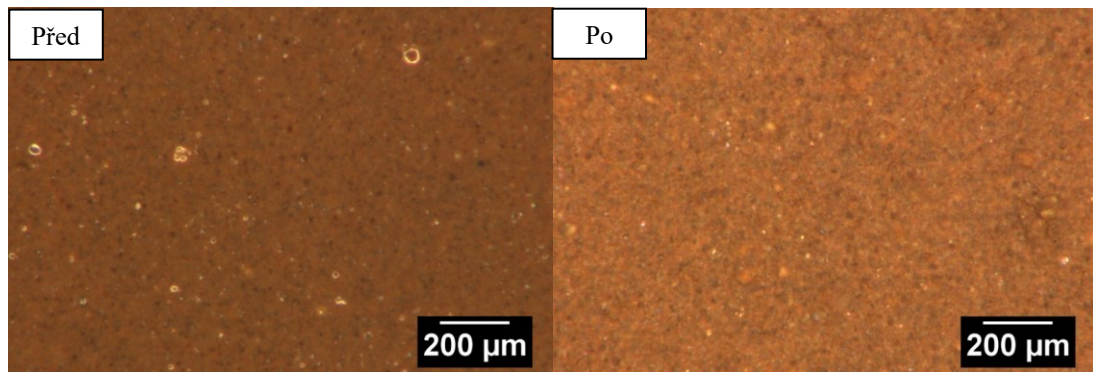
Obrázek 21 Snímky vrstvy přípravku C před a po sušení při zvětšení 200×



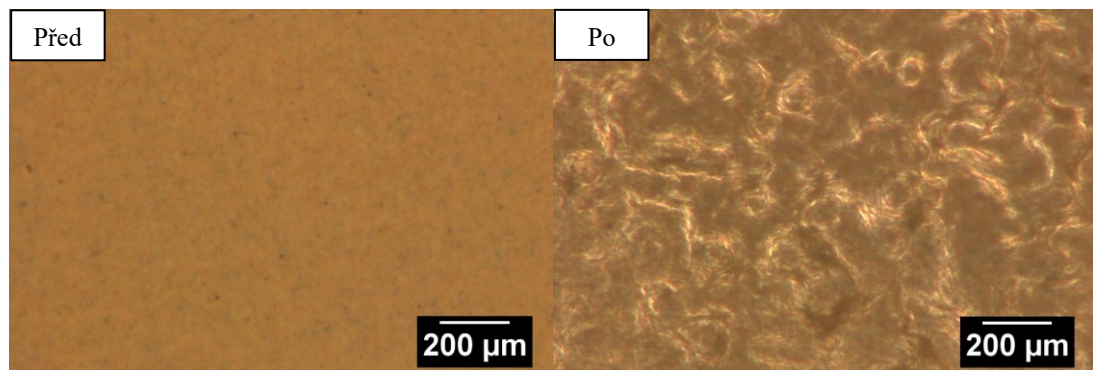
Obrázek 22 Snímky vrstvy přípravku D před a po sušení při zvětšení 200×



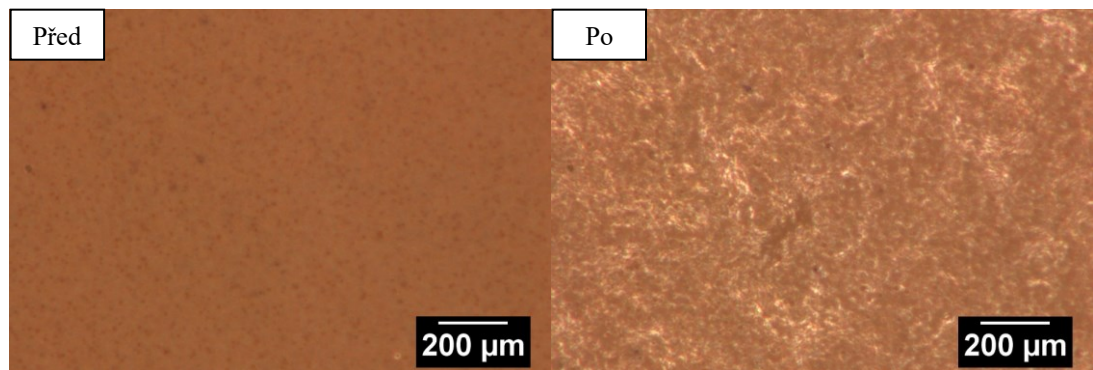
Obrázek 23 Snímky vrstvy přípravku E před a po sušení při zvětšení 200×



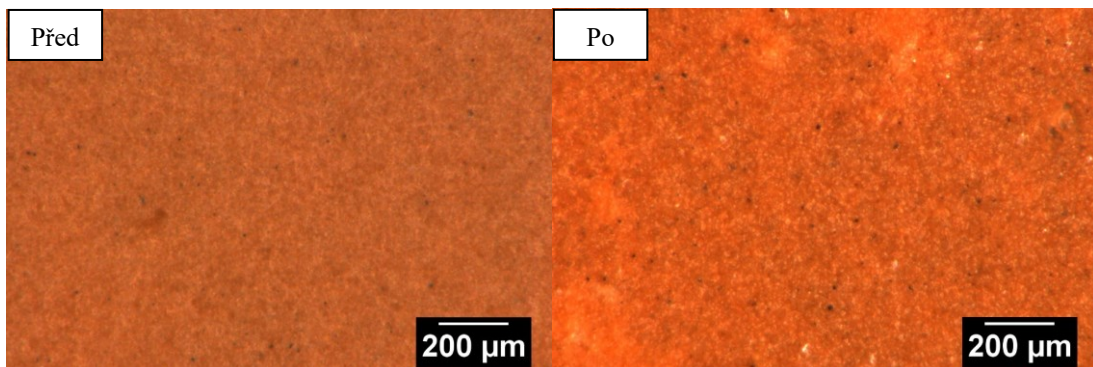
Obrázek 24 Snímky vrstvy přípravku F před a po sušení při zvětšení 200×



Obrázek 25 Snímky vrstvy přípravku G před a po sušení při zvětšení 200×



Obrázek 26 Snímky vrstvy přípravku H před a po sušení při zvětšení 200×



Obrázek 27 Snímky vrstvy přípravku I před a po sušení při zvětšení 200×

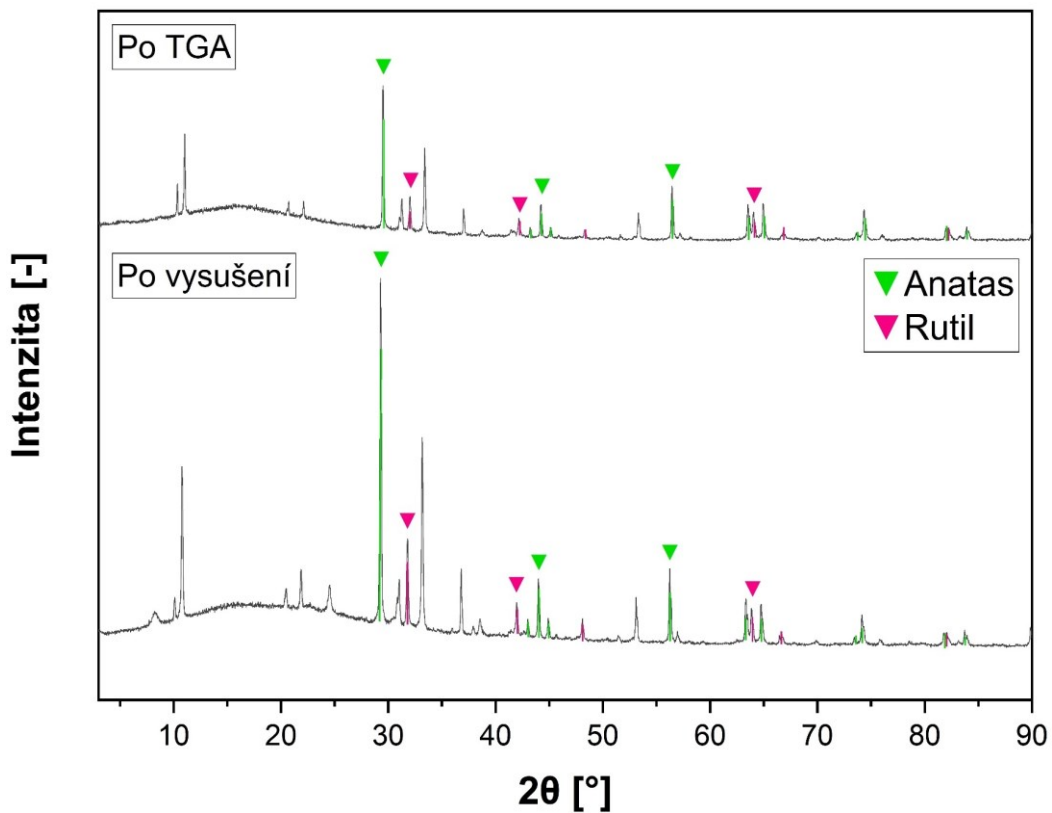


Ze snímků na Obrázcích 19–27 je zřejmé, že sušení mělo výrazný vliv na vzhled zkoumaných vrstev. Vrstvy makeupů ihned po nanesení jsou značně kompaktní, jednoduté a napříč vzorky je jejich vzhled podobný. V případě některých vzorků jsou po nanesení patrné také větší či menší bubliny (zejména u vzorků A, D, F). Na snímcích po vysušení si lze u většiny vrstev povšimnout vyniknutí výrazně zrnité textury, dále je patrné, že reakce jednotlivých přípravků na sušení jsou rozmanité. Zrnitý vzhled po vysušení je pravděpodobně důsledkem vystoupení anorganického podílu z emulzní matrice vlivem ztráty vlhkosti. Výraznější strukturální anomálie byly po sušení pozorovány u vrstvy přípravku C (Obrázek 21), kde byla její kompaktnost narušena vznikem prasklin. Vznik prasklin právě u přípravku C lze vysvětlit údaji získanými vakuovým sušením a TGA. Přípravek C paradoxně vykazoval nižší obsah stanovené sušiny, ale současně při TGA byl v jeho případě prokázán vysoký obsah anorganického podílu. Na základě těchto informací lze usuzovat, že v porovnání s ostatními obsahuje přípravek C vyšší množství vody, která byla sušením rychle odpařena, ale současně obsahuje i vysoké množství anorganického podílu, který se po masivní evaporaci vody podepsal na porušení homogenity připravené vrstvy. Tendenci ke tvorbě prasklin vykazuje také vrstva přípravku F, kde si při bližším prohlédnutí snímku (Obrázek 24) po vysušení, lze povšimnout velmi drobných prasklin. U ostatních makeupů nebyly praskliny metodou optické mikroskopie zaznamenány.

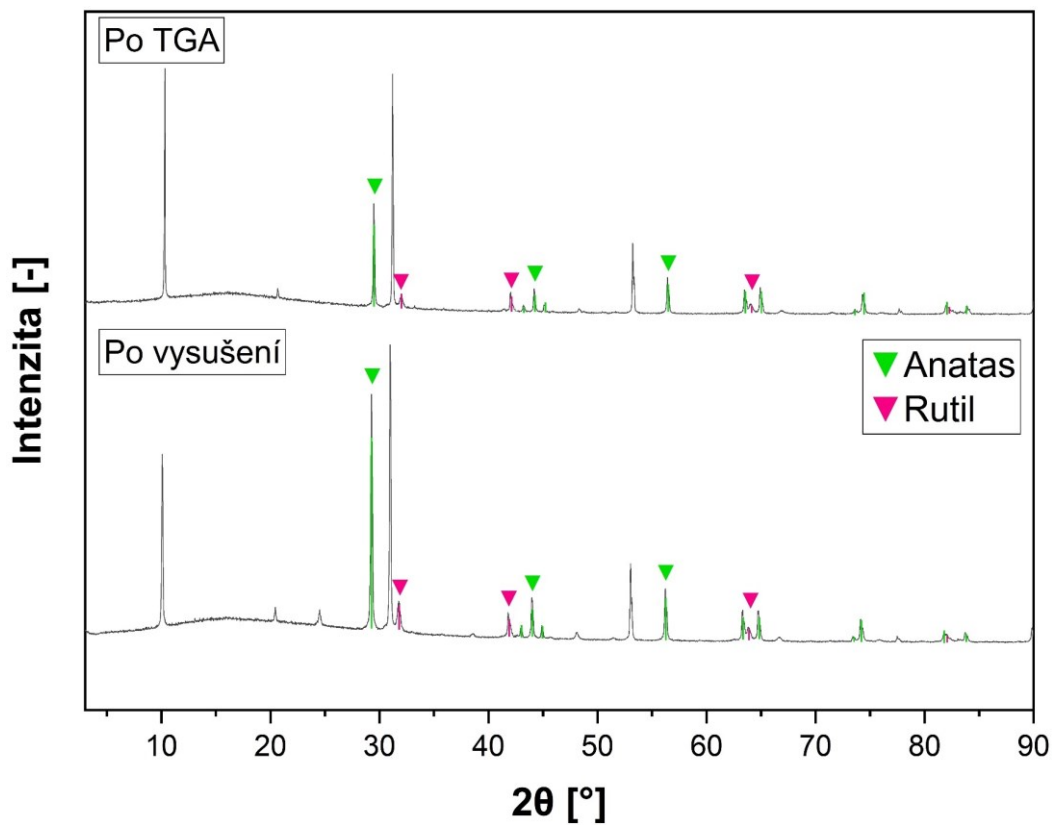
#### 8.1.4 Rentgenová difraktometrie

Na následujících difraktogramech (Obrázky 28–36) je zachycena analýza krystalického podílu u přípravků A–I. V horní části grafů jsou uvedeny difraktogramy pro anorganický podíl získaný po TGA a ve spodní části grafů jsou difraktogramy pro vrstvy vysušené ve vakuové sušárně. Po TGA bylo množství vzorků pro XRD omezené, proto byl pro jejich měření využíván křemíkový držák vzorků s nízkým pozadím, zatímco při XRD analýze vrstev byly využívány držáky skleněné. Vzhledem k menšímu množství vzorků po TGA je patrná také nižší intenzita píků u příslušných difraktogramů v porovnání s difraktogramy vysušených vrstev.

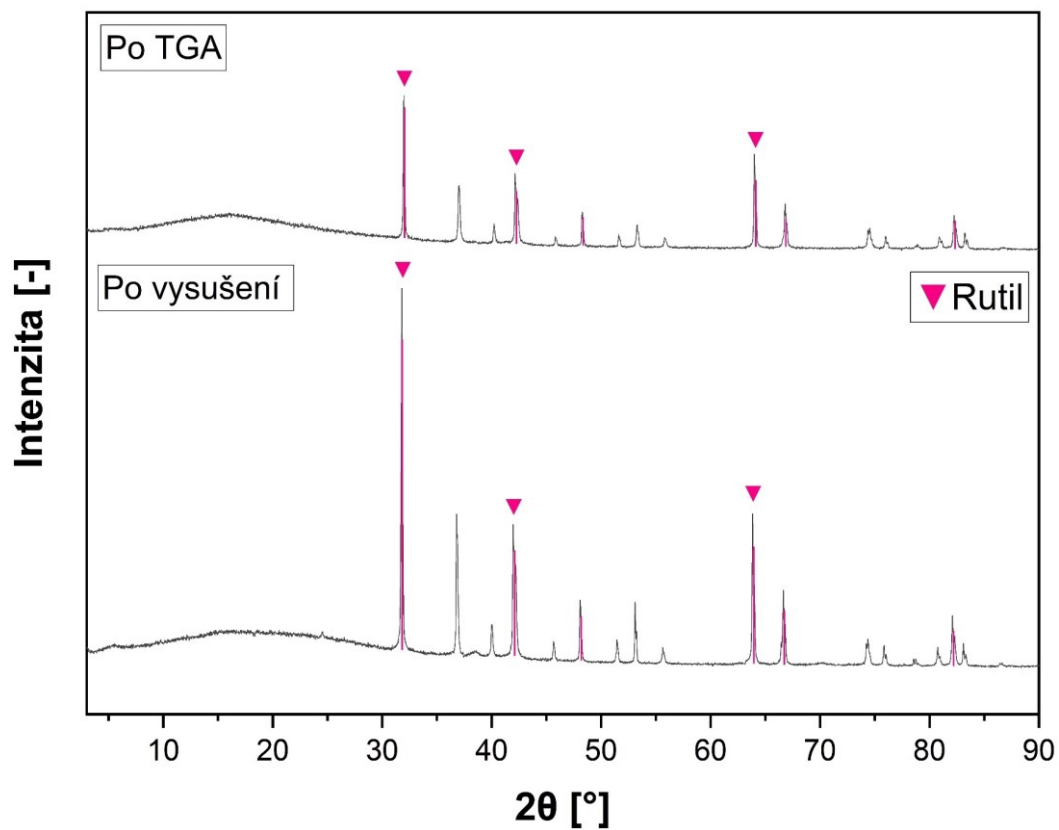
U vzorků vysušených ve vakuové sušárně byla v rámci XRD provedena také analýza krystalického podílu metodou RIR, jejíž výsledky jsou uvedeny v Tabulce 14. U vysušených vrstev byla stanovena také velikost přítomných krystalitů metodou Halder-Wagner (viz Tabulka 15).



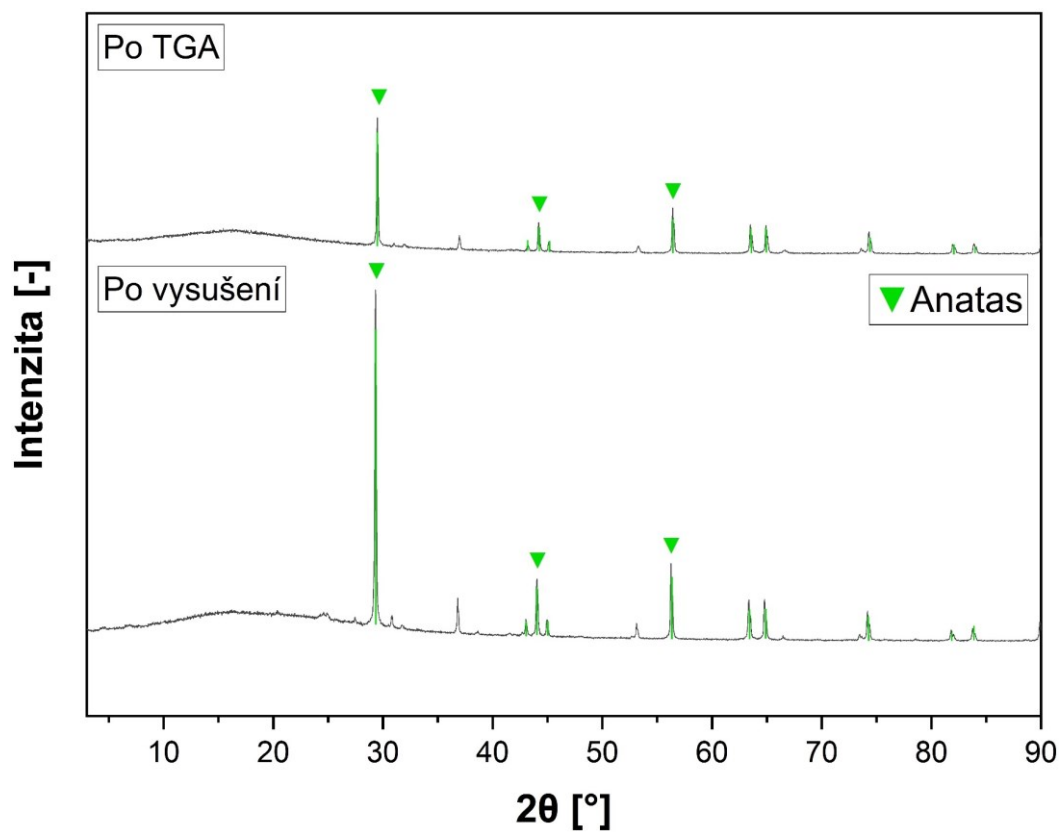
Obrázek 28 Rentgenový difraktogram pro přípravek A



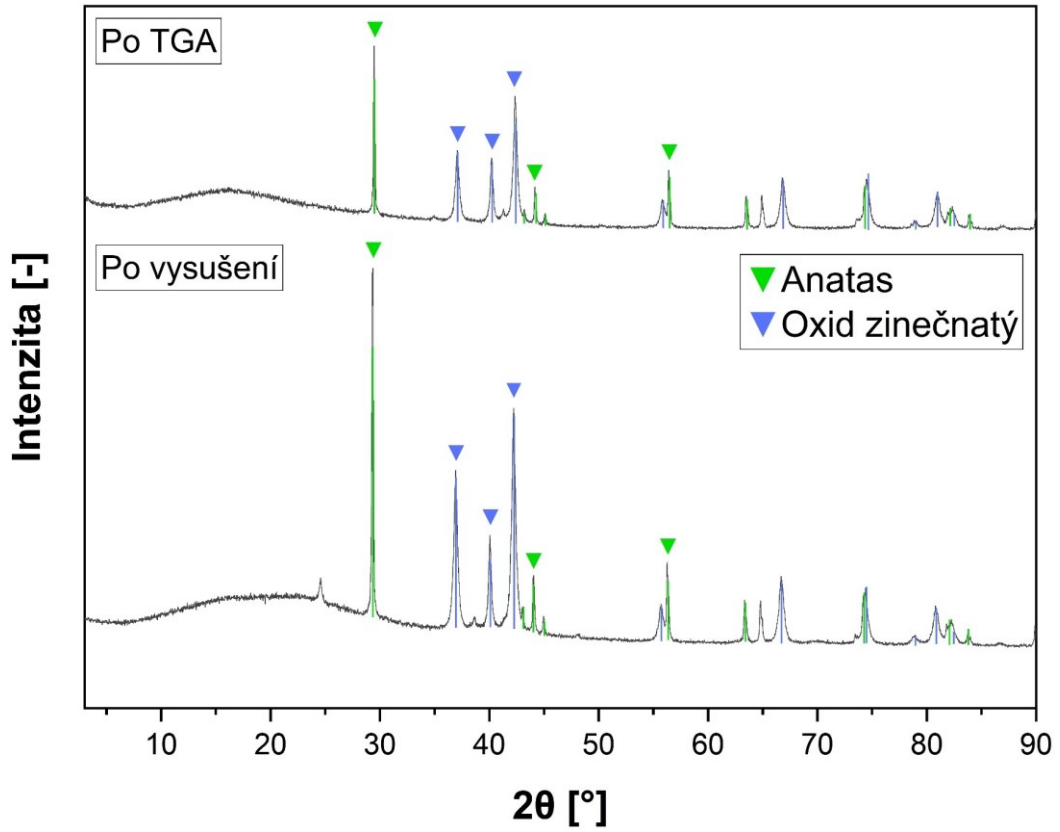
Obrázek 29 Rentgenový difraktogram pro přípravek B



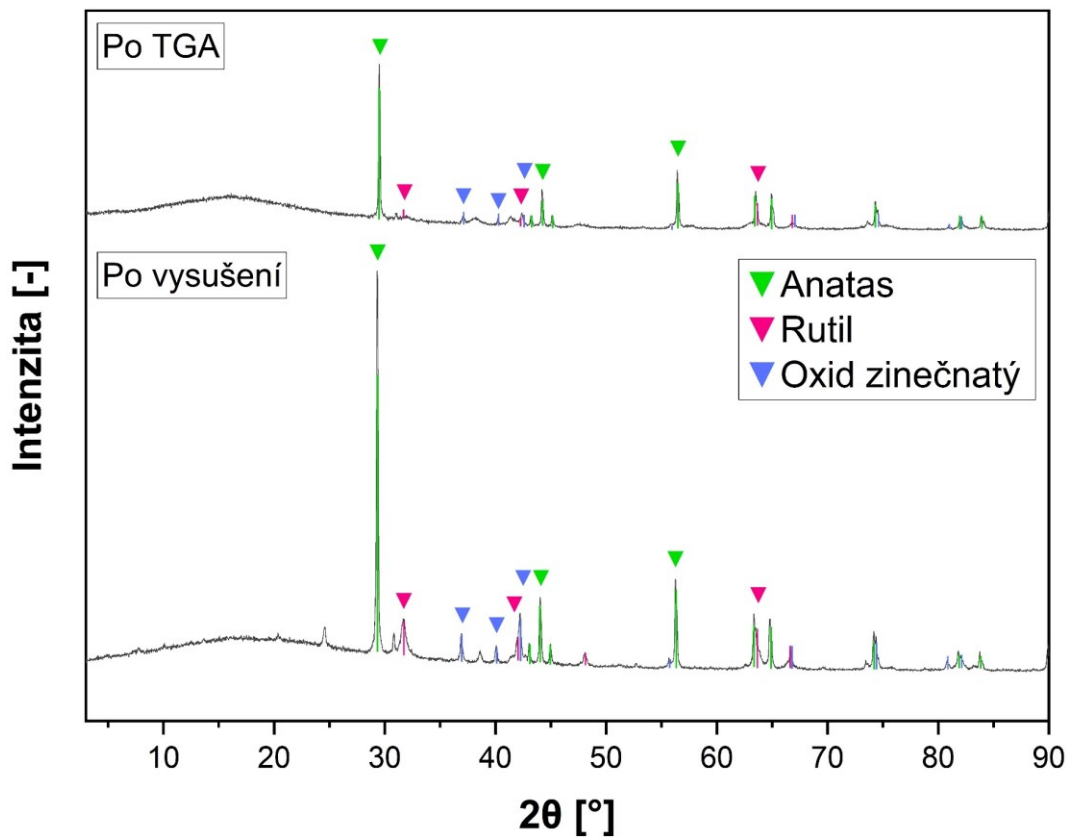
Obrázek 30 Rentgenový difraktogram pro přípravek C



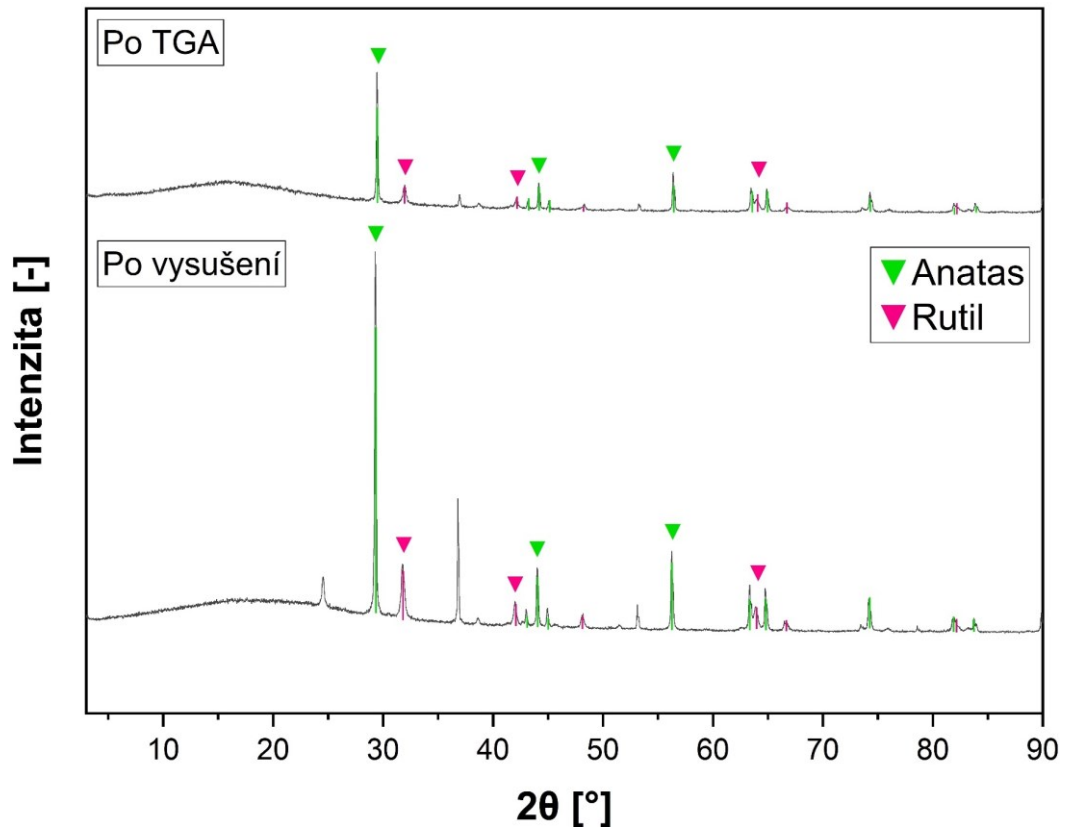
Obrázek 31 Rentgenový difraktogram pro přípravek D



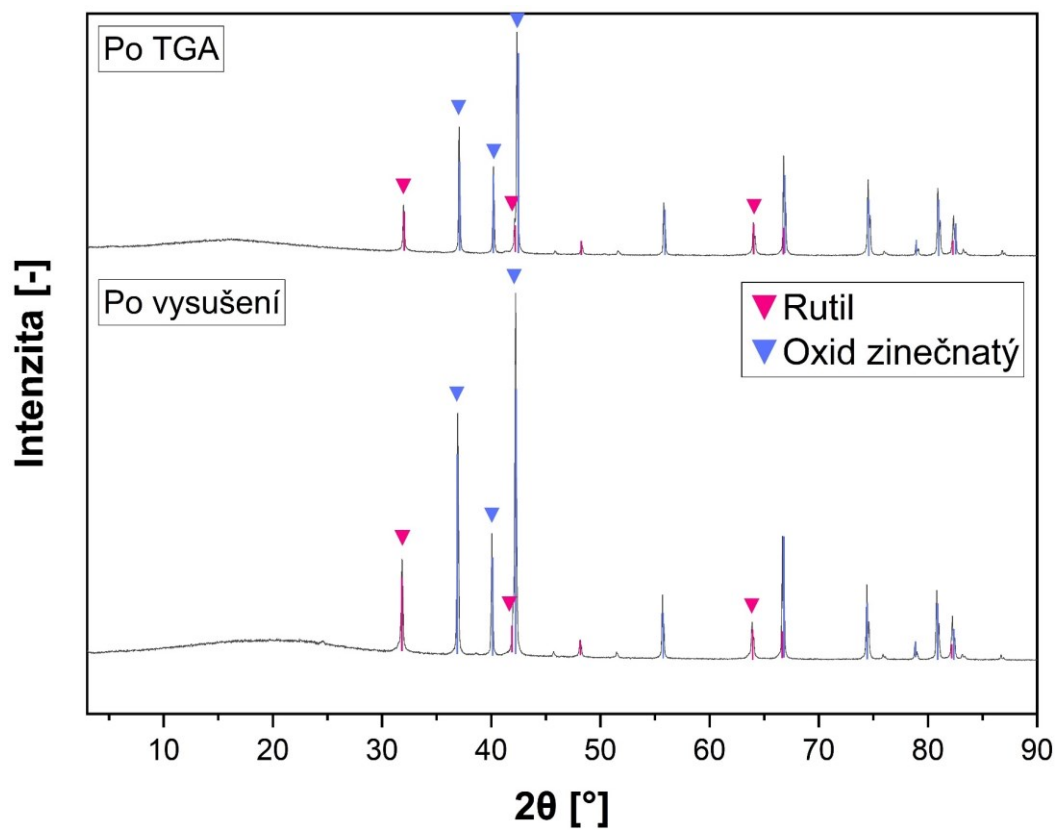
Obrázek 32 Rentgenový difraktogram pro přípravek E



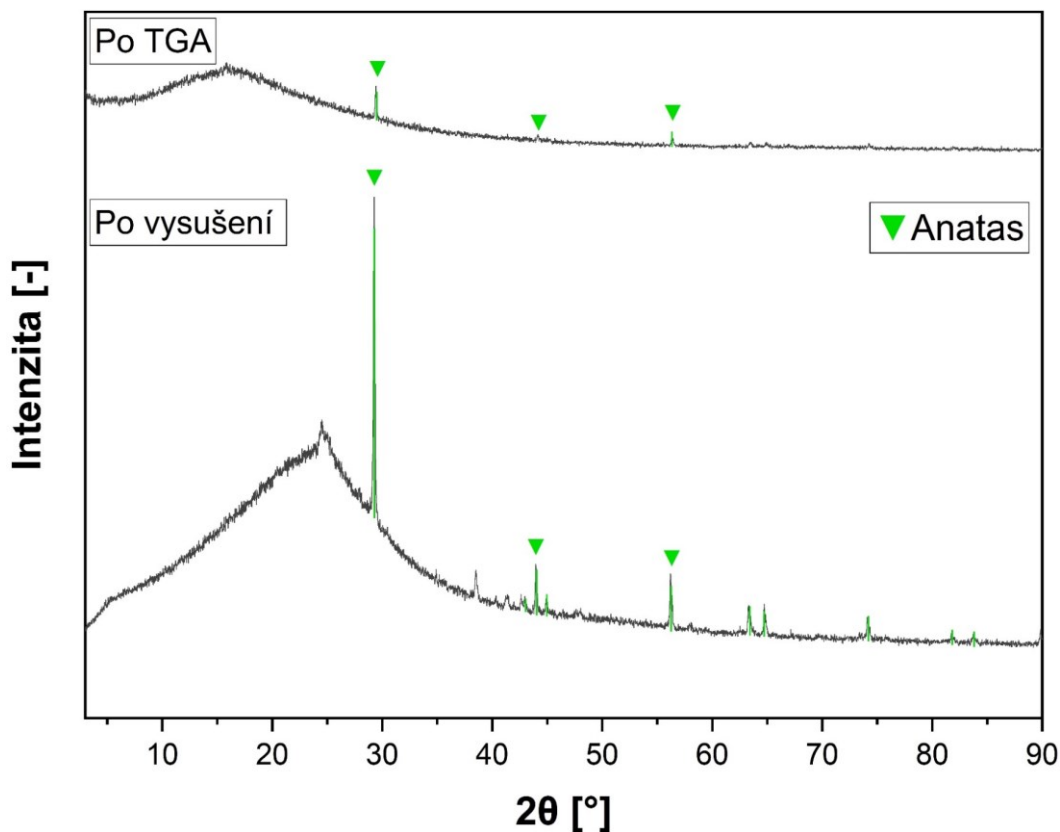
Obrázek 33 Rentgenový difraktogram pro přípravek F



Obrázek 34 Rentgenový difraktogram pro přípravek G



Obrázek 35 Rentgenový difraktogram pro přípravek H



Obrázek 36 Rentgenový difraktogram pro přípravek I

Na uvedených difraktogramech si lze povšimnout zejména charakteristických píků pro oxid titaničitý, jehož přítomnost byla analýzou prokázána ve všech přípravcích, což také koresponduje s jejich složením (viz Tabulky 6 a 7). V rámci stanovení oxidu titaničitého bylo detekováno zastoupení jeho krystalických modifikací, kterými jsou anatas, rutil a brookit. Intenzita píků pro brookit byla příliš nízká, proto byly v difraktogramech označovány jen píky pro oxid titaničitý ve formě anatasu a rutilu, které vykazovaly vyšší intenzitu. Nejintenzivnější trojice píků pro anatas je patrná při 29,43 °, 44,07 ° a 56,34 °, nejintenzivnější trojice píků pro rutil si lze povšimnout při 31,86 °, 41,95 ° a 63,75 °. U přípravků E, F a H byla potvrzena také přítomnost oxidu zinečnatého, jehož typické píky jsou patrné zejména při 37,02 °, 40,14 °, 42,31 °.

Při porovnání difraktogramů jednotlivých přípravků po vysušení a TGA je zřejmé, že stěžejní píky pro oxid titaničitý i zinečnatý se shodují a příslušné dvojice difraktogramů vykazují značnou podobnost. Pouze v případě přípravku F si lze povšimnout, že intenzita píků pro oxid zinečnatý je po TGA analýze výrazně nižší v porovnání s intenzitou píků u vysušené vrstvy. V případě difraktogramu pro přípravek I je patrné, že jeho vzhled se v porovnání s ostatními difraktogramy liší. Tato odlišnost u vzorku I je dána jeho složením,

jelikož u něj převažuje organická amorfní fáze nad fází krystalickou, což ovlivnilo také výslednou podobu difraktogramu. Komplexní informace o detekovaném krystalickém podílu a jeho zastoupení ve vzorcích jsou zaznamenány v Tabulce 14.

Tabulka 14 Kvantitativní analýza krystalického podílu metodou RIR

Vzorek	Detekovaný krystalický podíl [%]					
	Oxid titaničitý			Oxid zinečnatý	Oxid křemičitý	Další detekovaný krystalický podíl
	Anatas	Rutil	Brookit	Wurtzite	Více druhů	
A	32,0 ± 0,4	13,7 ± 1,4	-	-	30,5	23,7
B	48,0 ± 0,7	20,0 ± 0,5	6,1 ± 1,4	-	18,9	7,5
C	-	68,0 ± 1,0	-	-	31,0 ± 1,2	1,0 ± 0,3
D	92,0 ± 0,7	0,6 ± 0,3	-	-	3,1 ± 0,5	4,5
E	36,0 ± 1,3	-	1 ± 0,4	50,0 ± 2,1	10,0 ± 1,7	3,0
F	37,4 ± 0,9	15,3 ± 1,4	15,4 ± 0,8	5,9 ± 0,2	20,0 ± 0,2	4,7 ± 0,3
G	53,0 ± 0,5	23,0 ± 0,3	-	-	6,0 ± 0,7	15,5
H	1,0 ± 0,4	35,0 ± 1,3	2,0 ± 0,8	46,0 ± 1,3	2,7 ± 0,7	11,0 ± 1,4
I	22,6 ± 0,2	-	-	-	73,0 ± 1,0	3,9 ± 0,3

Údaje v Tabulce 14 reprezentují procentuální zastoupení detekovaného krystalického podílu v analyzovaných přípravcích. Ze získaných údajů vyplývá, že největší část krystalického podílu připadá na oxid titaničitý a zinečnatý, výjimkou je vzorek I, kde 73 % krystalického podíl tvoří oxid křemičitý. Celkem u tří přípravků (B, F, H) byly detekovány všechny polymorfy oxidu titaničitého současně. V rámci stanovení brookitu je patrné, že je v porovnání s ostatními polymorfy detekován u přípravků v menší míře, s výjimkou přípravků F (15,4 %) a B (6,1 %) je navíc jeho obsah v rámci krystalické fáze spíše stopový. Oxid titaničitý ve formě anatasu byl detekován u osmi přípravků, kde tvoří různě velkou část krystalického podílu. Celkem u sedmi přípravků (A, B, D, E, F, G, I) oxid titaničitý ve formě anatasu převažuje nad jeho dalšími polymorfy, přičemž u přípravku I byl oxid titaničitý detekován pouze ve formě anatasu, podobná situace je také u přípravku E, kde je ovšem navíc přítomen v nízké míře také brookit. Nejvyšší zastoupení anatasu (92 %) bylo zaznamenáno u přípravku D, zatímco u přípravku H byl anatas jako součást krystalické fáze detekován jen ve stopovém množství a u přípravku C nebyla jeho přítomnost vůbec detekována. Oxid titaničitý ve formě rutilu byl detekován jako součást

krystalického podílu u celkem sedmi přípravků a jeho nejvyšší zastoupení bylo prokázáno u přípravků C (68,0 %) a H (35,0 %). Oxid zinečnatý tvoří podstatnou část krystalického podílu u přípravků E (50 %) a H (46 %), u přípravku F je přítomen v menší míře (5,9 %).

Oxid křemičitý byl zaznamenán ve všech přípravcích, v nichž tvoří různě velkou část krystalického podílu. U dvojice A, B byly současně detekovány dva druhy oxidu křemičitého, v Tabulce 14 je tedy u zmiňovaných vzorků uveden součet těchto hodnot. Podrobný přehled všech detekovaných typů krystalického oxidu křemičitého v přípravcích je uveden v Příloze P XV. V přípravcích byly analýzou zjištěny také další krystalické složky, jejichž charakter nebyl v Tabulce 14 již blíže specifikován. Obecně se jednalo o sloučeniny železa, křemíku, hořčíku a hliníku, podrobný přehled dalšího detekovaného krystalického podílu je uveden v Příloze P XVI.

V rámci rentgenové difraktometrie bylo provedeno také stanovení velikosti přítomných krystalitů oxidu titaničitého a zinečnatého metodou Halder-Wagner, získané rozměry jsou uvedeny v Tabulce 15.

Tabulka 15 Stanovení velikosti krystalitů metodou Halder-Wagner

Vzorek	Velikost krystalitů [nm]			
	Oxid titaničitý			Oxid zinečnatý
	Anatas	Rutil	Brookit	Wurtzite
A	121,1 ± 8,3	63,2 ± 8	-	-
B	95,4 ± 5	27,1 ± 1,9	27,6 ± 4,8	-
C	-	108,1 ± 19,3	-	-
D	106,3 ± 2,9	-	-	-
E	92,6 ± 16,7	-	19,9 ± 1,7	21,4 ± 1,9
F	22,6 ± 1,4	13,1 ± 0,8	24,3 ± 3,9	26,4 ± 1,2
G	23,6 ± 2,7	26,6 ± 1,5	-	-
H	-	47,9 ± 3,5	-	74,4 ± 2,6
I	101,2 ± 15,2	-	-	-

V rámci stanovení velikosti krystalitů jsou získané výsledky pro jednotlivé přípravky poměrně rozmanité. U anatasu se velikost detekovaných krystalitů pohybuje v rozmezí od 22,6 nm (přípravek F) do 121,1 nm (přípravek A). Přípravky A, B, D, E a I obsahují anatas ve formě větších krystalitů (92,6–121,1 nm), zatímco u přípravků F a G byly zaznamenány krystality menší (22,6–23,6 nm).



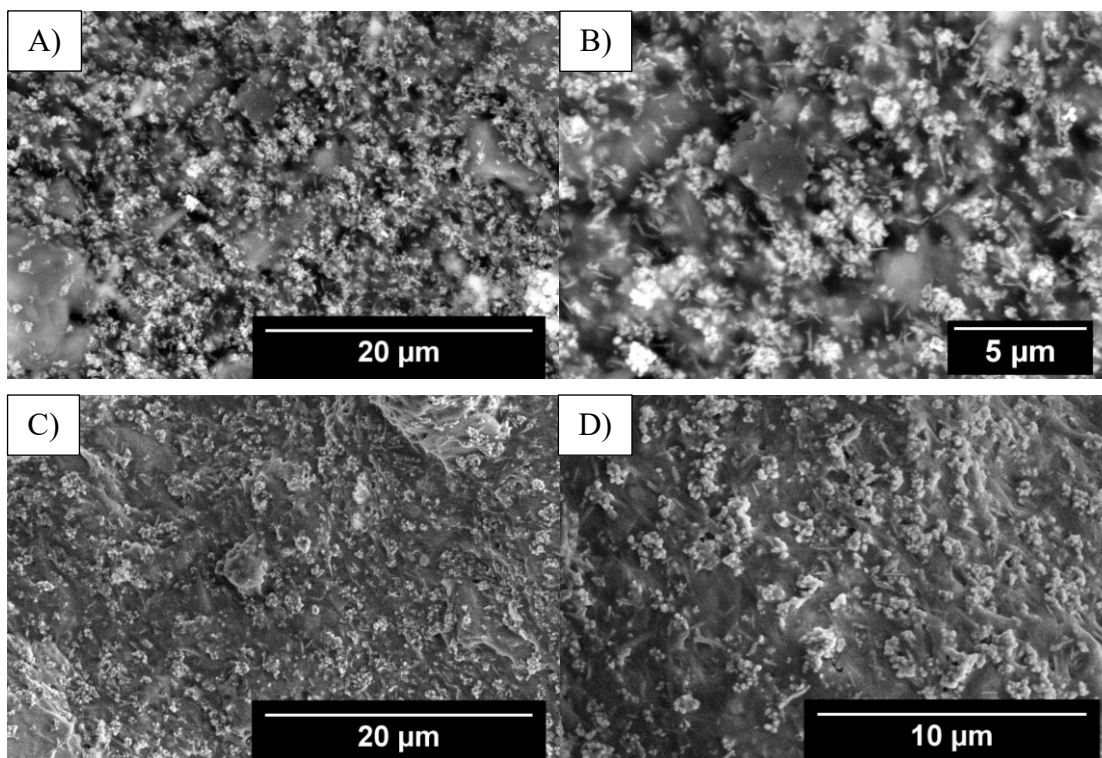
Největší velikost krystalitů pro rutil byla stanovena u přípravku C (108,1 nm) a nejmenší krystality rutilu byly detekovány u přípravku F (13,1 nm). Menší krystality rutilu vykazovaly dále přípravky B (27,1 nm) a G (26,6 nm), zatímco větší krystality byly prokázány v přípravcích A (63,2 nm) a H (47,9 nm).

Velikost detekovaných krystalitů brookitu vykazovala podobné rozměry pohybující se v rozmezí od 19,9 nm (přípravek E) po 27,6 nm (přípravek B).

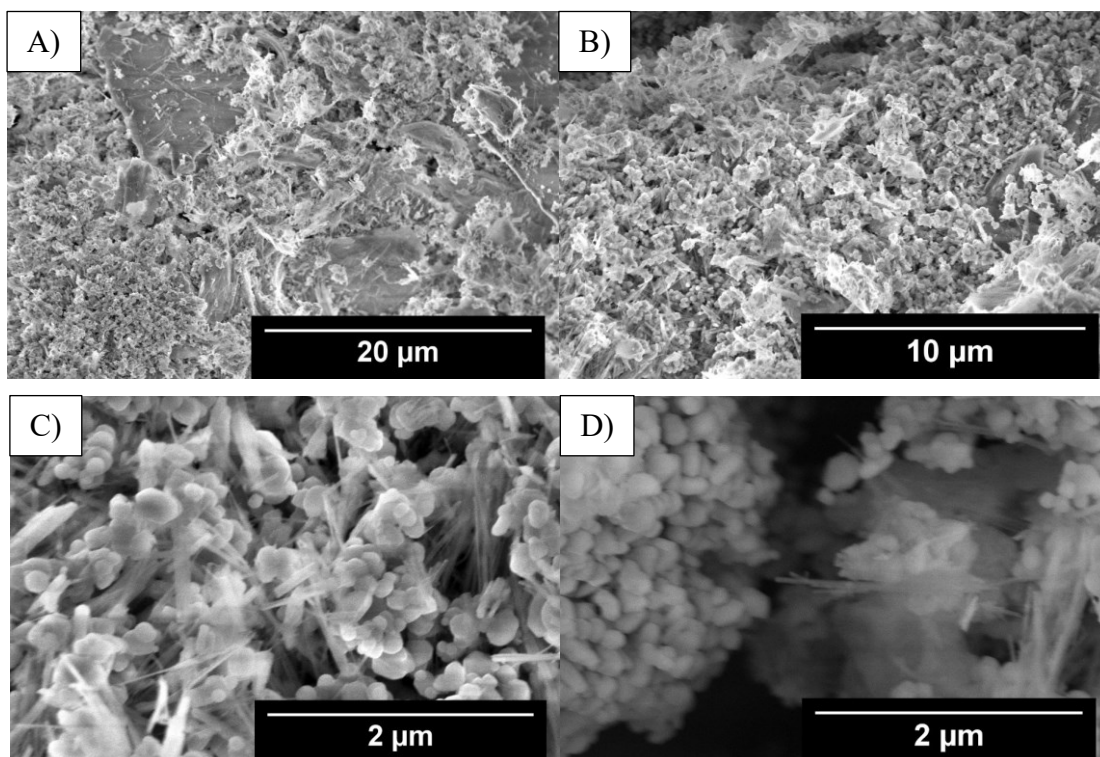
V rámci stanovení velikosti krystalitů oxidu zinečnatého byla podobná velikost stanovena u přípravků E (21,4 nm) a F (26,4 nm), zatímco u přípravku H byly detekovány větší krystality (74,4 nm).

### 8.1.5 Skenovací elektronová mikroskopie a energiově disperzní spektrometrie

Na Obrázcích 37–54 jsou uvedeny snímky přípravků A–I pořízené pomocí SEM. Pro každý přípravek jsou uvedeny 2 série snímků, z nichž jedna zachycuje strukturu vrstev po vysušení ve vakuové sušárně a druhá série snímku poskytuje pohled na zbylý anorganický podíl po TGA. V rámci SEM byla provedena také prvková analýza metodou EDS, jejíž výsledky jsou pro jednotlivé přípravky uvedeny v Tabulkách 16–24.



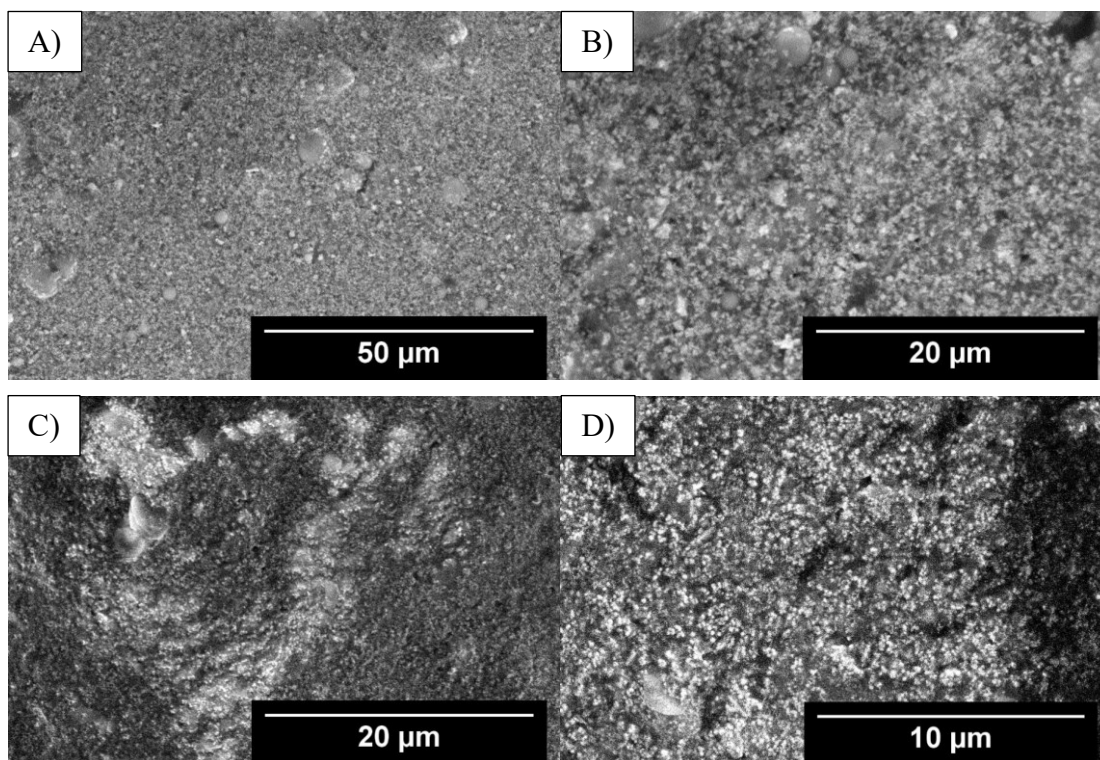
Obrázek 37 Snímky vysušené vrstvy přípravku A při zvětšení 5000× (a, b), 10 000× (c, d), při CBS detekci (a, b) a ETD detekci (c, d)



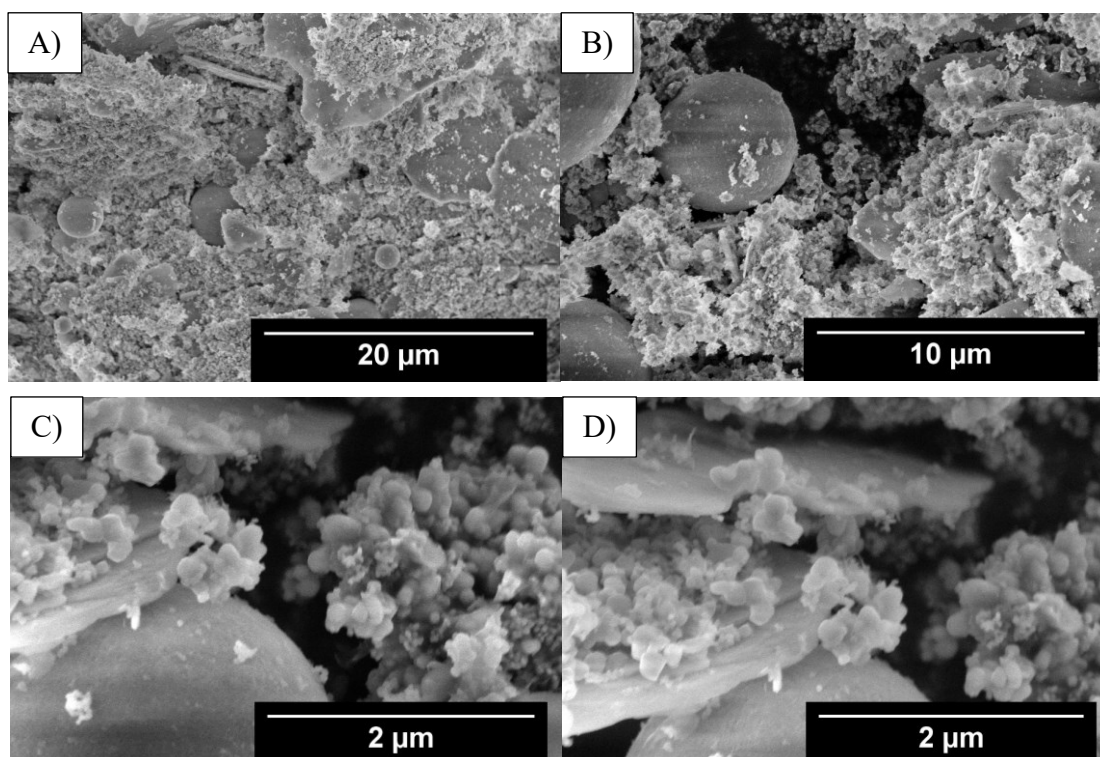
Obrázek 38 Snímky přípravku A po TGA při zvětšení 5000× (a), 10 000× (b) a 50 000× (c, d), při TLD detekci

Tabulka 16 Prvkové složení přípravku A stanovené metodou EDS

Atomová procenta [%]					
C	O	Na	Mg	Al	Si
50 ± 3	33 ± 2	1,7 ± 0,1	1,5 ± 0,2	0,4 ± 0,5	4,5 ± 0,4
Atomová procenta [%]					
Cl	K	Ti	Fe	Co	-
1,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	6,5 ± 0,4	1,1 ± 0,2	0,01	-



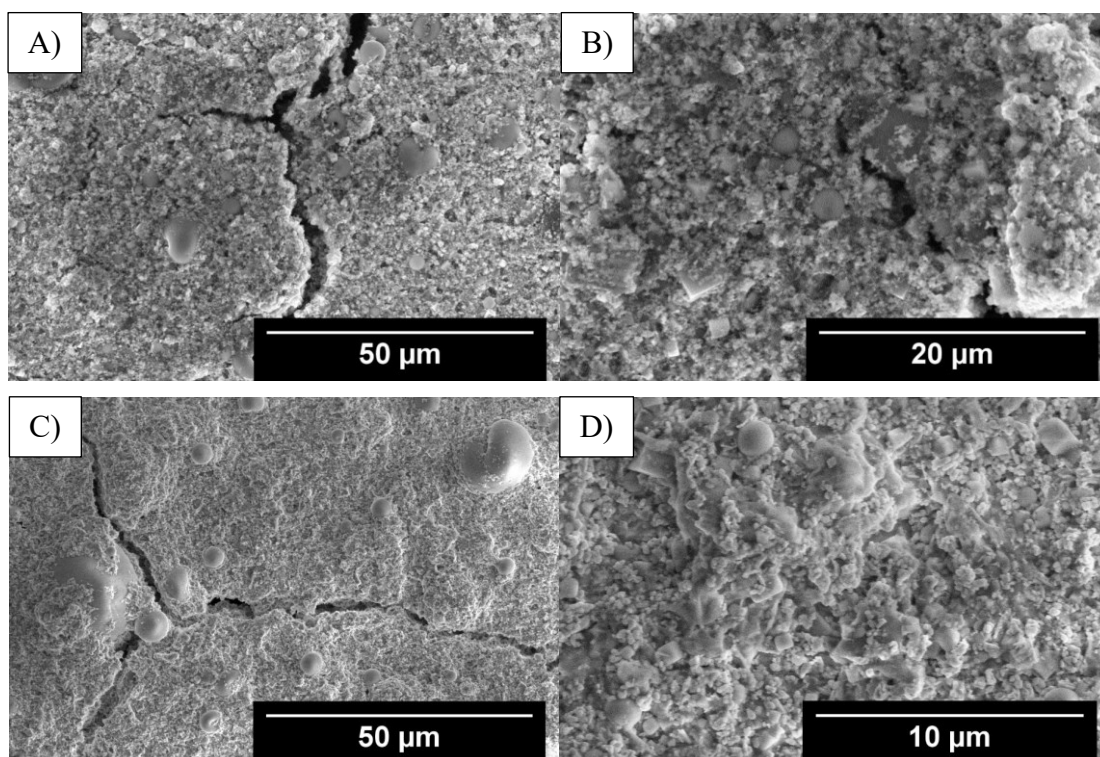
Obrázek 39 Snímky vysušené vrstvy přípravku B při zvětšení 2000× (a), 5000× (b, c) a 10 000× (d), při CBS detekci (a, b) a ETD detekci (c, d)



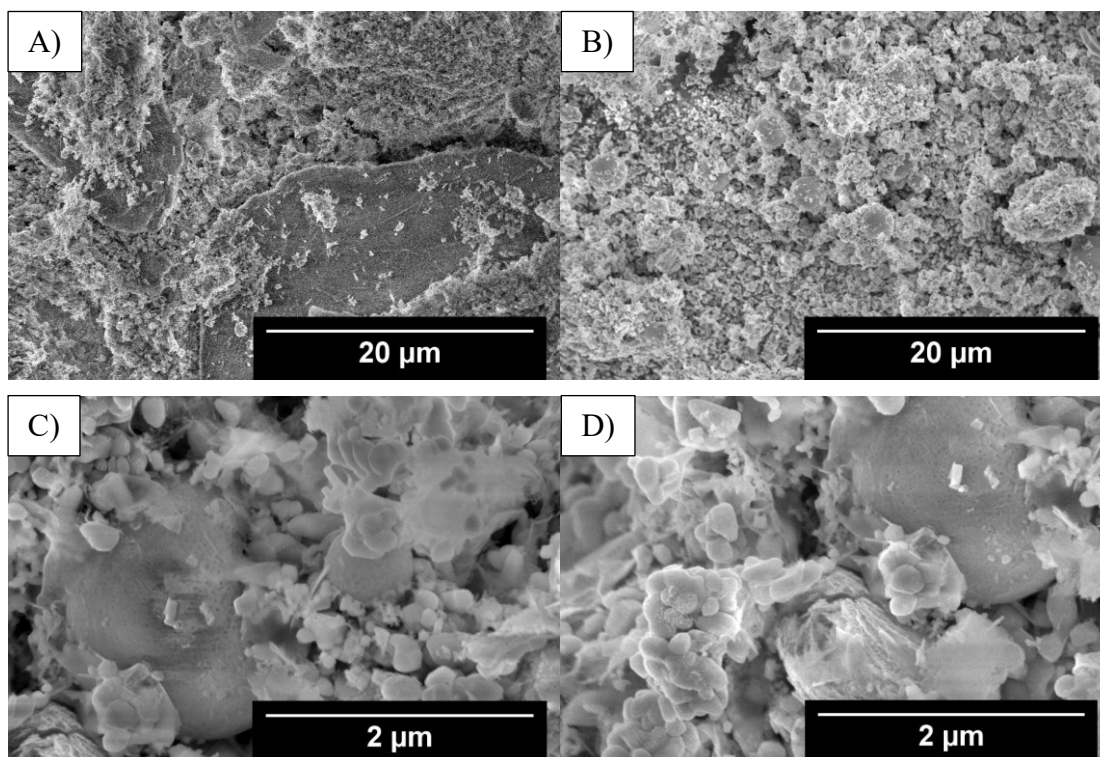
Obrázek 40 Snímky přípravku B po TGA při zvětšení 5000× (a), 10 000× (b) a 50 000× (c, d), při TLD detekci

Tabulka 17 Prvkové složení přípravku B stanovené metodou EDS

Atomová procenta [%]					
C	N	O	F	Na	Mg
36 ± 2	0,6 ± 0,5	42,6 ± 0,8	0,9 ± 0,4	0,38 ± 0,03	1,4 ± 0,1
Atomová procenta [%]					
Al	Si	K	Ti	Fe	-
0,637 ± 0,006	7,6 ± 0,3	0,32 ± 0,04	8,9 ± 0,2	0,45 ± 0,03	-



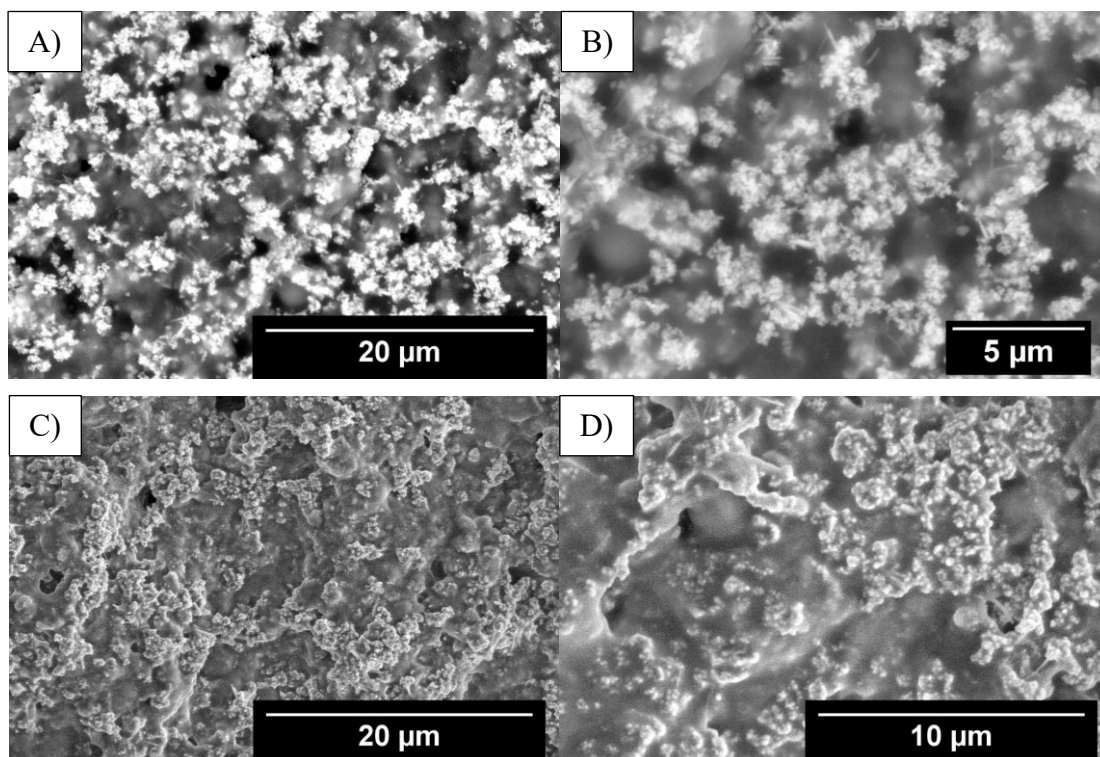
Obrázek 41 Snímky vysušené vrstvy přípravku C při zvětšení 2000× (a, c), 5000× (b) a 10 000× (d), při detekci CBS (a, b) a ETD (c, d)



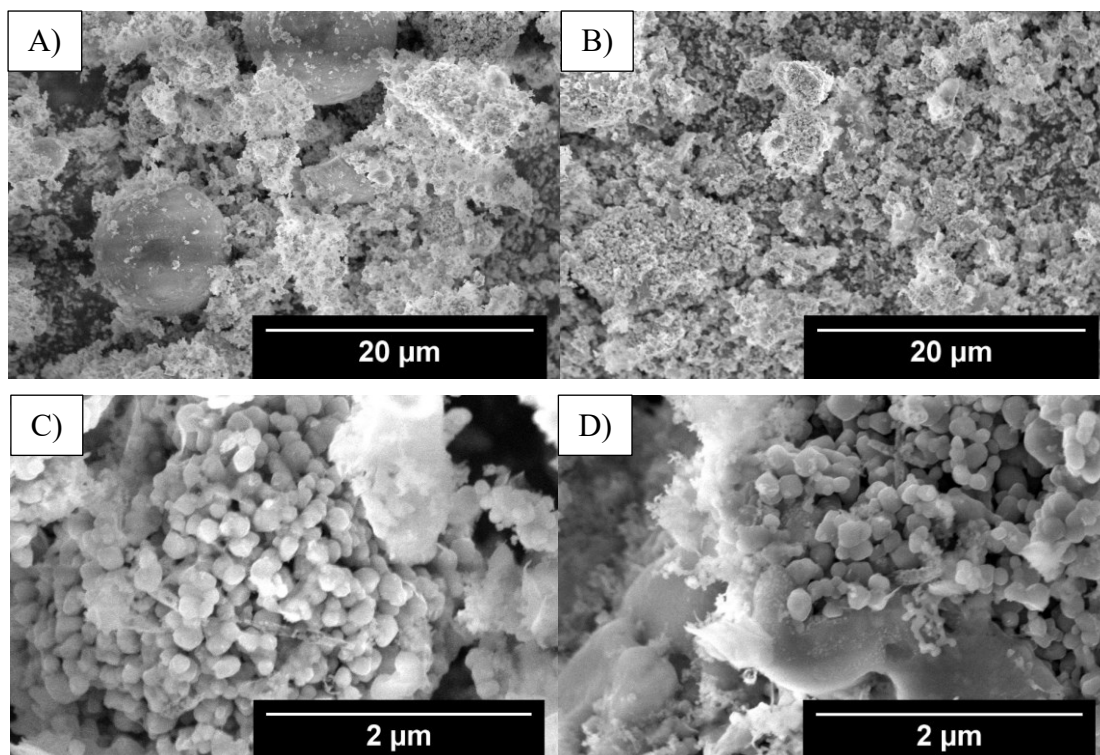
Obrázek 42 Snímky přípravku C po TGA při zvětšení 5000× (a, b) a 50 000× (c, d), při TLD detekci

Tabulka 18 Prvkové složení přípravku C stanovené metodou EDS

<b>Atomová procenta [%]</b>					
<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Na</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>Cl</b>
26,9 ± 0,5	48,2 ± 0,6	3,71 ± 0,08	0,40 ± 0,05	7,0 ± 0,9	3,4 ± 0,1
<b>Atomová procenta [%]</b>					
<b>Ti</b>	<b>Fe</b>	<b>Zn</b>	-	-	-
8,3 ± 0,6	0,4 ± 0,1	1,9 ± 0,3	-	-	-



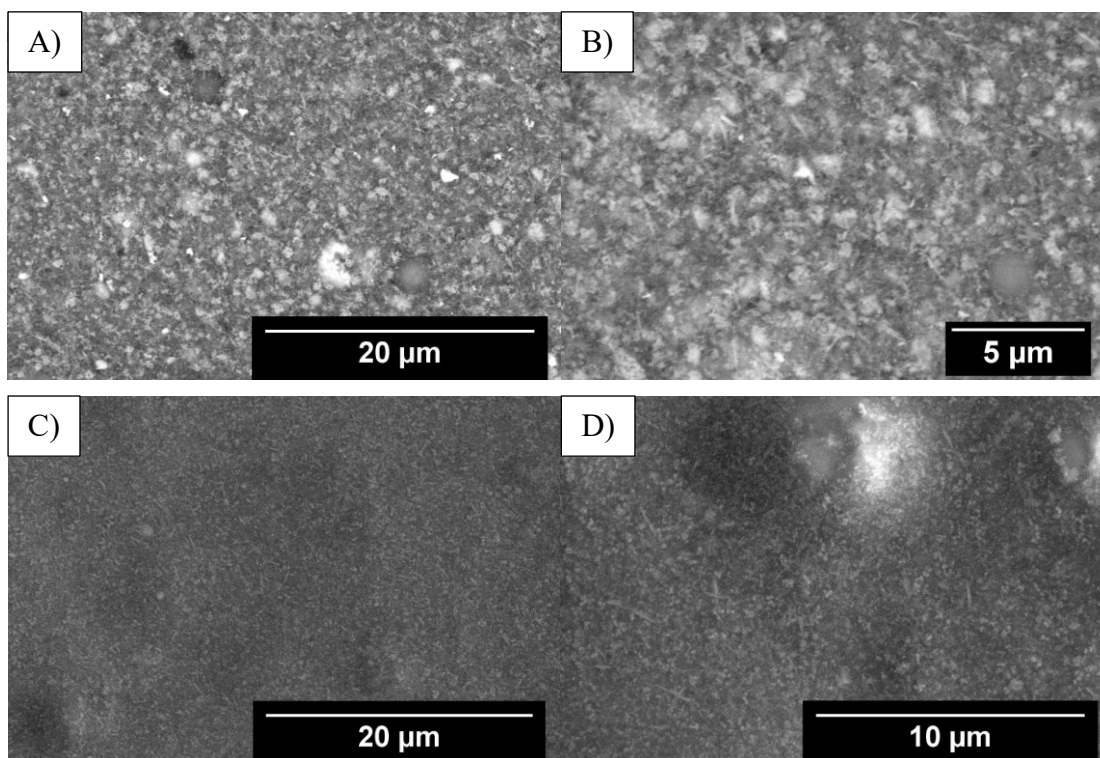
Obrázek 43 Snímky vysušené vrstvy přípravku D při zvětšení 5000× (a, c), 10 000× (b, d), při CBS detekci (a, b) a ETD detekci (c, d)



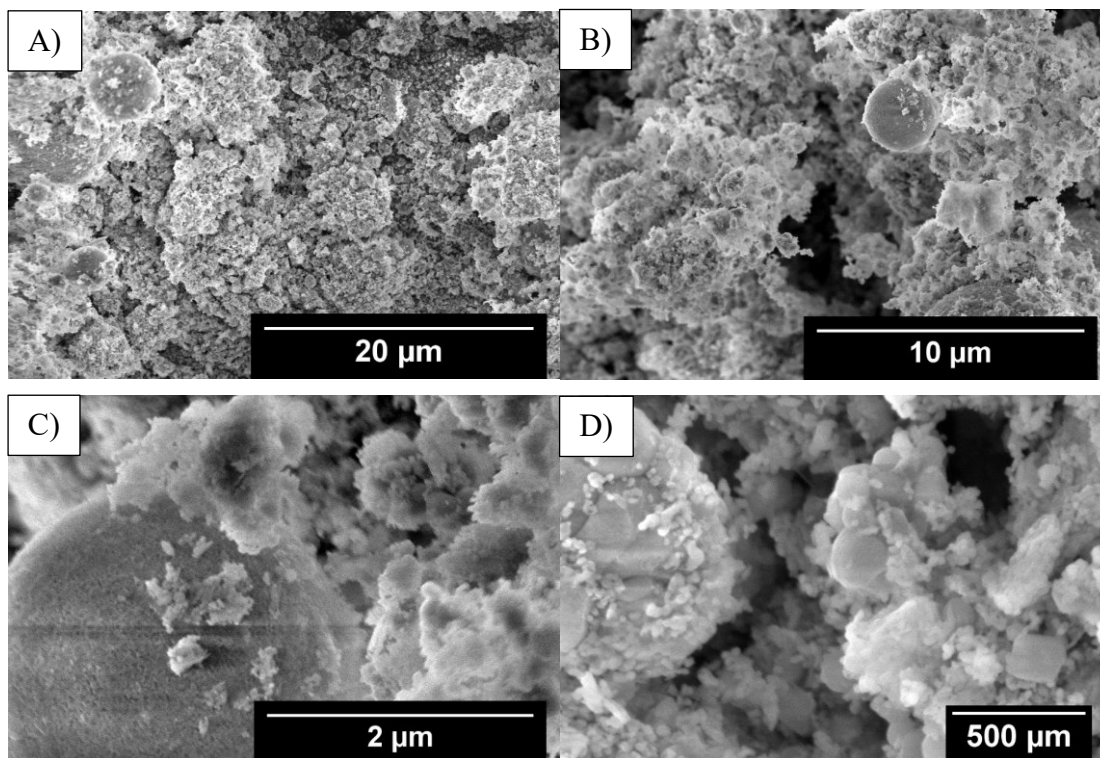
Obrázek 44 Snímky přípravku D po TGA při zvětšení 5000× (a, b) a 50 000× (c, d), při TLD detekci

Tabulka 19 Prvkové složení přípravku D stanovené metodou EDS

Atomová procenta [%]					
C	O	Na	Mg	Si	Cl
$51,6 \pm 2,6$	$31,4 \pm 1,7$	$1,5 \pm 0,1$	$0,443 \pm 0,006$	$7,7 \pm 0,8$	$0,84 \pm 0,02$
Atomová procenta [%]					
Ti	Fe	-	-	-	-
$6,3 \pm 0,2$	$0,30 \pm 0,03$	-	-	-	-



Obrázek 45 Snímky vysušené vrstvy přípravku E při zvětšení 5000× (a, b), 10 000× (b, d), při CBS detekci (a, b) a ETD detekci (c, d)

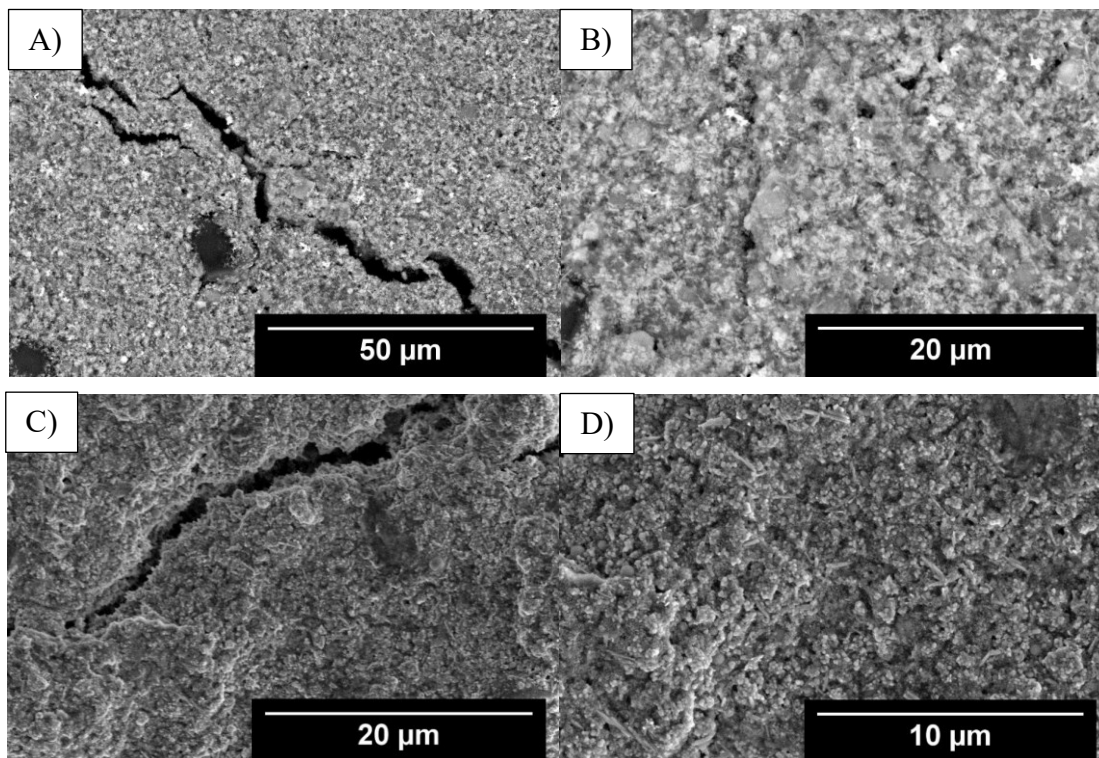


Obrázek 46 Snímky přípravku E po TGA při zvětšení 5000× (a), 10 000× (b), 50 000× (c) a 100 000× (d) při TLD detekci

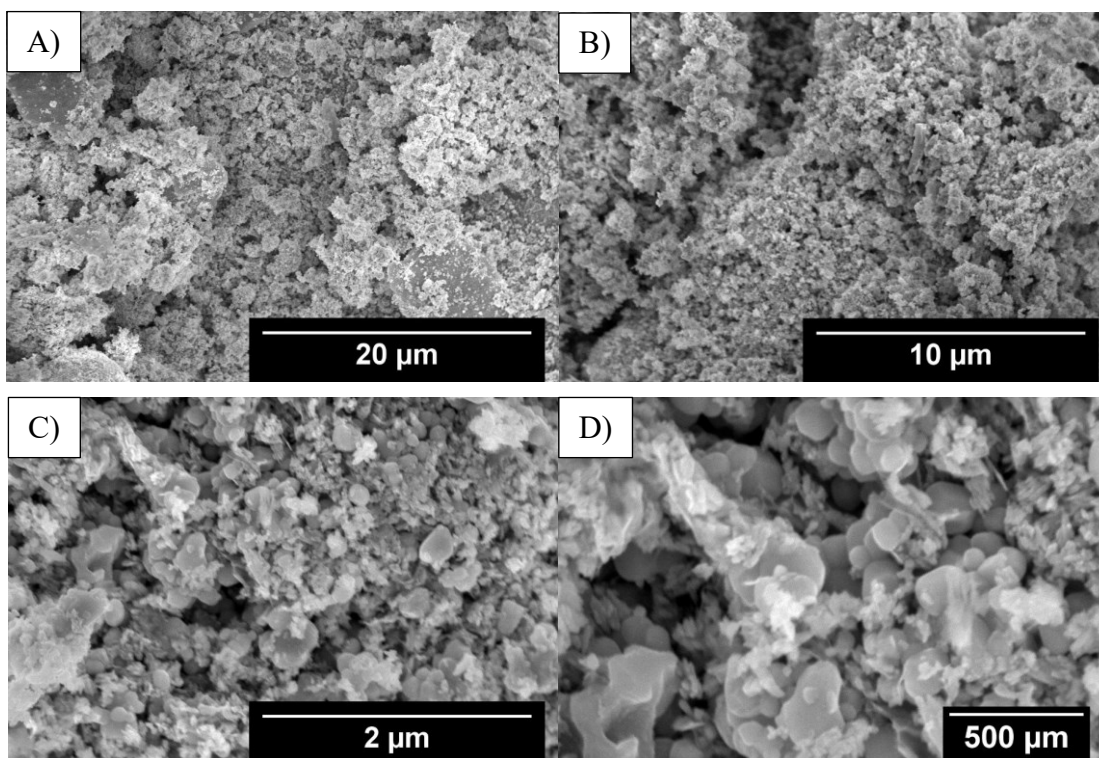
Tabulka 20 Prvkové složení přípravku E stanovené metodou EDS

Atomová procenta [%]					
C	O	Mg	Al	Si	S
54,4 ± 1,1	30,3 ± 0,5	0,08 ± 0,05	0,017 ± 0,006	5,6 ± 0,3	0,263 ± 0,006
Atomová procenta [%]					
Cl	Ti	Fe	Zn	-	-
0,07	3,6 ± 0,2	0,4 ± 0,1	5,3 ± 0,2	-	-





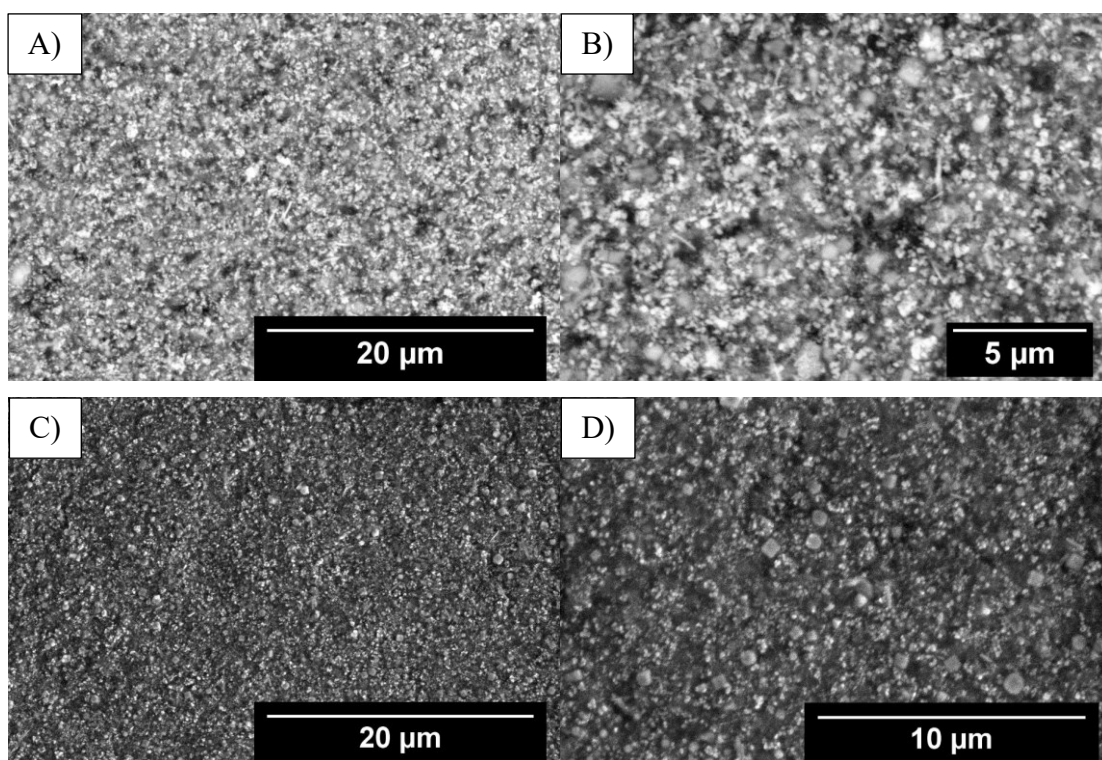
Obrázek 47 Snímky vysušené vrstvy přípravku F při zvětšení 2000× (a), 5000× (b, c) a 10 000× (d), při CBS detekci (a, b) a ETD detekci (c, d)



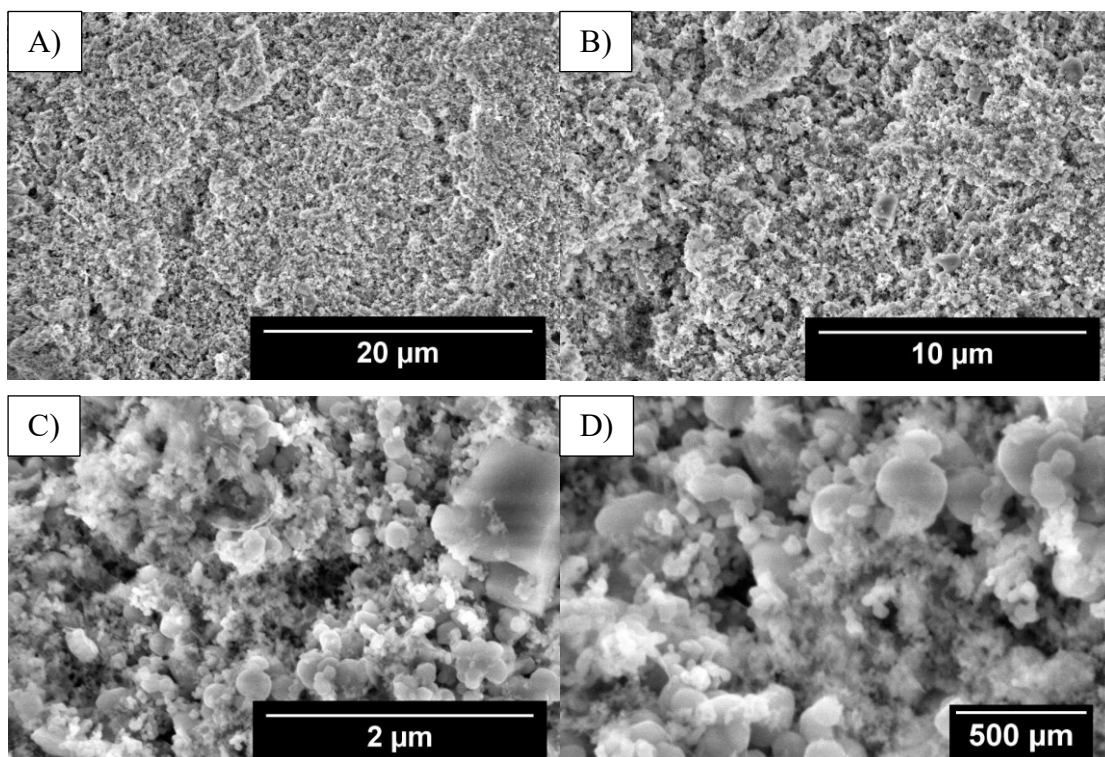
Obrázek 48 Snímky přípravku F po TGA při zvětšení 5000× (a), 10 000× (b), 50 000× (c) a 100 000× (d), při detekci TLD

Tabulka 21 Prvkové složení přípravku F stanovené metodou EDS

Atomová procenta [%]					
C	O	Na	Mg	Al	Si
34,3 ± 0,3	46,0 ± 1,2	0,6 ± 0,2	0,27 ± 0,03	0,61 ± 0,03	0,52 ± 0,01
Atomová procenta [%]					
S	Cl	K	Ti	V	Fe
0,40 ± 0,01	0,36 ± 0,03	0,10 ± 0,03	14 ± 1	0,11 ± 0,04	1,2 ± 0,2
Atomová procenta [%]					
Zn	-	-	-	-	-
1,7 ± 0,2	-	-	-	-	-



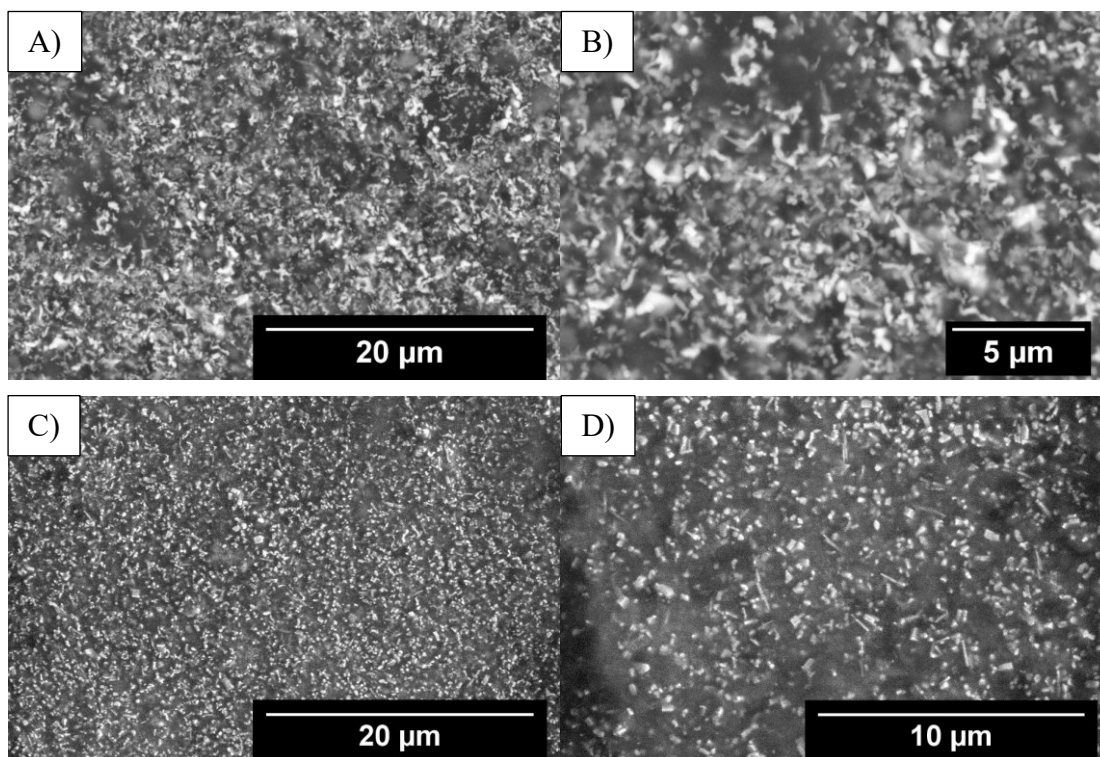
Obrázek 49 Snímky vysušené vrstvy přípravku G při zvětšení 5000× (a, c), 10 000× (b, d), při detekci CBS (a, b) a ETD (c, d)



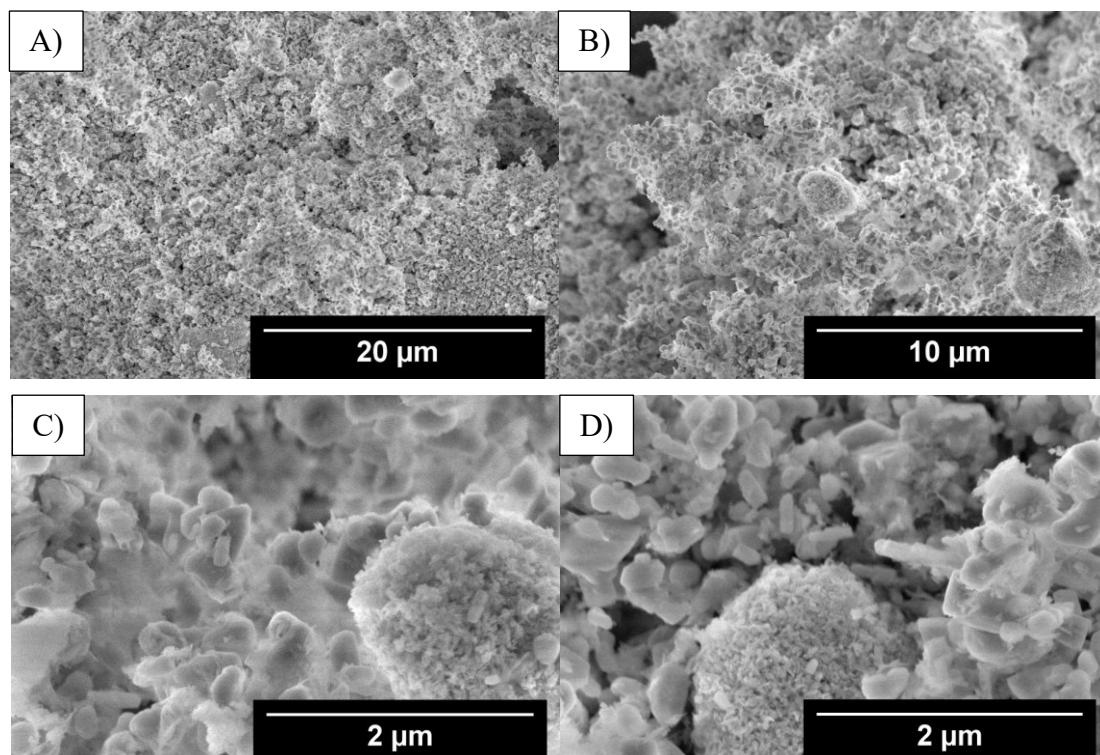
Obrázek 50 Snímky přípravku G po TGA při zvětšení 5000× (a), 10 000× (b), 50 000× (c) a 100 000× (d) při TLD detekci

Tabulka 22 Prvkové složení přípravku G stanovené metodou EDS

Atomová procenta [%]					
C	O	Na	Mg	Al	Si
47,3 ± 0,6	32 ± 1	4,9 ± 0,4	0,21 ± 0,06	0,40 ± 0,04	3,11 ± 0,05
Atomová procenta [%]					
Cl	Ti	Fe	-	-	-
2,7 ± 0,3	8,19 ± 0,06	0,69 ± 0,06	-	-	-



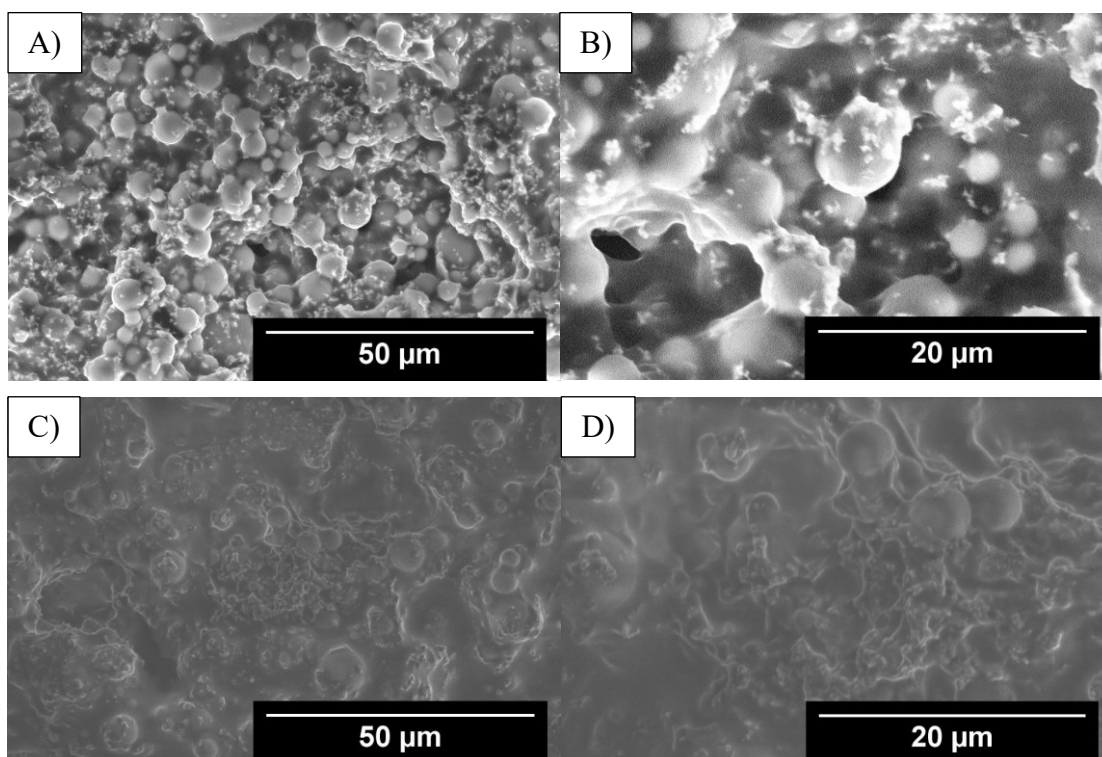
Obrázek 51 Snímky vysušené vrstvy přípravku H při zvětšení 5000× (a, c), 10 000× (b, d), při detekci CBS (a, b) a ETD (c, d)



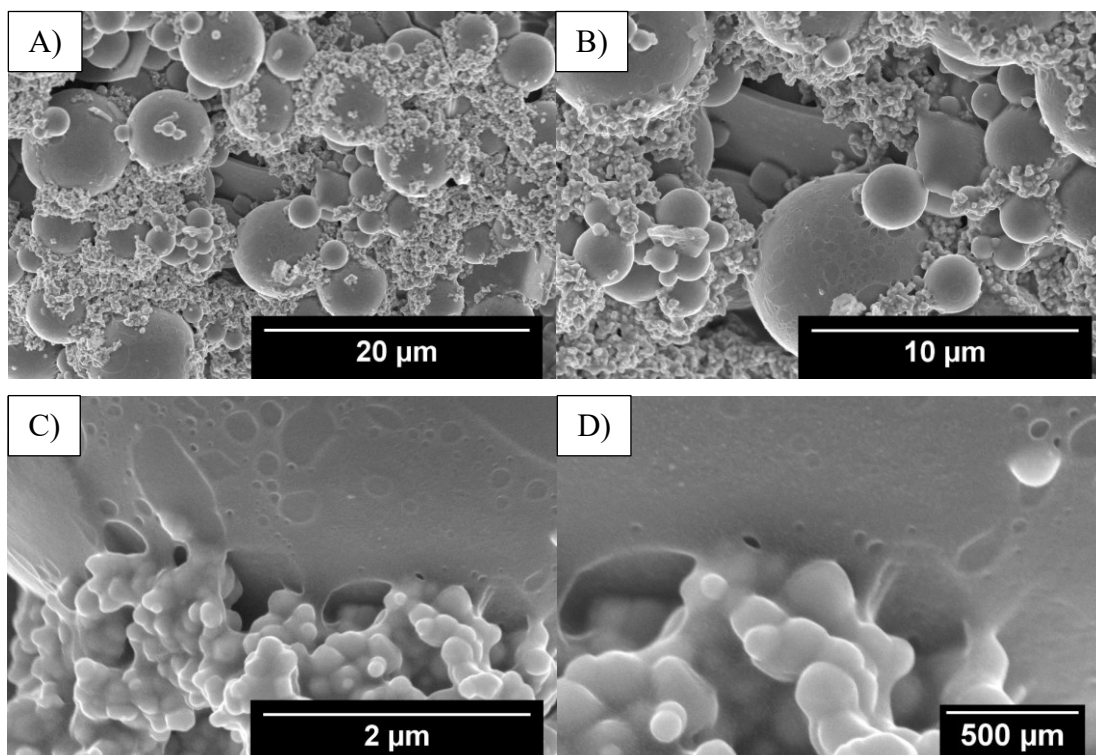
Obrázek 52 Snímky přípravku H po TGA při zvětšení 5000× (a), 10 000× (b) a 50 000× (c, d), při TLD detekci

Tabulka 23 Prvkové složení přípravku H stanovené metodou EDS

Atomová procenta [%]					
C	O	F	Mg	Al	Si
58,7 ± 1,3	28,3 ± 0,5	0,02	0,03 ± 0,03	0,11 ± 0,04	2,55 ± 0,03
Atomová procenta [%]					
S	Ti	Fe	Zn	-	-
0,18 ± 0,03	3,8 ± 0,4	0,28 ± 0,05	6,1 ± 0,4	-	-



Obrázek 53 Snímky vysušené vrstvy přípravku I při zvětšení 2000× (a, c), 5000× (b, d), při detekci CBS (a, b) a ETD (c, d)



Obrázek 54 Snímky přípravku I po TGA při zvětšení 5000× (a), 10 000× (b), 50 000× (c) a 100 000× (d), při TLD detekci

Tabulka 24 Prvkové složení přípravku I stanovené metodou EDS

Atomová procenta [%]					
C	O	F	Na	Mg	Al
74 ± 3	21 ± 3	0,1 ± 0,1	0,257 ± 0,006	0,047 ± 0,006	0,15 ± 0,03
Atomová procenta [%]					
Si	S	Ti	Fe	-	-
3,4 ± 0,6	0,057 ± 0,006	0,75 ± 0,12	0,23 ± 0,06	-	-

Na výše uvedených snímcích je zachycena topografická analýza vysušených vrstev přípravků A–I, dále je na snímcích zachycena také topografie zbylého anorganického podílu po TGA. V rámci vysušených vrstev je patrné, že jednotlivé přípravky podobně jako v případě optické mikroskopie vykazují odlišné chování. Odlišnost ve vzhledu vrstev koresponduje také s informacemi o zastoupení anorganického podílu stanoveného v přípravcích.

U přípravků s vyšším obsahem anorganického podílu (B, C, E, F, H) si lze na snímcích vysušených vrstev povšimnout většího množství částic, které jsou rovnoměrně rozmístěny

po ploše vrstev. U vrstev přípravků C a F jsou patrné i praskliny, které již prokázala také optická mikroskopie. Naopak u přípravků B a E jsou vrstvy částic velmi homogenní a jejich kompaktnost nebyla sušením narušena. Situace u přípravku H je v porovnání s ostatními zástupci této skupiny odlišná, vrstva částic není tolik homogenní jako u zbylé části skupiny, spíše jsou zde pozorovatelné větší shluky částic.

U skupiny přípravků, kde je zastoupení anorganického podílu nižší (A, D, G, I) si lze povšimnout, že ve většině případů nejsou částice u vysušených vrstev rozmístěny tak rovnoměrně, jako v případě předchozí skupiny. Podobný vzhled vykazují vrstvy přípravků A a D, u přípravku G je distribuce částic ve vysušené vrstvě homogennější než u předchozí dvojice. Zcela odlišné chování potom vykazuje vysušená vrstva přípravku I, kde jsou patrné zejména větší částice oxidu křemičitého a oxid titaničitý se zde vyskytuje v menší míře, což také koresponduje s údaji ze XRD, kde největší část krystalického podílu připadala právě na oxid křemičitý. Odlišné chování přípravku I je dáno jeho složením, které je založeno zejména na organických UV filtrech, zatímco u ostatních přípravků převládají UV filtry fyzikální. Druhé největší zastoupení organických UV filtrů se nachází v přípravku D, ale ten se svým vzhledem spíše přibližuje ostatním přípravkům ze skupiny, jelikož je jeho krystalický podíl většinou utvářen oxidem titaničitým ve formě anatasu.

Snímky po TGA analýze vykazují u většiny přípravků podobné rysy, lze vidět, že struktura anorganického podílu je napříč přípravky podobná. Ve všech případech jsou patrné částice oxidu titaničitého, které se shlukují do větších celků a částečně obalují větší kulovité částice oxidu křemičitého. Dále si lze na snímcích povšimnout také přítomnosti plátků/plíšků, které pravděpodobně patří oxidům železa.

Dále byla v rámci SEM provedena u vysušených vrstev přípravků také EDS analýza, prostřednictvím které bylo stanoveno prvkové složení. U všech přípravků byla prokázána přítomnost uhlíku, jehož zastoupení se pohybovalo v rozmezí od 26,9 % (přípravek C) do 74 % (přípravek I). Přítomnost uhlíku je dána obsahem organických látek, které se vyskytují ve složení všech testovaných přípravků a utvářejí v nich významný podíl. Právě složení přípravku I je z velké části tvořeno organickými složkami a anorganické složky jsou zde v menším zastoupení, což bylo potvrzeno také na základě předchozích analýz (TGA, XRD). Odlišné chování přípravku I v porovnání s ostatními potvrzují také snímky získané prostřednictvím SEM. Ve všech případech byl detekován kromě uhlíku také kyslík, který je součástí organických látek (alkoholy, oleje, antioxidanty...), ale i celé řady anorganických sloučenin (oxidů, hydroxidů apod.), zastoupení kyslíku se pohybovalo

v rozmezí od 21 % (přípravek I) do 48,2 % (přípravek C). Přítomnost titanu byla potvrzena také u všech přípravků, což koresponduje, jak s jejich složením, kde je ve všech případech obsažen oxid titaničitý, tak i s údaji získanými v rámci XRD, která u všech přípravků oxid titaničitý prokázala. Dále bylo ve všech přípravcích zaznamenáno železo, které je ve formě oxidů zodpovědné za jejich pigmentaci. Výskyt křemíku byl potvrzen u všech přípravků, což také odpovídá údajům z XRD, přítomnost oxidu křemičitého je patrná také na snímcích ze SEM (větší kulovité útvary). Prvky sodík, hořčík a hliník byly v menší míře detekovány téměř u všech přípravků. U trojice E, F a H byla potvrzena přítomnost zinku, který je u nich dle složení přítomen ve formě oxidu zinečnatého, dále byla jeho přítomnost zaznamenána také u přípravku C, kde ovšem není součástí složení (ve formě oxidu zinečnatého) a nebyl prokázán ani při XRD. Ojedinele a v malé míře se podařilo detekovat také prvky dusík (přípravek B), vanad (přípravek F) a kobalt (přípravek A). Fluor byl zaznamenán v malé míře u trojice B, H a I, podobně tomu bylo i v případě draslíku, který byl detekován v přípravcích A, B a F. Chlor byl zastoupen celkem u šesti přípravků (A, C, D, E, F a G) v rozmezí od 0,07 % (přípravek E) do 3,4 % (přípravek C). Malá množství síry byla zaznamenána u čtveřice E, F, H a I, kde se její zastoupení pohybovalo v rozmezí od 0,057 % (přípravek I) do 0,40 % (přípravek F).

Z EDS analýzy vyplývá, že nejvíce zastoupenými prvky v přípravcích jsou uhlík a kyslík, ve větší míře byl detekován také křemík, titan a zinek. U ostatních detekovaných prvků se jednalo spíše o stopová množství. Celkový přehled EDS analýzy je uveden v Příloze P XVII.

## 8.2 Ověření deklarovaných hodnot SPF a PA

Hodnoty SPF a PA u přípravků A–I byly stanovovány spektrofotricky dle metody vyvinuté společností Jasco. Cílem prováděného měření bylo ověřit, jak deklarované hodnoty SPF a v případě přípravků B, D a H také PA korespondují s hodnotami stanovenými. Následně byla testována také fotostabilita za využití solárního simulátoru Atlas SUNSET CPS+.

V rámci stanovení míry fotoprotekce byly testované přípravky rozděleny do dvou skupin, na základě typu obsažených fotoprotektivních ingrediencí. Jednu skupinu utvářejí přípravky A, E, F a H, které obsahují pouze anorganické UV filtry. Druhá skupina je tvořena přípravky B, C, D, G a I, které spolu s anorganickými UV filtry obsahují také UV filtry organické. Stanovené hodnoty SPF a PA jsou spolu s ekvivalentními hodnotami



uvedeny v Tabulkách 25 (přípravky A, E, F a H) a 26 (přípravky B, C, D, G a I). Pro každý z testovaných přípravků byla provedena celkem tři měření. Naměřená transmisní spektra, podle kterých software vyhodnotil výsledné hodnoty SPF a PA jsou pro skupinu přípravků A, E, F a H uvedena na Obrázku 55 a pro skupinu přípravků B, C, D, G a I lze získaná transmisní spektra porovnat na Obrázcích 56 a 57.

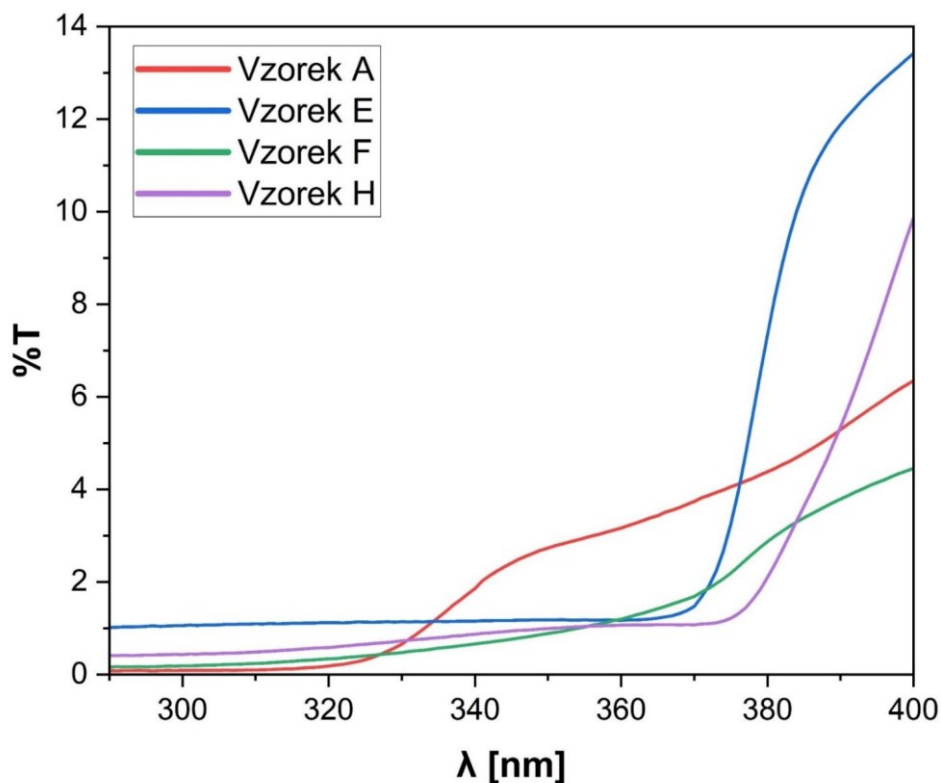
Tabulka 25 Stanovené hodnoty SPF a PA u skupiny s obsahem anorganických UV filtrů

Vzorek	SPF/PA deklarované	Měření	SPF stanovené	SPF ekvivalent	PA stanovené	PA ekvivalent
A	20/neuvedeno	1	50+	359 ± 38	PA++++	31 ± 2
		2	50+	285 ± 23	PA++++	30 ± 2
		3	50+	259 ± 11	PA++++	27 ± 1
E	30/neuvedeno	1	50+	78 ± 2	PA++++	19,8 ± 0,2
		2	50+	85,8 ± 1,3	PA++++	21,5 ± 0,2
		3	50+	79,7 ± 1,8	PA++++	20,5 ± 0,3
F	30/neuvedeno	1	50+	269 ± 15	PA++++	47,8 ± 1,9
		2	50+	346 ± 33	PA++++	53 ± 3
		3	50+	324 ± 40	PA++++	51 ± 5
H	50+/PA+++	1	50+	185 ± 9	PA++++	40,3 ± 1,5
		2	50+	153 ± 4	PA++++	33,5 ± 0,9
		3	50+	183 ± 5	PA++++	39,2 ± 1,3

V rámci skupiny přípravků s obsahem pouze anorganických UV filtrů, lze dle výsledků uvedených v Tabulce 25 říci, že dosahují deklarovaného SPF a PA faktoru. U všech přípravků byl stanoven maximální ochranný faktor SPF (50+) i PA (PA++++), ačkoli výrobcem deklarované hodnoty SPF jsou v případě trojice A, E a F nižší. Míra ochrany proti UVA záření definovaná pomocí PA je deklarována pouze u výrobku H (PA+++), ovšem dle získaných výsledků měření je zřejmé, že maximálního stupně PA dosahují všechny z testovaných přípravků. Nejnižší hodnoty SPF a PA ekvivalentů vykazuje v rámci první skupiny přípravek E, zatímco nejvyšší hodnoty poskytoval přípravek F.

Na základě získaných výsledků lze také zhodnotit míru homogenity připravených substrátů. Zejména u přípravků A a F si lze u hodnot SPF ekvivalentů všimnout větších rozdílů v rámci jednotlivých stanovení, přičemž získané hodnoty navíc disponují vyššími chybami měření v porovnání s přípravky E a H. Konzistentnost získaných výsledků

koresponduje s obtížností jejich aplikace. Přípravky A a F byly při aplikaci na substráty problematické, jelikož u nich nebylo dosaženo optimálního zapracování do reliéfu desky, ani po dlouhém roztírání, zatímco u přípravků E a H byla aplikace v tomto ohledu mnohem snazší. Dvojice A a F při aplikaci vykazovala tendenci ke tvorbě šmouh a lokálních nehomogenit, zatímco dvojice E a H se při roztírání více přizpůsobila substrátu, čemuž odpovídají také získané výsledky.



Obrázek 55 Transmisní spektra pro skupinu s obsahem anorganických UV filtrů (vzorky A, E, F a H)

Transmisní spektra uvedená na Obrázku 55 byla základem pro výpočet SPF a PA ekvivalentů a jejich průběh tak odpovídá stanoveným hodnotám v Tabulce 25. Lze si povšimnout, že nejvyšší míru transmittance vykazuje právě vzorek E, který dosahoval také nejnižších hodnot SPF a PA ekvivalentů v rámci skupiny. Naopak u vzorku F začíná transmisní spektrum v rámci skupiny na nejnižší hodnotě, čemuž odpovídají i stanovené hodnoty SPF a PA ekvivalentů.

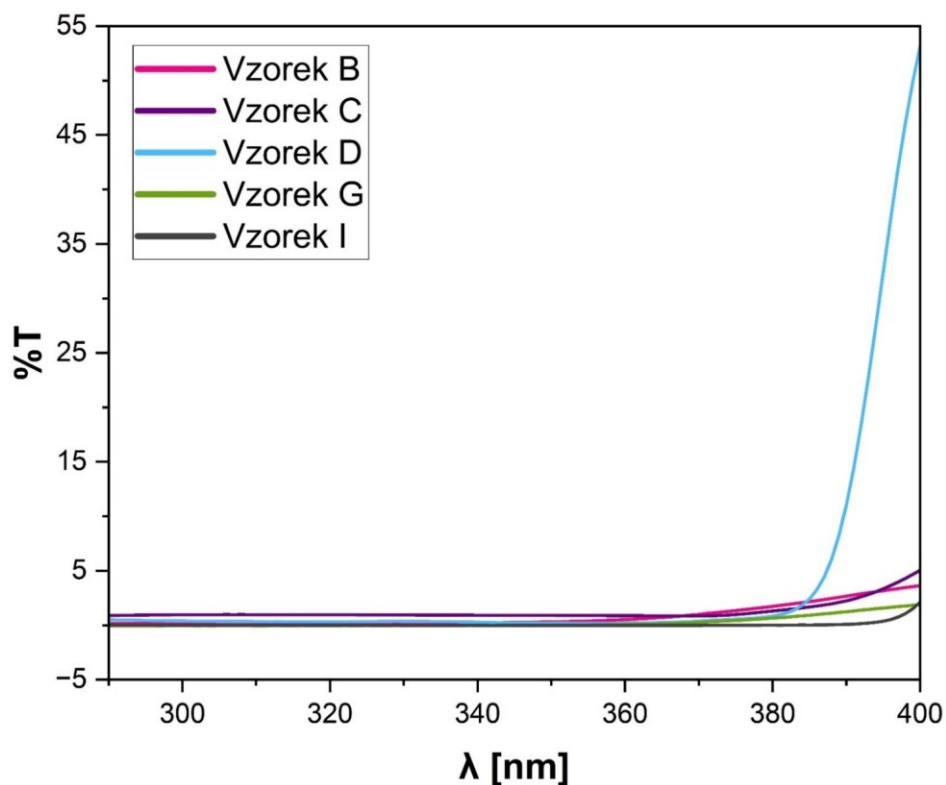
Tabulka 26 Stanovené hodnoty SPF a PA u skupiny s obsahem anorganických i organických UV filtrů

Vzorek	SPF/PA deklarované	Měření	SPF stanovené	SPF ekvivalent	PA stanovené	PA ekvivalent
B	20/PA+++	1	50+	521 ± 37	PA++++	81 ± 5
		2	50+	437 ± 19	PA++++	75 ± 3
		3	50+	625 ± 63	PA++++	88 ± 8
C	20/neuvedeno	1	50+	103 ± 4	PA++++	65 ± 2
		2	50+	102 ± 3	PA++++	63,6 ± 1,5
		3	50+	110 ± 9	PA++++	68 ± 6
D	30/PA+++	1	50+	186 ± 15	PA+++	13,0 ± 0,6
		2	50+	144 ± 9	PA+++	11,7 ± 0,2
		3	50+	213 ± 8	PA+++	14,1 ± 0,3
G	40/neuvedeno	1	50+	4217 ± 153	PA++++	167 ± 5
		2	50+	6301 ± 278	PA++++	241 ± 10
		3	50+	5057 ± 317	PA++++	197 ± 11
I	50+/neuvedeno	1	50+	10 000 ± 0	PA++++	916 ± 93
		2	50+	10 000 ± 0	PA++++	491 ± 35
		3	50+	10 000 ± 0	PA++++	544 ± 43

U přípravků obsahujících, jak anorganické, tak i organické UV filtry, jsou získané výsledky podobné jako u předchozí skupiny. I v tomto případě bylo potvrzeno, že přípravky splňují deklarovaný ochranný faktor, přičemž stanovené hodnoty SPF opět dosahují ve všech případech maximální hodnoty (50+), podobně tomu tak je i v rámci hodnot PA, kde je jedinou výjimkou přípravek D, který v porovnání se zbytkem skupiny vykazuje o stupeň nižší míru ochrany v UVA oblasti, ale i přesto stanovená hodnota PA u přípravku D odpovídá hodnotě deklarované. Nejnížší hodnoty SPF ekvivalentů byly v rámci této skupiny stanoveny u přípravku C, zatímco nejvyšší hodnoty SPF, ale také PA ekvivalentů vykazuje jednoznačně přípravek I.

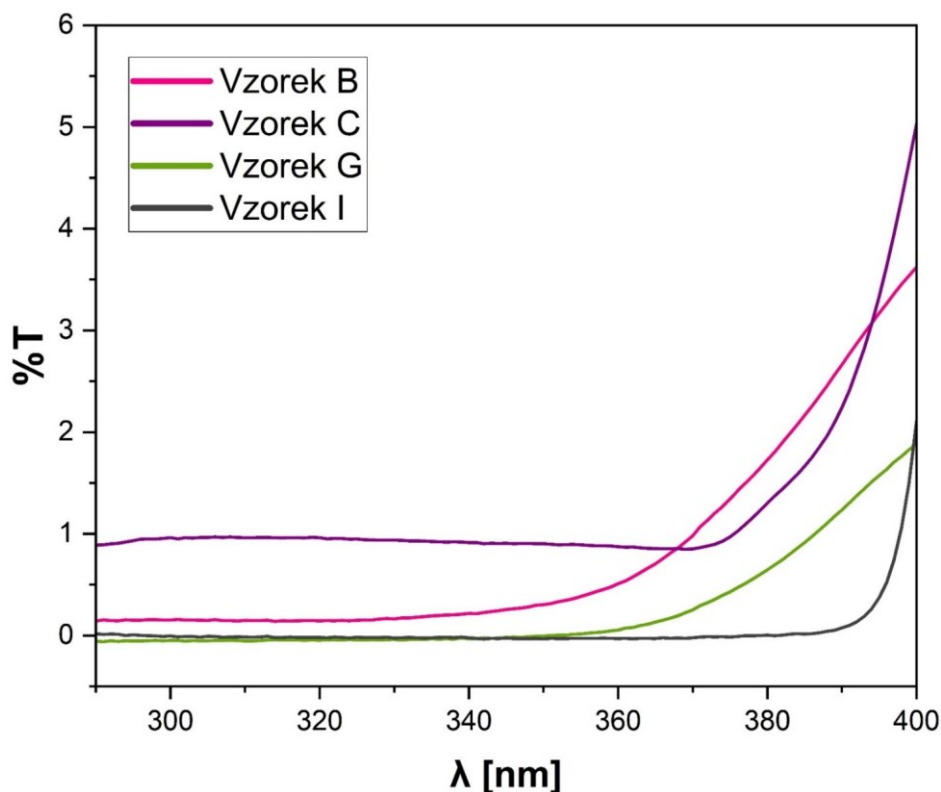
V rámci jednotlivých stanovení si lze povšimnout výraznějších odlišností u ekvivalentních hodnot SPF zejména u přípravků B a G. Podobně jako v rámci předchozí skupiny, tak i v tomto případě jsou odlišnosti v jednotlivých stanoveních spojeny s obtížnější aplikací na substráty. Přípravek G bylo, podobně jako v případě dvojice A a F, obtížné zpracovat do reliéfu substrátu, při aplikaci „klouzal“ po povrchu a opět zanechával šmouhy a lokální

nehomogenity. U přípravku B bylo chování odlišné, samotné zapracování do struktury substrátu nebylo problematické, ale docházelo u něj velmi rychle k zaschnutí, kdy již nebylo možné přípravek dostatečně rozetřít, proto bylo nutné při aplikaci postupovat rychle.



Obrázek 56 Transmisní spektra pro skupinu s obsahem fyzikálních i chemických UV filtrů (vzorky B, C, D, G a I)

Přehled transmisních spekter uvedený na Obrázku 56 opět prezentuje do jaké míry jednotlivé přípravky brání průniku UV záření. Na uvedeném Obrázku vyniká zejména spektrum přípravku D, které v porovnání se zbytkem skupiny vykazuje výrazně vyšší míru transmittance v UVA oblasti. Přibližně kolem 380 nm je u zmiňovaného spektra patrný prudký pokles a jeho průběh začíná kopírovat ostatní spektra ze skupiny. Podoba transmisního spektra přípravku D koresponduje se stanovenou hodnotou PA, která je v porovnání s ostatními přípravky ze skupiny o jeden stupeň nižší.



Obrázek 57 Transmisní spektra vzorků B, C, G a I

Na Obrázku 57 jsou opět zachycena transmisní spektra skupiny přípravků s obsahem chemických i fyzikálních UV filtrů, ovšem v tomto případě byl z přehledu odstraněn přípravek D, který v předchozím grafu díky vyšší míře transmittance v UVA oblasti zkresloval průběh ostatních spekter. Je zde patrné, že stanovené hodnoty SPF a PA opět korespondují s jednotlivými spektry. Lze si povšimnout, že dvojice G a I, která je dle SPF a PA ekvivalentů účinnější v porovnání s dvojicí B a C, vykazuje menší míru transmittance, zatímco přípravek C s nižšími hodnotami SPF a PA ekvivalentů nesnížil propustnost UV záření tak výrazně oproti ostatním přípravkům.

Tabulka 27 Sledování fotostability u přípravků s obsahem fyzikálních UV filtrů

	20 minut ozáření		40 minut ozáření		60 minut ozáření	
Energie	596 kJ/m <sup>2</sup>		1192 kJ/m <sup>2</sup>		1788 kJ/m <sup>2</sup>	
Vzorek	SPF stanovené	PA stanovené	SPF stanovené	PA stanovené	SPF stanovené	PA stanovené
A	50+	PA++++	50+	PA++++	50+	PA++++
E	50+	PA++++	50+	PA++++	50+	PA++++
F	50+	PA++++	50+	PA++++	50+	PA++++
H	50+	PA++++	50+	PA++++	50+	PA++++

Tabulka 28 Sledování fotostability u přípravků s obsahem fyzikálních i chemických UV filtrů

	20 minut ozáření		40 minut ozáření		60 minut ozáření	
Energie	596 kJ/m <sup>2</sup>		1192 kJ/m <sup>2</sup>		1788 kJ/m <sup>2</sup>	
Vzorek	SPF stanovené	PA stanovené	SPF stanovené	PA stanovené	SPF stanovené	PA stanovené
B	50+	PA++++	50+	PA++++	50+	PA++++
C	50+	PA++++	50+	PA++++	50+	PA++++
D	50+	PA+++	50+	PA+++	50+	PA+++
G	50+	PA++++	50+	PA++++	50+	PA++++
I	50+	PA++++	50+	PA++++	50+	PA++++

V rámci stanovení hodnot SPF a PA byla testována také fotostabilita přípravků. Bylo sledováno, zda po vystavení záření ze solárního simulátoru bude u připravených vzorků docházet ke změnám u stanovených hodnot SPF a PA. Výsledky testu fotostability jsou uvedeny v Tabulkách 27 a 28. Vzorky byly ozařovány po dobu 60 minut, přičemž hodnoty SPF a PA byly stanovovány průběžně po 20 minutách. Na základě získaných výsledků je zřejmé, že u žádného ze vzorků nedošlo ke snížení hodnot SPF a PA v důsledku ozáření a lze tedy konstatovat, že funkce fotoprotektivních ingrediencí nebyla v rámci prováděného testu negativně ovlivněna.

## ZÁVĚR

Tato diplomová práce pojednává o kategorii kosmetických přípravků, kterými jsou makeupy s UV-ochranným účinkem. Cílem práce bylo provést komplexní charakterizaci skupiny zvolených produktů, jejichž výběr byl založen zejména na hodnotách deklarovaného ochranného faktoru SPF a dále také na obsažených fotoprotektivních ingrediencích. Testovací soubor byl volen tak, aby obsahoval produkty na bázi organických i anorganických UV filtrů. Hodnoty SPF faktoru se u vybrané skupiny pohybovaly v rozmezí 20–50+ a přípravků pro testování bylo zvoleno celkem devět. Charakterizace byla založena na kombinaci několika metod, mezi které patřila digitální optická mikroskopie, skenovací elektronová mikroskopie s rozšířením o energiově disperzní spektroskopii, rentgenová difraktometrie či termogravimetrie.

Část charakterizace se zabývala chováním připravených vrstev makeupů. Pro zajištění jednotného charakteru vrstev byl zvolen aplikační postup za využití skleněných držáků pro XRD s přesně vymezenou aplikační plochou, která zajišťovala rovnoměrnou aplikaci napříč přípravky. U připravených vrstev byla provedena vizualizace jejich povrchu ihned po nanesení prostřednictvím digitální optické mikroskopie. Před provedením dalších analýz, XRD a SEM, bylo nutné nanesené vrstvy vhodně upravit, aby se zamezilo možnému poškození přístrojů emulzní fází, proto bylo přistoupeno k vysušení vrstev do stádia, kdy se již jejich hmotnost výrazně neměnila. Během sušení byly zaznamenávány změny hmotností a také byla provedena opětovná vizualizace povrchu vrstev pro sledování změn způsobených sušením. U takto připravených vrstev byl následně studován jejich krystalický podíl pomocí XRD spolu se stanovením velikosti krystalitů. Prostřednictvím SEM byla u vrstev sledována distribuce a morfologie přítomných anorganických částic a metodou EDS bylo u makeupů stanoveno také jejich prvkové složení. Další část charakterizace byla zaměřena na studium anorganického podílu obsaženého v přípravcích (plniva, pigmenty, fyzikální UV filtry). Izolace anorganické fáze od zbytku matrice byla provedena pomocí termogravimetrie, izolovaný popílek byl následně charakterizován metodami XRD a SEM. Poslední částí bylo ověření deklarovaných hodnot ochranných faktorů SPF a PA prostřednictvím spektrofotometrického stanovení *in vitro*, sledována byla také míra fotostability přípravků po jejich expozici záření v solárním simulátoru.

Stanovení krystalického podílu metodou RIR prokázalo, že oxid titaničitý je spolu s oxidem křemičitým přítomen ve všech přípravcích, přičemž právě tyto dvě složky tvořily u většiny podstatnou část krystalického podílu, pouze u přípravků E a H byla značná část krystalického podílu tvořena oxidem zinečnatým. Obsah oxidu křemičitého může souviset s povrchovými úpravami nanočástic oxidu titaničitého, dále může oxid křemičitý v tomto typu přípravků sloužit i jako plnivo. Pomocí rentgenové difraktometrie byla hodnocena také fázová struktura přítomného oxidu titaničitého, kdy u většiny přípravků (A, B, D, E, F, G a H) převažovala fotoaktivnější forma anatasu, pouze u dvojice C a H bylo prokázáno většinové zastoupení rutilu. U čtveřice přípravků byla zaznamenána také přítomnost brookitu, který pro své vlastnosti není běžně využíván v kosmetických aplikacích, ovšem kromě přípravku F jsou jeho množství v porovnání s anatasem a rutilem zanedbatelná a lze tedy říci, že se nejspíš jedná pouze o příměs zmiňovaných polymorfů oxidu titaničitého. Prvková analýza provedená metodou EDS neprokázala v analyzovaných vzorcích přítomnost těžkých kovů a na základě získaných údajů lze říci, že přípravky splňují deklarované složení.

Prostřednictvím termogravimetrie bylo stanoveno zastoupení anorganického podílu v jednotlivých přípravcích. Čtveřice A, D, G a I obsahovala nižší zastoupení anorganického podílu (méně než 20 %), zatímco přípravky B, C, E, F a H vykazovaly v porovnání s předchozí skupinou vyšší obsah anorganiky. Údaje získané v rámci termogravimetrie také korespondují se složením makeupů, kdy většina přípravků založená na bázi fyzikálních UV filtrů vykazuje vyšší hodnoty obsahu anorganické fáze, zatímco přípravky s převahou organických UV filtrů vykazují nižší zastoupení anorganického podílu.

Snímky pořízené skenovací elektronovou mikroskopií zachycují detailní strukturu izolovaného anorganického podílu a v případě vysušených vrstev také četnost zastoupení částic v organické matici, přičemž je zřejmý rozdíl mezi vrstvami přípravků s nižším a vyšším obsahem anorganické fáze. Na všech snímcích si lze všimnout, že částice oxidu titaničitého mají tendenci ke vzájemné aglomeraci a také obalují kulovité částice siliky. Při porovnání pořízených snímků je zřejmé, že jednotlivé přípravky jsou si podobné, odlišnost od zbytku skupiny vykazuje pouze přípravek I. Jeho chování se liší nejen v rámci SEM, ale i v případě dalších testů, což lze vysvětlit jiným formulačním typem přípravku, který je popisován jako fluid, zatímco ostatní vzorky jsou makeupy nebo BB krémy.



Spektrofotometrickým stanovením hodnot ochranných faktorů bylo zjištěno, že všechny testované přípravky splňují deklarovaný ochranný faktor SPF a také PA. Ve všech případech byly stanoveny maximální hodnoty SPF (50+), s výjimkou přípravku D i PA (PA++++), a to i v případě nižších deklarovaných faktorů. Vysoké hodnoty ochranného faktoru u testovaných přípravků mohou být podpořeny právě přítomností pigmentů, které svým krytím přispívají ke snížení míry transmitance UV záření. Na základě výsledků lze říci, že i makeupy s nižší deklarovanou SPF hodnotou jsou schopny poskytnout poměrně vysokou ochranu. Výše stanoveného ochranného faktoru ovšem bezpochyby silně závisí na aplikovaném množství a aplikačním způsobu. Dle metodiky byl na substrát aplikován přípravek v množství  $2 \text{ mg/cm}^2$ , přičemž při reálném použití se aplikovaná množství mohou pohybovat v mnohem nižších hodnotách, což může výši ochranného faktoru značně ovlivnit. V rámci dalších testů tohoto zaměření by bylo bezpochyby přínosné vzít v úvahu reálné aplikační podmínky, protože jinak mohou získané hodnoty poskytovat falešný pocit ochrany, která ve skutečnosti nemusí být dosažena. Hodnocením fotostability přípravků bylo zjištěno, že za daných podmínek testování nedošlo k poklesu hodnot SPF ani PA a v případě provedeného testu se tedy přípravky jeví jako fotostabilní.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MA, Yangmyung a YOO, Jinah. History of sunscreen: An updated view. online. *Journal of Cosmetic Dermatology*. 2021, roč. 20, č. 4, s. 1044-1049. ISSN 1473-2130. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/jocd.14004>. [cit. 2024-04-09].
- [2] GEISLER, Amaris; AUSTIN, Evan; NGUYEN, Julie; HAMZAVI, Iltefat; JAGDEO, Jared et al. Visible light. Part II: Photoprotection against visible and ultraviolet light. online. *Journal of the American Academy of Dermatology*. 2021, roč. 84, č. 5, s. 1233-1244. ISSN 01909622. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jaad.2020.11.074>. [cit. 2024-04-16].
- [3] BERGEROVÁ, Yvonne; BRYCHTA, Pavel a STANEK, Jan. *Estetická plastická chirurgie a korektivní dermatologie*. Praha: Grada, 2014. ISBN 9788024707952.
- [4] D'ORAZIO, John; JARRETT, Stuart; AMARO-ORTIZ, Alexandra a SCOTT, Timothy. UV Radiation and the Skin. online. *International Journal of Molecular Sciences*. 2013, roč. 14, č. 6, s. 12222-12248. ISSN 1422-0067. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ijms140612222>. [cit. 2023-10-31].
- [5] DE ASSIS, Leonardo; TONOLLI, Paulo; MORAES, Maria; BAPTISTA, Maurício a DE LAURO CASTRUCCI, Ana. How does the skin sense sun light? An integrative view of light sensing molecules. online. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2021, roč. 47. ISSN 13895567. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2021.100403>. [cit. 2023-11-02].
- [6] VAN DER RHEE, Han; DE VRIES, Esther; COOMANS, Claudia; VAN DE VELDE, Piet a WILLEM COEBERGH, Jan. Sunlight: For Better or For Worse? A Review of Positive and Negative Effects of Sun Exposure. online. *Cancer Research Frontiers*. 2016, roč. 2, č. 2, s. 156-183. ISSN 23285249. Dostupné z: <https://doi.org/10.17980/2016.156>. [cit. 2023-11-02].
- [7] OREL, Miroslav. *Anatomie a fyziologie lidského těla: pro humanitní obory*. Praha: Grada, 2019. ISBN 978-80-271-0531-1.
- [8] KOLARSICK, Paul; KOLARSICK, Maria a GOODWIN, Carolyn. Anatomy and Physiology of the Skin. online. *Journal of the Dermatology Nurses' Association*. 2011, roč. 3, č. 4, s. 203-213. ISSN 1945-760X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1097/JDN.0b013e3182274a98>. [cit. 2023-10-21].
- [9] LOSQUADRO, William D. Anatomy of the Skin and the Pathogenesis of Nonmelanoma Skin Cancer. online. *Facial Plastic Surgery Clinics of North America*. 2017, roč. 25, č. 3, s. 283-289. ISSN 10647406. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fsc.2017.03.001>. [cit. 2023-10-21].
- [10] YAMAGUCHI, Yuji a HEARING, Vincent. Melanocytes and Their Diseases. online. *Cold Spring Harbor Perspectives in Medicine*. 2014, roč. 4, č. 5, s. 017046-017046. ISSN 2157-1422. Dostupné z: <https://doi.org/10.1101/cshperspect.a017046>. [cit. 2023-10-21].
- [11] CICHOREK, Mirosława; WACHULSKA, Małgorzata; STASIEWICZ, Aneta a TYMIŃSKA, Agata. Skin melanocytes: biology and development. online. *Advances in Dermatology and Allergology*. 2013, roč. 30, č. 1, s. 30-41. ISSN 1642-395X. Dostupné z: <https://doi.org/10.5114/pdia.2013.33376>. [cit. 2023-10-21].

- [12] UYEN, Lam; NGUYEN, Dung a KIM, Eun-Ki. Mechanism of skin pigmentation. online. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. 2008, roč. 13, č. 4, s. 383-395. ISSN 1226-8372. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12257-008-0143-z>. [cit. 2023-11-01].
- [13] SOLANO, Francisco. Photoprotection and Skin Pigmentation: Melanin-Related Molecules and Some Other New Agents Obtained from Natural Sources. online. *Molecules*. 2020, roč. 25, č. 7. ISSN 1420-3049. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/molecules25071537>. [cit. 2023-10-31].
- [14] BRENNER, Michaela a HEARING, Vincent. The Protective Role of Melanin Against UV Damage in Human Skin. online. *Photochemistry and Photobiology*. 2008, roč. 84, č. 3, s. 539-549. ISSN 0031-8655. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2007.00226.x>. [cit. 2023-11-16].
- [15] GUPTA, Vishal a SHARMA, Vinod. Skin typing: Fitzpatrick grading and others. online. *Clinics in Dermatology*. 2019, roč. 37, č. 5, s. 430-436. ISSN 0738081X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.clindermatol.2019.07.010>. [cit. 2023-11-03].
- [16] GOON, Peter; BANFIELD, Cedric; BELLO, Olayemi a LEVELL, Nick. Skin cancers in skin types IV–VI: Does the Fitzpatrick scale give a false sense of security?. online. *Skin Health and Disease*. 2021, roč. 1, č. 3. ISSN 2690-442X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/ski2.40>. [cit. 2023-11-11].
- [17] ROBERTS, Wendy E. Skin Type Classification Systems Old and New. online. *Dermatologic Clinics*. 2009, roč. 27, č. 4, s. 529-533. ISSN 07338635. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.det.2009.08.006>. [cit. 2023-11-11].
- [18] LIM, Sophie; MOHAMMAD, Tasneem; KOHLI, Indermeet; HAMZAVI, Iltefat a RODRIGUES, Michelle. Optimisation of skin phototype classification. online. *Pigment Cell & Melanoma Research*. 2023, roč. 36, č. 6, s. 468-471. ISSN 1755-1471. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/pcmr.13110>. [cit. 2023-11-12].
- [19] OKOJI, Uchenna; TAYLOR, Susan a LIPOFF, Jules. Equity in skin typing: why it is time to replace the Fitzpatrick scale. online. *British Journal of Dermatology*. 2021, roč. 185, č. 1, s. 198-199. ISSN 0007-0963. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/bjd.19932>. [cit. 2023-11-12].
- [20] FURUKAWA, Juliana; MARTINEZ, Renata; MOROCHO-JÁCOME, Ana; CASTILLO-GÓMEZ, Thalía; PEREDA-CONTRERAS, Vecxi et al. Skin impacts from exposure to ultraviolet, visible, infrared, and artificial lights – a review. online. *Journal of Cosmetic and Laser Therapy*. 2021, roč. 23, č. 1-2, s. 1-7. ISSN 1476-4172. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/14764172.2021.1950767>. [cit. 2024-03-23].
- [21] GADGIL, Vijay; DARAK, Aarya; PATIL, Shubham; CHOPADA, Abhinandan; KULKARNI, Revati et al. Recent developments in chemistry of sunscreens & their photostabilization. online. *Journal of the Indian Chemical Society*. 2023, roč. 100, č. 2. ISSN 00194522. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100858>. [cit. 2024-03-23].
- [22] KADDURAH, Hisham; BRAUNBERGER, Taylor; VELLAICHAMY, Gautham; NAHHAS, Amanda; LIM, Henry et al. The Impact of Sunlight on Skin Aging. online. *Current Geriatrics Reports*. 2018, roč. 7, č. 4, s. 228-237. ISSN 2196-7865. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s13670-018-0262-0>. [cit. 2023-11-17].

- [23] UMAR, Sheikh a TASDUQ, Sheikh. Ozone Layer Depletion and Emerging Public Health Concerns - An Update on Epidemiological Perspective of the Ambivalent Effects of Ultraviolet Radiation Exposure. online. *Frontiers in Oncology*. 2022, roč. 12. ISSN 2234-943X. Dostupné z: <https://doi.org/10.3389/fonc.2022.866733>. [cit. 2023-12-03].
- [24] PÉREZ-SÁNCHEZ, Almudena; BARRAJÓN-CATALÁN, Enrique; HERRANZ-LÓPEZ, María a MICOL, Vicente. Nutraceuticals for Skin Care: A Comprehensive Review of Human Clinical Studies. online. *Nutrients*. 2018, roč. 10, č. 4. ISSN 2072-6643. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/nu10040403>. [cit. 2023-11-19].
- [25] HUANG, Amy a CHIEN, Anna. Photoaging: a Review of Current Literature. online. *Current Dermatology Reports*. 2020, roč. 9, č. 1, s. 22-29. ISSN 2162-4933. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s13671-020-00288-0>. [cit. 2023-11-19].
- [26] FIOLETOV, Vitali; KERR, James a FERGUSSON, Angus. The UV Index: Definition, Distribution and Factors Affecting It. online. *Canadian Journal of Public Health*. 2010, roč. 101, č. 4, s. 5-9. ISSN 0008-4263. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF03405303>. [cit. 2023-12-03].
- [27] LUCCINI, Eduardo; ORTE, Facundo; LELL, Julián; NOLLAS, Fernando; CARBAJAL, Gerardo et al. The UV Index color palette revisited. online. *Journal of Photochemistry and Photobiology*. 2023, roč. 15. ISSN 26664690. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jpap.2023.100180>. [cit. 2023-12-03].
- [28] GIES, Peter; VAN DEVENTER, Emilie; GREEN, Adèle; SINCLAIR, Craig a TINKER, Rick. Review of the Global Solar UV Index 2015 Workshop Report. online. *Health Physics*. 2018, roč. 114, č. 1, s. 84-90. ISSN 0017-9078. Dostupné z: <https://doi.org/10.1097/HP.0000000000000742>. [cit. 2023-12-03].
- [29] DIEHL, Katharina; GÖRIG, Tatiana; JANSEN, Charlotte; HRUBY, Maike; PFAHLBERG, Annette et al. "I've Heard of It, Yes, but I Can't Remember What Exactly It Was"—A Qualitative Study on Awareness, Knowledge, and Use of the UV Index. online. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2021, roč. 18, č. 4. ISSN 1660-4601. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ijerph18041615>. [cit. 2023-12-03].
- [30] YOUNG, Antony; CLAVEAU, Joël a ROSSI, Ana. Ultraviolet radiation and the skin: Photobiology and sunscreen photoprotection. online. *Journal of the American Academy of Dermatology*. 2017, roč. 76, č. 3, s. 100-109. ISSN 01909622. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jaad.2016.09.038>. [cit. 2023-11-23].
- [31] GUAN, Linna; LIM, Henry a MOHAMMAD, Tasneem. Sunscreens and Photoaging: A Review of Current Literature. online. *American Journal of Clinical Dermatology*. 2021, roč. 22, č. 6, s. 819-828. ISSN 1175-0561. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s40257-021-00632-5>. [cit. 2023-11-25].
- [32] GROMKOWSKA-KęPKA, Krystyna; PUŚCION-JAKUBIK, Anna; MARKIEWICZ-ŻUKOWSKA, Renata a SOCHA, Katarzyna. The impact of ultraviolet radiation on skin photoaging — review of in vitro studies. online. *Journal of Cosmetic Dermatology*. 2021, roč. 20, č. 11, s. 3427-3431. ISSN 1473-2130. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/jocd.14033>. [cit. 2023-11-25].
- [33] KRUTMANN, Jean; SCHALKA, Sérgio; WATSON, Rachel; WEI, Liu a MORITA, Akimichi. Daily photoprotection to prevent photoaging. online. *Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine*. 2021, roč. 37, č. 6, s. 482-489. ISSN 0905-4383. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/phpp.12688>. [cit. 2023-11-25].

- [34] ZOU, Wenyue; RAMANATHAN, Rajesh; URBAN, Sylvia; SINCLAIR, Craig; KING, Kerry et al. Sunscreen testing: A critical perspective and future roadmap. online. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2022, roč. 157. ISSN 01659936. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116724>. [cit. 2024-03-23].
- [35] NITULESCU, Georgiana; LUPULIASA, Dumitru; ADAM-DIMA, Ines a NITULESCU, George. Ultraviolet Filters for Cosmetic Applications. online. *Cosmetics*. 2023, roč. 10, č. 4. ISSN 2079-9284. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/cosmetics10040101>. [cit. 2024-03-23].
- [36] CHISVERT, Alberto a SALVADOR, Amparo. Ultraviolet Filters in Cosmetics. online. *Analysis of Cosmetic Products*. 2018, s. 85-106. ISBN 9780444635082. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63508-2.00005-9>. [cit. 2024-03-25].
- [37] OSTERWALDER, Uli; SOHN, Myriam a HERZOG, Bernd. Global state of sunscreens. online. *Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine*. 2014, roč. 30, č. 2-3, s. 62-80. ISSN 0905-4383. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/phpp.12112>. [cit. 2024-03-23].
- [38] WANG, Steven a LIM, Henry. *Principles and Practice of Photoprotection*. online. Springer International Publishing, 2016. ISBN 978-3-319-29381-3. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-29382-0>. [cit. 2024-03-26].
- [39] EGAMBARAM, Orielia; KESAVAN PILLAI, Sreejarani a RAY, Suprakas. Materials Science Challenges in Skin UV Protection: A Review. online. *Photochemistry and Photobiology*. 2020, roč. 96, č. 4, s. 779-797. ISSN 0031-8655. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/php.13208>. [cit. 2024-03-26].
- [40] MONTEIRO, Francielli; GUIMARAES, Ivelise; DE ALMEIDA RODRIGUES, Paloma; DA ANUNCIAÇÃO DE PINHO, Julia a CONTE-JUNIOR, Carlos. Degradation of PAHs using TiO<sub>2</sub> as a semiconductor in the heterogeneous photocatalysis process: A systematic review. online. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2023, roč. 437, č. 2. ISSN 10106030. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114497>. [cit. 2024-03-26].
- [41] NAŘÍZENÍ KOMISE (EU) 2019/1857 ze dne 6. listopadu 2019, kterým se mění příloha VI nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1223/2009 o kosmetických přípravcích. In: . 2019.
- [42] SLOMBERG, Danielle; CATALANO, Riccardo; BARTOLOMEI, Vincent a LABILLE, Jérôme. Release and fate of nanoparticulate TiO<sub>2</sub> UV filters from sunscreen: Effects of particle coating and formulation type. online. *Environmental Pollution*. 2021, roč. 271. ISSN 02697491. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116263>. [cit. 2024-03-27].
- [43] SERPONE, Nick; DONDI, Daniele a ALBINI, Angelo. Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products. online. *Inorganica Chimica Acta*. 2007, roč. 360, č. 3, s. 794-802. ISSN 00201693. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.12.057>. [cit. 2024-03-27].
- [44] DRÉNO, Brigitte; ALEXIS, Andrew.; CHUBERRE, Bertrand a MARINOVICH, Marina. Safety of titanium dioxide nanoparticles in cosmetics. online. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*. 2019, roč. 33, č. 7, s. 34-46. ISSN 0926-9959. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/jdv.15943>. [cit. 2024-03-27].
- [45] GHAMARPOOR, Reza; FALLAH, Akram a JAMSHIDI, Masoud. Investigating the use of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles on the amount of protection against UV irradiation. online. *Scientific Reports*. 2023, roč. 13, č. 1. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41598-023-37057-5>. [cit. 2024-03-29].

- [46] SCARPELLI, Francesca; MASTROPIETRO, Teresa; POERIO, Teresa a GODBERT, Nicolas. Mesoporous TiO<sub>2</sub> Thin Films: State of the Art. online. In: *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*. InTech, 2018, s. 57-80. ISBN 978-1-78923-326-1. Dostupné z: <https://doi.org/10.5772/intechopen.74244>. [cit. 2024-03-27].
- [47] SHARMA, Shweta; SHARMA, Rohit; GAUR, Kavita; CÁATALA TORRES, José; LOZA-ROSAS, Sergio et al. Fueling a Hot Debate on the Application of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Sunscreen. online. *Materials*. 2019, roč. 12, č. 14. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma12142317>. [cit. 2024-03-29].
- [48] MORSELLA, Michela; D'ALESSANDRO, Nicola; LANTERNA, Anabel a SCAIANO, Juan. Improving the Sunscreen Properties of TiO<sub>2</sub> through an Understanding of Its Catalytic Properties. online. *ACS Omega*. 2016, roč. 1, č. 3, s. 464-469. ISSN 2470-1343. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00177>. [cit. 2024-03-29].
- [49] LI, Yuanyuan; YANG, Dongjie; LU, Shuo; QIU, Xueqing; QIAN, Yong et al. Encapsulating TiO<sub>2</sub> in Lignin-Based Colloidal Spheres for High Sunscreen Performance and Weak Photocatalytic Activity. online. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019, roč. 7, č. 6, s. 6234-6242. ISSN 2168-0485. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06607>. [cit. 2024-03-30].
- [50] BENSON, Heather; ROBERTS, Michael; LEITE-SILVA, Vânia a WALTERS, Kenneth. *Cosmetic formulation: principles and practice*. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2019. ISBN 9781482235395.
- [51] JESUS, Ana; SOUSA, Emília; CRUZ, Maria; CIDADE, Honorina; LOBO, José et al. UV Filters: Challenges and Prospects. online. *Pharmaceuticals*. 2022, roč. 15, č. 3. ISSN 1424-8247. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ph15030263>. [cit. 2024-03-27].
- [52] MANCUSO, Jennifer; MARUTHI, Rohit; WANG, Steve a LIM, Henry. Sunscreens: An Update. online. *American Journal of Clinical Dermatology*. 2017, roč. 18, č. 5, s. 643-650. ISSN 1175-0561. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s40257-017-0290-0>. [cit. 2024-03-27].
- [53] PANTELIC, Molly; WONG, Nikita; KWA, Michael a LIM, Henry. Ultraviolet filters in the United States and European Union: A review of safety and implications for the future of US sunscreens. online. *Journal of the American Academy of Dermatology*. 2023, roč. 88, č. 3, s. 632-646. ISSN 01909622. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jaad.2022.11.039>. [cit. 2024-03-24].
- [54] MIKSA, Sébastien; LUTZ, Dominique; GUY, Céline a DELAMOUR, Elise. Sunscreen sun protection factor claim based on in vivo interlaboratory variability. online. *International Journal of Cosmetic Science*. 2016, roč. 38, č. 6, s. 541-549. ISSN 0142-5463. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/ics.12333>. [cit. 2024-04-01].
- [55] ALEXANDER, Kenneth a BAKI, Gabriella. *Introduction to cosmetic formulation and technology*. Hoboken: Wiley, 2015. ISBN 9781118763780.
- [56] LYONS, Alexis; TRULLAS, Carles; KOHLI, Indermeet; HAMZAVI, Iltefat a LIM, Henry. Photoprotection beyond ultraviolet radiation: A review of tinted sunscreens. online. *Journal of the American Academy of Dermatology*. 2021, roč. 84, č. 5, s. 1393-1397. ISSN 01909622. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jaad.2020.04.079>. [cit. 2024-03-31].
- [57] FAULKNER, Edvin B.; HOLLENBERG, Jane C. (ed.). *Coloring the cosmetic world : using pigments in decorative cosmetic formulations*. online. 2. Wiley, 2021. ISBN 9781119558118. Dostupné z: <https://lccn.loc.gov/2020031694>. [cit. 2024-03-31].

- [58] ZHOU, Cici; LEE, Claudia; SALAS, Jesse a LUKE, Janiene. Guide to tinted sunscreens in skin of color. online. *International Journal of Dermatology*. 2024, roč. 63, č. 3, s. 272-276. ISSN 0011-9059. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/ijd.16954>. [cit. 2024-03-31].
- [59] LOGANATHAN, Sravanthi; VALAPA, Ravi; MISHRA, Raghvendra; PUGAZHENTHI, G. a THOMAS, Sabu. Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials. online. In: *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*. Elsevier, 2017, s. 67-108. ISBN 9780323461399. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00004-9>. [cit. 2024-03-03].
- [60] BUNACIU, Andrei; UDRIȘTIOIU, Elena a ABOUL-ENEIN, Hassan. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. online. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2014, roč. 45, č. 4, s. 289-299. ISSN 1040-8347. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>. [cit. 2024-03-03].
- [61] Braggova rovnice. online. In: *Wikipedia: the free encyclopedia*. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Braggova\\_rovnice](https://cs.wikipedia.org/wiki/Braggova_rovnice). [cit. 2024-03-20].
- [62] AKHTAR, Kalsoom; KHAN, Shahid; KHAN, Sher a ASIRI, Abdullah. Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. online. In: *Handbook of Materials Characterization*. Springer, 2018, s. 113-145. ISBN 978-3-319-92954-5. Dostupné z: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4). [cit. 2024-02-29].
- [63] PIROZZI, Nicole; KUIPERS, Jeroen a GIEPMANS, Ben. Sample preparation for energy dispersive X-ray imaging of biological tissues. online. *Correlative Light and Electron Microscopy IV*. Methods in Cell Biology. 2021, roč. 162, s. 89-114. ISBN 9780128220580. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/bs.mcb.2020.10.023>. [cit. 2024-03-20].
- [64] LINACERO, Judit. *Ultra-High Resolution Field Emission Scanning Electron Microscopy (SEM)*. PDF. Institute for bioengineering of Catalonia. Dostupné také z: [https://ibecbarcelona.eu/wp-content/uploads/2015/01/ibec\\_corefacilities\\_sem.pdf](https://ibecbarcelona.eu/wp-content/uploads/2015/01/ibec_corefacilities_sem.pdf).
- [65] ČSN EN ISO 24443. *Kosmetika - Stanovení ochranného slunečního faktoru UVA in vitro*.
- [66] *Analysis of Sunscreen SPF/PA Using a Spectroscopic Measurement System*. online. In: JASCO Global. 2024. Dostupné z: <https://www.jasco-global.com/solutions/analysis-of-sunscreen-spf-pa-using-a-spectroscopic-measurement-system/>. [cit. 2024-03-19].
- [67] PADERA, Frank. *Sunscreen Testing According to COLIPA 2011/FDA Final Rule 2011 Using UV/Vis LAMBDA Spectrophotometers*. PerkinElmer, c2013-2014.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

CBS	Circular backscatter detektor
CI	Colour index
CIE	Mezinárodní komise pro osvětlení
CPB	Cyklobutan pyrimidinové dimery
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
DT	Zpožděné opálení (Delayed Tanning)
ECM	Extracelulární matrix
EDS	Energiově disperzní spektrometrie
EU	Evropská unie
ETD	Everhart-Thornley detektor
INCI	International nomenclature of cosmetic ingredients
IPD	Okamžité pigmentové ztmavnutí (Immediate Pigment Darkening)
IPD-PF	Ochranný faktor IPD
IR	Infračervené (záření)
L-DOPA	L-3,4-dihydroxyfenylalanin
MED	Minimální erytémová dávka
MMP	Matrix metaloproteinázy
MPD	Minimální dávka pigmentace
O/V	Olej ve vodě (emulze)
PA	Stupeň ochrany proti UVA záření
PABA	p-aminobenzová kyselina
PEG	Polyethylenglykol
PMMA	Polymethylmethakrylát
PPD	Trvalé pigmentové ztmavnutí (Persistent Pigment Darkening)
PPD-PF	Ochranný faktor PPD



---

(6-4)PP	Pyrimidin(6-4)pyrimidon (fotoprodukty)
RIR	Reference Intensity Ratio
ROS	Reaktivní formy kyslíku
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
SPF	Sluneční ochranný faktor
TGA	Termogravimetrická analýza
TLD	Through-the-lens detektor
UV	Ultrafialové (záření)
UVA-PF	Ochranný faktor UVA
UVI	UV index
VIS	Viditelné (záření)
V/O	Voda v oleji (emulze)
V/Si	Voda v silikonu (emulze)
VVBS	Vědecký výbor pro bezpečnost spotřebitelů
XRD	Rentgenová difrakce
X	Plná ochrana UV filtru v daném rozsahu vlnových délek
x	Částečná ochrana UV filtru v daném rozsahu vlnových délek
$T_i$	Teplota, při které začíná docházet k rozkladu analyzované látky při TGA
$T_f$	Teplota, kdy byla rozkladná reakce při TGA dokončena
$n$	Difrakční řád
$\lambda$	Vlnová délka
$d$	Vzdálenost mezi rovinami krystalu
$\theta$	Difrakční úhel
$T$	Transmitance
$I$	Intenzita světla prošlého
$I_0$	Intenzita světla vstupujícího

---

$E(\lambda)$	Intenzita slunečního záření podle Australsko/Novozélandského standardu
$R(\lambda)$	Referenční erytémové akční spektrum CIE
$T(\lambda)$	Difuzní transmisní spektrum
$m_0$	Hmotnost vrstvy vzorku před sušením
$m_1$	Hmotnost vrstvy vzorku po 1 hodině sušení při teplotě 60 °C
$m_2$	Hmotnost vrstvy vzorku po 2 hodinách sušení při teplotě 60 °C
$m_3$	Hmotnost vrstvy vzorku po 13 hodinách sušení při teplotě 30 °C
$m_p$	Hmotnost vzorku před TGA
$m_k$	Hmotnost vzorku po TGA
hm.%	Hmotnostní procenta

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obrázek 1 Schéma uložení melanocytů v <i>epidermis</i> [11] .....	15
Obrázek 2 Zjednodušené schéma procesu melanogeneze [11] .....	15
Obrázek 3 Spektrum elektromagnetického záření [20] .....	19
Obrázek 4 Míra průniku UV záření do zemské atmosféry [21] .....	19
Obrázek 5 Hloubka průniku jednotlivých složek UV záření kůží [24] .....	21
Obrázek 6 Přehled možných mechanismů účinku UV filtrů [34] .....	26
Obrázek 7 Zdánlivá absorbance různých anorganických látek, proti referenci (oxidu barnatému) [37].....	28
Obrázek 8 Mechanismus fotokatalýzy [40] .....	29
Obrázek 9 Krystalická struktura oxidu titaničitého: (a) anatas, (b) rutil, (c) brookit [46]...	30
Obrázek 10 Princip funkce organických UV filtrů [50] .....	32
Obrázek 11 Přehled pigmentů na bázi oxidů železa; (a) žlutý hydratovaný oxid železitý (CI 77492); (b) červený oxid železitý (CI 77491); (c) černý oxid železnato-železitý (CI 77499) [57] .....	41
Obrázek 12 Porovnání odstínů u skupiny zvolených přípravků .....	45
Obrázek 13 Typická termogravimetrická křivka [59] .....	50
Obrázek 14 Grafické znázornění Braggova zákona [61].....	51
Obrázek 15 Interakce svazku primárních elektronů se vzorkem [62] .....	53
Obrázek 16 Princip metody EDS [63] .....	53
Obrázek 17 Způsob aplikace přípravků na substrát Helioplate HD6 .....	56
Obrázek 18 Porovnání spektrofotometrického měření s integrační koulí (dolní schéma) a bez integrační koule (horní schéma) [67] .....	58
Obrázek 19 Snímky vrstvy přípravku A před a po sušení při zvětšení 200× .....	62
Obrázek 20 Snímky vrstvy přípravku B před a po sušení při zvětšení 200×.....	63
Obrázek 21 Snímky vrstvy přípravku C před a po sušení při zvětšení 200×.....	63
Obrázek 22 Snímky vrstvy přípravku D před a po sušení při zvětšení 200× .....	63
Obrázek 23 Snímky vrstvy přípravku E před a po sušení při zvětšení 200×.....	63
Obrázek 24 Snímky vrstvy přípravku F před a po sušení při zvětšení 200× .....	64
Obrázek 25 Snímky vrstvy přípravku G před a po sušení při zvětšení 200× .....	64
Obrázek 26 Snímky vrstvy přípravku H před a po sušení při zvětšení 200× .....	64
Obrázek 27 Snímky vrstvy přípravku I před a po sušení při zvětšení 200×.....	64
Obrázek 28 Rentgenový difraktogram pro přípravek A .....	66
Obrázek 29 Rentgenový difraktogram pro přípravek B .....	66
Obrázek 30 Rentgenový difraktogram pro přípravek C .....	67
Obrázek 31 Rentgenový difraktogram pro přípravek D .....	67

Obrázek 32 Rentgenový difraktogram pro přípravek E.....	68
Obrázek 33 Rentgenový difraktogram pro přípravek F .....	68
Obrázek 34 Rentgenový difraktogram pro přípravek G .....	69
Obrázek 35 Rentgenový difraktogram pro přípravek H .....	69
Obrázek 36 Rentgenový difraktogram pro přípravek I.....	70
Obrázek 37 Snímky vysušené vrstvy přípravku A při zvětšení 5000× (a, b), 10 000× (c, d), při CBS detekci (a, b) a ETD detekci (c, d).....	73
Obrázek 38 Snímky přípravku A po TGA při zvětšení 5000× (a), 10 000× (b) a 50 000× (c, d), při TLD detekci .....	74
Obrázek 39 Snímky vysušené vrstvy přípravku B při zvětšení 2000× (a), 5000× (b, c) a 10 000× (d), při CBS detekci (a, b) a ETD detekci (c, d).....	75
Obrázek 40 Snímky přípravku B po TGA při zvětšení 5000× (a), 10 000× (b) a 50 000× (c, d), při TLD detekci .....	75
Obrázek 41 Snímky vysušené vrstvy přípravku C při zvětšení 2000× (a, c), 5000× (b) a 10 000× (d), při detekci CBS (a, b) a ETD (c, d).....	76
Obrázek 42 Snímky přípravku C po TGA při zvětšení 5000× (a, b) a 50 000× (c, d), při TLD detekci .....	77
Obrázek 43 Snímky vysušené vrstvy přípravku D při zvětšení 5000× (a, c), 10 000× (b, d), při CBS detekci (a, b) a ETD detekci (c, d).....	78
Obrázek 44 Snímky přípravku D po TGA při zvětšení 5000× (a, b) a 50 000× (c, d), při TLD detekci .....	78
Obrázek 45 Snímky vysušené vrstvy přípravku E při zvětšení 5000× (a, b), 10 000× (b, d), při CBS detekci (a, b) a ETD detekci (c, d).....	79
Obrázek 46 Snímky přípravku E po TGA při zvětšení 5000× (a), 10 000× (b), 50 000× (c) a 100 000× (d) při TLD detekci .....	80
Obrázek 47 Snímky vysušené vrstvy přípravku F při zvětšení 2000× (a), 5000× (b, c) a 10 000× (d), při CBS detekci (a, b) a ETD detekci (c, d).....	81
Obrázek 48 Snímky přípravku F po TGA při zvětšení 5000× (a), 10 000× (b), 50 000× (c) a 100 000× (d), při detekci TLD .....	81
Obrázek 49 Snímky vysušené vrstvy přípravku G při zvětšení 5000× (a, c), 10 000× (b, d), při detekci CBS (a, b) a ETD (c, d) .....	82
Obrázek 50 Snímky přípravku G po TGA při zvětšení 5000× (a), 10 000× (b), 50 000× (c) a 100 000× (d) při TLD detekci .....	83
Obrázek 51 Snímky vysušené vrstvy přípravku H při zvětšení 5000× (a, c), 10 000× (b, d), při detekci CBS (a, b) a ETD (c, d) .....	84
Obrázek 52 Snímky přípravku H po TGA při zvětšení 5000× (a), 10 000× (b) a 50 000× (c, d), při TLD detekci .....	84
Obrázek 53 Snímky vysušené vrstvy přípravku I při zvětšení 2000× (a, c), 5000× (b, d), při detekci CBS (a, b) a ETD (c, d).....	85
Obrázek 54 Snímky přípravku I po TGA při zvětšení 5000× (a), 10 000× (b), 50 000× (c) a 100 000× (d), při TLD detekci .....	86

---

Obrázek 55 Transmisní spektra pro skupinu s obsahem anorganických UV filtrů (vzorky A, E, F a H).....	90
Obrázek 56 Transmisní spektra pro skupinu s obsahem fyzikálních i chemických UV filtrů (vzorky B, C, D, G a I) .....	92
Obrázek 57 Transmisní spektra vzorků B, C, G a I.....	93

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1 Přehled fototypů dle Fitzpatricka [16], [17] .....	17
Tabulka 2 Škála hodnot pro UV index [27].....	22
Tabulka 3 Kategorie SPF podle požadavků EU [54].....	36
Tabulka 4 Hodnotící škála PA [34] .....	37
Tabulka 5 Přehled přípravků zvolených pro testování .....	45
Tabulka 6 Přehled UV filtrů obsažených v přípravcích A–G.....	46
Tabulka 7 Přehled UV filtrů obsažených v přípravcích H a I.....	47
Tabulka 8 Parametry měření při rentgenové difraktometrii na přístroji Rigaku MiniFlex 600 .....	52
Tabulka 9 Topografické charakteristiky substrátu Helioplate HD6 [65] .....	55
Tabulka 10 Optické charakteristiky substrátu Helioplate HD6 [65] .....	55
Tabulka 11 Míra PA dle ekvivalentních PA hodnot [66] .....	58
Tabulka 12 Přehled hmotností vrstev přípravků po nanesení a během sušení spolu s údajem o obsahu sušiny .....	59
Tabulka 13 Přehled hmotnostních úbytků a anorganického podílu po TGA .....	60
Tabulka 14 Kvantitativní analýza krystalického podílu metodou RIR.....	71
Tabulka 15 Stanovení velikosti krystalitů metodou Halder-Wagner.....	72
Tabulka 16 Prvkové složení přípravku A stanovené metodou EDS.....	74
Tabulka 17 Prvkové složení přípravku B stanovené metodou EDS.....	76
Tabulka 18 Prvkové složení přípravku C stanovené metodou EDS .....	77
Tabulka 19 Prvkové složení přípravku D stanovené metodou EDS.....	79
Tabulka 20 Prvkové složení přípravku E stanovené metodou EDS .....	80
Tabulka 21 Prvkové složení přípravku F stanovené metodou EDS .....	82
Tabulka 22 Prvkové složení přípravku G stanovené metodou EDS.....	83
Tabulka 23 Prvkové složení přípravku H stanovené metodou EDS.....	85
Tabulka 24 Prvkové složení přípravku I stanovené metodou EDS .....	86
Tabulka 25 Stanovené hodnoty SPF a PA u skupiny s obsahem anorganických UV filtrů	89
Tabulka 26 Stanovené hodnoty SPF a PA u skupiny s obsahem anorganických i organických UV filtrů.....	91
Tabulka 27 Sledování fotostability u přípravků s obsahem fyzikálních UV filtrů .....	93
Tabulka 28 Sledování fotostability u přípravků s obsahem fyzikálních i chemických UV filtrů.....	94

## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Složení dle INCI pro přípravek A

Příloha P II: Složení dle INCI pro přípravek B

Příloha P III: Složení dle INCI pro přípravek C

Příloha P IV: Složení dle INCI pro přípravek D

Příloha P V: Složení dle INCI pro přípravek E

Příloha P VI: Složení dle INCI pro přípravek F

Příloha P VII: Složení dle INCI pro přípravek G

Příloha P VIII: Složení dle INCI pro přípravek H

Příloha P IX: Složení dle INCI pro přípravek I

Příloha P X: TGA pro přípravky A, B

Příloha: XI: TGA pro přípravky C, D

Příloha P XII: TGA pro přípravky E, F

Příloha P XIII: TGA pro přípravky G, H

Příloha P XIV: TGA pro přípravek I

Příloha P XV: Přehled forem oxidu křemičitého stanovených ve vzorcích pomocí XRD

Příloha P XVI: Přehled dalšího krystalického podílu detekovaného ve vzorcích metodou XRD

Příloha P XVII: Přehledová tabulka z EDS

## PŘÍLOHA P I: SLOŽENÍ DLE INCI PRO PŘÍPRAVEK A

Složky přípravku dle INCI	Složky přípravku dle INCI
Aqua	Tocopheryl Acetate
Cyclopentasiloxane	Caprylyl Glycol
C12-15 Alkyl Benzoate	Disodium Stearoyl Glutamate
Glycerin	Punica Granatum Fruit Juice
Dimethicone	Vitis Vinifera (Grape) Juice
Talc	Potassium Sorbate
Polymethyl Methacrylate	Hexylene Glycol
Peg-10 Dimethicone	Ascorbyl Glucoside
Dimethicone/PEG-10/15 Crosspolymer	Euterpe Oleracea Juice
Acrylates/Dimethicone Copolymer	Dipropylene Glycol
Boron Nitride	Tocopherol
Dimethiconol	Silica
Magnesium Sulfate	Sapphire Powder
Nylon-12	Palmaria Palmata Extract
Aluminum Dimyristate	+/- Titanium Dioxide (CI 77891)
Triethoxycaprylylsilane	+/- Iron Oxides (CI 77491, CI 77492, CI 77499)
Phenoxyethanol	+/- Ultramarines (CI 77007)



## PŘÍLOHA P II: SLOŽENÍ DLE INCI PRO PŘÍPRAVEK B

Složky přípravku dle INCI	Složky přípravku dle INCI
Aqua	Parfum
Alcohol	Propylene Carbonate
Methyl Trimethicone	Chlorphenesin
Isododecane	VP/VA Copolymer
Phenyl Trimethicone	Alumina
Glycerin	Stearic Acid
Ethylhexyl Salicylate	Aluminum Hydroxide
Titanium Dioxide	Tromethamine
PEG-9 Polydimethylsiloxylethyl Dimethicone	Tocopherol
Trimethyl Pentaphenyl Trisiloxane	Tropaeolum Majus Flower/Leaf/Stem Extract
Acrylates/Dimethicone Copolymer	Hexadecene
Dimethicone	Hydrolyzed Viola Tricolor Extract
Butylene Glycol	1,2-Hexanediol
Cetyl Dimethicone	Caprylyl Glycol
Hibiscus Sabdariffa Flower Extract	Sodium Benzoate
Iris Florentina Root Extract	Potassium Sorbate
Disteardimonium Hectorite	Pentaerythrityl Tetra-Di-T-Butyl Hydroxyhydrocinnamate
Cellulose	+/- Titanium Dioxide (CI 77891)
Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicone	+/- Iron Oxides (CI 77491, CI 77492, CI 77499)
Sodium Myristoyl Glutamate	

### PŘÍLOHA P III: SLOŽENÍ DLE INCI PRO PŘÍPRAVEK C

Složky přípravku dle INCI	Složky přípravku dle INCI
Aqua	Ethylene/Methacrylate Copolymer
Cyclopentasiloxane	Synthetic Beeswax
Talc	Trihydroxystearin
Propylene Glycol	Silica
Dimethicone	Sodium Benzoate
Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid	Synthetic Wax
Aluminum Starch Octenylsuccinate	Polyglyceryl-4 Isostearate
Sodium Chloride	Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicone
PEG/PPG-18/18 Dimethicone	Hexyl Laurate
PVP	Isopropyl Titanium Triisostearate
Methicone	Ethylene Brassylate
Benzyl Alcohol	Polyethylene
Phenoxyethanol	+/- Titanium Dioxide (CI 77891)
Sodium Hydroxide	+/- Iron Oxides (CI 77491, CI 77492, CI 77499)

## PŘÍLOHA P IV: SLOŽENÍ DLE INCI PRO PŘÍPRAVEK D

Složky přípravku dle INCI	Složky přípravku dle INCI
Aqua	Mica
Dimethicone	PEG/PPG-18/18 Dimethicone
Diisopropyl Sebacate	Pentaerythrityl Tetra-Di-T-Butyl Hydroxyhydrocinnamate
Homosalate	Pentylene Glycol
Glycerin	Pisum Sativum (Pea) Extract
Ethylhexyl Salicylate	Propylene Carbonate
Isododecane	Silica
Caprylyl Methicone	Silica Dimethyl Silylate
Butyl Methoxydibenzoylmethane	Sodium Citrate
Octocrylene	Sodium Hyaluronate
Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicone	Sodium Hydroxide
PEG-10 Dimethicone	Sodium Lactate
Tribehenin	Sodium PCA
Disteardimonium Hectorite	Squalene
Sodium Chloride	Tin Oxide
Allantoin	Tocopherol
Ascorbyl Glucoside	Trehalose
Citric Acid	Triethoxycaprylylsilane
Cocos Nucifera (Coconut) Oil	Urea
Disodium EDTA	Chlorphenesin
Fructose	Phenoxyethanol
Glucose	+/- Titanium Dioxide (CI 77891)
Maltose	+/- Iron Oxides (CI 77491, CI 77492, CI 77499)
Medicago Sativa (Alfalfa) Extract	CI 77499)

## PŘÍLOHA P V: SLOŽENÍ DLE INCI PRO PŘÍPRAVEK E

Složky přípravku dle INCI	Složky přípravku dle INCI
Aqua	Trimethylsiloxysilicate
Caprylyl Methicone	Disteardimonium Hectorite
Zinc Oxide	Hydrogenated Vegetable Oil
Lauryl PEG-10 Tris(trimethylsiloxy)silylethyl Dimethicone	Neopentyl Glycol Diethylhexanoate
Caprylic/Capric Triglyceride	Polypropylsilsesquioxane
Silica	Propanediol
Isododecane	Cetearyl Dimethicone Crosspolymer
Ethyl Oleate	Propylene Carbonate
Butylene Glycol	Triethoxycaprylylsilane
Polyhydroxystearic Acid	Ethylhexylglycerin
Magnesium Sulfate	Glycerin
Betaine	Biosaccharide Gum-1
Empetrum Nigrum (Black Crowberry) Fruit Juice	Potassium Sorbate
Dimethicone	+/- Iron Oxides (CI 77491, CI 77492, CI 77499)
Phenoxyethanol	+/- Titanium Dioxide (CI 77891)

## PŘÍLOHA P VI: SLOŽENÍ DLE INCI PRO PŘÍPRAVEK F

Složky přípravku dle INCI	Složky přípravku dle INCI
Aqua	Sodium Potassium Aluminum Silicate
Titanium Dioxide (CI 77891)	Aluminum Hydroxide
C15-19 Alkane	Sodium Chloride
Titanium Dioxide (nano)	Stearic Acid
Polyglyceryl-3 Polyricinoleate	Magnesium Sulfate
Dibutyl Adipate	Sodium Myristoyl Glutamate
C13-C15 Alkane	Disteardimonium Hectocrite
Butylene Glycol	Glycerin
Zinc Oxide	Propylene Carbonate
Undecanate	Silica
Isododecane	Triethoxycaprylylsilane
Propanediol	Ethylhexylglycerin
Polyglyceryl-3 Diisostearate	Citric Acid
Tapioca Starch	Nymphaea Caerulea Flower Extract
Tridecane	Tocopherol
CI 77492 (Iron Oxides)	Phenoxyethanol
Hydrogenated Olive Oil Decyl Esters	Sodium Benzoate
Zinc PCA	Potassium Sorbate
Arctium Lappa Root Extract	Parfum
Lens Esculenta (Lentil) Seed Extract	Mica
Nelumbo Nucifera Flower Extract	Iron Oxides (CI 77491, CI 77499)
Biotin	

## PŘÍLOHA P VII: SLOŽENÍ DLE INCI PRO PŘÍPRAVEK G

Složky přípravku dle INCI	Složky přípravku dle INCI
Aqua	Imidazolidinyl Urea
Cyclopentasiloxane	Phenoxyethanol
Ethylhexyl methoxycinnamate	Alumina
Butylene Glycol	Caprylyl Glycol
Diisopropyl Adipate	Stearic Acid
Titanium Dioxide	Parfum
Caprylic/Capric Triglyceride	Disodium EDTA
Lauryl PEG-10 Tris(trimethylsiloxy)silylethyl Dimethicone	Triethoxycaprylylsilane
Sodium Chloride	Vitis Vinifera Seed Oil
Trimethylsiloxysilicate	BHT
Disteardimonium Hectorite	Titanium Dioxide (CI 77891)
Silica	Iron Oxides (CI 77491, CI 77492, CI 77499)
Polyhydroxystearic Acid	

## PŘÍLOHA P VIII: SLOŽENÍ DLE INCI PRO PŘÍPRAVEK H

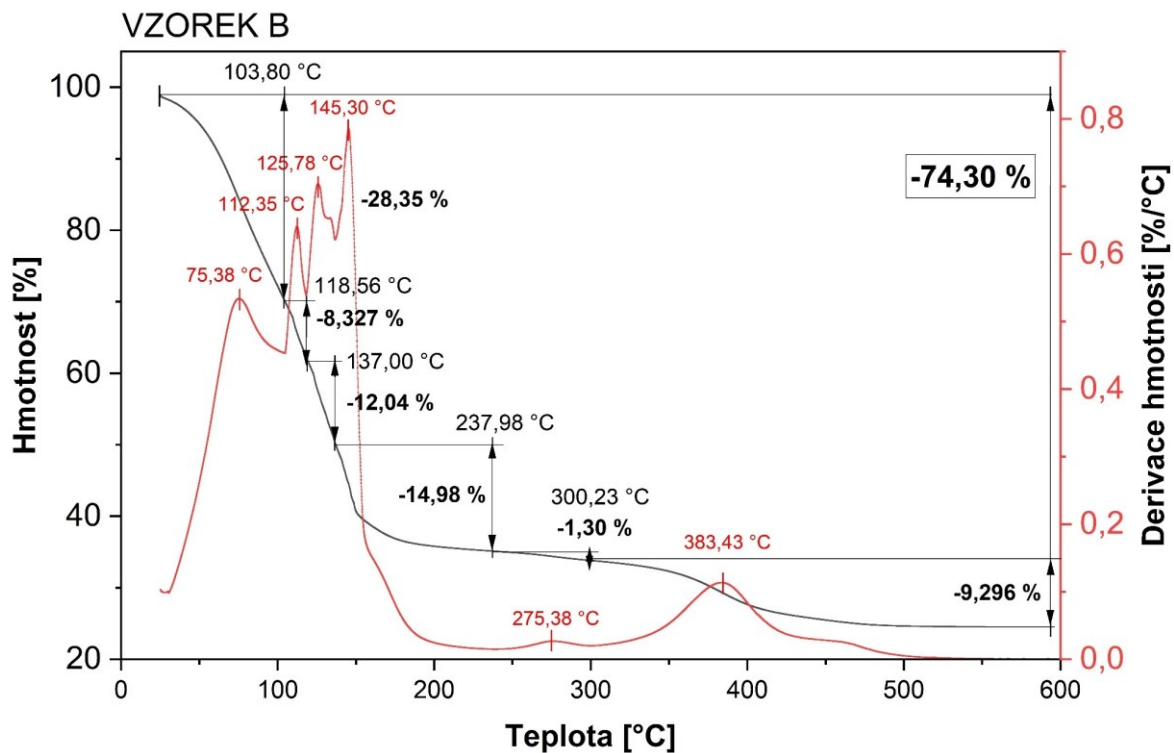
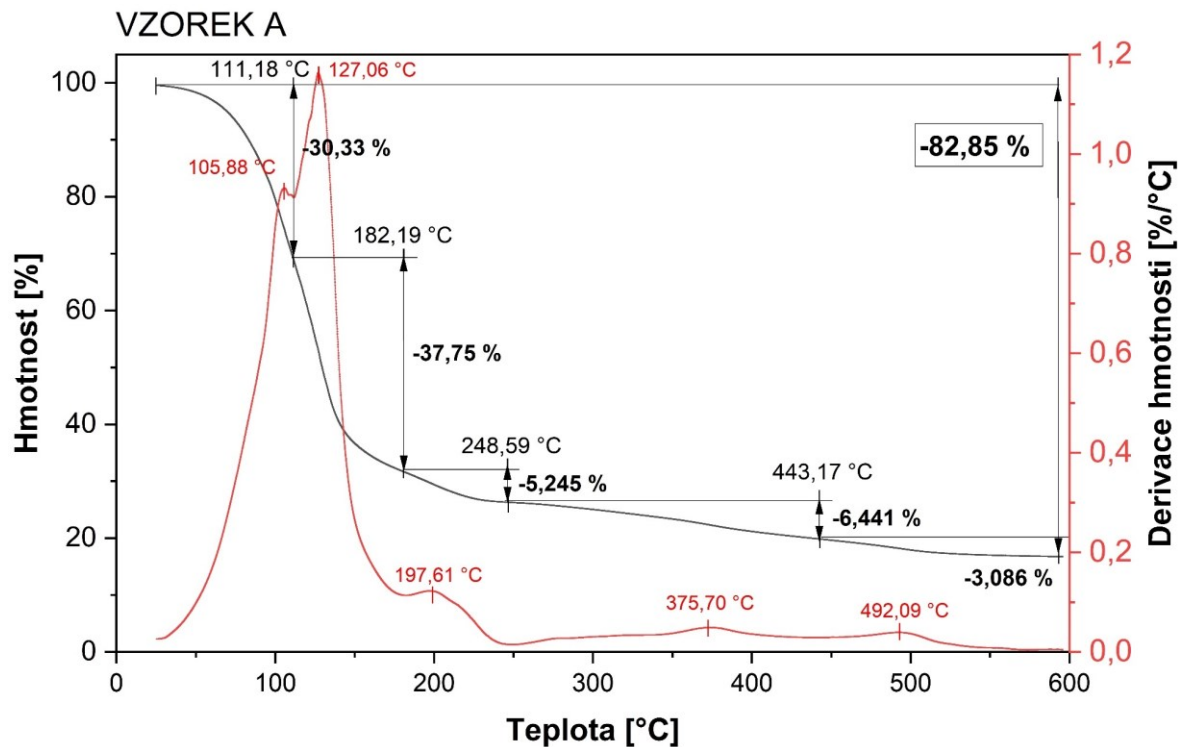
Složky přípravku dle INCI	Složky přípravku dle INCI
Aqua	Caprylyl Glycol
Zinc Oxide	Trihydroxystearin
Caprylic/Capric Triglyceride	Disodium Stearoyl Glutamate
Titanium Dioxide	Stearic Acid
Cyclopentasiloxane	Iron Oxides (CI 77499)
Glycerin	Glyceryl Caprylate
Isododecane	3-o-Ethyl Ascorbic Acid
Isoeicosane	Fragrance
Methylpropanediol	Ethylhexylglycerin
Lauryl PEG-10 Tris(trimethylsiloxy) Silylethyl Dimethicone	Echium Plantagineum Seed Oil
C12-15 Alkyl Benzoate	Triethoxycaprylylsilane
Niacinamide	Adenosine
Diisostearyl Malate	Cardiospermum Halicacabum Flower/Leaf/Vine Extract
Dimethicone	Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil Unsaponifiables
Iron Oxides (CI 77492)	Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil Unsaponifiables
Dipentaerythrityl Hexahydroxystarate/Hexastarate/Hexarosinate	Tocopherol
Trimethylsiloxysilicate	Acetyl Glucosamine
Pentylene Glycol	Broussonetia Kazinoki Root Extract
Methyl Methacrylate Crosspolymer	Morus Alba Bark Extract
Disteardimonium Hectorite	Pyrus Malus (Apple) Fruit Extract
Magnesium Sulfate	Cameliia Japonica Leaf Extract
Methicone	Centella Asiatica Extract
PEG-10 Dimethicone	Honey Extract
Aluminum Hydroxide	Galactoarabinan
Octyldodecanol	Tricholoma Matsutake Extract
Dimethicone Crosspolymer	1,2-Hexanediol
Iron Oxides (CI 77491)	Gluconic Acid
Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil Unsaponifiables	

## PŘÍLOHA P IX: SLOŽENÍ DLE INCI PRO PŘÍPRAVEK I

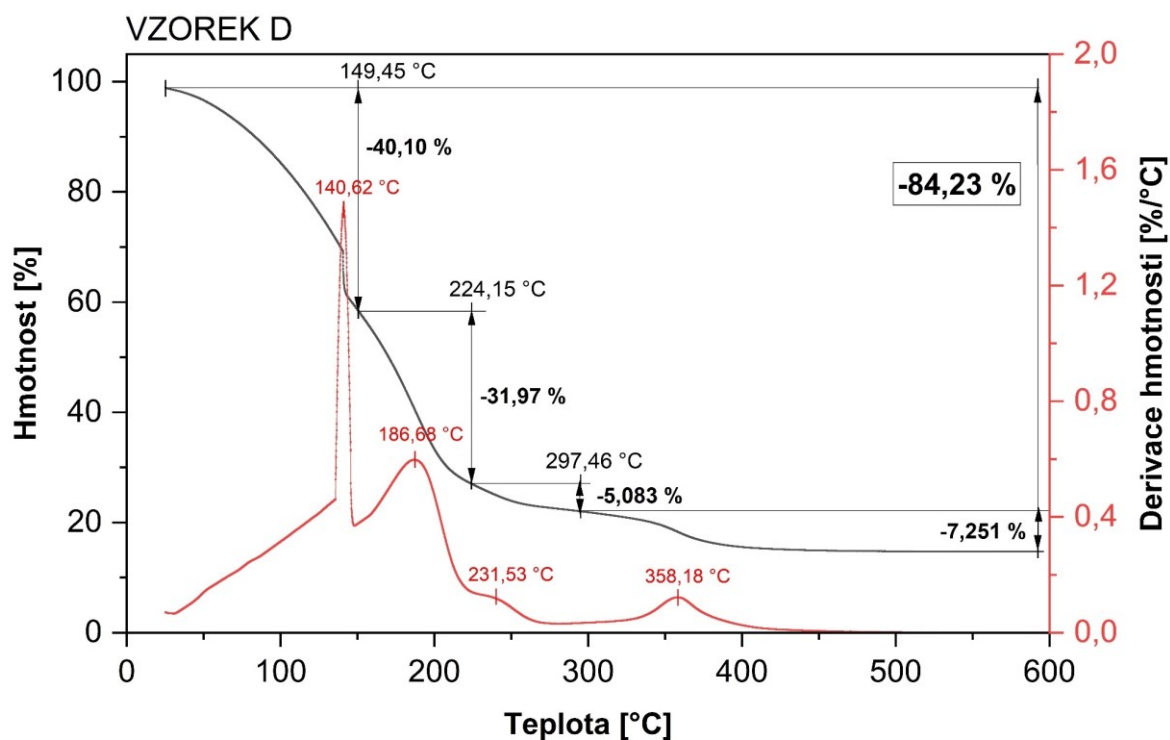
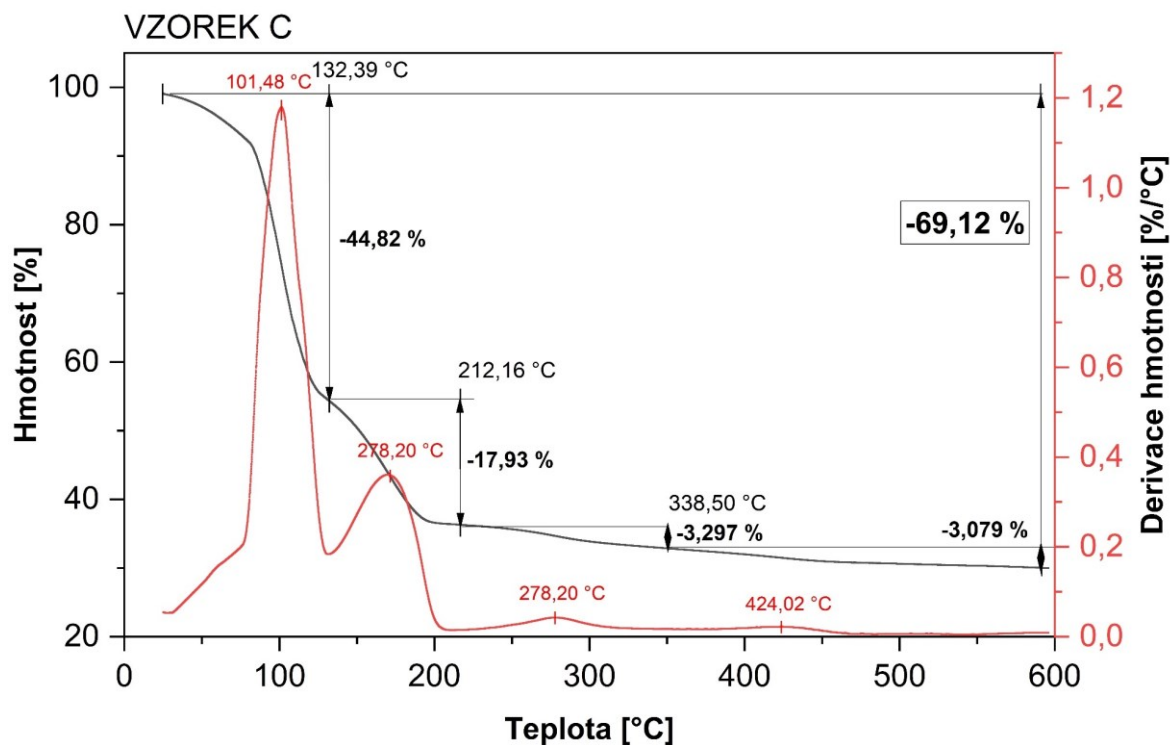
Složky přípravku dle INCI	Složky přípravku dle INCI
Aqua	Perlite
Alcohol Denat.	Tocopherol
Triethyl Citrate	Caprylic/Capric Triglyceride
Diisopropyl Sebacate	Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer
Silica	Caprylyl Glycol
Ethylhexyl Salicylate	Iron Oxides (CI 77491, CI 77492, CI 77499)
Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine	Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate
Ethylhexyl Triazone	Drometrizole Trisiloxane
Butyl Methoxydibenzoylmethane	Hydroxyethylcellulose
Glycerin	Sodium Stearoyl Glutamate
Propanediol	Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid
C12-22 Alkyl Acrylate/Hydroxyethylacrylate Copolymer	Triethanolamine
Titanium Dioxide (CI 77891)	Trisodium Ethylenediamine Disuccinate
Methoxypropylamino Cyclohexenylidene Ethoxyethylcyanoacetate	Parfum



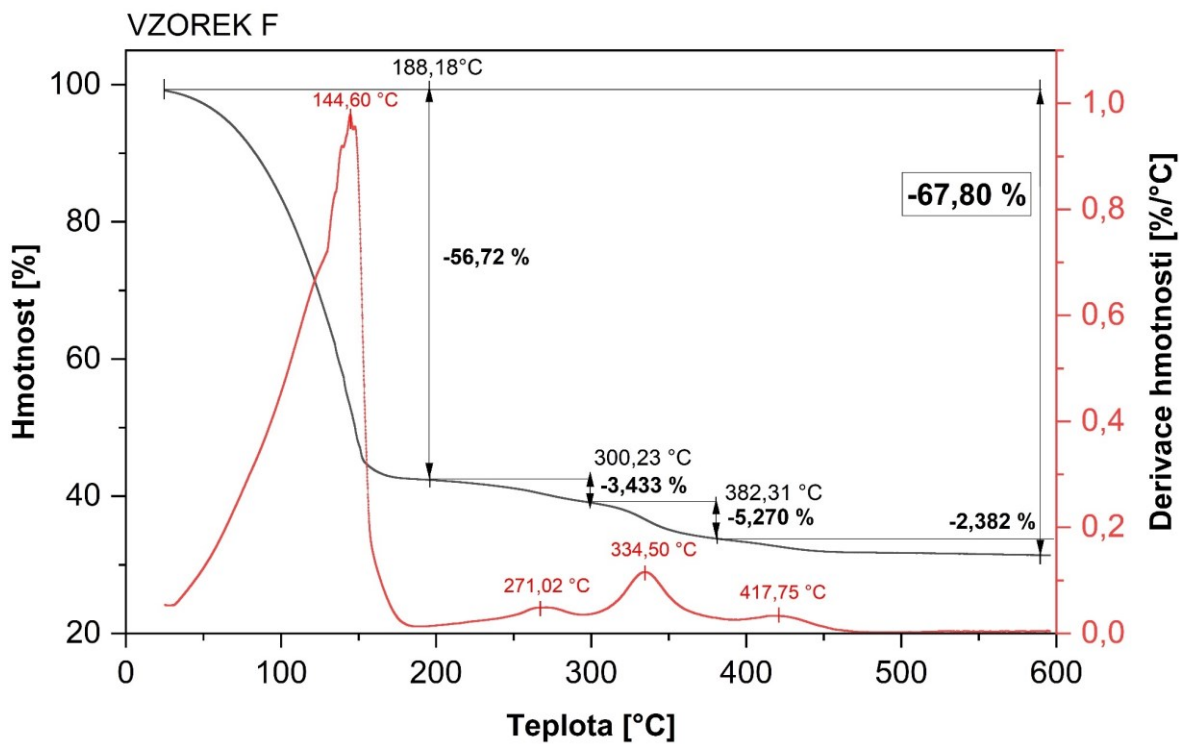
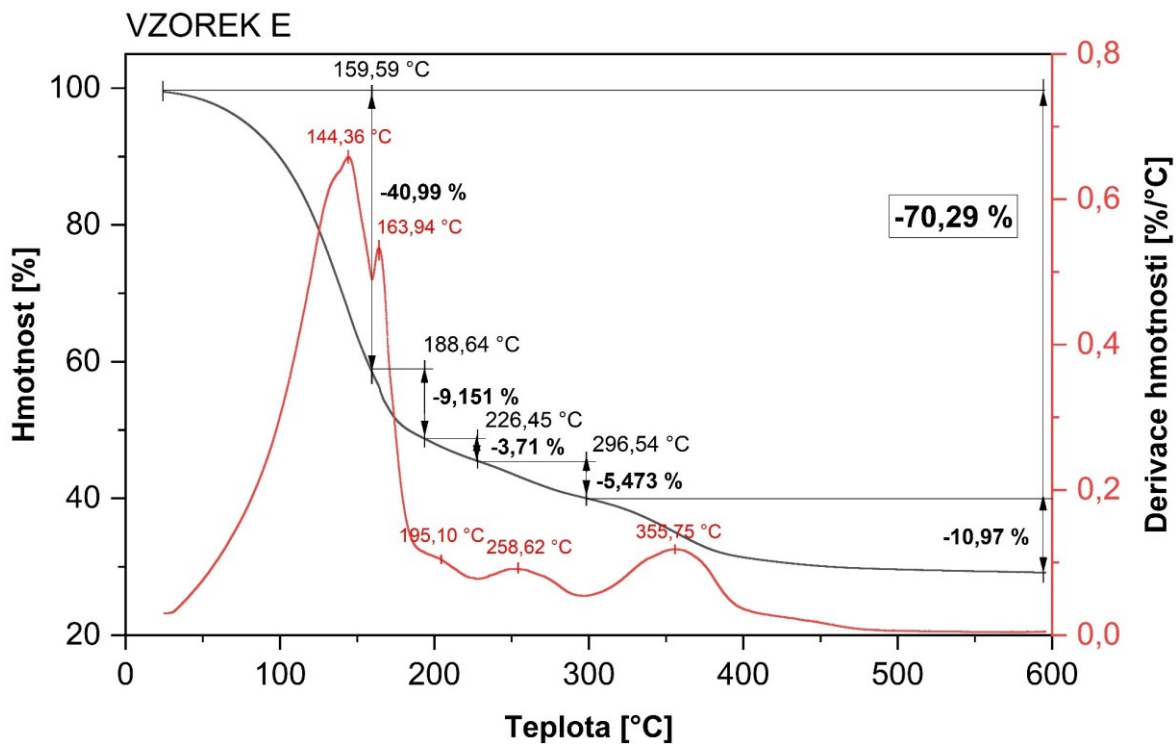
## PŘÍLOHA P X: TGA PRO PŘÍPRAVKY A, B



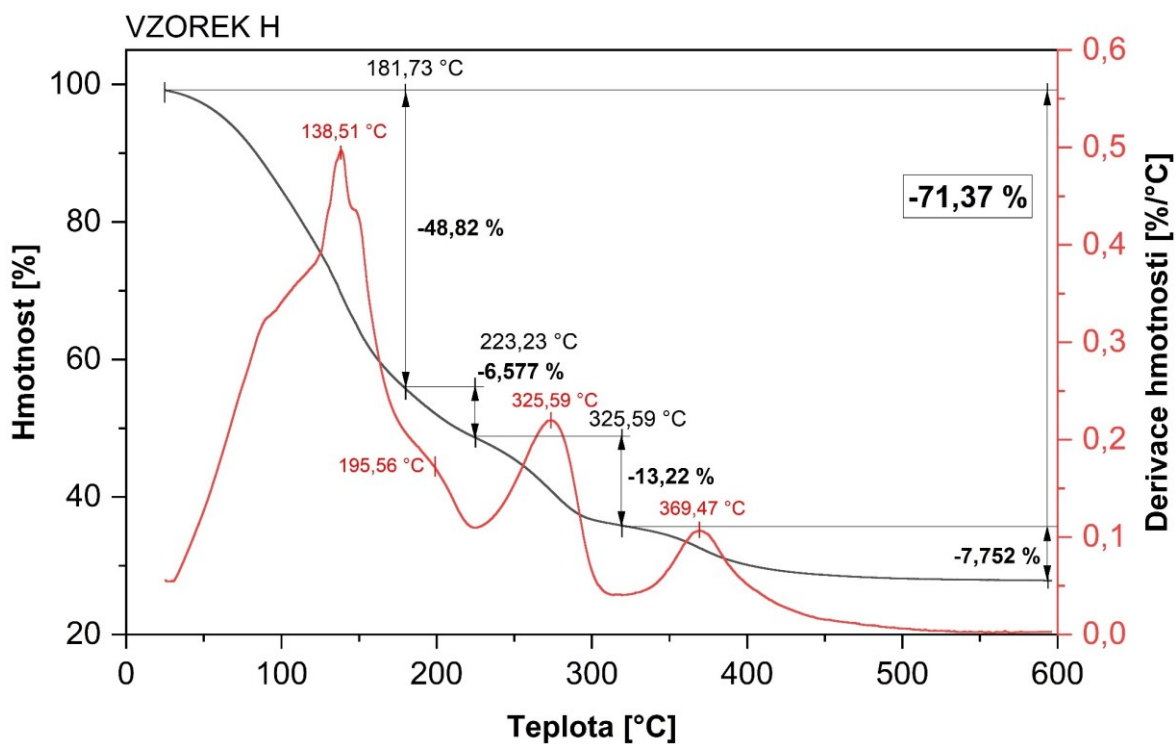
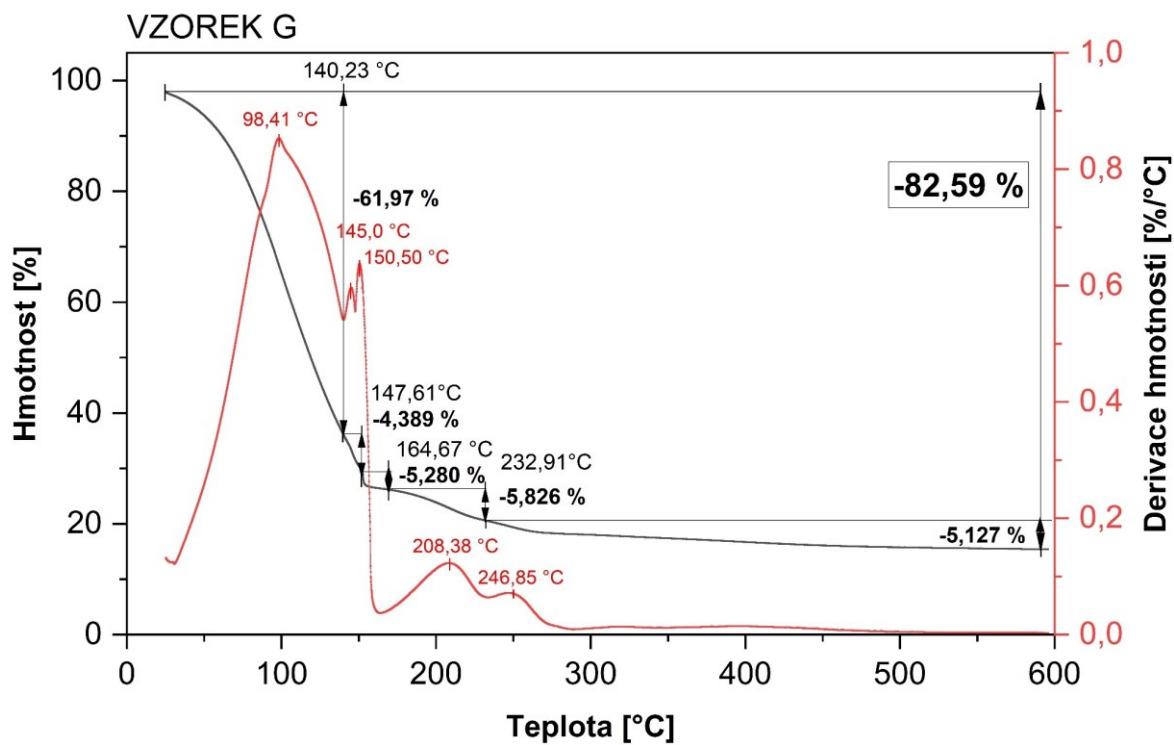
## PŘÍLOHA P XI: TGA PRO PŘÍPRAVKY C, D



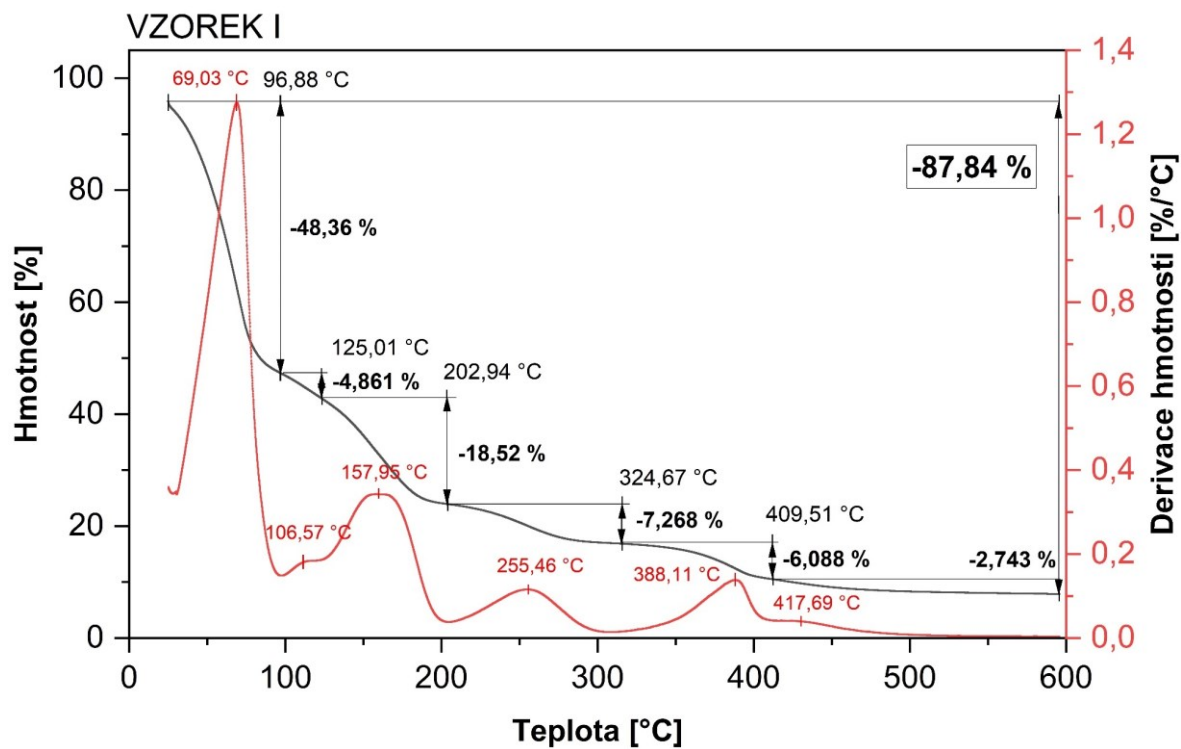
## PŘÍLOHA P XII: TGA PRO PŘÍPRAVKY E, F



## PŘÍLOHA P XIII: TGA PRO PŘÍPRAVKY G, H



# PŘÍLOHA P XIV: TGA PRO PŘÍPRAVEK I







**PŘÍLOHA P XVII: PŘEHLEDOVÁ TABULKA Z EDS**

<b>Prvek</b>	<b>Atomová procenta [%]</b>								
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>	<b>I</b>
<b>C</b>	50 ± 3	36 ± 2	26,9 ± 0,5	51,6 ± 2,6	54,4 ± 1,1	34,3 ± 0,3	47,3 ± 0,6	58,7 ± 1,3	74 ± 3
<b>N</b>	-	0,6 ± 0,5	-	-	-	-	-	-	-
<b>O</b>	33 ± 2	42,6 ± 0,8	48,2 ± 0,6	31,4 ± 1,7	30,3 ± 0,5	46,0 ± 1,2	32 ± 1	28,3 ± 0,5	21 ± 3
<b>F</b>	-	0,9 ± 0,4	-	-	-	-	-	0,02	0,1 ± 0,1
<b>Na</b>	1,7 ± 0,1	0,38 ± 0,03	3,71 ± 0,08	1,5 ± 0,1	-	0,6 ± 0,2	4,9 ± 0,4	-	0,257 ± 0,006
<b>Mg</b>	1,5 ± 0,2	1,4 ± 0,1	-	0,443 ± 0,006	0,08 ± 0,05	0,27 ± 0,03	0,21 ± 0,06	0,03 ± 0,03	0,047 ± 0,006
<b>Al</b>	0,4 ± 0,5	0,637 ± 0,006	0,40 ± 0,05	-	0,017 ± 0,006	0,61 ± 0,03	0,40 ± 0,04	0,11 ± 0,04	0,15 ± 0,03
<b>Si</b>	4,5 ± 0,4	7,6 ± 0,3	7,0 ± 0,9	7,7 ± 0,8	5,6 ± 0,3	0,52 ± 0,01	3,11 ± 0,05	2,55 ± 0,03	3,4 ± 0,6
<b>S</b>	-	-	-	-	0,263 ± 0,006	0,40 ± 0,01	-	0,18 ± 0,03	0,057 ± 0,006
<b>Cl</b>	1,1 ± 0,1	-	3,4 ± 0,1	0,84 ± 0,02	0,07	0,36 ± 0,03	2,7 ± 0,3	-	-
<b>K</b>	0,1 ± 0,1	0,32 ± 0,04	-	-	-	0,10 ± 0,03	-	-	-
<b>Ti</b>	6,5 ± 0,4	8,9 ± 0,2	8,3 ± 0,6	6,3 ± 0,2	3,6 ± 0,2	14 ± 1	8,19 ± 0,06	3,8 ± 0,4	0,75 ± 0,12
<b>V</b>	-	-	-	-	-	0,11 ± 0,04	-	-	-
<b>Fe</b>	1,1 ± 0,2	0,45 ± 0,03	0,4 ± 0,1	0,30 ± 0,03	0,4 ± 0,1	1,2 ± 0,2	0,69 ± 0,06	0,28 ± 0,05	0,23 ± 0,06
<b>Co</b>	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Zn</b>	-	-	1,9 ± 0,3	-	5,3 ± 0,2	1,7 ± 0,2	-	6,1 ± 0,4	-