

Spektroskopická charakterizace kosmetických prostředků s ochranným UV filtrem

Bc. Alice Sovová

Diplomová práce
2025



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

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

Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Bc. Alice Sovová
Osobní číslo: T23454
Studijní program: N0711A130011 Biomateriály a kosmetika
Forma studia: Kombinovaná
Téma práce: Spektroskopická charakterizace kosmetických prostředků s ochranným UV filtrem

Zásady pro vypracování

Cílem diplomové práce bude prostudovat stabilitu vytipovaných kosmetických prostředků s ochranným UV filtrem, např. opalovacích prostředků v souvislosti s podmínkami jejich použití a zhodnotit vliv jejich složení na pozorované změny spektroskopických vlastností.

V rešeršní části práce se studentka zaměří na rozdělení ochranných kosmetických prostředků dle jejich složení s popisem a rozdělením základních přísad a jejich specifické role při ochraně před UVA a UVB zářením. Dále popíše souvislosti jejich složení s hodnotou ochranného faktoru SPF a nastuduje možné nežádoucí vlivy působení zvýšené teploty a UV záření na stabilitu jejich ochranné funkce. Jako podklad pro experimentální část si osvojí teoretické znalosti spektroskopických technik vhodných pro charakterizaci opalovacích prostředků s důrazem na UV-Vis absorpční spektroskopii.

V experimentální části bude proveden výběr různých typů kosmetických prostředků s UV filtrem a jejich spektroskopická, příp. mikroskopická, profilometrická či termogravimetrická charakterizace. Následně bude testována zátěž zvýšenou teplotou a UV zářením po stanovené časové úseky. Na závěr budou vyhodnoceny a srovnány jejich vlastnosti před a po expozici podmínkám simulujících používání v letní sezoně.

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

Seznam doporučené literatury:

- 1) CHAVDA, Vivek P. et al. Sunscreens: A comprehensive review with the application of nanotechnology. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* [online]. 2023, vol. 86, s. 104720. ISSN 1773-2247. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1773224723005725>.
- 2) GADGIL, Vijay R. et al. Recent developments in chemistry of sunscreens & their photostabilization. *Journal of the Indian Chemical Society* [online]. 2023, vol. 100, no. 2, s. 100858. ISSN 0019-4522. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0019452222005209>.
- 3) MAGAJI, Buhari et al. Synthesis, photostability and antibacterial activity of a series of symmetrical α,β -unsaturated ketones as potential UV filters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2023, vol. 445, s. 115018. ISSN 1010-6030. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603023004835>.
- 4) NÉMETH, Zoltán et al. Analytical methods for investigating the presence, photoisomerisation-, and degradation kinetics of the UV-A filter avobenzene under aqueous conditions to ensure a more realistic environmental measurement. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2023, vol. 439, s. 114621. ISSN 1010-6030. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603023000862>.
- 5) AKHAVAN, Arash a Jacob LEVITT. Assessing retinol stability in a hydroquinone 4%/retinol 0.3% cream in the presence of antioxidants and sunscreen under simulated-use conditions: a pilot study. *Clinical Therapeutics* [online]. 2008, vol. 30, no. 3, s. 543-547. ISSN 0149-2918. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0149291808001239>.
- 6) PAVIA, D. L. et al. *Introduction to Spectroscopy* [online]. Cengage Learning, 2008. ISBN 9780495114789. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=FkaN0dwk0FQC>.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Barbora Hanulíková, Ph.D.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání diplomové práce: **10. února 2025**
Termín odevzdání diplomové práce: **9. května 2025**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

Ing. Lucie Urbánková, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že

- odevzdáním diplomové práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění bez ohledu na výsledek obhajoby;
- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a bude dostupná k nahlédnutí;
- jedno vyhotovení diplomové práce v listinné podobě bude ponecháno Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně k uložení;
- 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 mohu užít 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 pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem řádně citoval(a); v případě publikace výsledků budu uveden(a) jako spoluautor;
- odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne

.....
podpis autora

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zaměřuje na spektroskopické a strukturální hodnocení stability opalovacích přípravků obsahujících chemické a fyzikální UV filtry. Cílem bylo sledovat změny těchto produktů při působení zátěžových podmínek blízkých jejich praktickému použití v letní sezóně, konkrétně zvýšené teploty (36 a 85 °C), a UVA a UVB záření. Vzorky byly podrobeny analýzám metodami UV-Vis spektroskopie, FTIR, rentgenové difraktometrie (XRD), termogravimetrické analýzy (TGA) a skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Výsledky ukázaly, že vzorek s chemickými filtry vykazuje vyšší stabilitu jak z hlediska změn ve spektrálních charakteristikách, tak i v morfologii a struktuře. U vzorku s fyzikálními filtry byly po zátěži pozorovány mírné změny v intenzitě difrakčních píků a možné změny v krystalické fázi. Práce zdůrazňuje význam pravidelné obnovy aplikace opalovacích prostředků v reálném prostředí, neboť jednorázově nanesená vrstva může postupně ztrácet svou účinnost vlivem vnějších podmínek.

Klíčová slova: opalovací přípravky, UV filtry, stabilita, UV-Vis spektroskopie, sluneční ochrana, ochranný faktor (SPF)

ABSTRACT

This diploma thesis focuses on the spectroscopic and structural evaluation of the stability of sunscreen products containing chemical and physical UV filters. The aim was to monitor changes in these products under stress conditions that are close to the sunscreens use in the summer season, specifically elevated temperature (36 and 85 °C), and UVA and UVB radiation. The samples were subjected to analyses using UV-Vis spectroscopy, FTIR, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the sample with chemical filters exhibits higher stability in terms of changes in spectral characteristics as well as in morphology and structure. In the sample with physical filters, slight changes in the intensity of diffraction peaks and possible changes in the crystalline phase were observed after exposure. The thesis highlights the importance of regular reapplication of sunscreen products in real conditions, as a single applied layer may gradually lose its effectiveness due to environmental factors.

Keywords: sunscreen products, UV filters, stability, UV-Vis spectroscopy, sun protection, Sun Protection Factor (SPF)

Na prvním místě bych chtěla vyjádřit velké poděkování vedoucí práce Ing. Barboře Hanulíkové, Ph.D. za její neocenitelnou pomoc, trpělivost, ochotu, čas a odborné vedení během celého zpracování diplomové práce. Děkuji za její vstřícnost při vysvětlování komplikovaných témat a podporu, které si velmi vážím.

Dále bych ráda poděkovala Ing. Jakubu Ševčíkovi, Ph.D. za přípravu 3D tištěných držáků na substráty, a Ing. Milanu Masařovi, Ph.D. za provedení měření metodami XRD a SEM-EDS. Jejich odborný přínos měl významný vliv na kvalitu a rozsah experimentální části práce.

V neposlední řadě děkuji své rodině a blízkým.

OBSAH

ÚVOD.....	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 OCHRANA POKOŽKY PŘED UV ZÁŘENÍM.....	13
1.1 STRUKTURA POKOŽKY A JEJÍ OCHRANNÉ VLASTNOSTI	13
1.2 ULTRAFIALOVÉ ZÁŘENÍ: UVA, UVB A UVC.....	14
1.2.1 Záření UVA.....	16
1.2.2 Záření UVB.....	17
1.2.3 Záření UVC	18
PŘIROZENÉ MECHANISMY FOTOPROTEKCE	18
1.2.4 Pigmentace a melanin	18
1.2.5 Další ochranné mechanismy pokožky	18
1.2.6 Mechanismy opravy DNA	19
2 TYPY UV FILTRŮ	21
2.1 CHEMICKÉ UV FILTRY (ORGANICKÉ)	21
2.1.1 Rizika a fotostabilita organických filtrů.....	22
2.2 FYZIKÁLNÍ UV FILTRY (ANORGANICKÉ)	23
2.2.1 Polovodičový princip a absorpce UV záření.....	23
2.2.2 Bezpečnost a regulační požadavky	24
3.1 KLASIFIKACE A FORMY OPALOVACÍCH PŘÍPRAVKŮ	26
3.1.1 Složení a vlastnosti opalovacích přípravků.....	27
4 OCHRANNÝ SLUNEČNÍ FAKTOR.....	30
4.1 STANOVENÍ SPF	31
4.1.1 <i>In vivo</i> testování	31
4.1.2 <i>In vitro</i> testování	32
5 VLIV PODMÍNEK NA STABILITU FILTRŮ	34
5.1 TEPELNÁ A OXIDAČNÍ STABILITA.....	34
5.2 FOTOSTABILITA A EXPOZICE UV ZÁŘENÍ.....	34
5.2.1 Význam fotostabilizace	35
5.2.2 Nové přístupy k fotostabilizaci	35
II PRAKTICKÁ ČÁST.....	37
6 CÍLE EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI.....	38
7 MATERIÁLY A METODY	39
7.1 STUDOVANÉ VZORKY	39
7.2 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	41
7.2.1 Optimalizace nanášení vzorků na substráty	41
7.3 EXPOZICE VZORKŮ TEPLOTĚ A UV ZÁŘENÍ.....	44

7.4	CHARAKTERIZAČNÍ METODY	45
7.4.1	UV-Vis spektroskopie	45
7.4.2	Rentgenová difraktometrie	49
7.4.3	Infračervená spektroskopie (FTIR)	50
7.4.4	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	50
7.4.5	Optická mikroskopie	51
7.4.6	Termogravimetrická analýza (TGA)	51
8.1	TEPLOTNÍ STABILITA A DEGRADACE	52
8.2	STRUKTURA A SLOŽENÍ.....	55
8.2.1	SEM analýza.....	55
8.2.2	EDS analýza	58
8.2.3	XRD.....	64
8.2.4	Optická mikroskopie	66
8.2.5	FTIR spektroskopie	67
8.2.6	UV-Vis spektrální charakteristika	68
9	VLIV TEPLoty NA KOSMETICKÉ OPALOVACÍ PROSTŘEDKY	72
9.1	VLIV TEPLoty 36 °C NA OPALOVACÍ PŘÍPRAVKY	72
9.1.1	Změny v SPF po expozici 36 °C	76
9.2	VLIV TEPLoty 85 °C NA OPALOVACÍ PŘÍPRAVKY	77
9.2.1	Změny v SPF po expozici přípravků 85 °C.....	81
9.2.2	Strukturní analýza vrstev po expozici 85 °C	82
10	VLIV UV ZÁŘENÍ NA KOSMETICKÉ OPALOVACÍ PROSTŘEDKY	86
10.1	VLIV UVA NA OPALOVACÍ PŘÍPRAVKY	86
10.1.1	Změny v SPF po expozici přípravků UVA záření	89
10.2	VLIV UVB NA OPALOVACÍ PŘÍPRAVKY	90
10.2.1	Změny v SPF po expozici přípravků UVB záření.....	93
10.2.2	Strukturní analýza vrstev po expozici UVB.....	95
	ZÁVĚR.....	97
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	99
	SEZNAM OBRÁZKŮ	105
	SEZNAM TABULEK.....	108
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	109
	SEZNAM PŘÍLOH.....	110

ÚVOD

Sluneční záření je nepostradatelným faktorem pro existenci života na Zemi, neboť hraje klíčovou roli v biologických procesech a poskytuje energii nezbytnou pro udržení ekosystémů. Obsahuje široké spektrum elektromagnetického záření, včetně infračerveného, viditelného a ultrafialového světla [1, 2]. Zvláštní význam pro člověka má ultrafialové záření, které je jediným přirozeným zdrojem nezbytným pro syntézu vitamínu D3 v kůži, který je zásadní pro růst a vývoj kostí. Současně však ultrafialové záření představuje významný rizikový faktor pro zdraví pokožky, a to jak z hlediska akutního poškození, jako je spálení a erytém, tak i chronického poškození, které zahrnuje předčasné stárnutí pokožky a zvýšené riziko vzniku kožních nádorů [1–4]. Podle Světové zdravotnické organizace (WHO) se incidence kožních nádorů v posledních desetiletích celosvětově zvyšuje, pravděpodobně v důsledku intenzivnějšího vystavení ultrafialovému záření [5].

S rostoucím povědomím o negativních dopadech ultrafialové záření a s ohledem na globální klimatické změny roste i význam používání kosmetických přípravků s ochranným UV filtrem. Tyto přípravky obsahují různé aktivní složky, jejichž stabilita a účinnost mohou být ovlivněny vnějšími faktory, jako jsou zvýšená teplota, oxidační podmínky či expozice ultrafialovému záření [6]. Stabilita těchto produktů je klíčová nejen pro jejich účinnost, ale také z hlediska dlouhodobé bezpečnosti spotřebitelů [7, 8].

Tato diplomová práce se proto zaměřuje na charakterizaci vybraných kosmetických prostředků s UV filtrem před a po vystavení laboratorně simulovaným podmínkám blízkým reálnému použití během letní sezóny. Hlavním cílem práce je porovnat vliv zvýšené teploty a ultrafialové záření na fyzikálně-chemické vlastnosti těchto přípravků, zejména s využitím UV-Vis spektroskopie. Výsledky umožní zhodnotit, jak se přípravky mění v důsledku těchto podmínek, a porovnat hodnoty SPF před a po jejich působení. Současně práce ověřuje použití spektroskopické metody pro stanovení SPF a pro hodnocení stability těchto kosmetických prostředků.

I TEORETICKÁ ČÁST

1 OCHRANA POKOŽKY PŘED UV ZÁŘENÍM

Kosmetické přípravky s ochranným UV filtrem, komerčně nejčastěji označované jako opalovací přípravky, hrají klíčovou roli v ochraně kůže před negativním účinkem ultrafialového (UV) záření, které je součástí spektra elektromagnetického záření vyzařovaného sluncem [9]. Jsou to přípravky určené k aplikaci na povrch kůže, kde absorbují, rozptylují, nebo odrážejí UV záření [2].

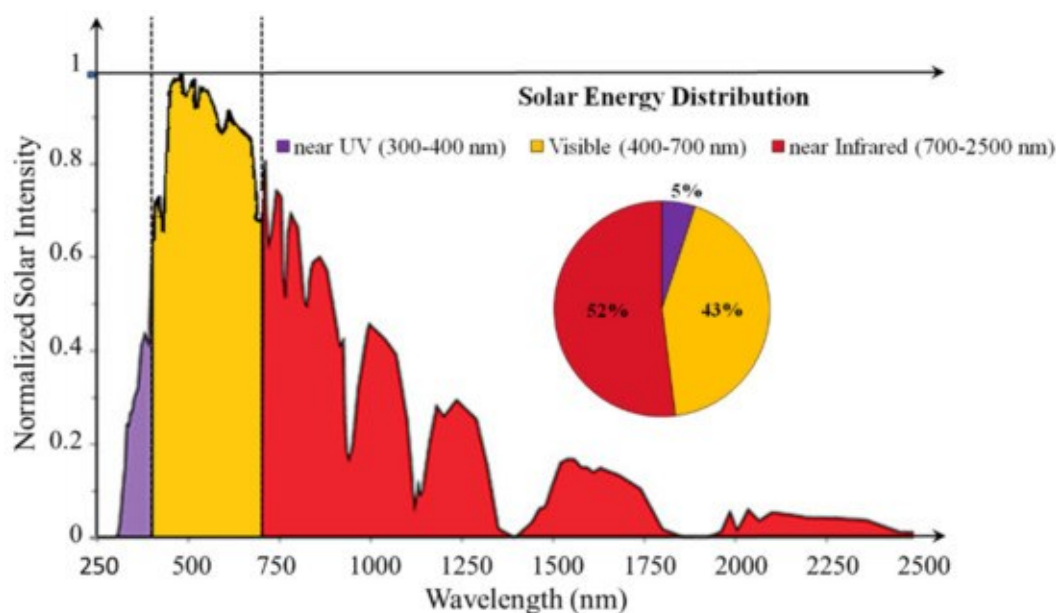
1.1 Struktura pokožky a její ochranné vlastnosti

Kůže je tvořena dvěma hlavními vrstvami – epidermis a dermis. Klíčovou roli v ochraně před vnějšími vlivy hraje vrchní vrstva epidermis, tzv. stratum corneum, která je tvořena odumřelými korneocyty usazenými v lipidové matrici. Tato bariéra je vysoce organizovaná a tvoří ji především keratinocyty, které zajišťují mechanickou a chemickou ochranu. Kromě nich se v epidermis nachází také melanocyty, jež produkují melanin – pigment, který absorbuje UV záření a přispívá tak k ochraně hlubších vrstev kůže před jeho škodlivými účinky [10]. Při expozici slunečnímu záření, a zejména jeho UV složce, může docházet k různým typům poškození pokožky. Krátkodobá (akutní) expozice způsobuje například spálení kůže a erytém (zčervenání pokožky). Naopak dlouhodobá (chronická expozice) může vést k předčasnému stárnutí kůže, poškození DNA, narušení buněčných struktur a zvýšenému riziku vzniku kožních nádorů [2–4].

Díky komplexní stavbě kůže zahrnující nejen pevně uspořádané lipidy a bílkoviny ve stratum corneum, ale také pigmentační systém, imunitní složky a mazové žlázy je kůže schopna účinně bránit tělo před škodlivými účinky vnějšího prostředí, včetně slunečního záření [11]. Přesto je ochrana pomocí externích prostředků, jako jsou opalovací přípravky, nezbytná pro zajištění dlouhodobé integrity a zdraví kůže. Tyto přípravky se obvykle skládají z různých složek, které se liší svým mechanismem účinku. Základní rozdělení vychází z typu použitého UV filtru, který může být chemický (organický) nebo fyzikální (anorganický). Každý typ UV filtru má specifické vlastnosti, které určují jeho účinnost, stabilitu a případné nežádoucí účinky, a proto je důležité věnovat pozornost jak jejich chemickému složení, tak i mechanismu působení [4, 12–14]. Pro pochopení významu těchto přípravků je nezbytné nejprve rozebrat, jaké typy UV záření existují, jaké mají vlastnosti a jak ovlivňují lidskou kůži, což umožní lépe porozumět mechanismům účinku UV filtrů a jejich důležitosti.

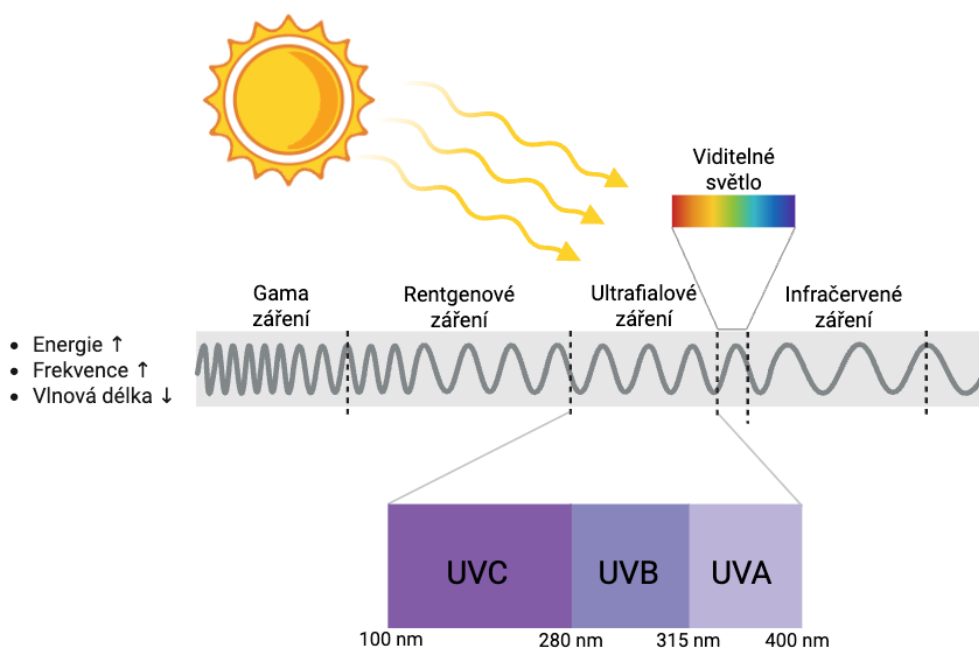
1.2 Ultrafialové záření: UVA, UVB a UVC

Celková energie, kterou Slunce vyzařuje, je v solárním spektru rozdělena tak, že 40 % tvoří viditelné světlo (380–780 nm), 55 % infračervené záření (780–3000 nm) a 5 % ultrafialové záření (100–400 nm) [15, 16]. Schéma rozdělení elektromagnetického spektra dle distribuce energie na jednotlivé regiony vlnových délek je uvedeno na Obrázku 1, a rozdělení na typy záření dle vlnové délky na Obrázku 2.



Obrázek 1 – Rozložení intenzity spektra sluneční energie přes vlnovou délku.
Převzato z [17].

Intenzita záření a jeho účinky na člověka se mohou měnit vlivem různých faktorů, jako jsou výška nad mořem, zeměpisná poloha, tloušťka ozonové vrstvy a atmosférické podmínky. Slunce je jediným přirozeným zdrojem UV záření, které může mít na lidské tělo jak pozitivní, tak negativní účinky [15]. Zatímco vystavení pokožky UV záření je nezbytné pro tvorbu vitamínu D3, jenž podporuje růst a vývoj kostí, nadměrné vystavení tomuto záření má ve srovnání s ostatními složkami slunečního spektra nejvýraznější negativní dopad na lidskou pokožku [3, 18]. Dnes je uznáváno, že sluneční záření je zodpovědné za přibližně 70 % známek stárnutí kůže [15].

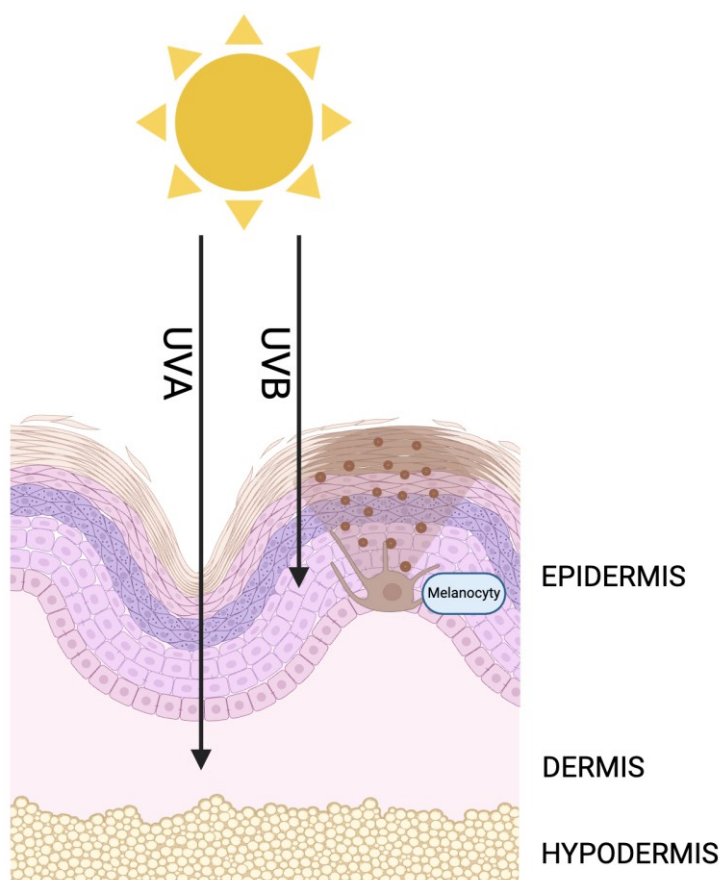


Obrázek 2 – Schéma elektromagnetického záření. Zdroj: Vytvořeno v BioRender.com.

Podle Mezinárodní organizace pro normalizaci (ISO) z roku 2010 se ultrafialové záření dále dělí na UVA I (340–400 nm), UVA II (320–340 nm), UVB (290–320 nm) a UVC (100–290 nm) [10, 15, 19]. UVA záření proniká hluboko do pokožky (viz Obrázek 3), kde stimuluje nadměrnou tvorbu melaninu vedoucí k okamžitému ztmavnutí pokožky. Dlouhodobě pak způsobuje předčasné stárnutí pleti (ztráta elasticity, vznik vrásek), poškození buněk a krevních cév v dermis, oslabení imunity a fotokarcinogenezi. Účinky UVA záření se projevují především při dlouhodobém působení i při nízkých dávkách [10, 15, 20]. UVB záření působí až tisíckrát silněji a rychleji než UVA, proto je hlavní příčinou spálení pokožky („UVB paprsky způsobují spálení“). Způsobuje pigmentaci a akutní zánětlivé reakce (erytém), ale také chronické změny [10, 15, 21]. Obě UVA a UVB záření mohou vyvolat spálení pokožky, erytém, záněty a předčasné stárnutí (fotoaging). Dlouhodobé působení obou typů záření vede k poškození DNA kožních buněk, oslabení imunity a ke zvýšenému riziku rakoviny kůže [10, 18]. UVC záření, které má nejvyšší energii, je téměř úplně pohlcováno ozonovou vrstvou, takže má na člověka zanedbatelný vliv [15, 21].

Opalovací prostředky dokážou obvykle pohltit nejméně 85 % záření v oblasti UVB, zatímco záření o delších vlnových délkách (nad 320 nm, UVA oblast) může stále pronikat [2]. Proto je používání širokospektrálních opalovacích prostředků nezbytné k zajištění komplexní ochrany před slunečním zářením, protože chrání proti poškození způsobenému

jak UVB, tak UVA zářením, a pomáhá tak předcházet spálení pokožky, předčasnému stárnutí a riziku vzniku rakoviny kůže [12].



Obrázek 3 – Schematické znázornění vrstev lidské kůže a průniku UVA a UVB záření.

Zdroj: Vytvořeno v BioRender.com.

1.2.1 Záření UVA

Radiace v oblasti UVA je zdaleka nejhojnější formou slunečního UV záření – tvoří více než 90 % UV záření, které dopadá na povrch Země [22]. Jak bylo nastíněno v předchozí kapitole, UVA záření je klíčovým faktorem předčasného stárnutí pokožky, protože jeho paprsky pronikají hlouběji do kůže než UVB záření a mohou dosáhnout až do vrstvy dermis, zatímco UVB záření je absorbováno především v epidermis [20, 22].

Na rozdíl od UVB je UVA složka slunečního záření pouze slabě absorbována DNA, ale místo toho stimuluje jiné endogenní chromofory, jako je kyselina urokanová, prekurzory melaninu a riboflavin, které následně generují reaktivní formy kyslíku a dusíku (ROS a RNS). Většina biologických účinků UVA záření závisí na přítomnosti kyslíku a hlavním reaktivním druhem je singletový kyslík, který se významně podílí na oxidativním stresu,

aktivaci genů i poškození buněk. Tyto volné radikály poškozují lipidy, proteiny, včetně kolagenu a elastinu, a DNA [20, 22].

Oxidační poškození tak vyvolává tvorbu vrásek, ztrátu elasticity pokožky a další viditelné projevy stárnutí [3, 13, 22]. Poškození kolagenu a inhibice jeho novotvorby následně vede k hromadění fragmentovaného kolagenu, který aktivuje matrixové metaloproteinázy (MMP), což dále urychluje degradaci mezibuněčné hmoty. Tento proces také přispívá k prohloubení klinických projevů fotostárnutí, včetně hlubokých vrásek a zhoršení elasticity pokožky [13].

Expozice lidské populace UVA záření se v posledních dekáдах výrazně zvýšila, a to zejména kvůli popularitě solárií (která vyzařují převážně UVA záření) a běžnému používání opalovacích krémů blokujících převážně UVB, což umožňuje delší pobyt na slunci bez známek spálení a tím prodlužuje dobu vystavení pokožky slunečnímu záření [22]. V důsledku toho se UVA záření stalo významným zdravotním rizikem – Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC) zařadila solária mezi lidské karcinogeny [23].

1.2.2 Záření UVB

UVB záření je zodpovědné za produkci vitamínu D, ale je také nejškodlivější pro zdraví pokožky [13]. Tvoří menší část elektromagnetického spektra ve srovnání s UVA, ale má větší pravděpodobnost způsobení zarudnutí pokožky kvůli své výrazné absorpci kožními chromofory [24]. UVB záření představuje přibližně 5–10 % UV záření dopadajícího na zemský povrch, jelikož většina kratších vlnových délek je absorbována ozonovou vrstvou [22].

UVB je vysoce energetická složka UV záření a hlavní příčinou vzniku většiny kožních rakovin. Množství energie je nepřímo úměrné vlnové délce, takže UVB přenáší více energie než UVA. Kvůli své krátké vlnové délce je UVB záření většinou absorbováno v epidermis, ale je schopné také tuto vrstvu překročit a dosáhnout papilární dermis, čímž způsobuje kumulativní poškození DNA [13, 22].

Proces stárnutí kůže je charakterizován strukturálními a funkčními změnami, včetně tvorby vrásek, ztráty elasticity a drsnější textury pokožky. Tyto změny jsou důsledkem narušení extracelulární matrix, zejména degradace kolagenu a elastinu, a také fenotypových změn v kožních a imunitních buňkách. UV záření tyto přirozené procesy stárnutí dále zhoršuje, a to prostřednictvím vyvolání chronického zánětu a snížení regenerační kapacity kůže, čímž se zvyšuje riziko vzniku fotokarcinogeneze [3]. Proto je nezbytné při přímém

slunečním záření používat opalovací krémy s vysokým až velmi vysokým ochranným faktorem, aby se minimalizovalo poškození pokožky a předešlo se dlouhodobým negativním účinkům UV záření, včetně zvýšeného rizika vzniku rakoviny kůže [3, 13].

1.2.3 Záření UVC

Pouze 5 % celkového elektromagnetického spektra tvoří UVC záření, avšak s největší energií, a je nejškodlivější formou UV záření, které způsobuje okamžité a závažné poškození buněk, zejména DNA, což může vést k buněčné smrti nebo mutacím. UVC se běžně využívá ke sterilizaci a dezinfekci, protože je schopné ničit mikroorganismy [6], [9]. Zatímco UVA a UVB záření jsou hlavními faktory pro stárnutí pokožky a vznik rakoviny kůže, UVC by bylo mnohem destruktivnější, kdyby dosahovalo zemského povrchu ve větším množství [14].

Přirozené mechanismy fotoprotekce

Pokožka disponuje řadou přirozených obranných mechanismů, které ji chrání před škodlivými účinky UV záření [3, 20].

1.2.4 Pigmentace a melanin

Jedním z klíčových faktorů je produkce melaninu v melanocytech, který je následně transportován do keratinocytů. Tento pigment vytváří kolem buněčného jádra ochranný štít, který minimalizuje poškození DNA způsobené UV zářením [3, 20]. Klíčovým stimulem melanogeneze je sluneční UVB záření, které nejen aktivuje produkci melaninu, ale také spouští složité buněčné mechanismy zajišťující fotoprotekci [20, 25].

Úroveň této přirozené ochrany se však liší podle pigmentace pokožky. Melanin působí jako přirozený UV filtr, což vysvětluje nižší riziko fotopoškození a rakoviny kůže u lidí s tmavší pletí [20, 26]. Studie ukázaly, že jedinci s tmavší pokožkou mají až desetkrát nižší riziko poškození DNA ve srovnání s osobami se světlou pletí. Přesto i tmavší pokožka není zcela imunní vůči UV záření – dlouhodobá expozice může vést k fotopoškození, projevujícím se vznikem vrásek, pigmentací či spálením [3].

1.2.5 Další ochranné mechanismy pokožky

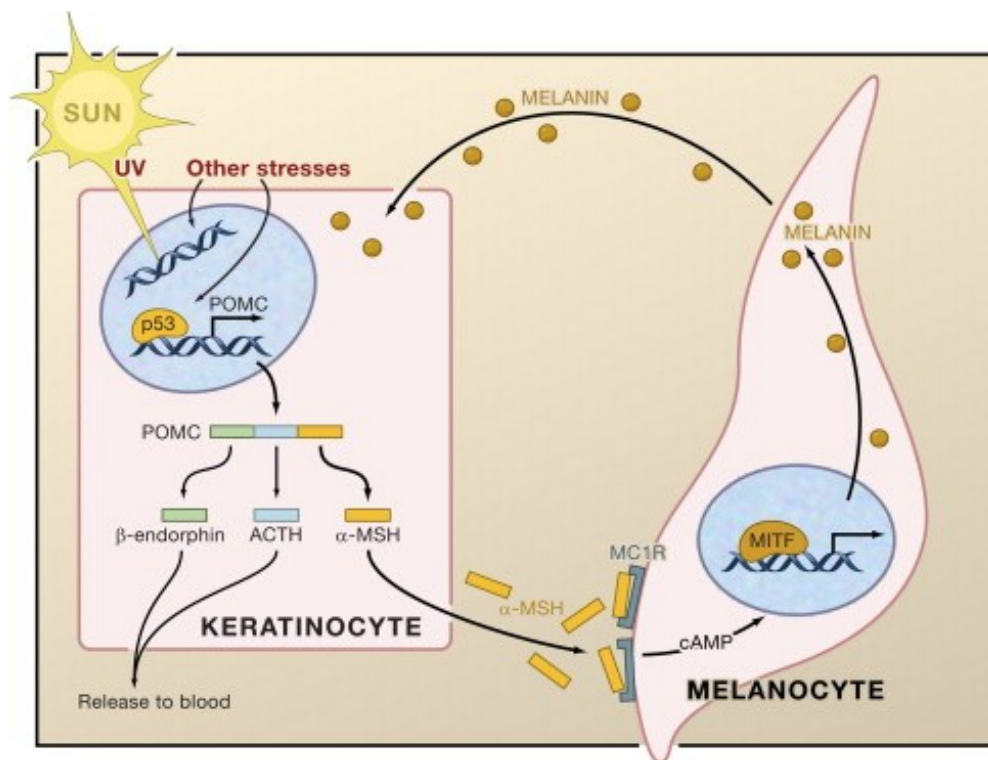
Dalším obranným mechanismem je ztlustění stratum corneum (rohové vrstvy pokožky), ke kterému dochází při pravidelné expozici UV záření. Tato změna napomáhá rozptylu a absorpci záření v povrchové vrstvě epidermis, čímž se snižuje pronikání UV

záření do hlubších struktur. Doplnkovou fotoprotektivní roli hraje také kyselina urokanová, přirozeně se vyskytující v lidském potu, která vzniká z histidinu a selektivně absorbuje UVB záření, čímž redukuje jeho škodlivé účinky [26]. V kůži se zároveň zvyšuje produkce antioxidantů, například superoxid dismutázy (SOD), která neutralizuje volné radikály vzniklé působením UV záření. Díky těmto mechanismům se kůže po vystavení slunečnímu záření postupně regeneruje a její odolnost vůči dalšímu UV poškození se zvyšuje [20].

1.2.6 Mechanismy opravy DNA

Kůže je rovněž vybavena mechanismy opravy DNA, zejména prostřednictvím exprese tzv. nucleotide excision repair proteinů, které jsou aktivovány po expozici UV záření. Tyto systémy jsou řízeny proteinem p53, jenž funguje jako transkripční faktor [20, 25]. Za normálních okolností je p53 gen aktivovaný slunečním zářením. Pomáhá opravovat poškozenou DNA, zastavuje růst poškozených buněk a v případě nutnosti spustí jejich zánik (apoptózu) [20, 25, 27]. Pokud ale dojde k jeho mutaci – což se často stává u pokožky dlouhodobě vystavené slunci – může to vést ke vzniku nádorových buněk, které se dále nekontrolovaně množí [25, 27].

Protein p53 hraje také roli v opalování. Aktivuje hormon α -MSH, který stimuluje tvorbu melaninu v kůži. Melanin pak chrání kůži před dalším poškozením UV zářením. Pokud je p53 nebo receptor MC1R (Melanokortin-1) nefunkční, tělo nedokáže správně spustit tvorbu pigmentu. To se typicky děje u lidí se zrzavými vlasy – po opalování jejich kůže rudne, ale netmavne [20, 25, 27]. Tento proces je znázorněn na Obrázku 4, kde UV záření aktivuje protein p53 v jádře keratinocyty. Ten spouští transkripci polypeptidu POMC (Proopiomelanokortin), z něhož vzniká α -MSH. Tento hormon následně stimuluje melanocyty přes receptor MC1R k produkci melaninu, který je přenášen zpět do keratinocytů jako účinná obrana proti dalšímu UV poškození [28].



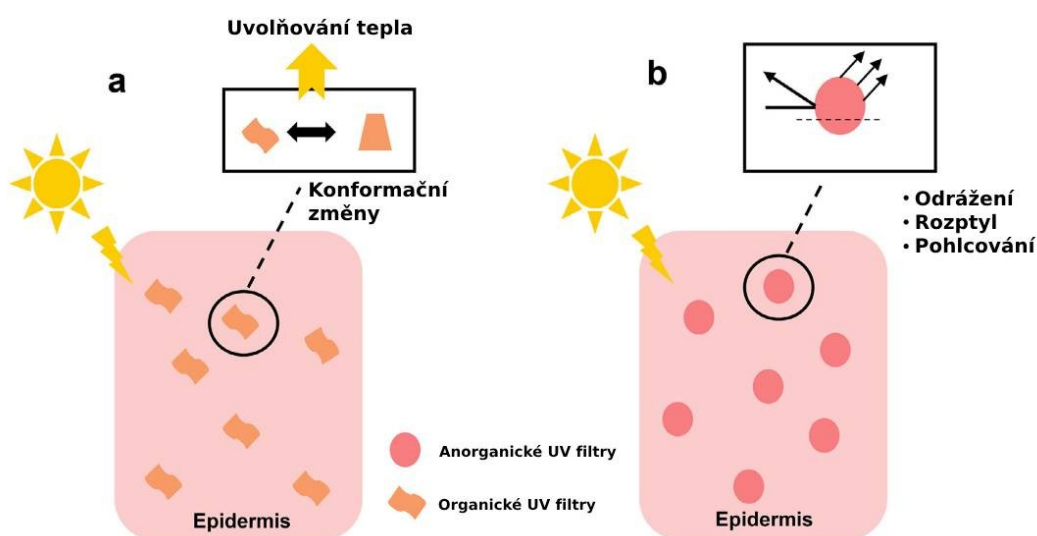
Obrázek 4 – Role p53 v pigmentaci kůže. Převzato z [28].

Melanin vzniká v melanocytech a následně je transportován do okolních keratinocytů, kde se ukládá nad buněčnými jádry a vytváří tak ochrannou bariéru. Tento pigment nejen pohlcuje UV záření, ale také neutralizuje volné radikály vznikající působením slunce [26, 28]. Současně vznikají i další produkty např. Adrenokortikotropní hormon (ACTH) a β-endorfin, které mohou mírnit zánět a ovlivňovat projevy spojené se sluněním [28]. Účinná pigmentační odpověď je proto klíčová pro ochranu DNA a prevenci poškození, zejména v epidermis [26, 28].

Přestože kůže disponuje přirozenými mechanismy ochrany před UV zářením, jako je produkce melaninu a oprava DNA, tyto procesy poskytují pouze omezenou ochranu [20]. Proto je vhodné využívat i umělou fotoprotekci prostřednictvím kosmetických přípravků s ochranným UV filtrem [15, 29].

2 TYPY UV FILTRŮ

UV filtry jsou aktivní složky obsažené v opalovacích přípravcích. Opalovací přípravky obvykle obsahují jeden nebo více UV filtrů, které mohou být chemické (organické), fyzikální (anorganické) nebo jejich kombinace. Rozdělení UV filtrů na chemické a fyzikální je na základě mechanismu jejich účinku uvedeno na Obrázku 5 [24, 29]. Evropská unie schválila použití 28 typů UV filtrů, z toho 26 organických sloučenin a 2 anorganických sloučeniny [30].



Obrázek 5 – Mechanismus působení organických a anorganických UV filtrů. Organické filtry (a), anorganické filtry (b). Převzato a přeloženo z [24].

2.1 Chemické UV filtry (organické)

Chemické nebo organické UV filtry fungují tak, že absorbují UV záření a brání jeho průniku do pokožky. Reagují třemi způsoby: uvolněním absorbované energie ve formě tepla, změnou molekulární konformace nebo emisí záření s delší vlnovou délkou. Tím pomáhají předcházet spálení pokožky a poškození DNA [24, 31]. Tyto filtry obsahují aktivní složky jako například oxybenzon, avobenzon, oktokrylen, octylmethoxycinnamate (OMC) a další organické sloučeniny. Výhodou chemických filtrů je, že se snadno aplikují a jsou průhledné na pokožce, což zajišťuje esteticky příjemné používání. Díky jejich molekulární struktuře, obsahující aromatické kruhy a konjugované dvojné vazby, mají schopnost selektivně absorbovat záření v UVB i UVA oblasti [31]. Například avobenzon poskytuje širokospektrální ochranu v UVA oblasti, zatímco OMC a oktokrylen jsou účinné zejména v oblasti UVB [31, 32].

V mnoha případech je k dosažení širokospektrální ochrany (proti UVA i UVB) a požadované hodnoty SPF využívána kombinace několika chemických filtrů. Tato praxe je běžná, avšak bylo zjištěno, že fotostabilita jednotlivých filtrů se může při kombinaci více látek snižovat. Formulace proto musí být pečlivě optimalizovány, aby zajistily dostatečnou stabilitu a minimalizovaly fotodegradaci výsledného přípravku [24, 31, 33].

2.1.1 Rizika a fotostabilita organických filtrů

Systémová absorpce chemických filtrů byla předmětem studií, které naznačují, že některé z těchto složek se mohou dostat do krevního oběhu [34]. Studie prokázaly, že vybrané organické UV filtry, jako je benzophenone-3 (BP-3), mohou být absorbovány kůží v rozmezí 1 % až 9 % při lokální aplikaci, což může vést k jejich přenosu do krevního oběhu a následně i biologických tekutin, jako je mateřské mléko či moč [4, 34]. Látky jako oxybenzon, oktokrylen a avobenzon byly detekovány v plazmě, moči i mateřském mléce u běžných uživatelů opalovacích přípravků [31]. BP-3 byl v některých studiích spojen se systémovými účinky na hormonální rovnováhu, konkrétně s narušením pohlavních hormonů a hormonů štítné žlázy v modelových organismech. Přítomnost UV filtrů byla také zjištěna v placentární tkáni, což naznačuje možnost přenosu těchto látek z matky na plod [4, 34].

OMC, běžně používaný organický UV filtr, je označován jako potvrzený endokrinní disruptor. Studie prokázaly jeho estrogenní, anti-progestagenní a anti-tyreoidální aktivitu, což vzbuzuje obavy z jeho bezpečnosti, zejména při dlouhodobém používání [4, 35, 36]. Některé chemické filtry mohou navíc podléhat fotodegradaci za přítomnosti slunečního záření, čímž dochází k tvorbě potenciálně reaktivních meziproductů, které mohou zvyšovat oxidační stres v kůži [31].

Mezi další často používané organické UV filtry patří PABA (též známá jako kyselina para-aminobenzoová) a její deriváty, které mohou uvolňovat volné radikály a vyvolávat alergické reakce, a proto se jejich použití dnes již nedoporučuje. Avobenzon je považován za jeden z nejbezpečnějších chemických filtrů, i když je fotolabilní a vyžaduje stabilizaci [4]. Studie o výskytu organických UV filtrů v českém vodním prostředí ukazuje, že tyto látky jsou perzistentní, bioakumulativní a některé z nich vykazují antiprogestagenní aktivitu, což vyvolává obavy z jejich negativních účinků na vodní ekosystémy i lidské zdraví [37]. Tyto nevýhody vedou některé spotřebitele k preferenci minerálních filtrů, které jsou považovány za bezpečnější alternativu, protože nejsou absorbovány do krevního oběhu a vykazují lepší stabilitu vůči UV záření [4, 31, 38].

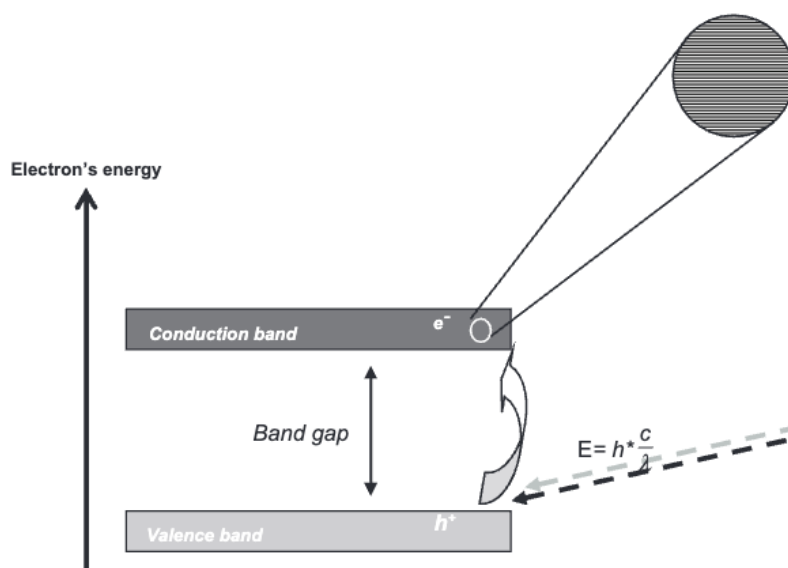
2.2 Fyzikální UV filtry (anorganické)

Minerální nebo anorganické UV filtry, zejména oxid zinečnatý (ZnO) a oxid titaničitý (TiO₂), nejen odrážejí a rozptylují UV záření, jak se tradičně uvádí, ale také významně absorbují UV záření [11, 39–41].

2.2.1 Polovodičový princip a absorpce UV záření

Tyto látky fungují jako polovodiče, které díky specificky definovanému zakázanému pásu (band gap) absorbují UV záření určitých vlnových délek odpovídající jeho energii, jak je znázorněno na Obrázku 6. Energetický pásový model polovodiče vysvětluje, že elektrony se za běžných podmínek nacházejí ve valenčním pásu. Když materiál pohltí světlo s energií odpovídající nebo vyšší, než je šířka zakázaného pásu (band gap), dojde k excitaci elektronu do vodivostního pásu. Ve valenčním pásu tím vzniká prázdné místo označované jako díra (h⁺). Tato excitace je základem fotoprotektivního účinku anorganických UV filtrů [11].

Pokud tedy energie UV záření odpovídá nebo překračuje tuto energetickou bariéru, dochází k přechodu elektronu z valenčního pásu do vodivostního. Tím se účinně pohltí energie UV fotonu, který pak nemůže proniknout hlouběji do pokožky a způsobit její poškození [11, 40]. U TiO₂ odpovídá energie zakázaného pásu 3.2 eV a u ZnO 3.37 eV. Naopak ve viditelném spektru, tedy při vlnových délkách nad hranicí absorpční energie, tyto materiály světlo spíše odrážejí a nevykazují absorpční schopnosti [24, 40].



Obrázek 6 – Energetická pásová struktura polovodiče. Převzato z [11].

Optická měření ukazují, že odrazivost oxidu zinečnatého a oxidu titaničitého v UV oblasti činí v průměru pouze 4–5 %, což představuje velmi nízkou úroveň ochrany [40]. Některé studie však uvádějí vyšší hodnoty – odhadovaná zpětná odrazivost činila až 10 % u TiO_2 a 15 % u ZnO , i když i tyto hodnoty jsou relativně nízké a potvrzují, že hlavním mechanismem ochrany je absorpce, nikoliv odraz [11, 40]. U nanočástic těchto filtrů je absorpce UV dokonce výraznější než u větších částic. Zmenšení částic na nanorozměry zvyšuje absorpci zejména v UVB oblasti na úkor absorpce v UVA pásmu, což mění spektrum ochrany proti UV záření [9, 11].

2.2.2 Bezpečnost a regulační požadavky

Fyzikální filtry jako ZnO a TiO_2 jsou považovány za bezpečné a účinné. Díky své větší velikosti částic nejsou absorbovány do pokožky, maximálně do stratum corneum a jen výjimečněji hlouběji, což je činí preferovanou volbou pro osoby obávající se systémové absorpce chemických filtrů [4, 11]. Jsou také šetrnější k životnímu prostředí, protože je menší pravděpodobnost, že způsobí poškození, například mořských ekosystémů, jako jsou korálové útesy [4]. Původně měly fyzikální filtry tendenci zanechávat bílý film na pokožce, což bylo esteticky nepříjemné. Tento problém byl částečně vyřešen vývojem nanočástic, které umožňují téměř transparentní aplikaci díky menší velikosti částic, jež méně rozptylují viditelné světlo [42]. Aktuální studie ovšem ukazují, že i fyzikální filtry zejména nano- ZnO mohou uvnitř buněk vykazovat subcelulární toxicitu. Bylo zjištěno, že rozpustné frakce ZnO mohou být internalizovány a metabolizovány, přičemž vznikají reaktivní produkty s vyšší toxicitou, a zároveň mohou při vyšší expozici způsobit genotoxické a neurotoxické účinky, jak bylo pozorováno u lidských buněk i modelových organismů [41, 43, 44].

Nanomateriály jsou regulovány podle Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1223/2009 o kosmetických přípravcích [30]. Před jejich použitím v kosmetice musí být provedeny důkladné testy bezpečnosti, aby bylo prokázáno, že nevyvolávají zdravotní rizika, zejména pokud jde o absorpci do kůže a možné poškození buněk vlivem produkce ROS. Produkce ROS je zvláště problematická u anatasové formy TiO_2 , což je důvod pro povrchovou úpravu, inkorporaci do hydrogelů nebo lipidových nosičů a možné riziko tak snížit [11, 31, 44].

Ačkoli fyzikální filtry nejsou absorbovány do krevního oběhu jako chemické filtry, mohou mít i přesto nepříznivé účinky na buněčné úrovni, zejména v souvislosti s produkcí ROS. Penetrace nanočástic kůží je podle dostupných dat omezená na rohovou vrstvu

epidermis, a většina nanočástic neproniká ani do hlubších vrstev kůže čili při topickém použití v kosmetice nepředstavují významné zdravotní riziko [11, 31, 41]. Přesto je vhodné sledovat jejich dlouhodobé účinky na buněčné struktury, zejména u citlivé či poškozené pokožky. Celkově však současné důkazy podporují závěr, že nanočástice fyzikálních UV filtrů jsou při správném použití bezpečné [31].

3 OPALOVACÍ PŘÍPRAVKY

Už v dávných civilizacích si lidé uvědomovali vliv slunečního záření na pokožku, ačkoliv bylo Slunce vnímáno jako božstvo, zároveň se objevovaly první pokusy o ochranu kůže. Již staří Egypťané okolo roku 4000 př. n. l. používali výtažky z rýže, jasmínu a vlčího bobu nejen z náboženských důvodů, ale i pro ochranu pokožky před sluncem. Ve starověkém Řecku si sportovci při tréninku mazali tělo směsí oleje a písku, zatímco v Indii bylo už kolem roku 500 př. n. l. popsáno použití látky podobné oxidu zinečnatému (pushpanjan) k ošetření ran a popálenin – látky, která je dnes součástí fyzikálních UV filtrů [45].

Ve středověku a novověku se ochrana před sluncem soustředila spíše na dosažení světlého tónu pleti, který byl kulturně vnímán jako atraktivní a ušlechtilý. Až s rozvojem vědy ve 20. století začala být sluneční expozice spojována s riziky spálení, stárnutí kůže a rakovinou. To vedlo k vývoji moderních opalovacích přípravků, jejichž výzkum a komerční význam dnes stále roste. Zásadní posun nastal v roce 1820, kdy se poprvé objevily důkazy o souvislosti mezi slunečním zářením a vznikem spálenin na kůži. To vedlo k hledání látek s absorpční schopností vůči UV záření, načež v roce 1891 vznikl první chemický opalovací přípravek s acidifikovaným síranem chininu jako účinnou látkou, který byl Friedrichem Hammerem formulován do krému a masti. Tento vývoj postupně vedl ke vzniku moderních opalovacích přípravků, jak je známe dnes [45].

3.1 Klasifikace a formy opalovacích přípravků

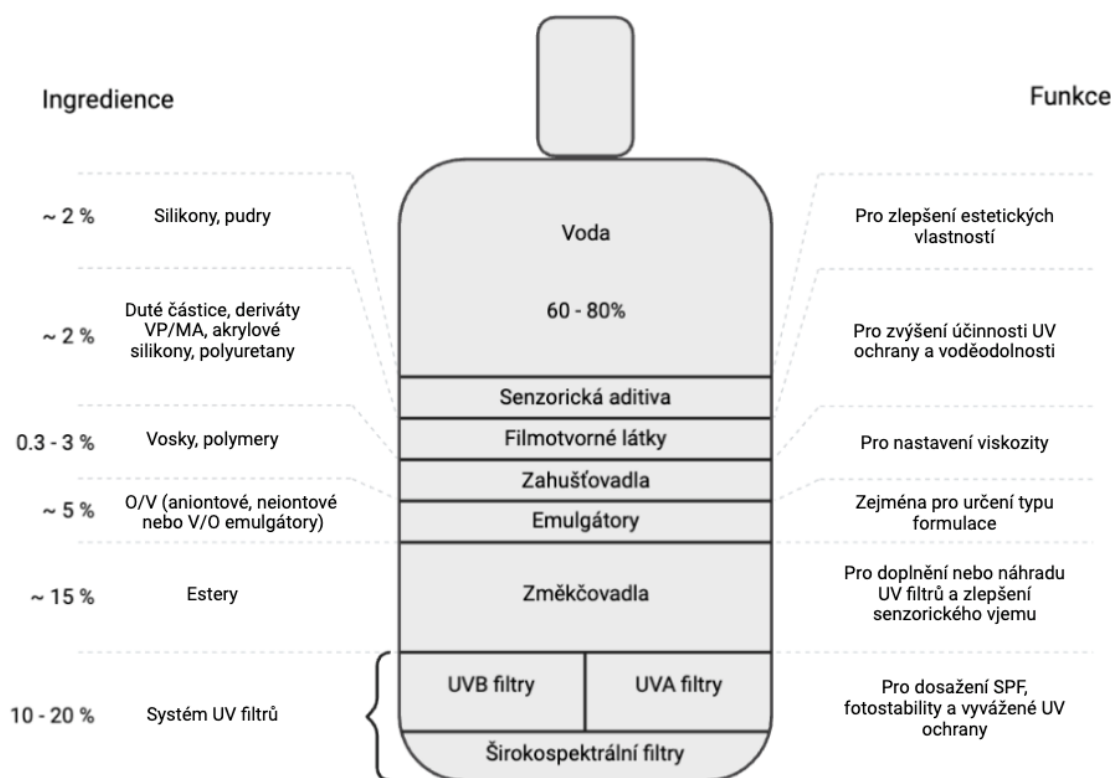
Opalovací přípravky (sunscreeny) představují topické produkty určené k ochraně pokožky před škodlivými účinky UV záření [32]. V Evropské unii jsou tyto přípravky klasifikovány jako kosmetické výrobky dle nařízení (ES) č. 1223/2009, zatímco ve Spojených státech amerických spadají pod kategorii volně prodejných léčiv, což ovlivňuje jejich regulaci i složení [32].

V současnosti jsou opalovací prostředky dostupné v celé řadě galenických forem – kromě tradičních krémů a mlék se běžně využívají i spreje, gely, tyčinky, oleje, pěny či pudry. Výběr konkrétní formy se odvíjí od typu pokožky, oblasti aplikace, kosmetických preferencí i životního stylu uživatele [46]. Současně je však výběr vhodného přípravku pro spotřebitele stále náročnější. Trh nabízí široké spektrum produktů s různými typy UV filtrů, textury, způsobu aplikace a marketingovými tvrzeními jako „broad spectrum“, „fragrance-free“, „oil-free“ či „reef-safe“. I přes relativně drobné rozdíly ve složení bývá

volba komplikovaná množstvím informací a značení, které není vždy snadno srozumitelné [45].

3.1.1 Složení a vlastnosti opalovacích přípravků

Kromě aktivních složek (UV filtrů) zahrnují opalovací přípravky také další komponenty, konkrétně změkčovadla, konzervační látky, stabilizátory, emulgátory, vonné složky a barviva, které přispívají k jejich účinnosti, stabilitě a estetickým vlastnostem [29]. Některé příklady složek s jejich funkcemi jsou ilustrovány na Obrázku 7.



Obrázek 7 – Složky opalovacího krému s jejich funkcemi. Vytvořeno pomocí BioRender.com.

Vlastnosti přípravků lze z hlediska kvality rozdělit na fyzikální (např. voděodolnost, textura, roztíratelnost), chemické (stabilita, kompatibilita, fotoinertnost) a funkční. Funkční vlastnosti zahrnují zejména schopnost zajistit širokospektrální UV ochranu, minimalizovat systémovou absorpci a neutralizovat volné radikály, které vznikají při expozici slunečnímu záření. Úroveň ochrany se zpravidla označuje pomocí slunečního ochranného faktoru (*sun protection factor*, SPF), který vyjadřuje relativní dobu ochrany před spálením [15]. Podrobněji je princip SPF popsán v kapitole 4.

Díky rostoucímu povědomí o významu fotoprotekce se staly opalovací přípravky nedílnou součástí každodenní péče o pleť, zejména v oblasti prevence fotostárnutí, hyperpigmentace a podpory celkového zdraví kůže [45].

3.2 Účinnost v reálných podmínkách a používání spotřebitelů

Navzdory rostoucímu povědomí o ochraně před UV zářením a zvýšenému používání opalovacích přípravků byl v posledních desetiletích zaznamenán nárůst incidence maligního melanomu. Tento paradox vyvolal diskusi o možných příčinách, mezi které patří například nesprávná aplikace opalovacích krémů, nedostatečná UVA ochrana ve starších přípravcích, nebo rizikové chování uživatelů, kteří po aplikaci krému tráví delší čas na slunci. Další hypotézy zahrnují vliv klimatických změn a zlepšenou diagnostiku, která může zvyšovat počet zaznamenaných případů [47]. Tyto faktory naznačují, že samotné používání jakýkoliv opalovacích prostředků nemusí být dostatečné, pokud není doprovázeno správným způsobem aplikace a volbou kvalitního přípravku se širokospektrální ochranou [47, 48].

K nejčastějším problémům patří aplikace nedostatečného množství přípravku – studie ukazují, že běžní uživatelé nanášejí pouze 0,5–1 mg/cm², zatímco standardizované testování SPF probíhá při množství 2 mg/cm² [32]. Dalším problémem je nepravidelná re aplikace, přestože přípravky ztrácejí účinnost vlivem potu, tření, kontaktu s vodou nebo jednoduše plynutím času. Mnoho uživatelů aplikuje opalovací přípravek pouze jednou denně, často navíc až po příchodu na slunce. Časté je také nerovnoměrné nanášení a vynechávání rizikových oblastí jako jsou uši, krk, zátylek, vlasová linie nebo nártý. Tyto faktory naznačují, že účinnost opalovacích přípravků je v běžném používání často výrazně nižší, než by odpovídalo laboratorním podmínkám [24, 49].

3.2.1 Širokospektrální opalovací přípravky

Aby byl opalovací přípravek účinný nejen za laboratorních podmínek, ale i při každodenním používání, musí poskytovat spolehlivou ochranu napříč celým spektrem UV záření [50]. Opalovací přípravky, které splňují požadavky na ochranu jak proti UVB, tak proti UVA, se označují jako širokospektrální. Podle kritérií Evropské komise i americké FDA musí být ochrana proti UVA alespoň 1/3 deklarované hodnoty SPF a zároveň musí přípravek vykazovat kritickou vlnovou délku ≥ 370 nm, což znamená, že významná část UVA spektra je absorbována [45, 46, 51].

Moderní širokospektrální přípravky často kombinují organické a anorganické UV filtry. Organické filtry, jako jsou avobenzon, octinoxát, oktokrylen nebo Uvinul A Plus (DHBB, Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate), pokrývají různé části spektra, přičemž bývají doplňovány o stabilizátory nebo nové fotostabilní látky jako Tinosorb S (Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine Bemotrizinol) a Tinosorb M (Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol), které zajišťují dlouhodobou účinnost formulace [32, 46, 50]. Fyzikální filtry poskytují přirozeně široké spektrum absorpce a vynikající fotostabilitu. Díky mikronizaci nebo enkapsulaci se daří minimalizovat jejich viditelnost na pokožce při zachování plné ochranné funkce [51].

Ideální opalovací přípravek by měl poskytovat účinnou a stabilní ochranu proti celému spektru UV záření, být odolný vůči vodě a potu, mít vyvážené složení s ohledem na fotostabilitu a antioxidační ochranu, a zároveň být příjemný při aplikaci. Přípravek s SPF vyšším než 30, který tyto požadavky splňuje, představuje komplexní řešení ochrany pokožky před škodlivými účinky slunečního záření [15].

4 OCHRANNÝ SLUNEČNÍ FAKTOR

Jedním z klíčových parametrů pro hodnocení účinnosti ochranných opalovacích přípravků je ochranný sluneční faktor (SPF). Tento faktor vyjadřuje schopnost přípravku chránit pokožku specificky před poškozením způsobeným UVB zářením, které je zodpovědné za akutní projevy poškození kůže a definuje se jako poměr dávky UV záření potřebné k vyvolání minimálního erytému (zarudnutí) na pokožce chráněné opalovacím přípravkem k dávce UV záření potřebné k vyvolání stejného efektu na nechráněné pokožce (Rovnice 1) [10, 18, 21, 52]. Minimální erytemová dávka (MED) je nejnižší množství UV záření potřebné k tomu, aby způsobila začervenání pokožky. SPF tedy odráží úroveň ochrany proti UV záření, které je zodpovědné za spálení pokožky [15, 18, 21, 39, 53].

$$\text{SPF} = \frac{\text{minimální erytém způsobený na kůži chráněné před sluncem}}{\text{minimální erytém způsobený na kůži nechráněné před sluncem}} \quad (1)$$

Hodnoty SPF se pohybují od SPF 6, což značí nízkou ochranu, až po SPF 50+, které poskytují velmi vysokou ochranu. Například hodnoty SPF 15–25 jsou považovány za střední ochranu, SPF 30–50 za vysokou, a vše nad SPF 50 je označováno jako 50+ v souladu s evropskými i americkými předpisy, které již vyšší hodnoty neuvádějí konkrétně, protože rozdíl v ochraně nad touto hranicí je minimální [39, 53]. Viz Obrázek 8, který klasifikuje úrovně ochrany podle SPF dle doporučení Evropské komise.

category designation	designation of the protection factor (for UVB)	protection factor measurement (SPF)	recommended minimum UVA protection factor
low protection	6	6.0 - 9.9	minimum 1/3 of the SPF stated on the label
	10	10.0 - 14.9	
medium protection	15	15.0 - 19.9	
	20	20.0 - 24.9	
	25	25.0 - 29.9	
high protection	30	30.0 - 49.9	
	50	50.0 - 59.9	
very high protection	50+	60 and more	

Obrázek 8 – Klasifikace stupně sluneční ochrany podle doporučení Evropské komise.
Převzato z [26].

SPF 50 blokuje přibližně 98 % UVB záření, zatímco SPF 100 blokuje zhruba 99 % [39, 53]. Navzdory této skutečnosti mají přípravky s vyšším SPF stále významné výhody, zejména v podmínkách intenzivního slunečního záření. Výzkumy ukazují, že opalovací krémy s SPF 100 poskytují lepší ochranu před spálením než přípravky s SPF 50. Tento poznatek podpořil myšlenku, že by se nemělo omezovat značení SPF hodnot pouze na 50+, protože vyšší SPF může nabídnout lepší ochranu [39, 53]. Dále bylo zjištěno, že správné vrstvení opalovacích přípravků výrazně ovlivňuje jejich účinnost. Například testy ukázaly, že dvojitá aplikace opalovacího krému může zvýšit SPF hodnotu až dvojnásobně, protože zvýšená koncentrace účinných látek zajišťuje lepší absorpci a rozptyl UV záření [54].

Kromě hodnoty SPF je důležité zohlednit i mechanismus ochrany – SPF není výsledkem pouze absorpce UV záření chemickými filtry, ale také rozptylem a odrazem světla fyzikálními filtry, jako jsou oxid titaničitý a oxid zinečnatý. Moderní přípravky často kombinují oba typy filtrů a využívají nanočástice, které zajišťují lepší rozptyl UVB záření a přispívají k esteticky příjemné aplikaci bez viditelného bílého filmu [9].

Je třeba také zmínit, že v reálných podmínkách může být účinnost opalovacích krémů nižší, než udává SPF na obalu. Například použití poloviční dávky přípravku s SPF 50 odpovídá reálné ochraně na úrovni SPF 7–8 [39, 53].

Díky pokroku v analytických metodách lze SPF hodnoty přesněji měřit i bez testování na lidské pokožce. Mezi moderní přístupy patří využití UV-Vis spektroskopie, která simuluje lidskou kůži pomocí speciálních substrátů, jako je polymethylmethakrylát nebo chirurgická páska. Tato metoda umožňuje detailnější analýzu absorpčních a rozptylových vlastností přípravku a lepší srovnání jejich účinnosti [54]. Spolu s dalšími moderními přístupy pak tvoří základ metod, které budou podrobněji rozebrány v následující kapitole.

4.1 Stanovení SPF

Stanovení ochranného slunečního faktoru (SPF) je zásadní pro hodnocení účinnosti opalovacích přípravků. Existují dvě hlavní metodiky, a to *in vivo* (na lidech) a *in vitro* přístupy (v laboratorních podmínkách) [55].

4.1.1 *In vivo* testování

Metoda *in vivo* podle normy ISO 24442 slouží k hodnocení ochrany proti UVA záření. Využívá tzv. persistent pigment darkening (PPD) metodu, při které se sleduje dlouhodobé

ztmavnutí pokožky po expozici UVA záření. Tento přístup umožňuje posoudit schopnost přípravku chránit před dlouhodobým UV zářením, které proniká hlouběji do kůže a souvisí s chronickým poškozením, jako je fotostárnutí nebo poškození DNA [56].

Naopak metoda *in vivo* podle normy ISO 24444 je považována za referenční přístup s vysokou výpovědní hodnotou pro stanovení SPF, tedy ochrany proti UVB záření. Testování probíhá na skupině dobrovolníků, kterým se na záda nanese definované množství přípravku (2 mg/cm^2). Následně je kůže vystavena kontrolovanému UV záření a měří se minimální dávka potřebná k vyvolání mírného zarudnutí (erytému) na ošetřené a neošetřené pokožce. SPF se vypočte jako poměr těchto dvou hodnot. Tato metoda dobře odráží skutečné podmínky používání a poskytuje relevantní výsledek z hlediska ochrany pokožky [55, 57]. Nicméně tato metoda je časově i finančně náročná a eticky sporná, a proto se často využívají *in vitro* metody, které jsou rychlé, jednoduché a cenově dostupné [55].

4.1.2 *In vitro* testování

V roce 2023 byla publikována nová mezinárodní norma ISO 23675, která definuje metodiku *in vitro* stanovení SPF. Tento přístup využívá UV-Vis spektrofotometrii ke stanovení propustnosti UVB záření skrz definovanou vrstvu přípravku nanesenou na syntetickém substrátu, obvykle PMMA destičce [58].

Mezi standardizované metody *in vitro* dále patří ISO 24443, která definuje postup pro stanovení UVA ochrany opalovacích přípravků a fotostability UVA filtrů. Pomocí UV-Vis spektrofotometrie měří propustnost záření v oblasti 320–400 nm na přípravku aplikovaném ve vrstvě 2 mg/cm^2 . Výsledky umožňují stanovit kritickou vlnovou délku ($\geq 370 \text{ nm}$), poměr UVA/SPF a index spektrální uniformity, které jsou klíčové pro klasifikaci přípravků jako širokospektrálních [59].

In vitro metody obecně využívají především UV-Vis spektrofotometrii v režimu měření transmise vzorku nebo režimu měření difúzně rozptýlené transmise (z ang. *scattered transmission*). Nejrozšířenější spektrofotometrická metoda byla navržena Mansurem (1986) která využívá matematický model pro výpočet SPF ze spektrálních hodnot absorbance ve vlnovém rozsahu UVB (290–320 nm). Tato metoda je jednoduchá, ekonomická a vhodná pro screeningové testování, vývoj formulací i kontrolu kvality [10, 18, 21, 60, 61].

Příprava vzorků pro transmisní spektrofotometrické měření obvykle zahrnuje rozpuštění definovaného množství opalovacího přípravku v ethanolu, ultrazvukovou disperzi, filtraci a naředění vzorku na požadovanou koncentraci [10, 18, 21, 60]. Kalibrační

křivka používaná pro stanovení SPF je obvykle lineární s vysokou korelací ($R^2 > 0,996$), což zajišťuje přesnost výsledků. Pro měření se používají křemenné kyvety s optickou dráhou obvykle 1 cm [62].

Další přístup představuje měření difúzně rozptýlené transmitance využívající speciálně upravené křemenné destičky nebo polymethylmethakrylátové substráty s povrchovou úpravou, které imitují texturu lidské pokožky [52, 55, 63, 64]. Opalovací přípravky se na tyto substráty aplikují v množství 2 mg/cm^2 , což představuje standardizovanou dávku doporučenou americkým Úřadem pro kontrolu potravin a léčiv (FDA) považovanou za optimální množství, které by měl spotřebitel aplikovat při běžném použití přípravku, aby bylo dosaženo deklarované míry ochrany a zároveň laboratorním standardem dávky, který umožňuje reprodukovatelné výsledky při měření SPF [65]. Měří se propustnost UV záření před a po ozáření simulátorem slunečního světla, což umožňuje hodnocení fotostability [52, 63, 64].

Stanovení SPF je možné i u přírodních extraktů, které mají vhodné složení a spektroskopické vlastnosti, například extrakt červeného salátu (*Lactuca sativa*) v etanolu vykazoval velmi vysoké hodnoty SPF (až 35,698 při koncentraci 1000 ppm), což potvrzuje možnost spektrofotometrického *in vitro* screeningu potenciálních přírodních UV filtrů [2].

Obecně platí, že hodnoty SPF získané metodou *in vitro* mohou vykazovat odchylky od deklarovaných hodnot uvedených na výrobcích, přičemž největší odchylky se projevují u přípravků s vysokým deklarovaným SPF [10, 18, 21, 60]. Fotostabilita přípravků je rovněž klíčovým parametrem, kdy opakovaně bylo zjištěno, že některé běžně používané UV filtry (např. Avobenzone, Octinoxate) jsou fotolabilní a dochází k významnému poklesu jejich účinnosti po expozici UV záření [52, 63, 64].

Shrnutím lze konstatovat, že spektroskopické *in vitro* metody jsou efektivní pro rychlé a ekonomické stanovení SPF a poskytují cenné informace pro vývoj, kontrolu kvality i environmentální monitoring. Kombinace těchto metod s *in vivo* testováním představuje optimální přístup pro komplexní hodnocení opalovacích přípravků.

5 VLIV PODMÍNEK NA STABILITU FILTRŮ

Stabilita UV filtrů je klíčovým faktorem ovlivňujícím jejich účinnost a bezpečnost při ochraně kůže před škodlivým ultrafialovým zářením. Mezi hlavní faktory, které ovlivňují stabilitu těchto látek, patří teplota, přítomnost kyslíku, složení formulace a expozice UV záření. Nestabilita může vést ke ztrátě účinku, tvorbě reaktivních vedlejších produktů a snížení celkové fotoprotekce [6].

5.1 Tepelná a oxidační stabilita

Organické UV filtry, jako jsou benzofenonové deriváty (např. oxybenzon), avobenzon, oktokrylen, nebo homosalát mohou podléhat degradaci v důsledku oxidace, hydrolýzy nebo interakcí s jinými složkami kosmetických přípravků [7, 8]. Studie Dennise et al. zkoumala stabilitu šesti běžně používaných chemických UV filtrů (avobenzon, oxybenzon, homosalát, oktinoxát, oktisalát a oktokrylen) při dlouhodobém vystavení reálným vysokým teplotám uvnitř automobilu (až 378 hodin nad 37,8 °C). Výsledky ukázaly, že ani po dlouhodobé expozici nedochází k signifikantní degradaci těchto látek, což naznačuje vyšší tepelnou stabilitu některých filtrů, než se dříve očekávalo [8].

Přesto může vyšší teplota obecně akcelarovat degradační procesy, zejména u nevhodně navržených formulací. Stabilitu filtrů lze zlepšit přítomností solubilizátorů a stabilizátorů, které omezují krystalizaci a degradaci [39]. Další účinnou strategií je enkapsulace filtrů do polymerních nebo lipidových nosičů, které chrání filtry před degradací snížením jejich přímého kontaktu s okolními vlivy [66]. Zajímavý příklad přináší studie s extraktem z hroznových semínek, přirozeným antioxidantem bohatým na katechin a epikatechin. Tyto látky jsou citlivé na teplotu, a při 50 °C jejich obsah klesl až o 63 %. Přesto se hodnoty SPF nezměnily, což ukazuje, že UV filtry zůstaly termicky stabilní a jejich ochranná účinnost nebyla degradací antioxidantů ovlivněna [67].

5.2 Fotostabilita a expozice UV záření

Fotostabilita UV filtrů je zásadní pro udržení jejich účinnosti při vystavení slunečnímu záření. Některé organické UV filtry, jako avobenzon nebo oktokrylen, jsou citlivé na UV záření a mohou podléhat fotodegradaci, což vede ke snížení jejich absorpční schopnosti i tvorbě volných radikálů [6, 68]. FDA označila řadu chemických filtrů včetně avobenzonu a oxybenzonu za nedostatečně prostudované z hlediska bezpečnosti a stability, což podtrhuje důležitost jejich dalšího hodnocení [8].

Zlepšení stability lze dosáhnout několika přístupy: kombinací organických filtrů s anorganickými, použití antioxidantů (např. hydroxytyrosol) nebo enkapsulace do nanočástic (např. ligninových nebo zeolitových) [53, 66].

Stabilita UV filtrů má však i ekologický rozměr. Některé filtry, zejména benzofenonové deriváty, se vyznačují vysokou perzistencí a byly detekovány v mořských sedimentech. Jejich odolnost vůči rozkladu znamená, že se po vymytí z pokožky mohou hromadit v životním prostředí a působit jako endokrinní disruptory [69]. Zvláště benzofenonové filtry jsou známy svou perzistencí v prostředí a některé z jejich degradačních produktů mohou mít hormonálně aktivní účinky [7, 8]. Tato ekologická zátěž souvisí právě se stabilitou látky – čím stabilnější je, tím hůře se rozkládá v přírodě [68].

Celkově lze říct, že stabilita a fotostabilita UV filtrů jsou komplexními faktory ovlivněnými řadou proměnných, včetně chemické struktury, složení formulace a vnějších podmínek. Pokroky v oblasti enkapsulace, využití antioxidantů a kombinace s anorganickými filtry přispívají ke zlepšení dlouhodobé účinnosti a bezpečnosti UV filtrů, a to jak pro spotřebitele, tak pro životní prostředí [6, 66].

5.2.1 Význam fotostabilizace

Zvýšený zájem o fotostabilitu filtrů nastal v 80. letech 20. století po zavedení avobenzonu v Evropě a později i v USA. Avobenzon byl prvním organickým filtrem s účinností proti UVA záření. Tento filtr se však ukázal jako velmi fotolabilní, rychle degraduje na slunci a může reagovat s jinými organickými látkami. To vedlo k intenzivnímu vývoji nových fotostabilních filtrů a fotostabilizátorů. Zatímco v Evropě se zaměřili na vývoj nových stabilních UVA filtrů, v USA probíhal výzkum látek, které by mohly avobenzon stabilizovat. Oba přístupy přinesly úspěšné výsledky, které se dnes široce využívají v kosmetickém průmyslu [68].

5.2.2 Nové přístupy k fotostabilizaci

V reakci na problém fotodegradace většina výrobců dnes preferuje fotostabilní filtry nebo navrhuje formulace tak, aby byly odolnější vůči UV záření. Obvykle se jedná o kombinaci různých typů filtrů, které se navzájem doplňují, s přísadami látek zvyšujících jejich stabilitu [8, 15].

Jednou z inovativních metod je enkapsulace UV filtrů do zeolitů. Tato metoda byla testována na filtrech jako oktinoxát a avobenzon. Použití zeolitů typu LTL vedlo ke zvýšení

stability a snížení propustnosti filtrů skrz pokožku. Výsledky ukázaly, že hybridní emulze měly vyšší fotostabilitu než běžné formulace [70].

Další perspektivní metodou je použití pevných lipidových mikročástic (SLM), které napomáhají snížit fotodegradaci citlivých filtrů. Ve studii Martinsa et al. byla vyvinuta formulace s obsahem avobenzonu a přírodního flavonoidu rutinu, známého pro své antioxidační, protizánětlivé a fotoprotektivní účinky. Formulace vykazovala vysokou enkapsulační účinnost a významně omezila fotodegradaci avobenzonu. Tato kombinace tak představuje slibnou strategii pro zvýšení fotostability, bezpečnosti i šetrnosti k životnímu prostředí [71].

II PRAKTICKÁ ČÁST

6 CÍLE EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI

Cílem experimentální části této diplomové práce bylo:

- 1) provést charakterizaci kosmetických přípravků s UV filtry pomocí spektroskopických a mikroskopických technik UV-Vis, FTIR, SEM-EDS, XRD, optické mikroskopie, TGA;
- 2) vystavit tyto přípravky zátěžovým podmínkám, konkrétně zvýšené teplotě a UV záření, po stanovené časové úseky simulující reálné podmínky používání během letní sezony;
- 3) porovnat a vyhodnotit změny jejich vlastností před a po zátěži, se zaměřením na stabilitu a/nebo změnu vlastností obsažených chemických a fyzikálních UV filtrů.

Důvodem tohoto testování bylo posouzení efektivity a stability opalovacích přípravků s chemickými a fyzikálními UV filtry během běžného používání bez opakovaného nanášení, což má zásadní vliv na ochranu pokožky před škodlivými účinky slunečního záření.

7 MATERIÁLY A METODY

7.1 Studované vzorky

Pro experimentální práce byly zvoleny dva typy dostupných opalovacích prostředků uvedených na Obrázku 9, jejichž složení je uvedeno v Tabulce 1:

- 1) EUCERIN, Sun Protection Oil Control Face Sun Gel-Creme Ultra-Light SPF 50+, Německo: Beiersdorf AG (EUC). Vzorek EUC je zástupce opalovacích prostředků s chemickými UV filtry.
- 2) URIAGE EAU THERMALE, Bariésun Mineral Cream SPF 50+, Francie: Laboratoires Dermatologiques d'Uriage (URI). Vzorek URI zastupuje opalovací prostředky s fyzikálními UV filtry.



Obrázek 9 – Vybrané vzorky opalovacích prostředků Eucerin (vlevo) a Uriage (vpravo).

Formulace obou vybraných vzorků je velmi komplexní obsahující, mimo UV filtry, řadu organických i anorganických látek, které zajišťují, aby finální vlastnosti opalovacích prostředků byly funkční a sensoricky příjemné. UV ochrana je ve vzorku EUC zajištěna šesti organickými UV filtry, především aromatickými alkoholy, dusíkovými heterocykly a jejich kombinací, vzorek URI obsahuje dva anorganické filtry, konkrétně ZnO a TiO₂.

Tabulka 1 – Složení vzorků EUC a URI dle chemické povahy a funkčních skupin.

	Vzorek 1 = EUC	Vzorek 2 = URI
Chemická povaha	Ingredience dle INCI	
Organické složky		
Alkoholy	Alcohol Denat, Behenyl Alcohol, Cetearyl Alcohol, Glycerin, Caprylyl Glycol	Butylene Glycol, Glycerin, Octyldodecanol
Estery	Butylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate, C12-15 Alkyl Benzoate, Dibutyl Adipate, Dicaprylyl Carbonate, Cetyl Palmitate, Glyceryl Stearate, Sodium Stearoyl Glutamate	Dicaprylyl Carbonate, Neopentyl Glycol, Diheptanoate, Tocopheryl Acetate, Ascorbyl Tetraisopalmitate, Propylene Carbonate
Karboxylové kyseliny/soli	Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid, Glycyrrhetic Acid	Citric Acid, Stearic Acid
Fenoly a antioxidanty	Tocopherol, Phenoxyethanol, Hydroxyacetophenone	
UV Filtry (aromatické sloučeniny)	Butyl Methoxydibenzoylmethane, Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine, Ethylhexyl Triazone, Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate, Diethylhexyl Butamido Triazone, Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid	
Polysacharidy	Xanthan Gum, Distarch Phosphate	Glucose, Trehalose, Xanthan Gum
Ostatní (extrakty, vosky, parfemace)	Glycyrrhiza Inflata Root Extract, Copernicia Cerifera Cera, Hydrogenated Rapeseed Oil, Parfum	Cera Alba, Hydrogenated Polydecene, Triethoxycaprylylsilane
Anorganické složky		
Oxidy / minerály	Silica Dimethyl Silylate	Alumina
Anorganické UV filtry		Zinc Oxide [nano], Titanium Dioxide [nano]
Anorganické soli		Sodium Chloride, Magnesium Sulfate
Polymery / syntetické filmotvorné látky		
		Nylon-12, PEG-30 Dipolyhydroxystearate, Polyglyceryl-3 Diisostearate, Dimethicone, Distearidimonium Hectorite

7.2 Příprava vzorků

Pro přípravu vzorků opalovacích prostředků, a to jak pro jejich charakterizaci, tak následné testování stability při zvýšené teplotě a pod UV zářením, byly využity následující materiály a pomůcky.

Chemikálie a přístroje pro čištění substrátů:

- HELLMANEX® III (čistící roztok pro kyvety, Hellma Analytics)
- Aceton ($\geq 99,5$ %, 58.08 g/mol, CAS 67-64-1, VWR Chemicals)
- Isopropanol (p.a., 60.10 g/mol, CAS 67-63-0, Penta Chemicals)
- Ultrazvuková lázeň VWR USC-207 (objem cca 2 l, časovač 0–30 min, nerezová nádoba, provozní frekvence ~ 35 kHz, VWR International) – použito pro čištění křemenných skel před nanášením opalovacího prostředku.

Substráty a pomůcky pro nanášení vzorků:

- Křemenné sklo (SiO_2 , 3x3 cm, jedna strana matná, jedna strana lesklá, typ 1 – transmittance nad 90 % na 210 nm, UVC Servis)
- Izolepa (běžná kancelářská lepicí páska)
- Čepele pro zalamovací nůž (šířka 9 mm, segmentované, kompatibilní s běžnými kancelářskými zalamovacími noži)
- Výtisky držáků z 3D tiskárny pro uchycení substrátů ke snadnému nanášení vrstvy opalovacího prostředku.

Přístrojové vybavení pro přípravu vzorků:

- Analytické váhy k vážení množství nanášení vzorku na substrát RADWAG XA 52/X.

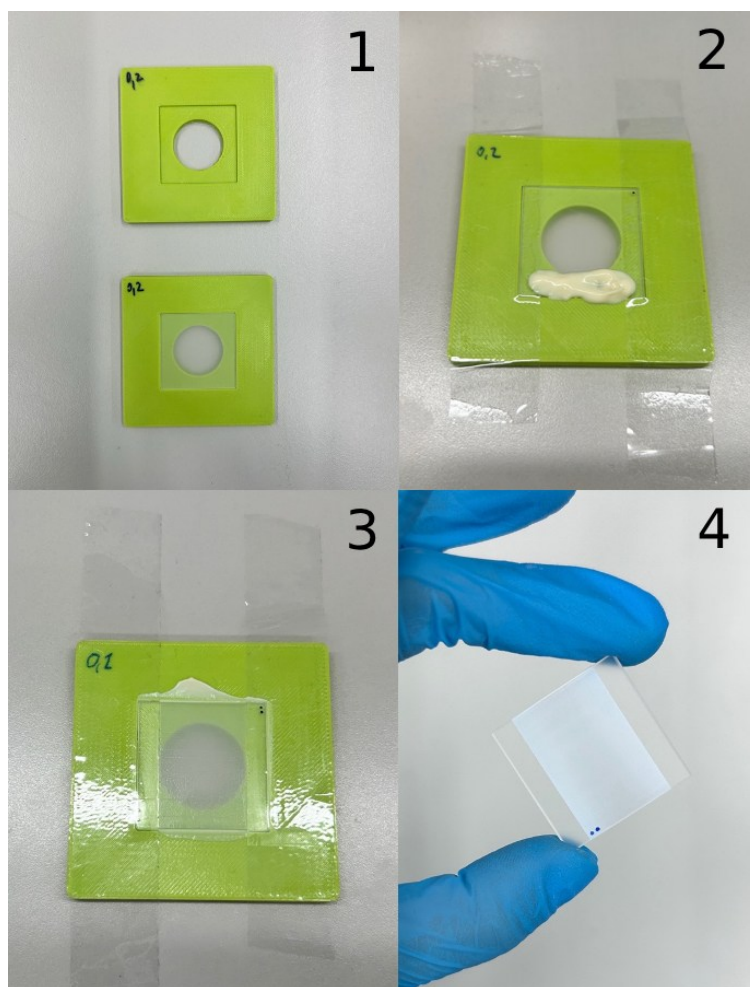
7.2.1 Optimalizace nanášení vzorků na substráty

Křemenné substráty byly očištěny postupným ponořením do kádinky s čistícím roztokem Hellmanex (několik kapek v demineralizované vodě), demineralizované vody, acetonu a isopropanolu. Každý substrát byl ponořen do každého roztoku po dobu 10 minut za použití ultrazvukové lázně. Po očištění byly substráty vloženy do sušárny k úplnému vyschnutí.

Pro dosažení rovnoměrné vrstvy opalovacích přípravků na křemenných substrátech byla provedena optimalizace nanášení.

Za účelem dosažení rovnoměrné a reprodukovatelné vrstvy přípravků byly vytištěny nástavce pomocí 3D tiskárny z materiálu CPE HG100 (Filamentum Manufacturing Czech s.r.o.). Tisk nástavců nebyl předmětem experimentální práce. První testovaný nástavec měl hloubku 1 mm, ale pro složité vyjmutí substrátu byl nevyhovující. Druhý nástavec bez fixačních okrajů rovněž nebyl vhodný, protože křemenný substrát nebylo možné pevně upevnit. Ideální se ukázal třetí nástavec s hloubkou 2 mm a centrálním otvorem, který umožnil pevné upevnění substrátu za okraje pomocí izolepy. Izolepa byla vždy nalepena přesně po okrajích, což zajistilo jednotnou tloušťku vrstvy i konzistentní vzdálenost substrátu od okraje nástavce. Po nanesení krému byl použit zalamovací nůž k rovnoměrnému rozprostření přípravku přes otvor, čímž byla vytvořena tenká vrstva odpovídající tloušťce lepící pásky.

Postup nanášení přípravku je znázorněn na Obrázku 10. Nejprve byl připraven čistý nástavec, který sloužil k uchycení substrátu (Obrázek 10-1) Do tohoto nástavce byl následně vložen vyčištěný křemenný substrát o rozměru 3×3 cm, přičemž jeho okraje byly pevně zafixovány k pracovnímu podkladu pomocí kancelářské izolepy, aby se během aplikace vrstvy nepohnul. Na jednu stranu plochy skla byl následně nanesen opalovací přípravek v přiměřeném množství (Obrázek 10-2), který byl rovnoměrně rozprostřen po celém vymezeném povrchu pomocí čepele ze zalamovacího nože, aby vznikla tenká vrstva (Obrázek 10-3). Po odstranění nástavce a izolepy zůstalo na křemenném skle rovnoměrně pokrytém krémem pouze vymezené aplikační pole, které bylo připraveno k následné spektroskopické analýze (Obrázek 10-4).



Obrázek 10 – Postup nanášení přípravku.

V rámci optimalizace byla pravidelně kontrolována hmotnost naneseného přípravku před a po aplikaci. Bylo zjištěno, že počáteční množství přípravku naneseného na substrát nemělo díky manuálnímu nanášení vliv na konečnou hmotnost rovnoměrně rozprostřené vrstvy, proto nebylo nutné přesné dávkování. Hmotnost naneseného vzorku se u opalovacího přípravku EUC pohybovala v rozmezí 14,2–23,3 mg a u URI 12,3–25,3 mg, což odpovídá 1,58–2,59 mg/cm² substrátu u EUC a 1,37–2,81 mg/cm² substrátu u URI. Tento optimalizovaný postup nanášení byl následně využit pro všechny prováděné analýzy a poskytl spolehlivé výsledky, potřebné k posouzení stability přípravků.

7.3 Expozice vzorků teplotě a UV záření

Přístrojové vybavení pro expozici vzorků:

- Sušárna MEMMERT VO400 pro vytvoření podmínek stárnutí vzorků při zvýšené teplotě ve vzduchu
- UV lampa Analytik Jena US pro vytvoření podmínek fotostárnutí vzorků pomocí simulace slunečního záření, intenzita záření byla změřena pomocí radiometru RM 22 (Opsytec Dr. Gröbel) a činila 2.6 mW/cm^2

Pro simulaci podmínek, kterým jsou kosmetické přípravky vystaveny během používání v letní sezóně, byly zvoleny čtyři různé modelové expoziční situace:

- 1) v sušárně při teplotě 36°C , což simulovalo opalovací prostředek nanesený na pokožce při pobytu na slunci. Vzhledem k tomu, že je pokožka chlazená přirozeným mechanismem pocení neměl by být opalovací prostředek vystaven příliš vyšší teplotě. Při krátkodobém přehřátí pokožka reaguje pálením a logicky nastává její překrytí a zchlazení
- 2) v sušárně při teplotě 85°C vysokých teplotách (například při ponechání produktu v uzavřeném automobilu během letního dne, kdy teplota uvnitř vozidla může snadno přesáhnout 80°C)
- 3) pod UV lampou s UVA zářením
- 4) pod UV lampou s UVB zářením

Každý typ vystavení podmínkám byl sledován ve více časových bodech, které byly zvoleny s ohledem na časové možnosti provedení experimentu. Přehled všech podmínek a odpovídajících časových intervalů je uveden v Tabulce 2:

Tabulka 2 – Časové intervaly měření ve zvolených podmínkách expozice.

	Časové intervaly měření
Zvýšená teplota 36°C	0,5 h, 1 h, 1,5 h, 2 h, 2,5 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 7 h, 8 h
Zvýšená teplota 85°C	0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h
UVA záření	0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 7 h, 14 h, 21 h, 28 h
UVB záření	0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, 24 h, 32 h

7.4 Charakterizační metody

7.4.1 UV-Vis spektroskopie

UV-Vis spektroskopie je analytická metoda založená na absorpci ultrafialového (UV) a viditelného (Vis) záření látkami, které obsahují chromofory – strukturální jednotky schopné absorbovat světlo o určité vlnové délce. Při průchodu záření vzorkem dochází k jeho částečné absorpci, přičemž výsledkem je spektrum závislosti absorpance nebo transmitance na vlnové délce záření. Měření poskytuje informace o složení a změnách ve fyzikálně-chemických vlastnostech vzorku v závislosti na vnějších podmínkách.

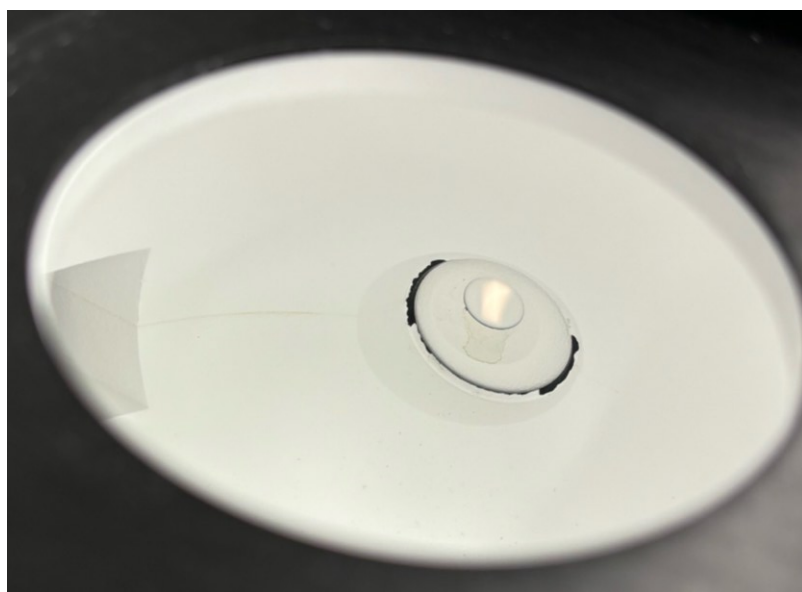
Pro měření vzorků s neprůhlednou nebo rozptylující strukturou, u kterých dochází nejen k absorpci, ale i k výraznému rozptylu světla, se jako doplněk ke klasickému spektrometru používá integrační koule. Jedná se o sférický optický prvek s vysoce odrazivým vnitřním povrchem, který zajišťuje vícenásobné odrazy dopadajícího záření a jeho rovnoměrné rozptýlení uvnitř koule. Díky tomu umožňuje zaznamenat nejen přímé světlo, které prošlo vzorkem, ale i difúzně rozptýlené záření, jež by v běžném uspořádání nebylo detekováno. Podle způsobu umístění vzorku vůči vstupním a výstupním otvorům integrační koule lze získat informace jak o absorpanci (např. u chemických UV filtrů), tak o rozptylových vlastnostech materiálu (charakteristický zejména pro fyzikální UV filtry obsahující nanočástice oxidu titaničitého nebo zinečnatého) [9, 54].

Tento princip měření vychází z metodik popsaných např. Taylor a kol. [9], kde byly kosmetické přípravky s nanočásticemi testovány na různých nosičích (křemenná destička, chirurgická páska) pomocí režimů scatter transmission (měření rozptylu záření procházejícího vzorkem) a měření absorpance uvnitř koule. Studie ukazuje, že rozptyl částic menších než 800 nm (typické pro nanoformy) je silně závislý na vlnové délce, zatímco větší částice rozptylují světlo rovnoměrně napříč UV spektrem.

Ve své práci navazuje i Dlugos [54], která testovala SPF metodou *in vitro* pomocí chirurgické pásky Nexcare® Transpore coby modelového substrátu imitujícího lidskou pokožku. Vzorky byly aplikovány ve dvou vrstvách a následně bylo měřeno procentuální propustnosti UV záření, přičemž výpočty SPF zohledňovaly erytemální účinnost UV záření, sluneční spektrum a tzv. MPF faktor (reciproční hodnota transmitance). Tento přístup umožnil získat reálné hodnoty SPF bez potřeby testování na lidské kůži.

Tyto poznatky potvrzují, že použití integrační koule v kombinaci s UV-Vis spektroskopií představuje vhodnou metodu pro hodnocení UV ochrany, včetně analýzy rozptylu a absorpce, s vysokou přesností a reprodukovatelností. Díky tomu je tato metoda vhodná nejen pro kontrolu kvality, ale i pro vývoj nových fotoprotektivních formulací.

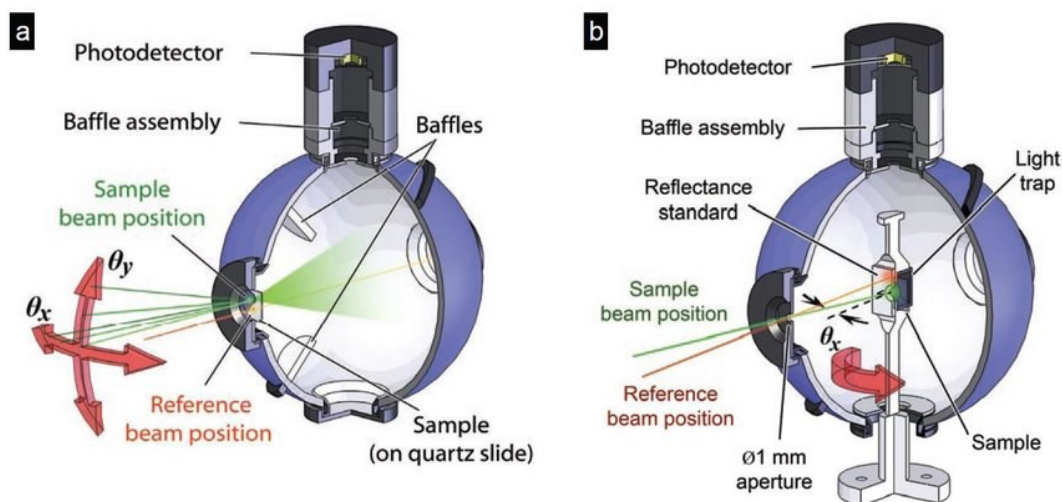
Měření bylo provedeno na UV-Vis-NIR spektrometru LAMBDA 1050 (PerkinElmer), vybaveném 150 mm integrační koulí. Na referenčním a reflektačním portu integrační koule byl umístěn bílý standard. Měření bylo nastaveno na rozsah vlnových délek od 800 nm do 200 nm, aby byla pokryta celá UV a Vis oblast. Datový interval byl nastaven na 1,00 nm, rychlost skenování na 266,75 nm/min a přepnutí lampy probíhalo při 319,20 nm. Před měřením vzorků opalovacích prostředků bylo provedeno měření s čistým substrátem, konkrétně 100 % transmittance (100%T) a 0 % transmittance (0%T) s použitím interního atenuátoru (clony), které sloužilo ke korekci základní linie a automatickému odečtení vlivu substrátu ze spekter vzorků. Výsledné spektrum bylo zaznamenáno jako závislost transmittance na vlnové délce. Před samotným měřením byla také nastavena pozice clony, která se vkládá do optické trasy záření před integrační kouli tak, aby záření dopadalo přesně do středu apertury tvořící měřenou plochu vzorku/standardu na reflektančním portu integrační koule (viz Obrázek 11). Toto nastavení je důležité proto, aby při měření dopadalo záření pouze na vzorek a porty, a ne na stěny integrační koule. Pokud se tak stane, dojde s čistým substrátem k naměření nižších hodnot transmittance než 100% a dojde ke zkreslení výsledků.



Obrázek 11 – Nastavení velikosti clony a pozice paprsku.

Vzorky byly zanalyzovány ve dvou režimech měření:

- 1) Měření přes transmisní (vstupní) port integrační koule (viz Obrázek 12.a): umožnilo zachytit záření, které prošlo vzorkem umístěným před vstupem do koule, tedy jak přímou transmitanci, tak i difúzně rozptýlenou složku ve směru průchodu záření. Toto uspořádání je vhodné zejména pro hodnocení celkové propustnosti vzorku, včetně rozptylového chování materiálu. Souhrnně je tento podíl označován jako difúzně rozptýlená transmitance (scattered transmittance). Měření bylo provedeno jednak na čerstvě připravených vzorcích pro porovnání s měřením uvnitř integrační koule, jednak na vzorcích vystavených zvýšené teplotě a UV záření, aby bylo možné zhodnotit vliv těchto podmínek na optické vlastnosti opalovacích prostředků a funkčnost jejich UV filtrů.
- 2) Měření uvnitř integrační koule (viz Obrázek 12.b): vzorek byl umístěn přímo dovnitř koule na držák a natočen pod úhlem 10° vůči dopadajícímu paprsku. Toto uspořádání umožňuje zachytit světlo rozptýlené vzorkem ve všech směrech a tím získat informaci o jeho difúzní složce. Měření bylo provedeno při laboratorní teplotě u čerstvě připravených vzorků. Cílem bylo charakterizovat výchozí optické vlastnosti opalovacích přípravků a určit míru jejich rozptylu.



Obrázek 12 – Schéma měření pomocí integrační koule: (a) uspořádání pro měření transmitance se vzorkem před vstupem do koule; (b) uspořádání pro měření odrazivosti se vzorkem uvnitř koule. Převzato z [72].

Vyhodnocení spektrálních dat probíhalo ve dvou krocích odpovídajících dvěma režimům měření. Nejprve byla porovnána spektra difúzně rozptýlené transmitance a difúzního rozptylu obou zkoumaných vzorků (EUC a URI) při laboratorní teplotě, s cílem

posoudit jejich výchozí optické vlastnosti a vliv složení na chování UV filtrů. Následně byla analyzována změna těchto spekter po expozici simulovaným podmínkám letní sezóny, tj. zvýšené teplotě a UV záření.

Vzorky byly vystaveny zátěži v časových intervalech viz Tabulka 2. Pro každý časový bod byla zaznamenána spektra difúzně rozptýlené transmitance. Data byla získána v jednotkách %T (procentech transmitance) a následně převedena do formátu $1/T = 10^{-A}$, který odpovídá potřebám výpočtu SPF dle normy ISO 24443.

Výpočet SPF

Pro samotný výpočet SPF byla využita výpočtová tabulka ISO 24443 – UVA Calculation Sheet, dostupná s normou. Tato tabulka umožňuje výpočet efektivního SPF na základě vstupních spektrálních dat, přičemž zohledňuje erytemální účinnost UV záření a standardizované spektrální rozložení intenzity UV záření. Nejprve je vypočten tzv. $SPF_{in vitro, 0}$ dle rovnice (2), jako podíl integrálu součinu erytemálního akčního spektra $E(\lambda)$ (uvedeno v normě) a intenzity UV solárního spektra produkovaného solárním simulátorem $I(\lambda)$ v jednotkách $W/m^2/nm$ (uvedeno v normě) a integrálu součinu $E(\lambda)$, $I(\lambda)$ a naměřené absorbance (resp. transmitance) vzorku. Vždy integrováno přes rozsah vlnové délky odpovídající UVB a UVA regionu, tj. 290–400 nm s krokem $d\lambda$ rovným 1 nm. Každý vzorek EUC a URI nanosený na křemenném substrátu byl změřen 3x.

$$SPF_{in vitro, 0} = \frac{\int_{290}^{400} E(\lambda) \times I(\lambda) \times d\lambda}{\int_{290}^{400} E(\lambda) \times I(\lambda) \times 10^{-A_0(\lambda)} d\lambda} \quad (2)$$

Dále se provede výpočet korigovaného $SPF_{in vitro, adj}$ (adjusted), který je přepočtený koeficientem C dle rovnice (3) a hodnotu naměřenou při *in vivo* testování tak, aby hodnota C byla v rozmezí 0,6 až 1,6, a aby SPF hodnota odpovídala reálné hodnotě SPF. Stanovení koeficientu C se provádí iteračně, dokud se $SPF_{in vitro, adj}$ neblíží/nerovná SPF *in vivo*. Pro výpočet v rámci diplomové práce byl místo *in vivo* stanoveného SPF pro srovnání zvolen SPF 60 vzhledem k tomu, že testované přípravky byly oba SPF 50+. Tato korekce se provádí z důvodu, že rovnice (2) vychází z Lambert-Beerova zákona pro ideální roztoky, a pro tenké vrstvy nanesené na substrátech poskytuje často nadhodnocené výsledky.

$$SPF_{in vitro, adj} = \frac{\int_{290}^{400} E(\lambda) \times I(\lambda) \times d\lambda}{\int_{290}^{400} E(\lambda) \times I(\lambda) \times 10^{-A_0(\lambda)C} d\lambda} \quad (3)$$

Na závěr byl vypočten ochranný faktor v oblasti UVA označený $UVA-PF_0$ dle rovnice (4), který počítá s koeficientem C zjištěným z předchozího výpočtů. Výpočet zohledňuje

akční spektrum tzv. persistent pigment darkening $P(\lambda)$ (dostupné v normě), a tudíž efektivní energii způsobující tmavnutí pokožky, které je propuštěna opalovacím prostředkem. Počítá se přes UVA oblast vlnové délky, tzn. 320–400 nm.

$$UVA-PF_0 = \frac{\int_{320}^{400} P(\lambda) \times I(\lambda) \times d\lambda}{\int_{320}^{400} P(\lambda) \times I(\lambda) \times 10^{-A_0(\lambda)} C d\lambda} \quad (4)$$

Mimo $SPF_{in vitro, adj}$ a $UVA-PF_0$ byla stanovena i kritická vlnová délka λ_c , která ohraničuje oblast, kdy je plocha pod absorbanční křivkou (spektrum vyjádřeno v jednotkách absorbance) rovna 90 % celkové plochy v UV oblasti.

Výsledkem je průměr účinku UV záření na pokožku při dané úrovni ochrany přípravkem. Tento přístup umožňuje kvantitativní srovnání účinnosti přípravků v čase a zároveň hodnocení jejich fotostability.

Popsaný postup umožňuje reprodukovatelné a standardizované vyhodnocení změn vlastností opalovacích prostředků po vystavení zátěžovým podmínkám, a tím i hodnocení stability obsažených UV filtrů. Výsledky měření tvoří základ pro následnou diskuzi a srovnání účinnosti obou vzorků.

7.4.2 Rentgenová difrakce

Jako jedna ze základních metod analýzy strukturních vlastností účinných látek v testovaných přípravcích byla provedena rentgenová difrakční analýza (XRD) pomocí přístroje Rigaku MiniFlex600. Zdrojem rentgenového záření je katodová trubice s anodou $CoK\alpha$ ($\lambda = 1,7903 \text{ \AA}$). Měření byla provedena se standardním nastavením, konkrétně při napětí 40 kV a proudu 15 mA. Difrakční obrazec, zapsaný jako graf závislosti intenzity na difrakčním úhlu 2θ , byl zaznamenán v rozsahu 5° až 120° s krokem $0,02^\circ 2\theta$ a rychlostí $8^\circ/\text{min}$. Výsledky byly dále zpracovány pomocí softwaru Rigaku PDXL2, který umožňuje určit krystalickou strukturu a velikost částic.

Vzorky byly měřeny ve dvou konfiguracích:

- 1) Na sklíčku při laboratorní teplotě – měření bylo provedeno ve třech časových bodech:
 - bezprostředně po nanesení přípravku (0 h),
 - po 24 h a 168 h vysychání za laboratorních podmínek, aby bylo možné sledovat případné změny v krystalické struktuře v čase v důsledku odpařování těkavých složek a ustálení struktury přípravku.

2) Na křemenném substrátu po expozici 85 °C a UVB záření – měření proběhlo:

- ve výchozím stavu (0 h),
- po 28 h expozice teplotě 85 °C
- a po 32 h expozice UVB záření simulující běžné podmínky slunečního záření.

Cílem bylo detekovat změny v krystalické fázi nebo případnou degradaci anorganických složek, jako jsou oxidy titaničitý (TiO_2) nebo zinečnatý (ZnO), které mohou být citlivé na UV záření či termální změny.

7.4.3 Infračervená spektroskopie (FTIR)

Infračervená spektra vzorků opalovacích prostředků byla získána pomocí FTIR spektrometru Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific) metodou transmisního měření. Vzorky byly nanášeny na křemíkový substrát a měření probíhalo ve spektrálním rozsahu $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ bez dalších omezení. Spektra byla zaznamenána s rozlišením 4 cm^{-1} a počtem 64 skenů.

Analýza byla provedena v čase 0 h (kontrola před expozicí) a následně po 3,5 h a 8 h vystavení zvýšené teplotě 85 °C. Cílem bylo sledovat případné změny v chemickém složení či přítomnosti specifických funkčních skupin indikujících degradaci UV filtrů nebo jiných složek přípravku.

7.4.4 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Rezidua opalovacích prostředků po termogravimetrické analýze (TGA) provedené v atmosféře dusíku a vzduchu byla pozorována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu Nova NanoSEM 450 (FEI). Přístroj je vybaven zdrojem elektronů typu Schottky field emission a umožňuje provoz v režimu beam deceleration. Pracovní rozsah dopadové energie činí 0,02–30 keV a bodové rozlišení dosahuje až $\leq 1,0\text{ nm}$ při 15 kV, $\leq 1,4\text{ nm}$ při 1 kV, v nízkovakuovém režimu pak $\leq 2\text{ nm}$ při 3 kV.

Strukturní informace o povrchu byly získány pomocí detektoru ETD (Everhart-Thornley Detector), který detekuje sekundární elektrony odražené od povrchu vzorku. Pro zjištění rozdílů v atomové hmotnosti jednotlivých oblastí vzorku byl použit detektor zpětně rozptýlených elektronů CBS (Circular Backscatter Detector), jenž poskytuje kontrastní obraz závislý na složení.

Pro doplnění byla provedena i prvková analýza vzorků pomocí EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy), konkrétně EAM EDS systémem (EDAX) vybaveným detektorem Octane plus, která umožňuje identifikaci prvků na základě charakteristického rentgenového záření, které je pro každý tento prvek specifické.

7.4.5 Optická mikroskopie

Pro sledování změn v morfologii vzorků opalovacích přípravků v čase byla použita optická mikroskopie s využitím přístroje Leica DVM2500 vybaveného digitální kamerou. Snímky byly pořízeny v čase 0 h (před expozicí) a následně po 4 h, 6 h a 8 h po expozici různým podmínkám – zvýšené teplotě (36 °C a 85 °C), UVA a UVB záření.

Vzorky byly dokumentovány ve zvětšeních 100×, 200× a 400×, což umožnilo detailní vizualizaci změn ve struktuře přípravku a jeho distribuce na substrátu.

7.4.6 Termogravimetrická analýza (TGA)

Charakterizace opalovacích přípravků byla provedena pomocí termogravimetrického analyzátoru TGA Q500 (TA Instruments). Měření probíhalo ve dvou atmosférách – inertní (dusík, čistota 5.0) a oxidační (syntetický vzduch), s průtokem plynu 100 ml/min.

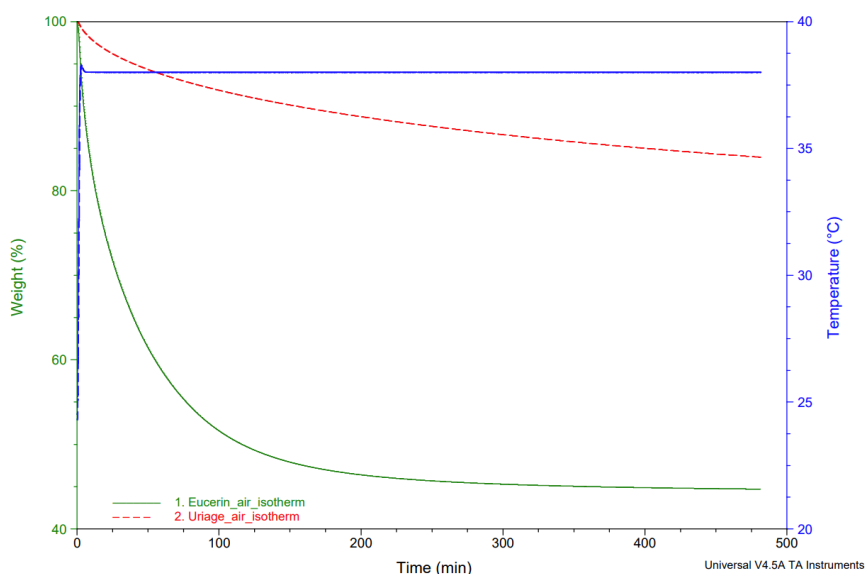
Vzorky byly zahřívány v teplotním rozsahu 25–1000 °C rychlostí 10 °C/min, aby bylo možné sledovat jednotlivé fáze rozkladu a volatilizace složek. Pro hodnocení teplotní stability za podmínek blízkých reálnému použití byl aplikován také izotermní režim – 36 °C po dobu 8 hodin, který simuloval dlouhodobou expozici zvýšené teplotě. Vzorky byly váženy v platinových kelímcích a množství naneseného materiálu bylo v rozmezí cca 10 mg +/- 1 mg.

8 STRUKTURNÍ A SPEKTROSKOPICKÉ VLASTNOSTI

Oba studované vzorky opalovacích přípravků byly nejprve podrobeny analýze jejich struktury a UV-Vis spektrální odezvy, aby byly charakterizovány výchozí vlastnosti před expozicí vzorků zvýšené teplotě a UV záření.

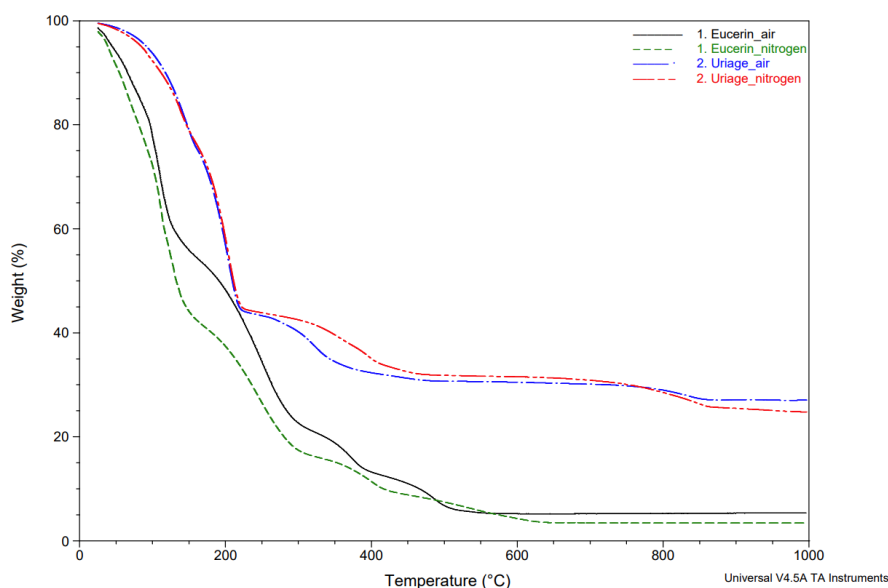
8.1 Teplotní stabilita a degradace

Nejprve byly vzorky změřeny pomocí termogravimetrické analýzy (TGA) při izotermním měření při teplotě 36 °C po dobu 8 hodin ve vzduchu. Tato teplota byla zvolena jako zástupce teploty těla, a tedy i opalovacího prostředku při jeho nanesení na pokožce. Jak lze vidět na Obrázku 13 u vzorku EUC (zelená křivka) došlo k výrazné ztrátě hmotnosti, a to z 100 % na přibližně 45 % během prvních 100 minut, po čemž se hmotnostní křivka stabilizovala. Tento pokles lze přičítat odpaření vody a těkavých složek. Vzorek URI (červená přerušovaná křivka) vykazoval mírnější ztrátu hmotnosti, a to z 100 % na přibližně 85 %, ale během celé doby měření, což ukazuje na nižší obsah těkavých složek, a zároveň na spíše nižší stabilitu formulace, protože nedošlo k ustálení hmotnosti až po 8 hodinách měření. Záznam teploty, která v průběhu analýzy zůstávala konstantní, je uveden modře. Vzorek EUC tedy obsahuje vyšší podíl těkavých složek včetně vody, které se rychle odpařují, zatímco vzorek URI vykazuje konstantní pokles hmotnosti, který může být spojen s vyšší stabilitou vůči odpařování při laboratorní teplotě a nižšímu obsahu vody ve formulaci.



Obrázek 13 - TGA vzorků EUC a URI za izotermních podmínek při 36 °C.

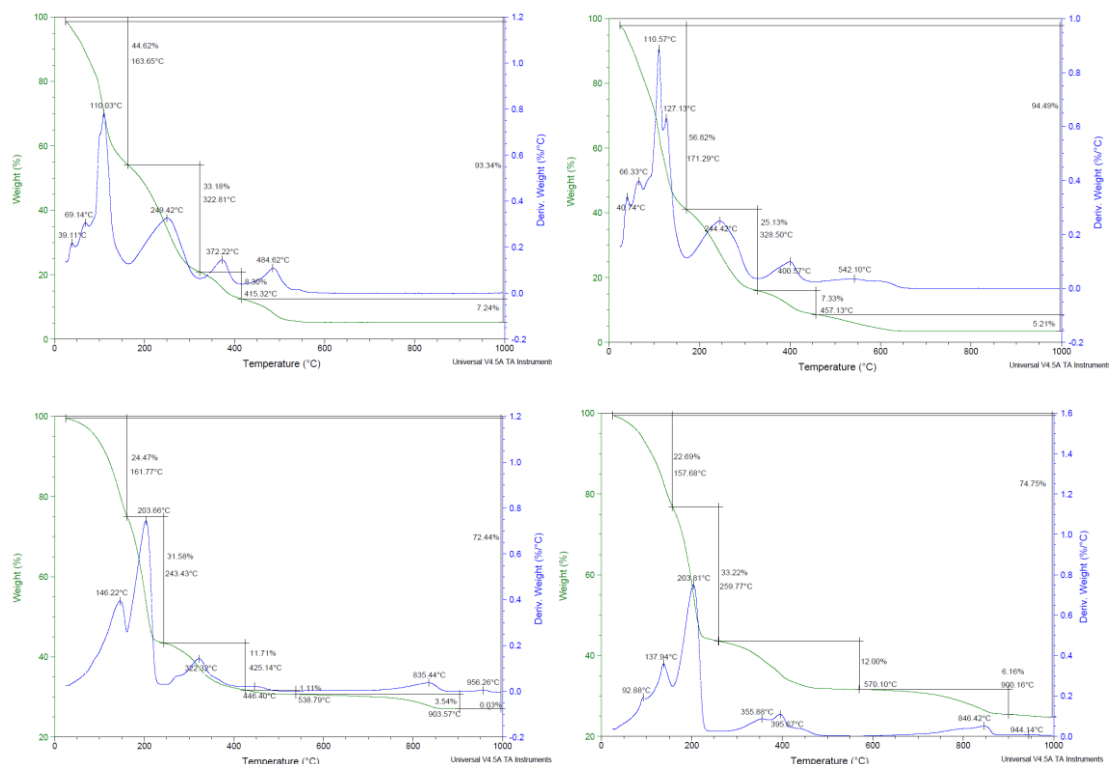
Při TGA vzorků v atmosféře a dusíku (Obrázek 14) vykazoval vzorek EUC za přítomnosti vzduchu (černá křivka) výrazný pokles hmotnosti v teplotním rozmezí přibližně do 600 °C, kdy dochází téměř k úplnému rozkladu vzorku. V inertní dusíkové atmosféře (zelená křivka) byl průběh degradace velmi podobný, avšak mírně intenzivnější, což i nadále potvrzuje, že u tohoto vzorku nejsou oxidační procesy dominantní a hlavní příčinou degradace je tepelný rozklad a odpařování složek.



Obrázek 14 – TGA vzorků EUC a URI v atmosféře vzduchu a dusíku.

Vzorek URI vykazoval v atmosféře vzduchu (modrá křivka) pozvolnější pokles hmotnosti oproti vzorku EUC, přičemž i při teplotách kolem 400–500 °C zůstává zachováno přibližně 20 % původní hmotnosti, což poukazuje na vyšší tepelnou stabilitu a přítomnost složek odolnějších vůči tepelnému rozkladu. V inertní dusíkové atmosféře (červená křivka) se průběh degradace výrazně nelišil od analýzy ve vzduchu, což rovněž indikuje, že ani u tohoto vzorku nehraje oxidace zásadní roli.

Souhrnně jsou úbytky hmotnosti odpovídající konkrétním teplotním intervalům uvedeny v Obrázku 15 a Tabulce 3.



Obrázek 15 – TG a dTG křivky vzorků EUC (nahore) a URI (dole) v atmosféře vzduchu (vlevo) a dusíku (vpravo).

Přesné teplotní intervaly a odpovídající úbytky byly odečteny z křivky derivace hmotnosti dle teploty. Maximum na derivační křivce odpovídá nejrychlejší změně hmotnosti, tzn. nejrychlejšímu úbytku v daném dekompozičním kroku. Celkem byly detekovány 4 dílčí kroky s úbytkem hmotnosti u obou vzorků.

Tabulka 3 – Úbytky hmotnosti (Δm_i) během degradace vzorků EUC a URI v teplotních intervalech (ΔT_i) a celkový úbytek (Δm_T).

Vzorek	ΔT_1 (°C)	Δm_1 (%)	ΔT_2 (°C)	Δm_2 (%)	ΔT_3 (°C)	Δm_3 (%)	Δm_T (%)
EUC, vzduch	225–164	44,6	164–323	33,2	323–415	8,3	93,3
EUC, dusík	217–156	45,0	156–316	31,4	316–422	7,5	94,8
URI, vzduch	203–166	24,5	166–328	31,6	328–424	11,2	72,5
URI, dusík	157–200	22,7	200–570	33,2	570–920	12,0	74,8

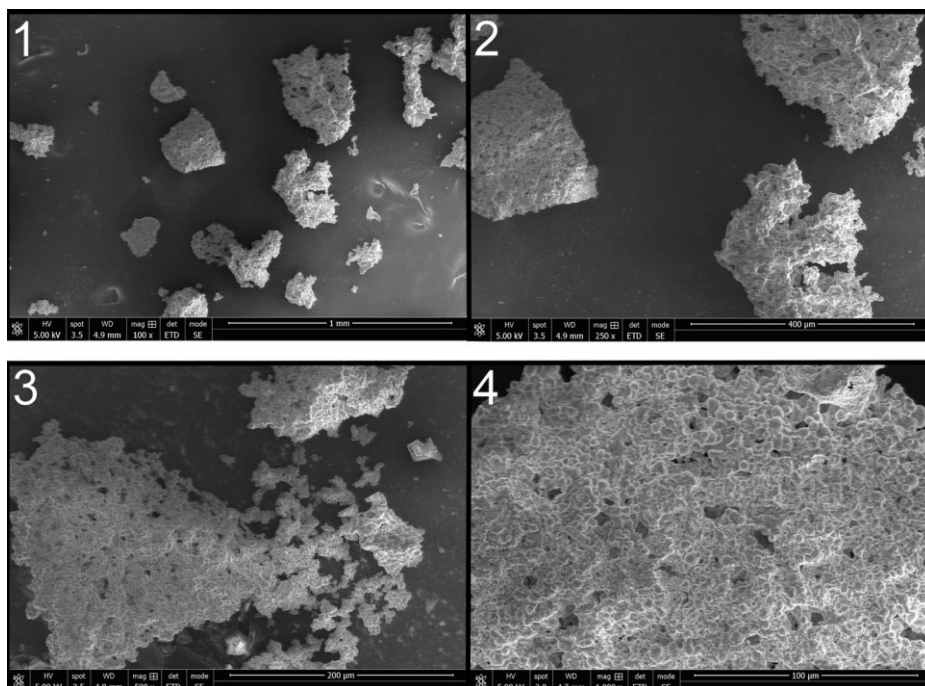
Celkově lze tedy shrnout, že oba vzorky (EUC i URI) se při analýze v atmosféře vzduchu a dusíku chovají velmi podobně, což značí minimální vliv oxidačních reakcí na jejich tepelnou degradaci. Zásadní rozdíly mezi vzorky jsou spíše způsobeny jejich odlišnou formulací a tepelnou stabilitou použitých složek.

8.2 Struktura a složení

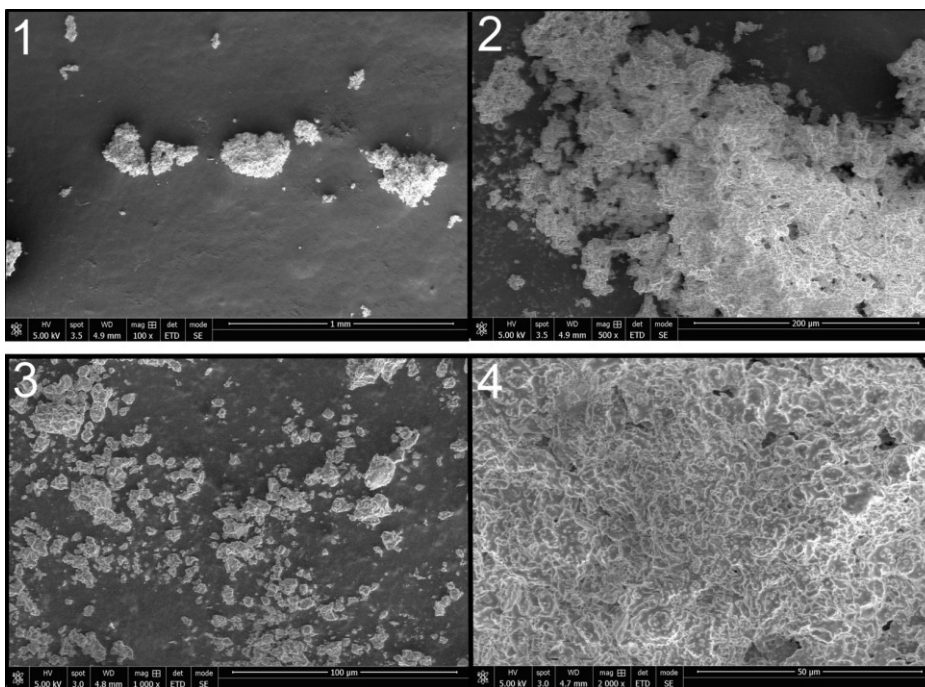
8.2.1 SEM analýza

Pro detailní morfologické zhodnocení zbytků po TGA byla provedena skenovací elektronová mikroskopie (SEM). Cílem této analýzy bylo porovnat rozdíly ve tvaru částic a jejich velikosti v zůstatcích po degradaci vzorků EUC a URI v různých atmosférách – dusíkové a vzdušné.

Na Obrázku 16 je zobrazen povrch zbytku vzorku EUC po TGA analýze v dusíkové atmosféře. Morfologie a povrchová struktura vzorku se jeví více porézní a nedochází ke slinutí jednotlivých částic, jsou tedy patrné menší agregáty a nepravidelně vzniklé fragmenty vzorku. Tento vzhled může souviset s rozkladem organických složek bez přítomnosti oxidačního prostředí. V porovnání s analýzou ve vzdušné atmosféře (Obrázek 17), kde je morfologie celkově kompaktnější, místy s náznaky spečení nebo slinutí. Povrchové rozdíly mohou odrážet změny způsobené přítomností kyslíku během ohřevu, jako je intenzivnější rozklad nebo přeměna složek.



Obrázek 16 – Povrch zbytku po TGA analýze v dusíku, vzorek EUC, při zvětšeníh 100× (1), 250× (2), 500× (3) a 1000x (4).



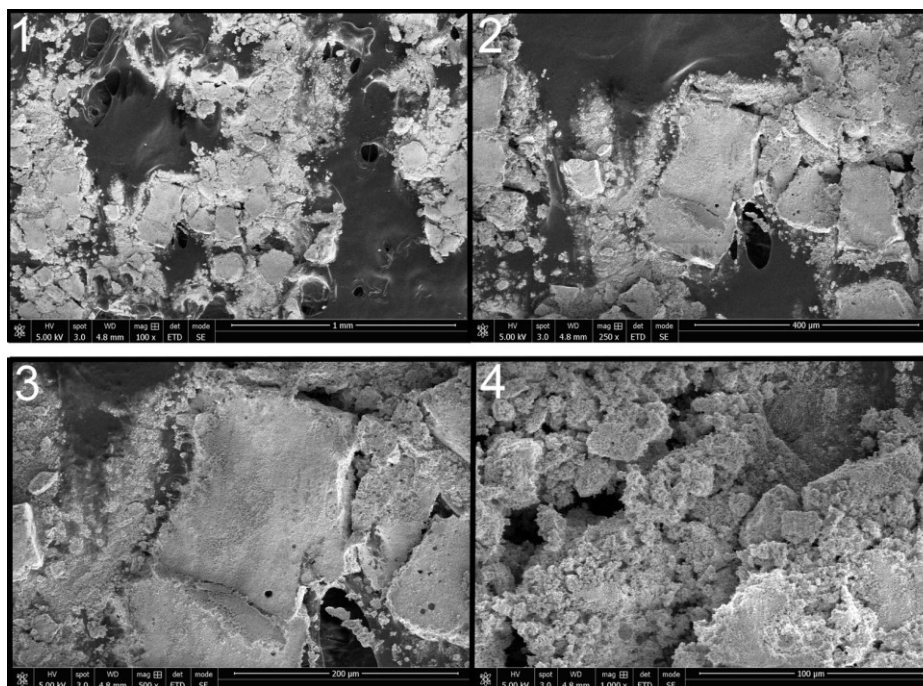
Obrázek 17 – Povrch zbytku po TGA analýze ve vzduchu, vzorek EUC, při zvětšeníh 100x (1), 500x (2), 1000x (3) a 2000x (4).

Částice vzorku URI po TGA analýze v dusíkové atmosféře (Obrázek 18) mají deskovitý, kompaktnější tvar s hladším povrchem. Na některých místech lze pozorovat vznik pórovitých oblastí a trhlin. Povrch po degradaci ve vzdušné atmosféře (Obrázek 19) je opět

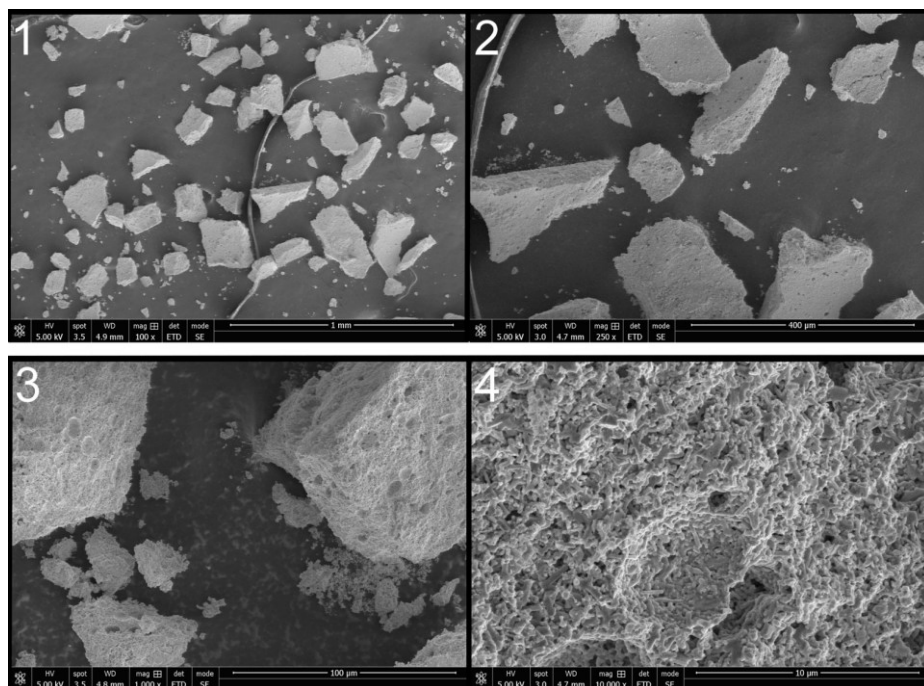
tvořen kompaktními strukturami, ale dochází k výraznějšímu rozpadu a fragmentaci částic. Ve vyšších zvětšeních (až 10 000×) jsou patrné jemné strukturální detaily, které mohou souviset s oxidací a následným spečením anorganických zbytků.

Celkově lze shrnout, že SEM analýza potvrdila rozdíly ve struktuře zbytků v závislosti na použité atmosféře během TGA. V dusíkové atmosféře převládá porézní a karbonizovaný charakter, zatímco ve vzdušné atmosféře jsou produkty rozkladu více kompaktní, s patrnými známkami oxidace a přeměny na tužší fáze.

SEM analýza byla provedena pouze na residuálních vzorcích po TGA, protože s čerstvými vzorky toto měření nebylo možné kvůli vysokému obsahu vody a těkavých složek. V návaznosti na mikroskopické skeny povrchu byla dále provedena prvková analýza, která je popsána v další kapitole.



Obrázek 18 - Povrch zbytku po TGA analýze v dusíku, vzorek URI, při zvětšení 100x (1), 250x (2), 500x (3) a 1000x (4).



Obrázek 19 – Povrch zbytku po TGA analýze ve vzduchu, vzorek URI, při zvětšení 100x (1), 250x (2), 1000x (3) a 10 000x (4).

8.2.2 EDS analýza

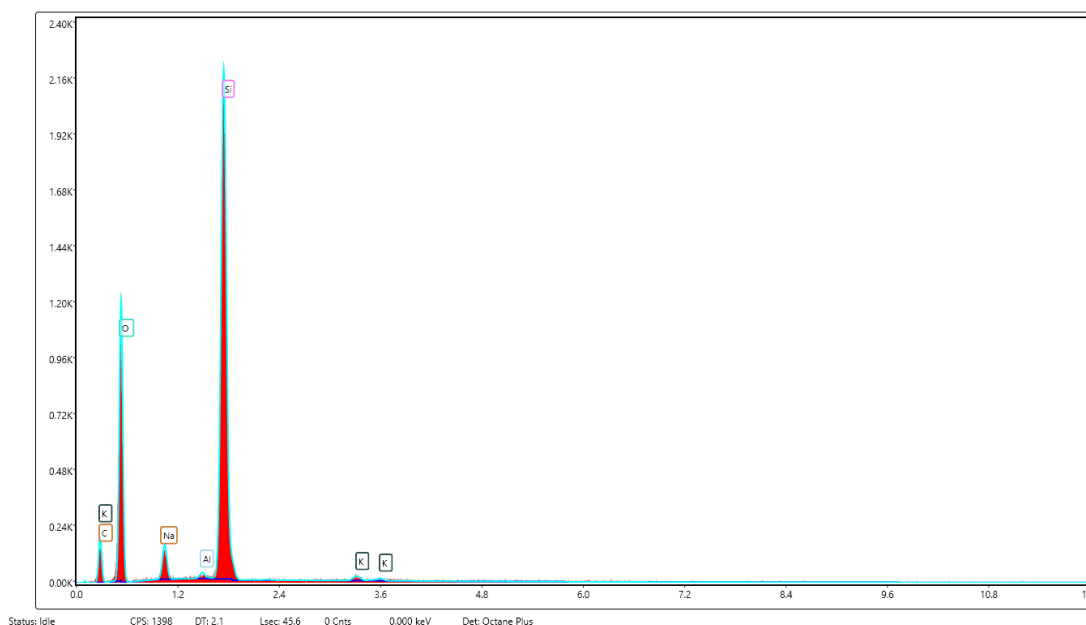
Pro chemickou charakterizaci zbytkového materiálu po termogravimetrické analýze vzorků byla použita EDS prvková analýza. Měření bylo provedeno vždy na třech různých místech vzorku, aby bylo možné zhodnotit případné lokální rozdíly v zastoupení prvků.

Výsledné hodnoty hmotnostních zastoupení jednotlivých prvků (w , %) vzorku EUC po TGA v dusíku jsou uvedeny v Tabulce 4, kde je také uveden aritmetický průměr ($\bar{x}$) pro každý prvek.

Tabulka 4 – Prvkové zastoupení v residuálním vzorku EUC po TGA v dusíku.

EUC po TGA v N ₂				
Prvek	w (%) 1	w (%) 2	w (%) 3	$\bar{x}$ (%)
C	4,9	4,9	21,6	10,5
O	46,6	48,6	44,6	46,6
Na	3,7	5,8	3,5	4,3
Al	0	0	0,3	0,1
Si	44,2	39,9	29,3	37,8
K	0,7	0,9	0,6	0,7

Z výsledků EDS analýzy vyplývá, že nejvíce zastoupeným prvkem ve zbytkovém materiálu po TGA analýze v dusíkové atmosféře byl kyslík (O), s průměrným obsahem 46,59 %. Tento výsledek lze spojit s přítomností kyslíkatých skupin v organických látkách, a především s anorganickými složkami jako je Silica Dimethyl Silylate, která je součástí deklarovaného složení a tvoří stabilní oxid křemičitý. Druhým nejčastěji detekovaným prvkem byl křemík (Si) s průměrnou hodnotou 37,80 %, což souhlasí s předchozím zjištěním. Třetím výrazněji zastoupeným prvkem je uhlík (C), s průměrným obsahem 10,48 %, který odpovídá zbytkům rozložených organických sloučenin. Vzhledem ke komplexnímu a převážně organickému složení krému, obsahujícímu estery, alkoholy, vosky a UV filtry, je tato hodnota očekávatelná a poukazuje na neúplnou karbonizaci některých organických složek. Sodík (Na) a draslík (K) byly detekovány v nižších množstvích (4,32 % a 0,69 %), což může souviset s přítomností aniontových emulgátorů, stabilizátorů nebo solí používaných pro úpravu pH, například Sodium Stearoyl Glutamate či Sodium Chloride. Hliník (Al) se vyskytoval pouze ve stopovém množství (0,11 %) a ne ve všech měřených oblastech, což nasvědčuje buď jeho lokální přítomnosti ve stopách, nebo náhodné kontaminaci (např. držák vzorků). Obrázek 20 zachycuje typické EDS spektrum pořízené na jednom z měřených míst vzorku EUC po termogravimetrické analýze v dusíkové atmosféře. Na spektru jsou jasně patrné dominantní píky prvků kyslíku (O) a křemíku (Si), které odpovídají hlavnímu zbytku po degradaci.



Obrázek 20 – EDS spektrum reziduálního vzorku EUC po TGA v N₂.

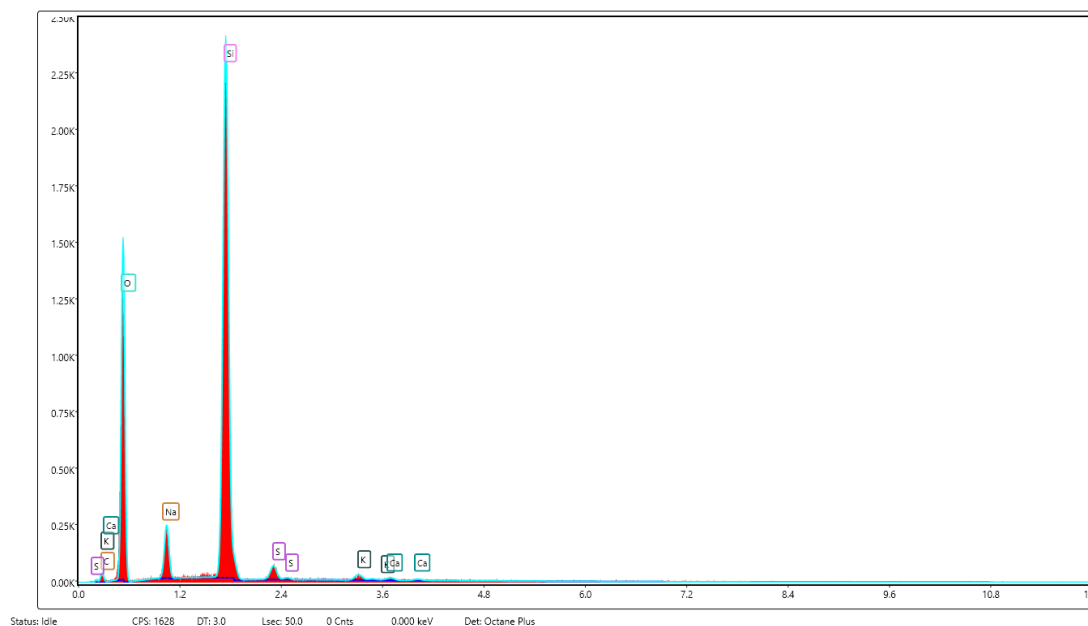
Při analýze zbytku vzorku EUC po TGA ve vzdušné atmosféře (Tabulka 5) byly pozorovány některé odlišnosti v zastoupení prvků. Uhlík byl detekován v nižším množství ($\bar{x} = 6,11 \%$) než při degradaci v dusíku, což odpovídá vyššímu stupni spálení organických složek díky přítomnosti kyslíku. Mírně vyšší obsah kyslíku ($\bar{x} = 48,58 \%$) a podobné zastoupení křemíku ($\bar{x} = 38,58 \%$) naznačují, že anorganická složka (tzn. oxid křemičitý) zůstává zachována, ale dochází k mírnému navýšení oxidace.

Tabulka 5 – Prvkové zastoupení v residuálním vzorku EUC po TGA ve vzduchu.

EUC po TGA ve vzduchu				
Prvek	w (%) 1	w (%) 2	w (%) 3	$\bar{x}$ (%)
C	5,2	7,1	6,1	6,1
O	47,8	48,8	49,1	48,6
Na	3,5	5,2	6,2	4,9
Si	42,6	36,8	36,1	38,6
S	0,3	0,9	1,4	0,9
K	0,4	0,7	0,7	0,6
Ca	0	0,5	0,4	0,3

Zajímavé je, že kromě sodíku, draslíku a hliníku, které byly detekovány i v dusíku, se ve vzduchu objevily navíc síra a vápník. Síra se vyskytovala v malém, ale konzistentním množství ($\bar{x} = 0,88 \%$), zatímco vápník byl zachycen pouze ve dvou ze tří měřených míst, ve stopovém množství ($\bar{x} = 0,30 \%$). Je možné, že tyto prvky jsou přítomny jako zbytky po rozkladu pomocných složek, stabilizátorů nebo nečistot, které se ve vzduchu zvýraznily díky úplnější mineralizaci.

Ukázkové spektrum z jednoho měřeného bodu (Obrázek 21) potvrzuje přítomnost těchto prvků, přičemž píky kyslíku a křemíku opět dominují. Oproti spektru z dusíkové atmosféry jsou však zřetelnější píky prvků s nízkým zastoupením, jako je síra a vápník, což podporuje hypotézu jejich oxidované a stabilizované přítomnosti pouze za oxidačních podmínek. Tyto rozdíly ukazují, že atmosféra při TGA ovlivňuje složení zbytkové fáze, a tedy i následnou EDS charakteristiku.



Obrázek 21 – EDS spektrum residuálního vzorku EUC po TGA ve vzduchu.

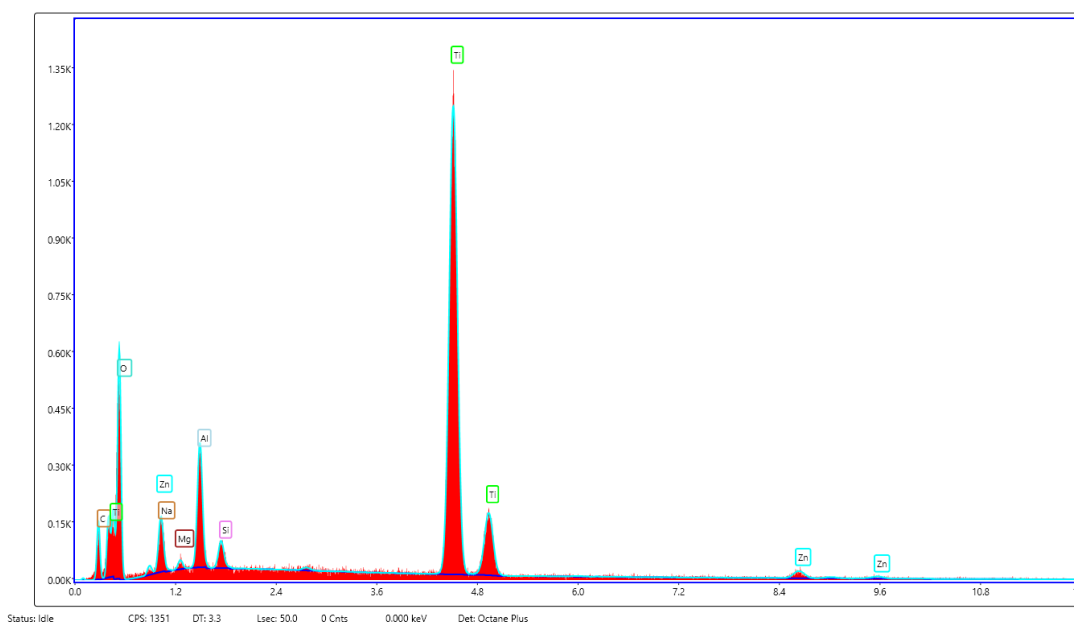
EDS analýza zbytkového materiálu po TGA vzorku URI v dusíkové atmosféře (Tabulka 6) prokázala výrazně odlišné složení ve srovnání s EUC, což odpovídá přítomnosti minerálních UV filtrů ve formulaci. Nejvíce zastoupeným prvkem je titan (Ti) s průměrným obsahem 42,37 %, což odpovídá přítomnosti nanočástic oxidu titaničitého (Titanium Dioxide nano).

Tabulka 6 – Prvkové zastoupení v residuálním vzorku URI po TGA v dusíku.

URI po TGA v N ₂				
Prvek	w (%) 1	w (%) 2	w (%) 3	$\bar{x}$ (%)
C	5,8	3,5	7,1	5,5
O	44,5	36,2	37,6	39,4
F	0	1,3	0	0,4
N	1,4	1,6	0,8	1,2
Mg	0,8	0,3	0,4	0,5
Al	5,7	4,6	4,6	5,0
Si	1,2	2,7	0,9	1,6
Ti	37,4	44,8	44,9	42,4
Cr	0	0,5	0	0,2
Fe	0,5	2,2	0	0,9
Zn	2,7	2,4	3,6	2,9

Tento výsledek potvrzuje, že po degradaci zůstává ve vzorku podstatné množství tepelně stabilních anorganických částic. Dále byl detekován kyslík (O) v průměrném množství 39,44 %, což odpovídá přítomnosti oxidových struktur v minerálních filtrech, ale také ostatním anorganickým komponentám. Prvek zinek (Zn) se vyskytoval v menším množství (2,90 %) a potvrzuje přítomnost druhého fyzikálního filtru – oxid zinečnatý (Zinc Oxide nano). Tyto dva oxidy představují hlavní zbytkovou složku po TGA a mají zásadní vliv na morfologii i výslednou EDS charakteristiku. Ve vzorku byl dále detekován uhlík (C) v průměru 5,46 %, což je podstatně méně než u EUC. To odpovídá vyšší míře karbonizace nebo nižšímu obsahu organických složek, případně vyšší teplotní stabilitě anorganické matrice. Významněji zastoupený byl také hliník (Al, 4,99 %), který může souviset se složkou Alumina (oxid hlinitý), běžně používanou jako potah nebo stabilizační složka pigmentů.

Spektrum z jednoho z měřených míst je uvedeno na Obrázku 22, kde dominují píky titanu, kyslíku a zinku. Opalovací prostředek URI je formulován na bázi fyzikálních filtrů, které zůstávají zachovány i po TGA, a vytvářejí specifický anorganický zbytek odlišný od vzorku EUC.



Obrázek 22 – EDS spektrum residuálního vzorku URI po TGA v N₂.

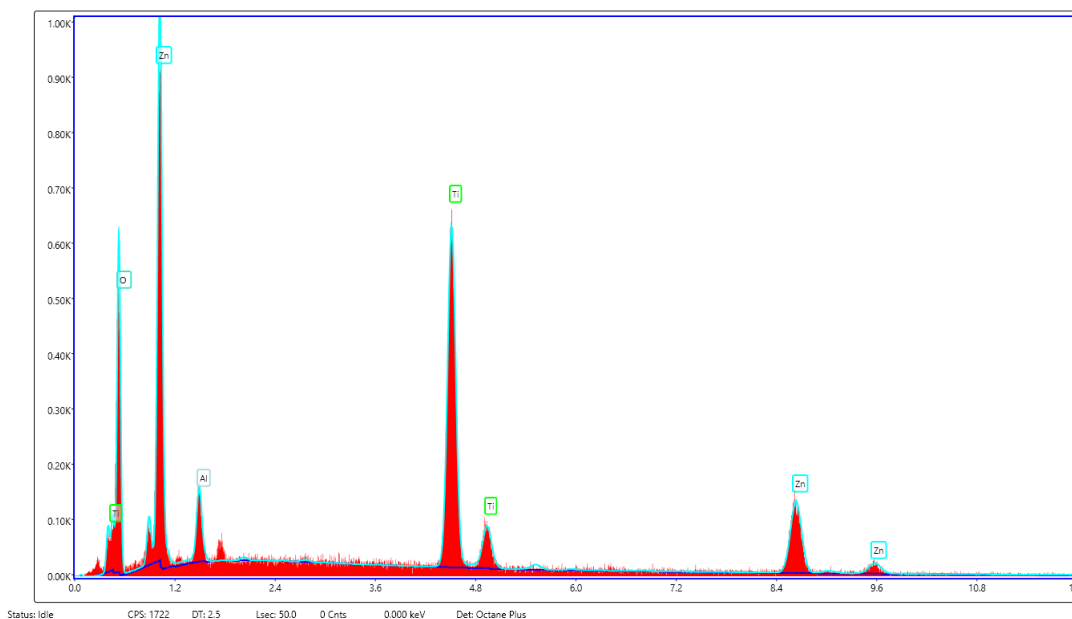
Oproti výsledkům získaným v inertní dusíkové atmosféře vykazovalo složení zbytku po TGA ve vzduchu některé významné odchylky (Tabulka 7).

Tabulka 7 – Prvkové zastoupení v residuálním vzorku URI po TGA ve vzduchu.

URI po TGA ve vzduchu				
prvek	w (%) 1	w (%) 2	w (%) 3	$\bar{x}$ (%)
C	2,8	5,3	4,6	4,2
O	29,2	43,9	33,1	35,4
F	0	1,7	0	1,7
Na	2,8	0	0	2,8
Mg	0,1	0,4	0,3	0,3
Al	3,1	3,4	2,8	3,1
Si	0,8	0,9	0,7	0,8
Ti	34,0	24,3	27,2	28,5
Fe	0	1,1	0,8	0,9
Zn	27,1	19,1	30,9	25,7

Nejvýraznějším rozdílem byl pokles obsahu kyslíku na průměrnou hodnotu 35,39 %, což může být způsobeno částečným spálením nebo přeměnou kyslíkatých organických zbytků během oxidační degradace. Výrazně klesl i obsah titanu, z původních 42,37 % (v dusíku) na 28,49 %, což může svědčit o částečné přeměně nanočástic TiO_2 , případně jejich disperzi nebo reakci během zahřívání ve vzduchu. Zatímco množství titanu pokleslo, došlo k výraznému nárůstu množství zinku (Zn), jehož průměrné zastoupení dosáhlo 25,72 % oproti 2,90 % v dusíku. Tento posun může naznačovat vyšší stabilitu oxidu zinečnatého ve vzdušné atmosféře, nebo lepší detekovatelnost zinku po oxidaci a eliminaci organických složek.

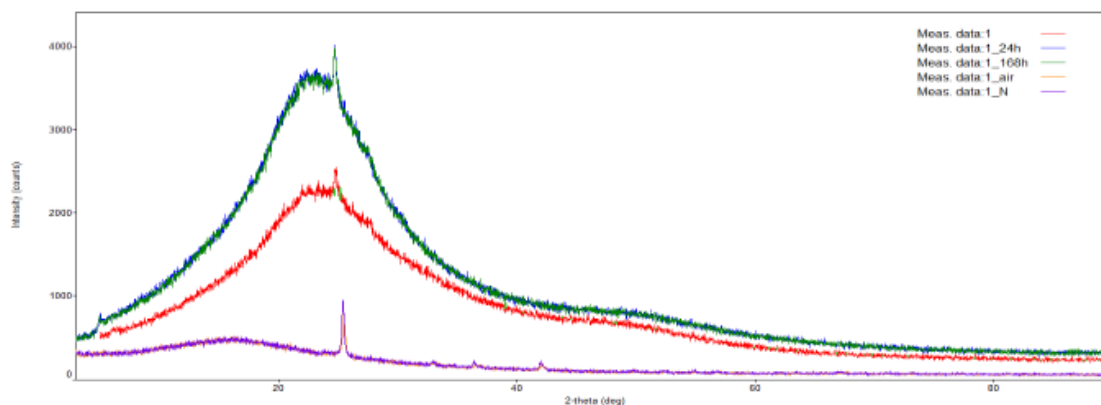
Zinek se zároveň na spektru (Obrázek 23) projevuje velmi silnými píky. Menší množství uhlíku (4,16 %) potvrzuje, že ve vzduchu došlo k účinnějšímu spálení organických látek než v dusíku. Oproti tomu obsah fluoru (F) a železa (Fe) zůstává nízký, stejně jako u dusíkové atmosféry, přičemž fluor opět zřejmě souvisí s modifikací povrchu anorganických částic, i když není součástí deklarovaného INCI složení.



Obrázek 23 – EDS spektrum residuálního vzorku URI po TGA ve vzduchu.

8.2.3 XRD

Pro analýzu krystalických složek opalovacích prostředků a jejich odlišností vzhledem k rozdílným formulacím byla provedena XRD analýza. Jako první byla provedena analýza vzorků EUC a URI čerstvě nanesených na sklíčko, poté po 24 hodinách a 168 hodinách vysychání v laboratorních podmínkách. Dále byla provedena analýza residuí po TGA jak v dusíku, tak ve vzduchu. Souhrnně jsou difraktogramy uvedeny v Obrázcích 24 a 25.

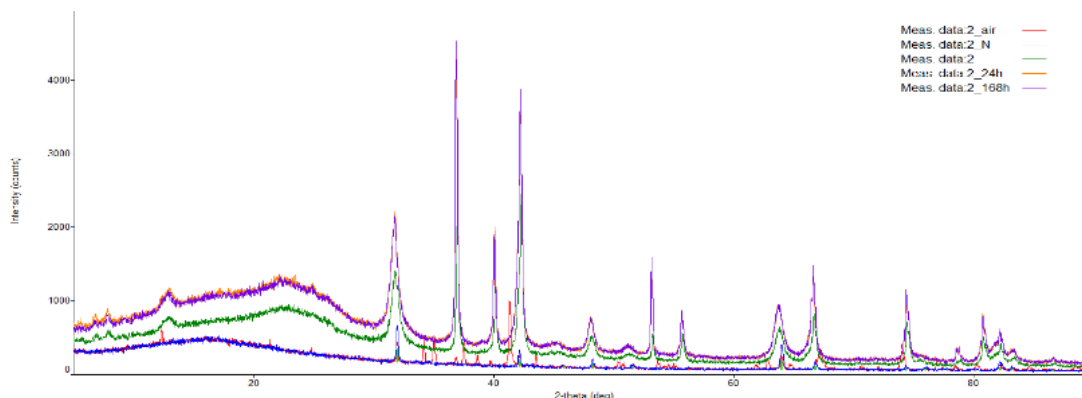


Obrázek 24 – XRD difraktogram vzorku EUC za různých podmínek. Čerstvě nanesený – červeně, po 24 h – modře, po 168 h – zeleně, po TGA ve vzduchu – oranžově, po TGA v N_2 – fialově.

U vzorku EUC XRD analýza ukázala, že má převážně amorfni strukturu (bez pravidelného uspořádání) pouze s ojedinělými difrakčními píky, která se mírně mění po několika hodinách vysychání nanesené vrstvy. Difraktogramy naměřené po 24 a 168 h

vysychání se prakticky překrývají, a ve srovnání s čerstvě nanesenou vrstvou vykazují vyšší intenzitu amorfního plata i píku na pozici $25^\circ 2\theta$, který odpovídá oxidu křemičitému SiO_2 (PDF karta 01-075-3900), To může souviset s vyschnutím vody, jejíž snížený obsah, a tedy pokles krystalické fáze, navýšil podíl amorfního plata. Z těchto výsledků vyplývá, že vrstva opalovacího přípravku vyschne během několika minut/hodin a dále se již její struktura významně nemění. Difraktogramy naměřené z obou reziduí po TGA jsou shodné a vykazují difrakční píky v pozicích 26° a 44° (a $40^\circ 2\theta$ s nízkou intenzitou) velmi dobře odpovídající SiO_2 (krystobalit, kubická krystalová mřížka). To potvrzuje obsah anorganického oxidu křemičitého jako součásti formulace opalovacího prostředku EUC. Ostatní složky vzorku EUC jsou amorfního charakteru, což souhlasí s obsahem chemickým UV filtrů a dalších pomocných složek formulace.

Naopak difraktogramy vzorku URI obsahují jasné a ostré píky typické pro krystalické anorganické látky, které se výrazně nezměnily ani po 24 h, ani po týdnu samovolného vysychání nanesené vrstvy na sklíčku při laboratorních podmínkách. Došlo k velmi mírnému navýšení amorfního plata, jako v případě vzorku EUC, což pravděpodobně souvisí se stejným mechanismem vyschnutí vody. Difrakční píky velmi dobře souhlasí s difrakčním vzorem ZnO (PDF karta 01-079-9878) - při 37° , 40° , 42° , 55° , 68° , 75° , $82^\circ 2\theta$ a TiO_2 (rutil) odpovídající PDF kartě 00-021-1276) při 32° , 42° , 51° , 64° , 67° , $82^\circ 2\theta$). Zajímavým poznatkem je, že i přes deklarované nano formy těchto UV filtrů v opalovacím prostředku URI, jsou difrakční píky úzké a velmi dobře definované, což by naznačovalo spíše větší krystaly těchto oxidů kovů. Po analýze vzorku po TGA je patrný rozdíl v krystalickém podílu mezi reziduem získaným z měření ve vzduchu a v dusíku. Více difrakčních píků bylo detekováno ve vzorku po TGA ve vzduchu, konkrétně mimo TiO_2 a ZnO , také $(\text{Fe}_2\text{Mg})\text{O}_4$ magnesioferrite (PDF karta 01-076-9734), sodium zinc titanium oxide sulfide (PDF karta 01-074-2374), uhlík (PDF karta 01-080-3905), a $\text{Fe}_2\text{Al}_9\text{Si}_4\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ staurolite odpovídá PDF kartě 00-041-1484). Tyto složky jsou v souladu s prvky zjištěnými dle EDS. Na závěr lze shrnout, že složky jako oxid zinečnatý nebo titaničitý jsou ve vzorku stabilní, což odpovídá výsledkům EDS, kde byly tyto prvky přítomné ve vysokém množství. Tyto látky tvoří základ fyzikálních UV filtrů.

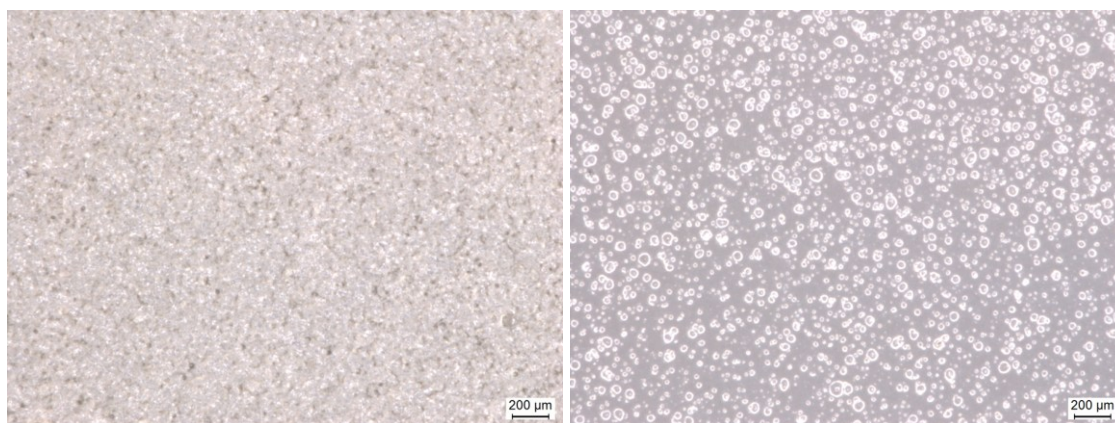


Obrázek 25 – XRD difraktogram vzorku URI za různých podmínek. Čerstvě nanesený – zeleně, po 24 h – oranžově, po 168 h – fialově, po TGA ve vzduchu – červeně, po TGA v N_2 – modře).

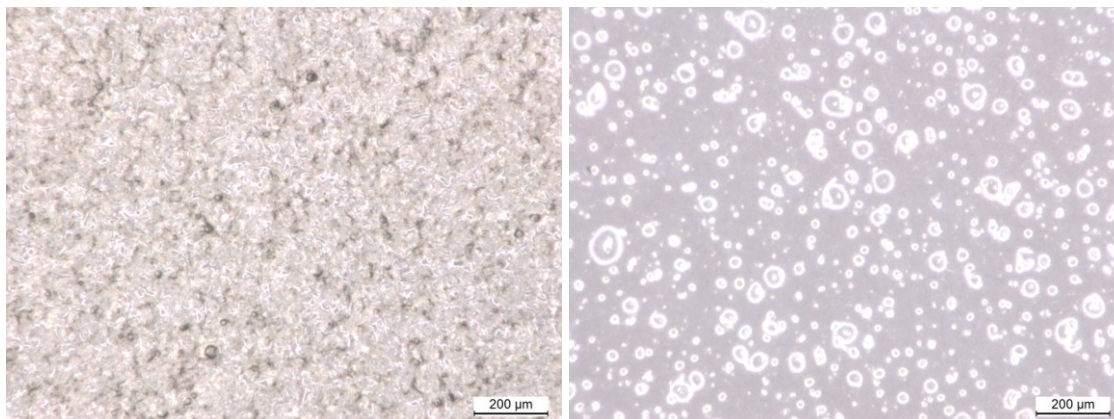
8.2.4 Optická mikroskopie

Čerstvě připravené vzorky EUC a URI nanesených na substrátu z křemenného skla byly dále podrobeny hodnocení pomocí optické mikroskopie při zvětšeních 100 $\times$, 200 $\times$ a 400 $\times$ (Obrázky 26–28). U vzorku URI je při všech zvětšeních jasně patrná přítomnost početných kulovitých částic v rozmezí přibližně 5–25 μm , které jsou ostře ohraničené a dobře kontrastují s pozadím. Tyto částice jsou rovnoměrně rozloženy v celém analyzovaném poli.

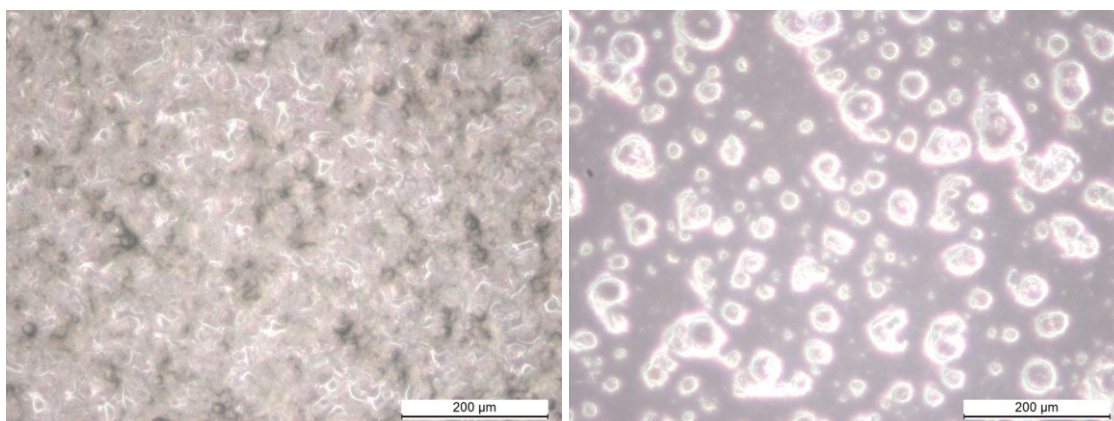
Naopak povrch vzorku EUC působí kompaktněji a homogenněji, bez výrazně ohraničených struktur. Textura je jemně zrnitá, ale jednotlivé částice nejsou zřetelně rozlišitelné. Mezi oběma vzorky je tak viditelný rozdíl ve struktuře a distribuci složek.



Obrázek 26 – Povrch čerstvého vzorku EUC (vlevo) a URI (vpravo) pozorovaný optickým mikroskopem při zvětšení 100 $\times$.



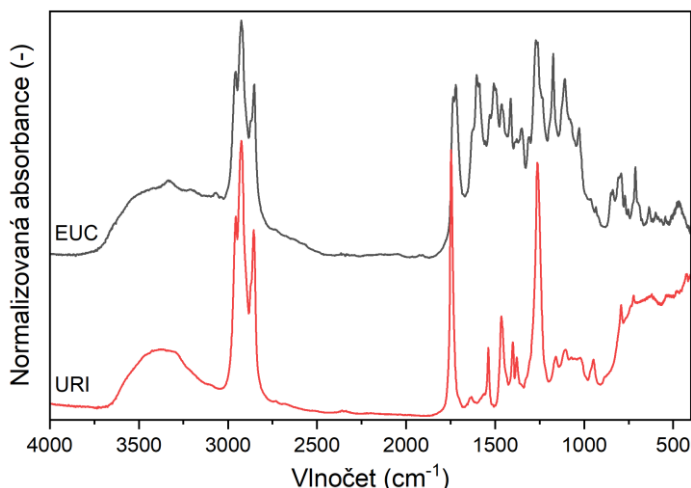
Obrázek 27 – Povrch čerstvého vzorku Eucerin (vlevo) a Uriage (vpravo) pozorovaný optickou mikroskopií při zvětšení 200x.



Obrázek 28 – Povrch čerstvého vzorku Eucerin (vlevo) a Uriage (vpravo) pozorovaný optickou mikroskopií při zvětšení 400x.

8.2.5 FTIR spektroskopie

V rámci hodnocení strukturních vlastností byla u čerstvých vzorků EUC a URI provedena FTIR analýza, jejíž výsledky jsou znázorněny na Obrázku 29. Spektra poskytují informace o přítomnosti různých funkčních skupin v použitých kosmetických formulacích.



Obrázek 29 – FTIR spektra čerstvě nanesených vzorků EUC a URI měřená na křemíkovém substrátu.

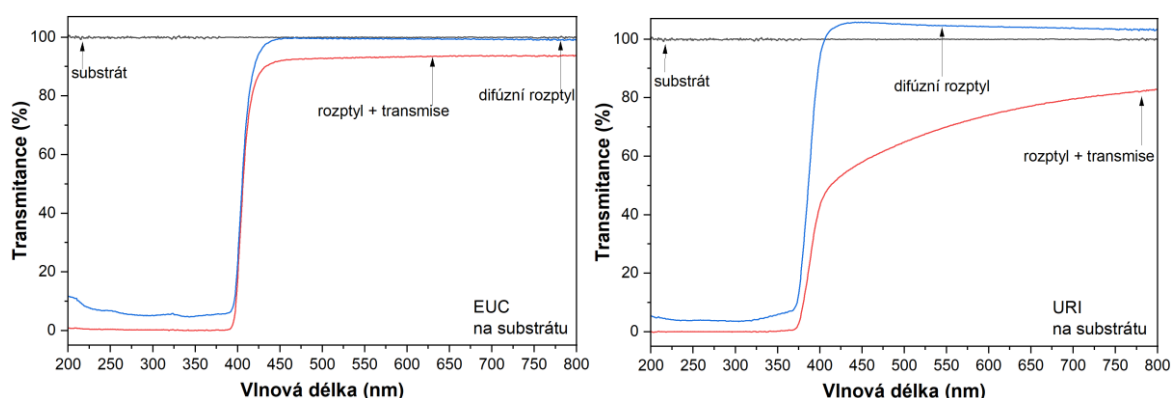
U vzorku EUC (černá křivka) je patrný široký absorpční pás v oblasti kolem 3400 cm^{-1} , který lze přičíst přítomnosti --OH skupin (valenčním vibracím), ať už z vody, glycerinu nebo jiných složek s hydroxylovými skupinami. Díky své šířce naznačuje přítomnost skupin COOH karboxylových kyselin. Tento pás je u URI užší. Oblast $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ obsahuje pásy související s valenčními vibracemi karbonylových (C=O) a oblast $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ aromatických skupin. U vzorku EUC jsou tyto pásy výraznější, což může ukazovat na přítomnost esterů, kyselin nebo dalších funkčních skupin typických pro emulzní báze.

Komplexní struktura spektrálních pásů v oblasti otisku palce spektra, tzn. mezi 1500 a 1000 cm^{-1} , svědčí o rozmanitosti složek formulace. Spektrum EUC je v této oblasti výrazně členitější, zatímco URI působí jednodušeji, což naznačuje rozdílnou formulaci přípravků. FTIR spektra dobře odrážejí složení opalovacích prostředků včetně zastoupení karboxylových kyselin a značně bohatší směsi organických látek ve vzorku EUC.

8.2.6 UV-Vis spektrální charakteristika

UV-Vis spektra vzorků EUC a URI byla nejprve naměřena hned po nanesení na substráty z křemenného skla, tedy bez předchozího teplotního nebo UV zatížení. Všechna měření probíhala s použitím integrační koule. Vzorky byly snímány ve dvou režimech: při umístění na transmisní port (označeno jako ST), kdy se zaznamenává transmitance vzorku (záření prošlé kolmo vzorkem) a difúzně rozptýlená složka záření ve směru průchodu dovnitř integrační koule (souhrnně nazvaná difúzně rozptýlená transmitance), a při umístění vzorku uvnitř koule (označeno jako ST+DR), kdy se zachycuje i do všech směrů difúzně

rozptýlené záření. Tento přístup umožňuje vyhodnotit nejen množství záření procházejícího vzorkem přímo, ale i to, které je vzorkem rozptýleno, čímž se získává ucelenější obraz o optickém chování materiálu. Dále lze vyhodnotit příspěvky rozptylu velkých částic a nanočástic jednotlivých vzorků. Výsledek tohoto měření pro vzorek EUC a URI je uveden na Obrázku 30. V obrázcích je uvedeno také spektrum čistého substrátu křemenného skla odpovídající 100 % transmittance v celém měřeném rozsahu 200 až 800 nm, jelikož čistý substrát umístěný uvnitř integrační koule byl použit pro změření tzv. baseline spektra.

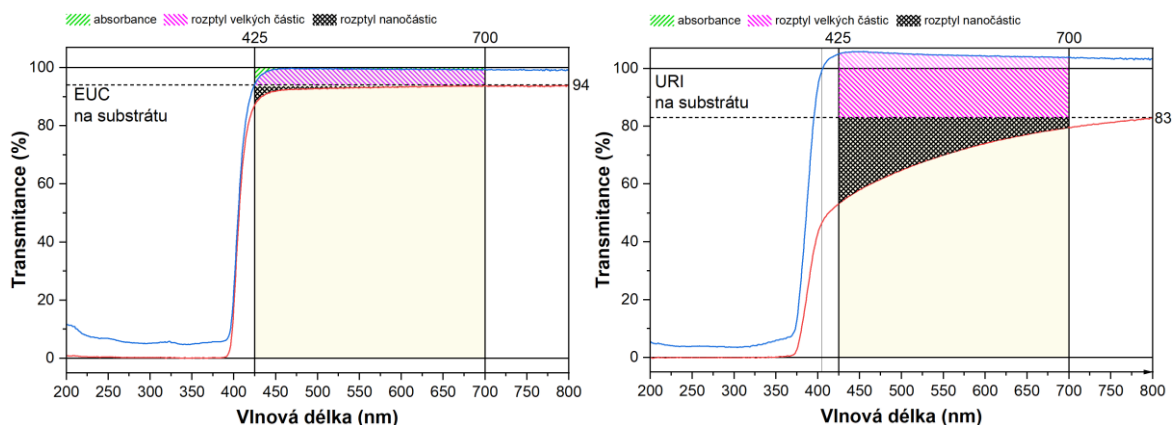


Obrázek 30 – UV-Vis spektrum vzorku EUC a URI, naměřeny složky difúzně rozptýlené transmittance (červeně) a difúzního rozptylu (modře).

Při měření difúzně rozptýlené transmittance (červené spektrum) dochází ve spektru vzorku EUC ke strmému nárůstu transmittance v rozsahu vlnové délky 390–425 nm. Před touto hranicí, tzn. prakticky v celé UV oblasti se transmittance blíží 0 %, což dobře popisuje ochrannou funkci opalovacího prostředku, který nepropouští UV záření. Nad touto hranicí vlnové délky se spektrum stabilizuje na hodnotě transmittance přibližně 94 %, což ukazuje, že vzorek propouští velkou část viditelného světla. To odpovídá jeho vzhledu, který je téměř průhledný a nezanechává velké stopy po nanesení. Modré spektrum ukazuje příspěvek vzorkem difúzně rozptýleného podílu záření. Jak lze vidět v oblasti UV i Vis je rozptyl záření tímto opalovacím přípravkem také mechanismem interakce chránící pokožku před spálením, přičemž ve viditelné oblasti spektra je tento mechanismus omezen, což vyplývá z toho, že je téměř roven rozptylu čistého substrátu. Hranice vlnové délky (cut-off), kde dochází k poklesu transmittance se v obou režimech měření prakticky překrývá. Oproti tomu spektrum vzorku URI ukazuje mnohem výraznější rozdíl mezi oběma režimy měření. Transmittance vzorku v oblasti UV až po 375 nm se blíží 0 % (červená křivka, ST), přičemž od 400 nm začíná narůstat a dosahuje pouze přibližně 83 % při vlnové délce 800 nm. Při

porovnání se vzorkem EUC je tedy transmitance ve viditelné oblasti značně nižší, což odpovídá vzhledu vzorku URI, který je sytě bílý. V oblasti UV je hranice, kde již vzorek nic nepropouští, posunuta na 365 nm, tedy do UVA oblasti. Zásadním rozdílem mezi vzorky, a tedy charakterem interakce chemických a fyzikálních UV filtrů, je fakt, že při měření difúzně rozptýlené složky se spektrum dostává nad 100 %. To je ale v souladu s tím, že baseline spektrum odpovídá čistému substrátu, a znamená to tedy, že vzorek URI v oblasti vlnových délek z Vis (cca po 405 nm) rozptyluje zásadně více než čistý substrát. Tento rozdíl naznačuje, že podstatná část záření není absorbována, ale je opalovacím přípravkem s fyzikálními filtry rozptýlena.

Dále byly vyhodnoceny příspěvky absorbance a rozptylu velkých i malých částic dle metodiky v [9], která vychází z výpočtu plochy pod a nad spektrálními křivkami naměřenými v obou režimech měření v oblasti viditelného záření, konkrétně 425 až 700 nm. Vychází se ze spektrální plochy ohraničené právě limity 425 a 700 nm a 0 a 100 %, což poskytuje plochu o velikosti 27500 jednotek. Toto rozdělení je pro oba vzorky uvedeno na Obrázku 31. Podrobnější analýza oblastí pod křivkami ukazuje, že hlavním zdrojem interakce u vzorku EUC rozptyl velkých částic (1546 jednotek plochy), doplněný o rozptyl nanočástic (224 jednotek), zatímco přímá absorbance činí pouze 186 jednotek. Formulace EUC tedy vykazuje v dané spektrálním rozsahu minimální absorbanci a relativně nízký rozptyl, a většina záření je tedy vzorkem propouštěna. Analýza spekter vzorku URI ukazuje, že hlavní podíl rozptylu tvoří velké částice (5969 jednotek plochy), významný je však také rozptyl nanočástic (3603 jednotek). Absorbance vzorku nebyla kvantifikována zvlášť, protože optická odezva je v tomto případě (při srovnávání s čistým substrátem) prakticky plně tvořena rozptylem. Popis všech analyzovaných ploch a jejich velikosti jsou uvedeny v Tabulce 8.



Obrázek 31 – UV-Vis spektra vzorků EUC a URI, naměřeny složky difúzně rozptýlené transmittance (červeně) a difúzního rozptylu (modře). Vyznačeny plochy odpovídající podílu absorbance a rozptylu.

Srovnáním obou vzorků vyplývá, že EUC obsahuje méně rozptylujících částic a jeho optické vlastnosti odpovídají čirým systémům s minimálním útlumem světla. Vzorek URI vykazuje výrazně vyšší podíl rozptylu, přičemž převažuje rozptyl větších částic, ale významný je i rozptyl nanočástic. Tyto rozdíly odrážejí rozdílnou formulaci obou přípravků, zejména co se týče velikosti dispergovaných fází a jejich schopnosti ovlivňovat šíření světla.

Tabulka 8 – Analyzované plochy a jejich velikosti.

číslo	Parametr	EUC	URI
1	Plocha odpovídající analyzované oblasti 0–100 %T a 425–700 nm (žlutá oblast)	27500	27500
2	Offset vlivem rozptylu velkých částic (v %T)	6,3 %	7,1 %
3	Offset plocha (0–93,7 %T a 425–700 nm)	25768	22798
4	Plocha pod červeným spektrem (vypočteno integrací v regionu 425–700 nm) odpovídající transmittanci (ST)	25544	19195
5	Plocha pod modrým spektrem (vypočteno integrací v regionu 425–700 nm) odpovídající transmittanci + difúznímu rozptylu (ST+DR)	27314	28767
6	Příspěvek absorbance vzorku (zelená šrafovaná oblast, plocha 1 minus 5)	186	N/A
7	Rozptyl velkých částic (>800 nm, fialová šrafovaná oblast, plocha 5 minus 3)	1546	5969
8	Rozptyl nanočástic (<800 nm, černá šrafovaná oblast, plocha 3 minus 4)	224	3603

9 Vliv teploty na kosmetické opalovací prostředky

Z měření UV-Vis vzorku čerstvě po nanesení na křemenný substrát (dále označeno jako 0 hod) vyplývá, že oba vzorky absorbují záření v celé oblasti UVB (do 320 nm), kde se změřená transmitance blíží 0 %. Vzorek EUC se chová stejně i v prakticky celé oblasti UVA až do vlnové délky 390 nm. Vzorek URI ale vykazuje nižší míru absorpce záření v oblasti UVA, protože změřená transmitance začíná narůstat již od vlnové délky 365 nm.

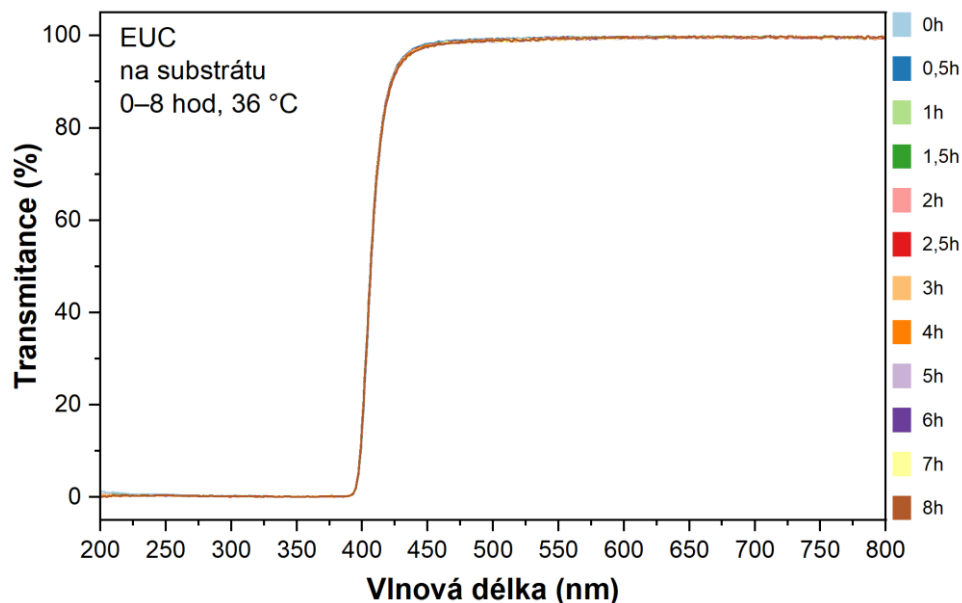
Oba vzorky byly vystaveny teplotní zátěži, 36 °C a 85 °C, a byla vyhodnocena změna $SPF_{in\ vitro, 0}$ a $UVA-PF_0$, kde se zásadní rozdíly dají čekat právě v hodnotách $UVA-PF_0$ vzhledem k rozdílným spektroskopickým charakteristikám v UVA oblasti obou vzorků.

UV-Vis spektra vzorků byla měřena v obou případech expozice po definovaných časových intervalech s umístěním vzorků na transmisní port integrační koule. Baseline spektrum bylo změřeno s čistým substrátem z křemenného skla, jemuž odpovídá transmitance 100 %.

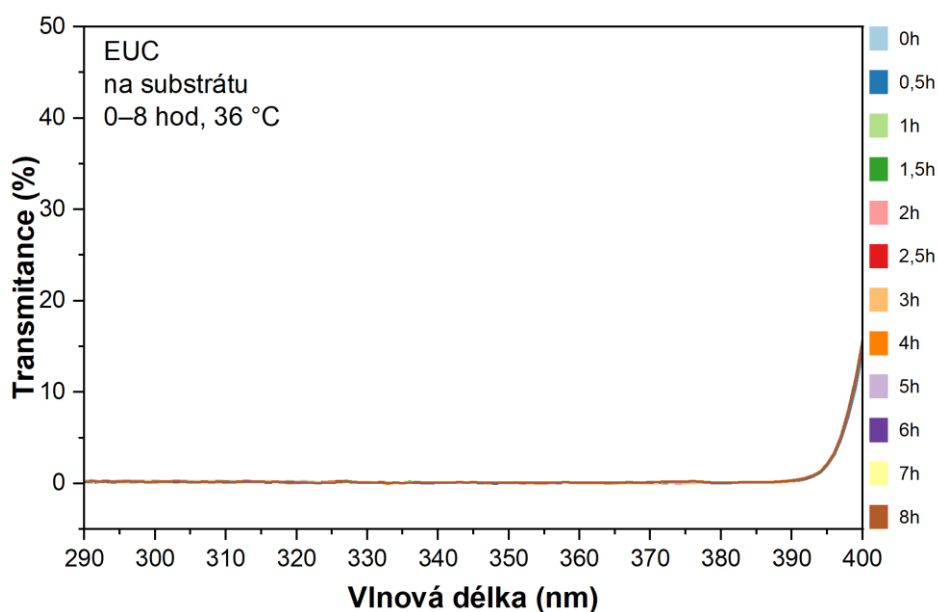
9.1 Vliv teploty 36 °C na opalovací přípravky

Obrázek 32 zobrazuje UV-Vis spektra vzorku EUC, tj. závislost transmitance (%) na vlnové délce (nm), která byla změřena před expozicí (0 h) a v definovaných časových intervalech expozice vzorku zvýšené teplotě 36 °C. V oblasti pod 400 nm je transmitance téměř nulová, což ukazuje na účinnou absorpci UV záření. Od vlnové délky přibližně 400 nm dochází k prudkému nárůstu transmitance, která se ustaluje na hodnotě blízké 100 %. Všechna naměřená spektra, tj. v čase 0–8 hodin se prakticky překrývají, což svědčí o dobré stabilitě vzorku při teplotě 36 °C bez vlivu na tyto celkové spektroskopické vlastnosti.

V detailu UVB a UVA oblasti spektra 290–400 nm (Obrázek 33) zůstává transmitance EUC vzorku v průběhu 0–8 hodin prakticky neměnná, což potvrzuje jeho stabilní absorpční schopnost v UV oblasti.

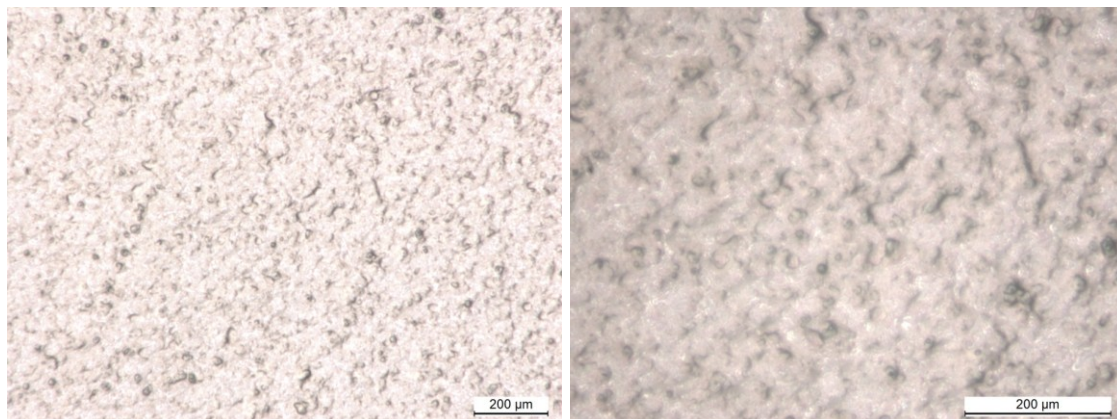


Obrázek 32 – UV-Vis spektra vzorku EUC, expozice 36 °C v čase 0–8 hodin.



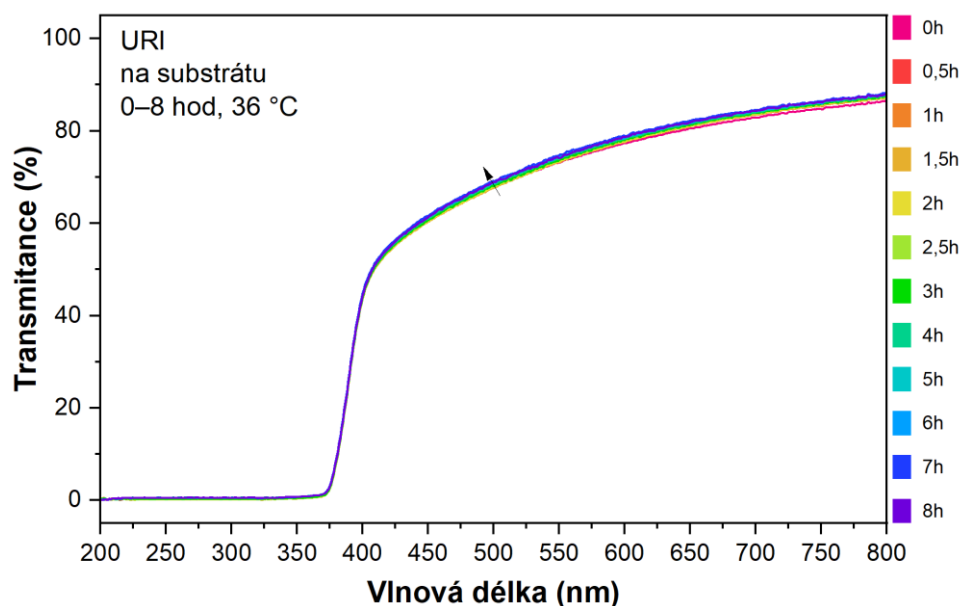
Obrázek 33 – UV oblast spekter vzorku EUC, expozice 36 °C v čase 0–8 hodin.

Pozorování vzorků po expozici teplotě 36 °C bylo doplněno o vizuální hodnocení povrchové morfologie pomocí optické mikroskopie při zvětšení 200× a 400×. Cílem bylo zjistit, zda dochází ke změnám ve struktuře filmu přípravku na substrátu, které by mohly souviset s případnou změnou optických vlastností. Na snímku (Obrázek 34) však není patrná žádná zásadní změna v povrchové textuře ani narušení celistvosti filmu oproti původní vrstvě (viz Obrázek 28), což odpovídá i výsledkům UV-Vis spektroskopie, kde nedošlo k významnému poklesu absorpce.

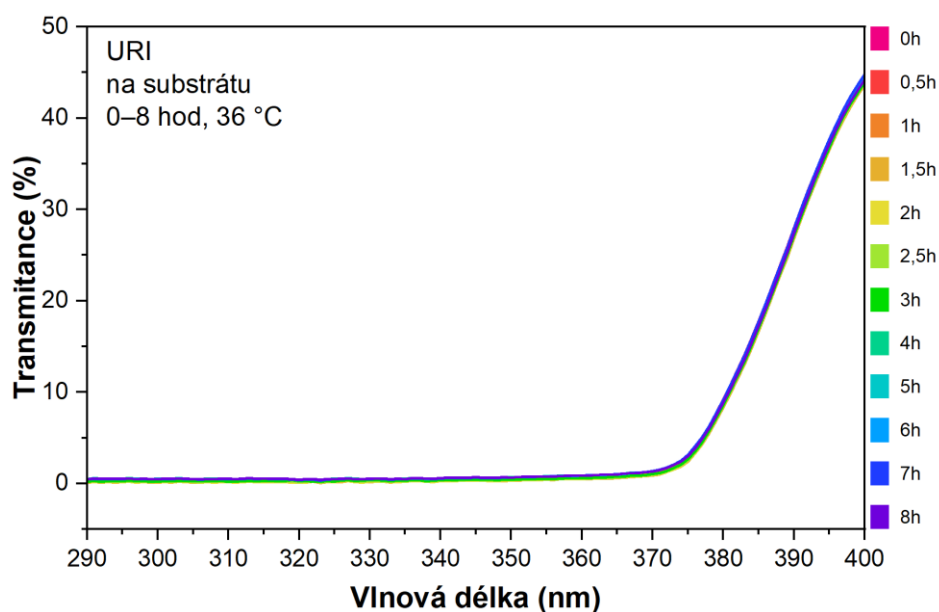


Obrázek 34 – Povrch vzorku EUC pozorovaný optickou mikroskopií při zvětšení 200x (vlevo) a při zvětšení 400x (vpravo) po 8 hodinách při teplotě 36 °C.

Spektra naměřená pro vzorek URI na křemenném substrátu jsou uvedena na Obrázcích 35 a 36. Celkově se spektra zásadně neodklání od spektra čerstvě naneseného vzorku popsaného výše. Transmittance vzorku URI při vystavení teplotě 36 °C vykazuje v čase 0–8 hodin postupný lehký nárůst v oblasti vlnových délek viditelného spektra. Tento nárůst může souviset s vyschnutím vody a těkavých složek opalovacího přípravku, který způsobí lehké zvýšení transmittance ve viditelné oblasti. Na rozdíl od chemických filtrů přípravku EUC, který je ve viditelné oblasti téměř zcela transparentní, URI s fyzikálními filtry propouští méně viditelného světla. To se projevuje nižší transmittancí v oblasti 400–700 nm a vysvětluje vznik typického bílého filmu po aplikaci na pokožku, který ovšem po vyschnutí lehce změní celistvost a může propouštět více viditelného světla. V detailním pohledu na UV oblast 290–400 nm (Obrázek 36) však zůstává transmittance prakticky neměnná, což svědčí o stabilní UV absorpci.

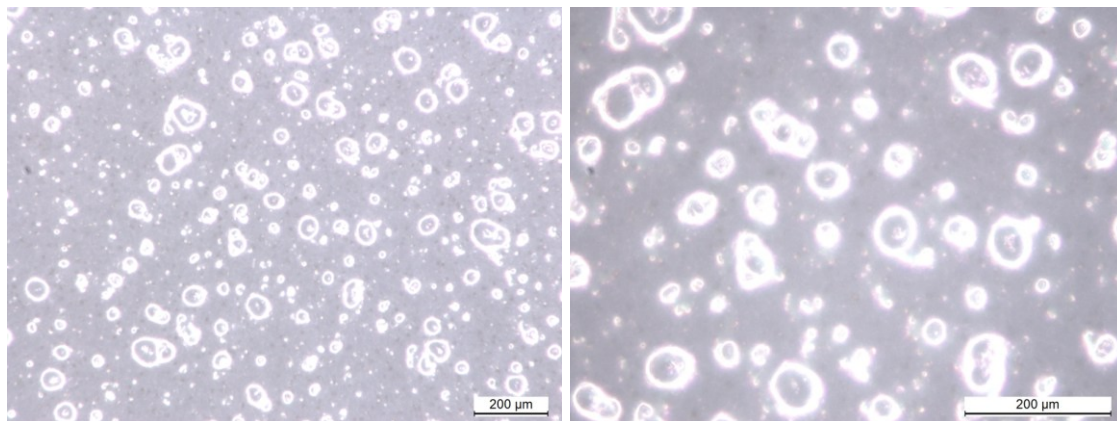


Obrázek 35 - UV-Vis spektra vzorku URI, expozice 36 °C v čase 0–8 hodin.



Obrázek 36 - UV oblast spekter vzorku URI, expozice 36 °C v čase 0–8 hodin.

Morfologii povrchu URI po expozici teplotě 36 °C po dobu 8 hodin ukazuje snímek z optického mikroskopu na Obrázku 37. Oproti čerstvému vzorku (Obrázek 28) lze pozorovat mírné zvětšení mezer mezi kulovitými částicemi, což může souviset s úbytkem těkavých složek během expozice. Celková distribuce a tvar částic však zůstávají zachovány, bez známek agregace nebo výrazného narušení. Tento nálezní odpovídá výsledkům UV-Vis spektroskopie, kde nedošlo k zásadní změně v oblasti UV záření, a potvrzuje tak relativní morfologickou stabilitu vzorku URI při mírně zvýšené teplotě.



Obrázek 37 – Povrch vzorku URI pozorovaný optickou mikroskopií při zvětšení 200x (vlevo) a při zvětšení 400x (vpravo) po 8 hodinách při teplotě 36 °C.

9.1.1 Změny v SPF po expozici 36 °C

Změny v SPF byly vyhodnoceny pro všechna naměřená spektra ve všech časech měření dle postupu popsáném v kapitole 7.4.1 a pro oba opalovací přípravky shrnuty do Tabulky 9, kde jsou uvedeny hodnoty $SPF_{in vitro, 0}$ (před korekcí koeficientem C), $UVA-PF_0$ (ochranný faktor v oblasti UVA) a kritická vlnová délka λ_c . Hodnota koeficientu C byla stanovena 0,6–0,7 pro EUC a 0,7–0,8 pro URI srovnáním s SPF 60. Příklad výpočtové tabulky se spektrálními daty a s výpočtem SPF je uveden v Příloze II na Obrázcích 1 a 2.

Výsledky v Tabulce 9 ukazují výrazný rozdíl mezi přípravkem s chemickými filtry EUC a fyzikálními filtry URI. U EUC je patrný vysoký počáteční $SPF_{in vitro, 0}$ (průměrně 378) a $UVA-PF_0$ (145), přičemž hodnoty zůstávají poměrně stabilní až do 4. hodiny. Od 5. hodiny dochází k mírnému poklesu $SPF_{in vitro, 0}$ i $UVA-PF_0$ přesto si vzorek uchovává ochrannou funkci. Kritická vlnová délka zůstává po celou dobu na hodnotě 385 nm, což svědčí o dobré UVA ochraně.

Naproti tomu URI vykazuje od začátku výrazně nižší hodnoty $SPF_{in vitro, 0}$ (počátečně 330) i $UVA-PF_0$ (20). Mnohem nižší hodnota $UVA-PF_0$ odpovídá jinému spektrálnímu průběhu v oblasti UVA a vyšší propustnosti záření od vlnové délky 360 nm. Zatímco hodnoty $SPF_{in vitro, 0}$ kolísají, ale v celkovém trendu dochází k postupnému poklesu, zejména po 3. hodině, $UVA-PF_0$ zůstává nízký po celou dobu hodnocení. To sice značí nižší stupeň ochrany v oblasti UVA oproti vzorku EUC, ale jeho stabilitu při expozici 36 °C. Kritická vlnová délka se pohybuje těsně pod hranicí 375 nm, což znamená, že URI neposkytuje dostatečnou ochranu proti UVA záření dle ISO definice ($\lambda \geq 370$ nm je požadavek, ale hodnota 374 nm je na hranici a s nízkým $UVA-PF_0$ je ochrana nedostatečná).

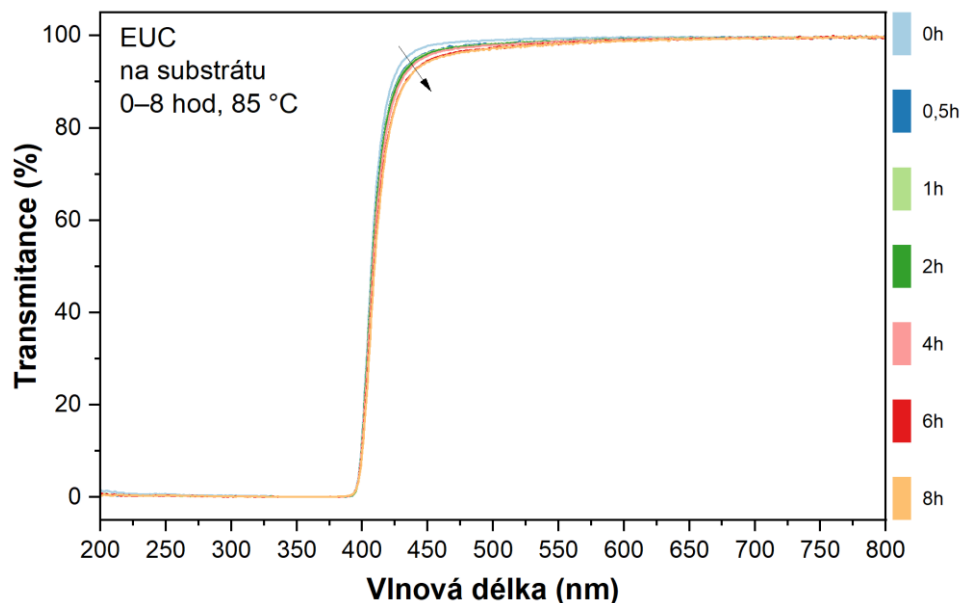
V Příloze I na Obrázku 1 jsou uvedena spektra EUC a URI v jednotkách absorpance, která slouží pro přehled a doplnění k výpočtu SPF hodnot.

Tabulka 9 – Naměřené hodnoty $SPF_{in vitro, 0}$, $UVA-PF_0$ a kritické vlnové délky pro EUC a URI po expozici teplotě 36 °C.

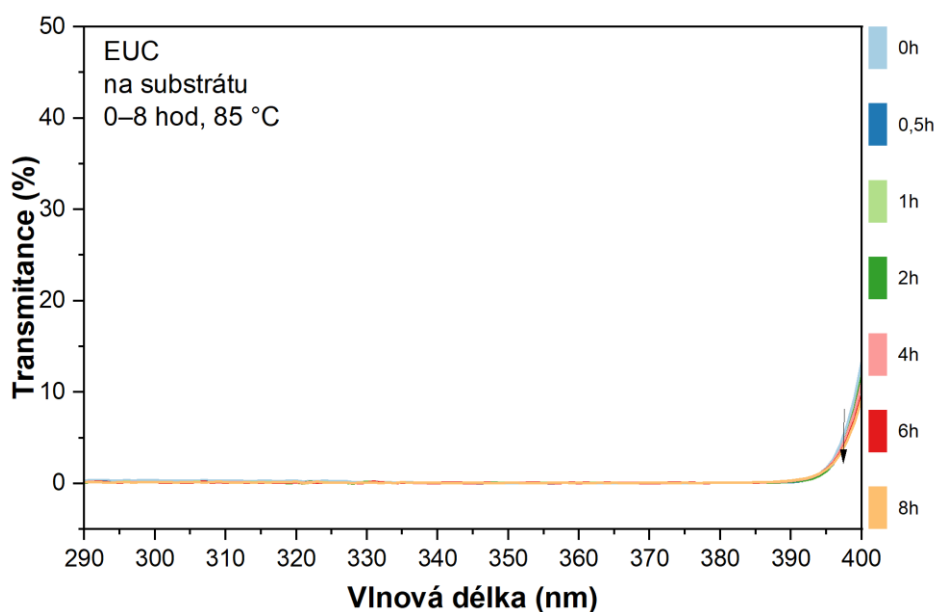
EUC	$SPF_{in vitro, 0}$				$UVA-PF_0$				
t (h)	1	2	3	$\bar{x}$ (validní)	1	2	3	$\bar{x}$ (validní)	λ (nm)
0	387	428	319	378	132	138	167	145	385
0,5	623	733	550	635	100	87	113	100	385
1	610	677	617	634	80	76	118	91	385
1,5	588	530	528	549	78	60	85	74	385
2	702	481	622	602	89	72	111	91	385
2,5	550	775	582	636	84	83	97	88	385
3	600	888	660	716	80	89	89	86	385
4	588	564	613	588	79	73	93	81	385
5	591	542	536	556	79	72	87	79	385
6	548	610	434	531	79	75	78	78	385
7	530	645	363	513	72	75	76	74	385
8	505	582	443	510	67	62	70	66	385
URI	$SPF_{in vitro, 0}$				$UVA-PF_0$				
0	336	375	278	330	21	14	24	20	373
0,5	435	421	312	389	20	13	24	19	372
1	240	310	227	259	23	16	26	22	373
1,5	495	373	559	476	19	16	21	18	372
2	388	457	594	479	20	14	21	18	372
2,5	402	257	532	397	20	17	21	20	373
3	283	320	346	316	22	16	23	20	373
4	169	158	179	169	25	19	27	24	374
5	184	160	177	173	24	19	27	24	374
6	175	189	174	179	24	18	27	23	374
7	190	183	178	183	24	18	27	23	374
8	172	173	169	171	25	19	28	24	374

9.2 Vliv teploty 85 °C na opalovací přípravky

Dále bylo testováno zatížení opalovacích přípravků vyšší teplotou 85 °C. Postup měření spekter a výpočtu SPF hodnot byl stejný jako v předchozím případě. Spektra naměřená na vrstvách vzorků EUC ve zvolených časech expozice 85 °C jsou uvedena na Obrázku 38 a detail UV oblasti na Obrázku 39. Jak lze vidět, s rostoucím časem vystavení vyšší teplotě dochází k poklesu transmitance v oblasti vlnových délek viditelného záření. V oblasti UV k zásadní změně v průběhu spektra nedošlo.

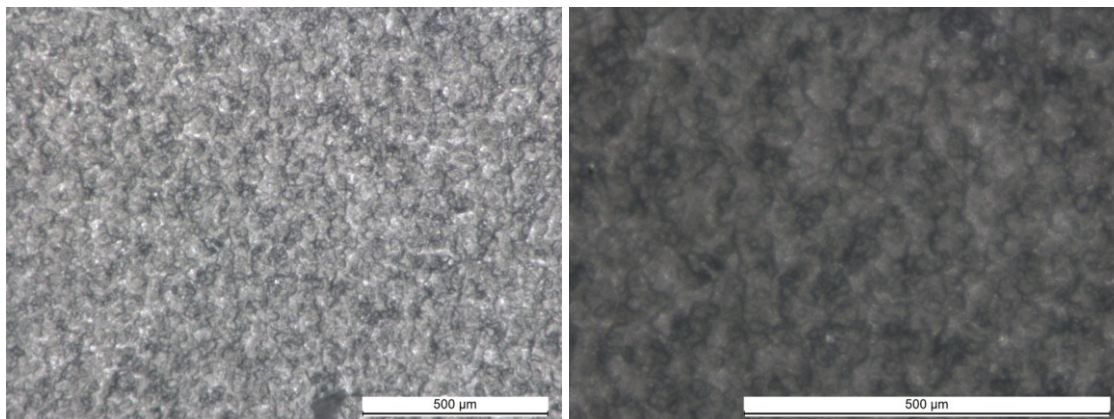


Obrázek 38 - UV-Vis spektra vzorku EUC, expozice 85 °C v čase 0–8 hodin.



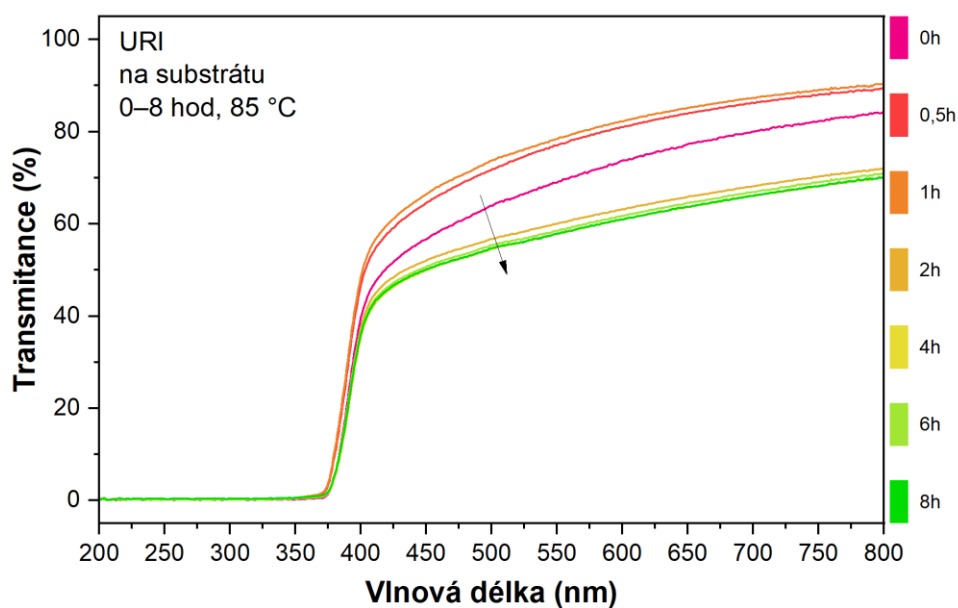
Obrázek 39 – UV oblast spekter vzorku EUC, expozice 85 °C v čase 0–8 hodin.

Povrchová morfologie vzorku EUC po 8hodinové expozici teplotě 85 °C je zobrazena na mikrosnímčích při zvětšení 200× a 400× (Obrázek 40). V porovnání s výchozím stavem (Obrázek 28) a po expozici při 36 °C (Obrázek 34) lze pozorovat narušení původní homogenní struktury a jemné nepravidelnosti ve vrstvě. Tyto změny pravděpodobně souvisejí s vysušením vrstvy a smrštěním vlivem vysoké teploty. Pozorovaná degradace odpovídá zjištěnému poklesu transmittance v oblasti UVA, což může souviset se zvýšeným rozptylem v důsledku narušení původní vrstvy.

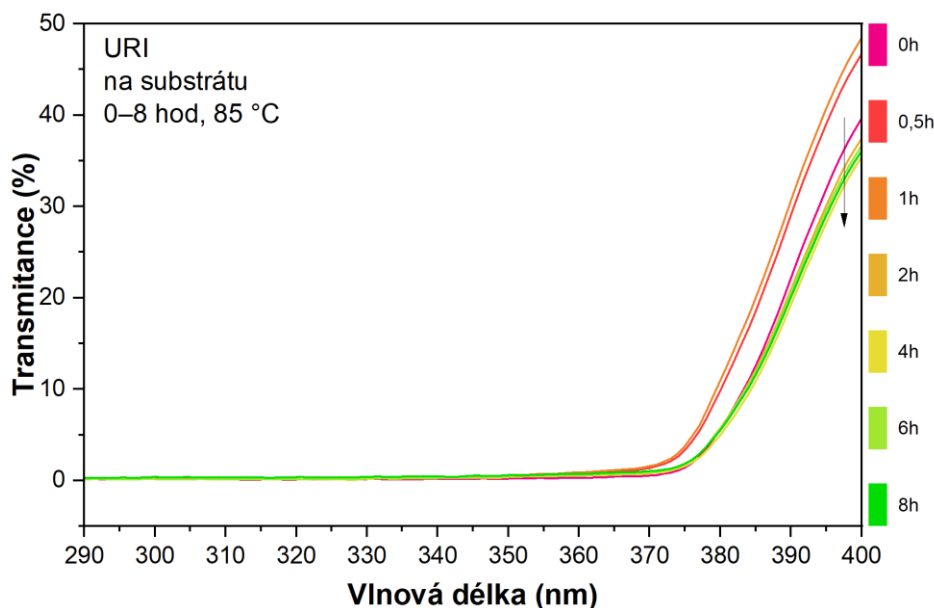


Obrázek 40 – Povrch vzorku EUC pozorovaný optickou mikroskopií při zvětšení 200x (vlevo) a při zvětšení 400x (vpravo) po 8 hodinách při teplotě 85 °C.

UV-Vis spektra opalovacího prostředku URI jsou uvedena na Obrázcích 41 a 42. U tohoto vzorku celkový trend naznačuje opět pokles transmitance jak v oblasti UV, tak v oblasti viditelného záření. Nicméně, dvě měření po 0,5 h a 1 h expozice se tomuto trendu vymykají, a došlo u nich k poměrně vysokému nárůstu transmitance. To může být způsobeno nestejně nanesenou vrstvou krému nebo znečištěním spodní strany substrátu. Proces nanášení vrstev probíhal manuálně a není možné z něho vyloučit náhodné faktory. Vzhledem k tomu, že i norma ISO 24443 uvádí manuální nanášení testovaných vzorků, byl tento postup upraven pro aplikaci na kremenné sklo, jak je popsáno výše. K potvrzení trendů by bylo nutné vytvořit větší množství vzorků a změřit je ve více opakováních. Pro toto měření byla vrstva a substrát změřena třikrát pro získání průměrného spektra napříč plochou vrstvy na substrátu.

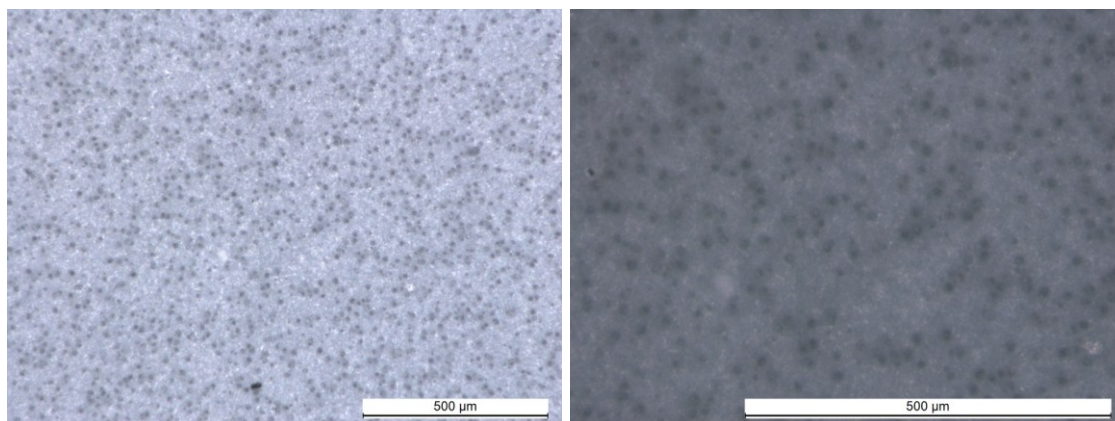


Obrázek 41 – UV-Vis spektra vzorku URI, expozice 85 °C v čase 0–8 hodin.



Obrázek 42 – UV oblast spekter vzorku URI, expozice 85 °C v čase 0–8 hodin.

Povrchová morfologie vzorku URI po 8hodinové expozici teplotě 85 °C (Obrázek 43) se výrazně liší od předchozích stavů (Obrázek 28). Původní ostré, kulovité částice s výraznými mezerami mezi sebou již nejsou patrné. Místo toho lze pozorovat téměř souvislou vrstvu pokrývající celý substrát, v níž jsou rozptýleny drobné tečkovité struktury, což může svědčit o teplotním rozlivu nebo částečném ztekucení složek přípravku. Tyto výrazné morfologické změny odpovídají poklesu transmittance pozorovanému ve spektrech a poukazují na zásadní narušení původní struktury vrstvy po teplotní zátěži.



Obrázek 43 – Povrch vzorku URI pozorovaný optickou mikroskopií při zvětšení 200x (vlevo) a při zvětšení 400x (vpravo) po 8 hodinách při teplotě 85 °C.

9.2.1 Změny v SPF po expozici přípravků 85 °C

Spektra naměřená z obou vzorků opalovacích přípravků po expozici teplotě 85 °C byla využita pro výpočet $SPF_{in vitro, 0}$, jehož hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 10. Hodnoty koeficienty C byly stanoveny pro oba vzorky EUC i URI 0,6–0,7. U vrstvy vzorku EUC dochází po expozici 85 °C k nárůstu $SPF_{in vitro, 0}$, zatímco $UVA-PF_0$ klesá, přičemž kritická vlnová délka zůstává konstantní (385–386 nm). Tento jev může souviset s tím, že při vyšší teplotě dochází ke změnám v nanosené vrstvě vzorku částečně ovlivňující její vlastnosti, lepší uspořádání UV filtrů ve vrstvě nebo i částečná degradace související se změnou spektroskopických vlastností. Ne nutně ale musí ovlivňovat blokovací vlastnosti vrstvy tak, že $SPF_{in vitro, 0}$ zůstává zachován nebo se zvyšuje. Zejména v UVB oblasti, kde došlo k lehkému zvýšení absorbance (viz Příloha 1 Obrázek 2) není tato změna tak zásadní, zatímco v UVA oblasti je pokles $UVA-PF_0$ patrnější a s rostoucím časem expozice klesá. Výsledkem je tedy vyšší celkové SPF, ale horší poměr UVA/UVB, což se projeví poklesem $UVA-PF_0$. Stabilní kritická vlnová délka však stále svědčí o zachované schopnosti chránit i proti delším vlnovým délkám UVA oblasti.

Tabulka 10 – Naměřené hodnoty $SPF_{in vitro, 0}$, $UVA-PF_0$ a kritické vlnové délky pro EUC a URI po expozici teplotě 85 °C.

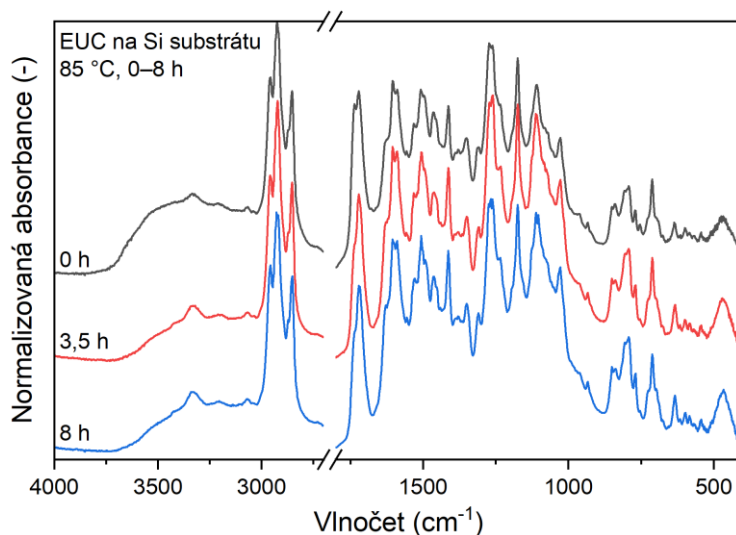
EUC	$SPF_{in vitro, 0}$				$UVA-PF_0$				
t (h)	1	2	3	$\bar{x}$ (validní)	1	2	3	$\bar{x}$ (validní)	λ (nm)
0	351	311	337	333	199	147	151	166	385
0,5	751	584	765	700	83	82	95	87	385
1	706	677	581	655	85	86	83	84	386
2	650	783	740	724	76	89	82	82	385
4	721	735	758	738	81	76	84	80	385
6	947	656	725	691	89	75	83	79	385
8	594	694	757	682	79	91	86	85	385
URI	$SPF_{in vitro, 0}$				$UVA-PF_0$				
0	499	650	782	575	21	22	19	21	373
0,5	570	336	558	488	15	15	16	15	372
1	411	390	609	470	14	15	13	14	371
2	474	610	613	566	20	18	18	18	374
4	485	506	863	496	21	20	17	20	374
6	698	321	940	510	16	23	15	19	374
8	256	322	239	272	23	24	25	24	375

U vzorku URI při 85 °C dochází k postupnému poklesu $SPF_{in vitro, 0}$, což ukazuje na snižující se účinnost i v UVB oblasti. $UVA-PF_0$ zůstává po celou dobu relativně stabilní,

s mírným kolísáním v rozmezí 14–25. V obou případech je nutno brát hodnoty por měření po 0,5 h a 1 h s větší rezervou vzhledem k nestejnoměrnému trendu nárůstu transmitance v těchto měřeních. Kritická vlnová délka se ale udržuje stabilně mezi 371–375 nm, což naznačuje, že schopnost chránit proti delším vlnovým délkám UVA zůstává zachována. Z transmisních spekter je navíc patrné, že v oblasti 400–700 nm dochází ke zvýšení transmitance, tedy k menší absorpci nebo rozptylu světla, což může být způsobeno změnou rozložení nebo aglomerací částic fyzikálního filtru při vyšší teplotě.

9.2.2 Strukturní analýza vrstev po expozici 85 °C

Po provedení FTIR analýzy vzorku EUC naneseného na Si substrát a vystaveného teplotě 85 °C bylo možné sledovat změny ve spektru v závislosti na délce tepelného zatížení. Cílem bylo posoudit chemickou stabilitu formulace při zvýšené teplotě v časech 0, 3,5 a 8 h. Výsledná spektra jsou znázorněna na Obrázku 44.

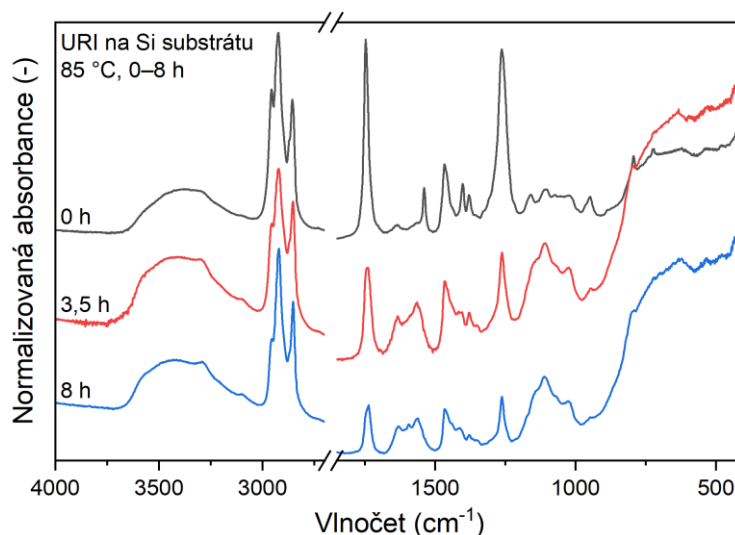


Obrázek 44 – FTIR spektra EUC 0–8 h, 85 °C.

Ve spektru odpovídajícím výchozímu stavu (0 h, černá křivka) jsou patrné výrazné absorpční pásy v oblasti 2800–3000 cm⁻¹, které odpovídají valenčním vibracím alifatických C–H vazeb (–CH₂–, –CH₃). Široký pás kolem 3400 cm⁻¹ indikuje přítomnost –OH skupin, pravděpodobně z vody, glycerolu, karboxylové kyseliny nebo jiných podobných složek. Po 3,5 hodinách (červená křivka) dochází k poklesu intenzity pásu –OH, což je patrné i ze změny jeho tvaru a pravděpodobně souvisí s odpařením vody a těkavých složek. Jeho šířka ale zůstává nezměněna a odpovídá karboxylovým skupinám. V oblasti pod 1500 cm⁻¹ se mírně mění charakter spektra. Při porovnání výšky spektrálních pásů vždy v rámci jednotlivých spekter a jejich rozdílů (např. 1720 cm⁻¹ vs. 1600 cm⁻¹), lze odvodit, že intenzita

některých pásů, především odpovídajících funkčním skupinám jako C–O nebo C=O mírně klesá. Po 8 hodinách (modrá křivka) jsou změny výraznější. Pás v oblasti 3400 cm^{-1} téměř vymizel, což potvrzuje úbytek vody a těkavých organických složek. Z průběhu spekter je patrné, že delší expozice teplotě vede k postupným strukturálním změnám vzorku, ale především fyzikálního charakteru. Nedošlo k zásadní degradaci nebo změně chemické struktury (úplný zánik či vznik nových spektrálních pásů). Dochází pouze k úbytku některých funkčních skupin, což může mít vliv na fyzikálně-chemickou stabilitu přípravku při jeho skladování. Toto pozorování je i v souladu s výsledky z termogravimetrické analýzy.

U vzorku URI byla provedena FTIR analýza za stejných podmínek jako u vzorku EUC, tedy před (0 h) a po zahřívání na 85 °C po dobu 3,5 a 8 hodin. Výsledná spektra jsou znázorněna na Obrázku 45.



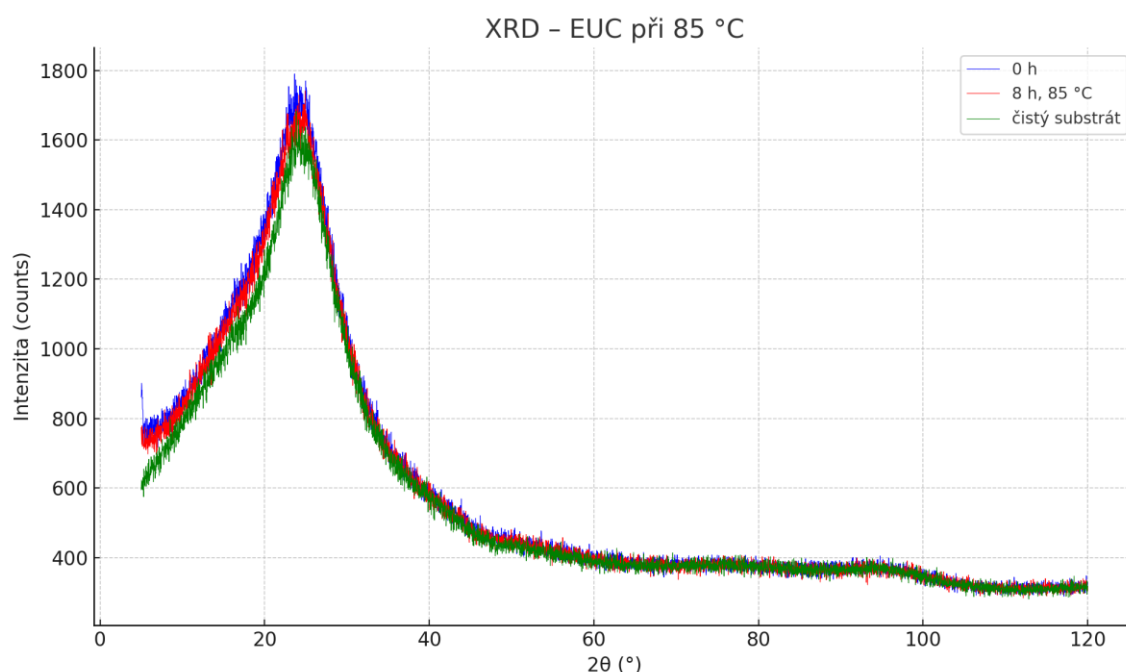
Obrázek 45 – FTIR spektra URI 0-8 h, 85 °C .

Výchozí spektrum (0 h, černá křivka) ukazuje výrazné pásy v oblasti $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, odpovídající alifatickým C–H vazbám, a ostrý karbonylový pás kolem 1745 cm^{-1} , který lze přiřadit esterům nebo mastným kyselinám. Po 3,5 a 8 hodinách expozice (červená a modrá křivka) spektrum vykazuje především snížení intenzity v oblasti C=O (1745 cm^{-1}) a C–O ($1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$). Oproti vzorku EUC nedochází k zásadnímu poklesu intenzity v oblasti OH skupin.

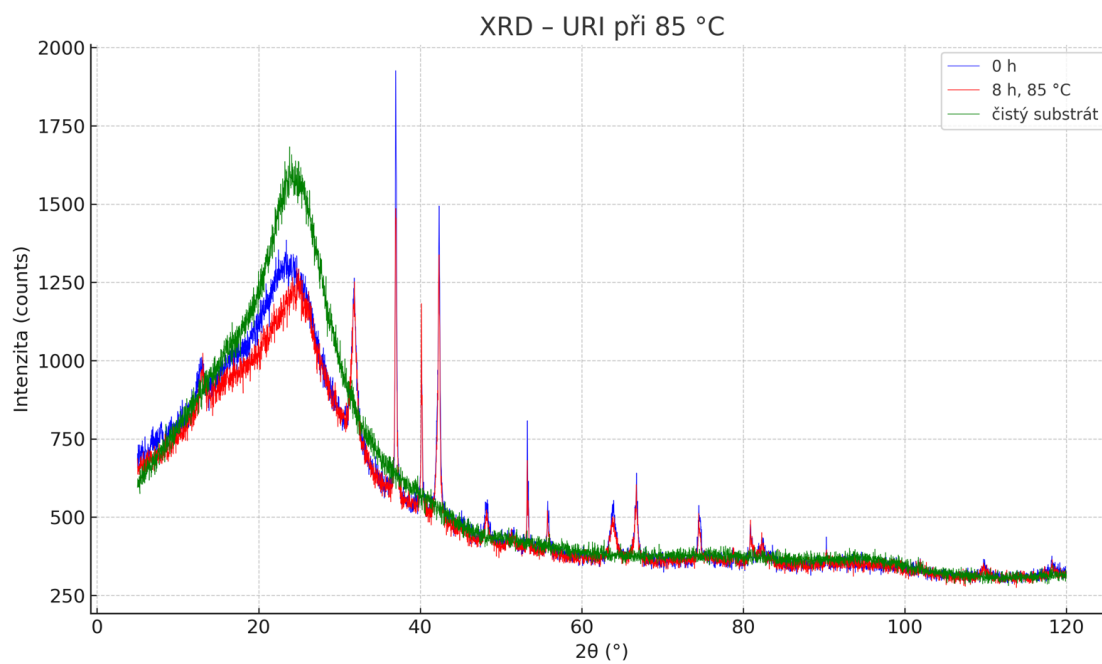
Z výsledků vyplývá, že struktura vzorku URI je při teplotě 85 °C postupně degradována, přičemž dochází k úbytku funkčních skupin, což má pravděpodobně za následek i odlišné UV-Vis spektrální charakteristiky s rostoucím časem expozice vyšší

teplotě. V porovnání se vzorkem EUC je spektrum URI jednodušší a změny během ohřevu v některých regionech výraznější, což odráží odlišné složení. Anorganické složky nebyly metodou FTIR hodnoceny, ale jejich změny s teplotou byly zanalyzovány metodou XRD.

Na Obrázcích 46 a 47 jsou uvedeny difraktogramy vzorků EUC a URI naměřené přímo na vrstvách nanesených na substrátech z křemenného skla, tedy stejných jako byly použity pro UV-Vis spektroskopii. V Obrázcích je uveden záznam i čistého substrátu. U vzorku EUC (0 i 8 h) došlo k překrytí tohoto signálu a difrakční píky SiO_2 nebyly pozorovány, zatímco u URI byly pozorovány píky odpovídající TiO_2 i ZnO . Po zahřátí na 85°C po dobu 8 hodin dochází k poklesu intenzity u obou vzorků. Nejspíše skrze degradaci organických složek, změně morfologie vrstvy nebo vlivem odpaření. Nicméně pokles je mírný.



Obrázek 46 – Difraktogram vzorku EUC před a po expozici teplotě 85°C včetně substrátu.



Obrázek 47 – Difraktogram vzorku URI před a po expozici teplotě 85 °C včetně substrátu.

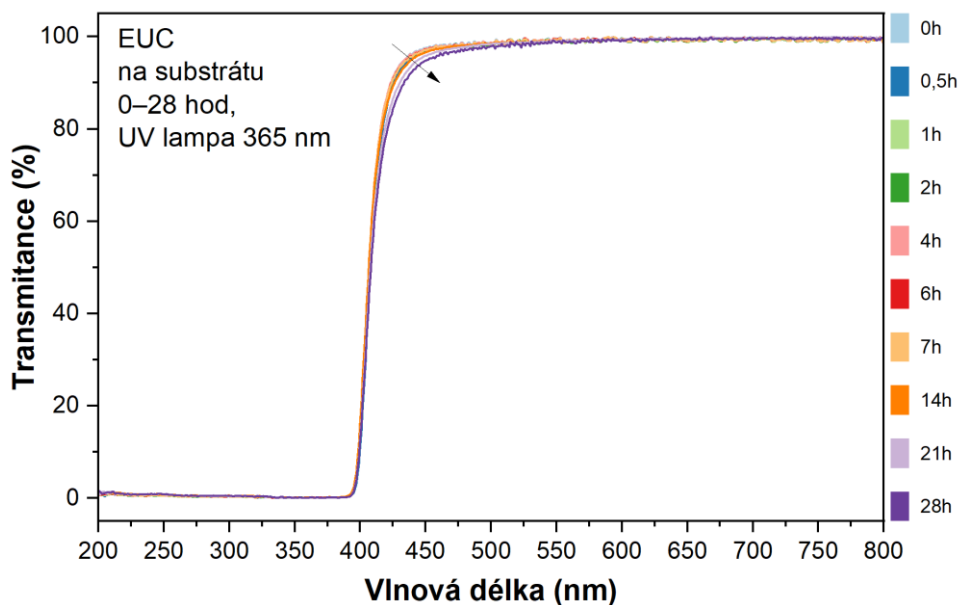
10 VLIV UV ZÁŘENÍ NA KOSMETICKÉ OPALOVACÍ PROSTŘEDKY

Vzhledem k tomu, že jsou opalovací prostředky vystavovány slunečnímu záření, a tedy i interakci s UV zářením, byla dále studována jejich fotostabilita tím, že byly vystaveny UVA a UVB záření po stanovené časové úseky. Analýza probíhala analogicky k testování vzorků po expozici zvýšené teplotě.

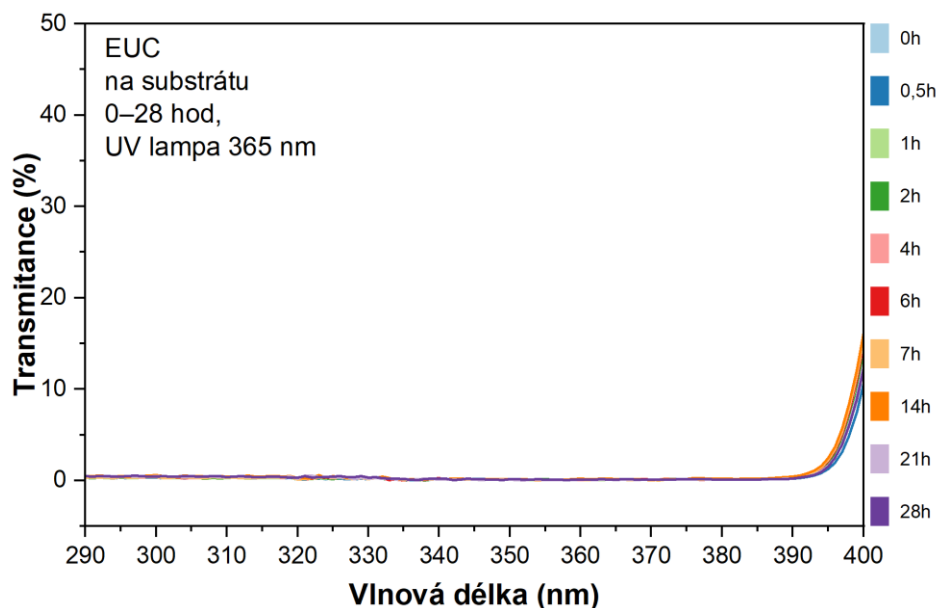
10.1 Vliv UVA na opalovací přípravky

Vzorky byly po dobu 28 hodin vystaveny působení UV lampy s vlnovou délkou 365 nm, přičemž byla průběžně měřena transmittanční spektra a vypočítávány ochranné parametry $SPF_{in\ vitro, 0}$, $UVA-PF_0$ a kritická vlnová délka.

Naměřená spektra vzorku EUC jsou uvedena v Obrázku 48 a detail UV oblasti v Obrázku 49. U vzorku EUC zůstala absorbance v oblasti UV záření (290–400 nm) během celého ozáření stabilní s jen minimální změnou. Transmittanční křivky nevykazovaly žádné výrazné změny ani posuny, což potvrzuje vysokou fotostabilitu tohoto systému.

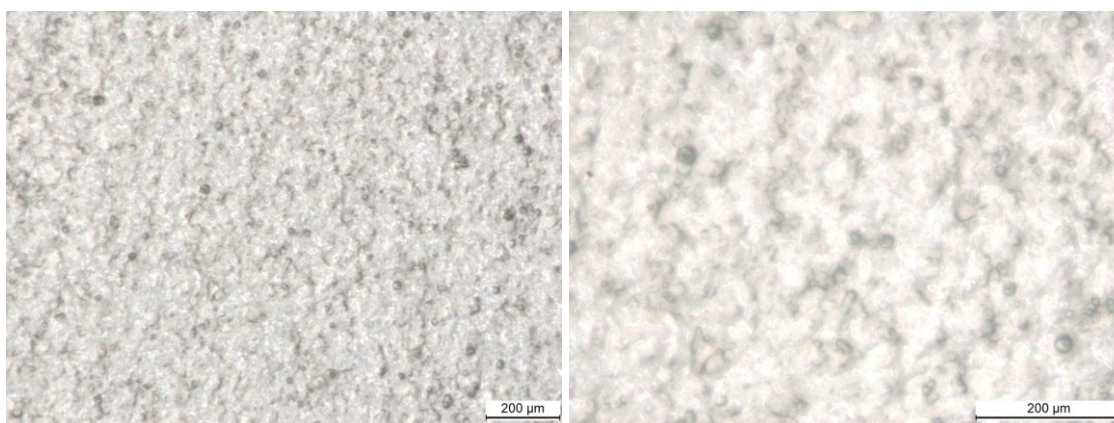


Obrázek 48 – UV-Vis spektra vzorku EUC, expozice UVA záření v čase 0–28 hodin.



Obrázek 49 – UV oblast spekter vzorku EUC, expozice UVA záření v čase 0–28 hodin.

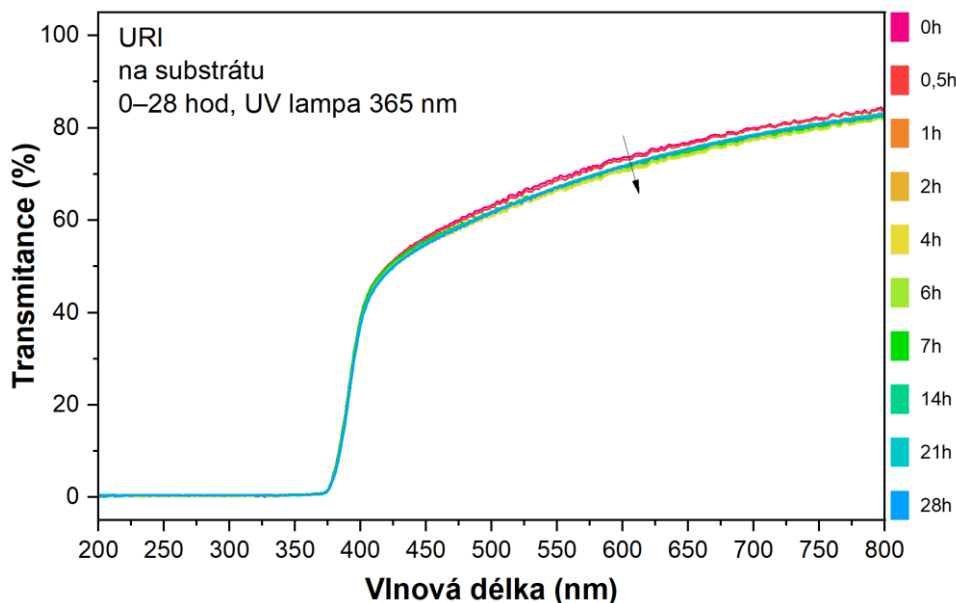
Vizuální hodnocení povrchu vrstvy po 7 hodinách UVA ozáření (365 nm) při zvětšeních 200× a 400× (Obrázek 50) při srovnání s výchozím stavem (Obrázek 28) potvrzuje stabilitu přípravku EUC. Povrchová textura zůstává kompaktní a rovnoměrná, bez známek trhlin či přerušení. Ve vyšším zvětšení je patrná jemně zrnitá struktura bez náznaku agregace nebo narušení filmu, což odpovídá spektroskopickému pozorování stabilní absorbance v UV oblasti.



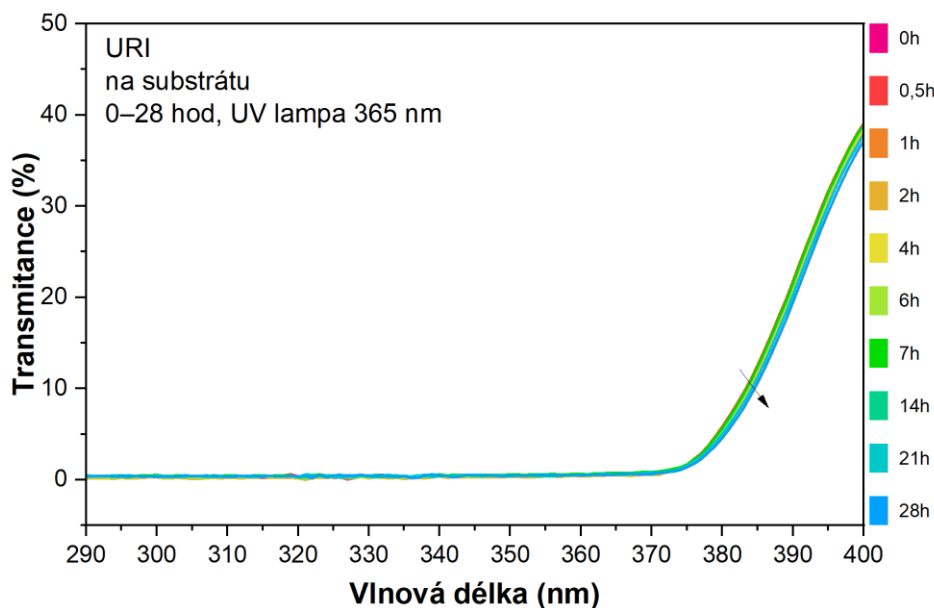
Obrázek 50 - Povrch vzorku EUC pozorovaný optickou mikroskopií při zvětšení 200x (vlevo) a při zvětšení 400x (vpravo) po 7 hodinách ozáření UVA zářením.

Spektra vzorku URI na Obrázcích 51 a 52 vykazují podobný trend jako spektra EUC. U vzorku URI byly transmitanční křivky v UV oblasti (290–400 nm) po celou dobu rovněž stabilní s trendem mírného poklesu transmitance v čase. Ve viditelné oblasti (400–700 nm)

však došlo k mírnému snížení transmitance, což může souviset se změnou distribuce nebo aglomerací částic oxidu titaničitého nebo zinečnatého vlivem ozáření.



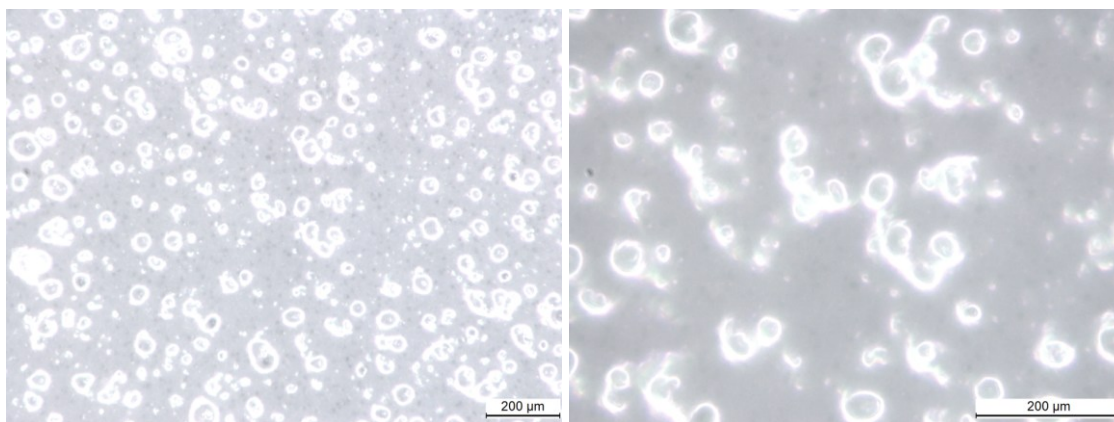
Obrázek 51 – UV-Vis spektra vzorku URI, expozice UVA záření v čase 0–28 hodin.



Obrázek 52 – UV oblast spekter vzorku URI, expozice UVA záření v čase 0–28 hodin.

Morfologie povrchu vzorku URI po 7hodinové expozici UVA záření (365 nm) je zachycena na mikrosnímčích při zvětšení 200× a 400× (Obrázek 53). Kulovité částice zůstávají dobře patrné, jejich distribuce se oproti čerstvému vzorku (Obrázek 28) výrazněji nezměnila. Hrany částic se místy jeví méně ostře, což však může být ovlivněno světelnými podmínkami při snímání. V některých oblastech lze pozorovat částečné překrývání či nahuštění částic, nicméně celková morfologie vrstvy zůstává obdobná. Tyto mikroskopické

snímky tak potvrzují, že po expozici UVA záření nedošlo k zásadní změně viditelné struktury povrchu.



Obrázek 53 – Povrch vzorku URI pozorovaný optickou mikroskopií při zvětšení 200x (vlevo) a při zvětšení 400x (vpravo) po 7 hodinách ozáření UVA zářením.

10.1.1 Změny v SPF po expozici přípravků UVA záření

Výsledky získané z výpočtů SPF po expozici UVA záření jsou uvedeny v Tabulce 11. U obou vzorků byly z každého změřeného spektra vypočteny hodnoty SPF a koeficient C byl stanoven v rozsahu 0,6–0,8. U vzorku EUC byl zjištěn jasný trend, který odpovídal rostoucím času ozařování UVA. Hodnoty $SPF_{in vitro, 0}$ v čase mírně klesaly, zatímco hodnoty $UVA-PF_0$ postupně narůstaly z výchozích 97 na 134. Tento trend může být způsoben relativním nárůstem absorbance v UVA oblasti při zachované schopnosti absorbovat záření v oblasti UVB. Spektra v jednotkách absorbance jsou uvedena v Příloze I a Obrázku 3. Kritická vlnová délka zůstala po celou dobu stabilní (385–386 nm).

Tabulka 11 – Naměřené hodnoty $SPF_{in vitro, 0}$, $UVA-PF_0$ a kritické vlnové délky pro EUC a URI po expozici záření UVA.

EUC	$SPF_{in vitro, 0}$				$UVA-PF_0$				
t (h)	1	2	3	$\bar{x}$ (validní)	1	2	3	$\bar{x}$ (validní)	λ (nm)
0	329			329	97			97	386
0,5	454	354	301	369	90	102	96	96	384
1	381	396	376	384	107	101	93	101	385
2	313	328	416	352	98	98	115	103	385
4	328	289	364	327	106	95	116	106	385
6	337	275	383	332	124	101	124	116	385
7	363	311	332	335	106	104	113	108	385
14	253	183	246	227	134	101	150	128	385
21	275	227	269	257	160	133	161	151	386
28	234	224	244	234	122	134	145	134	386

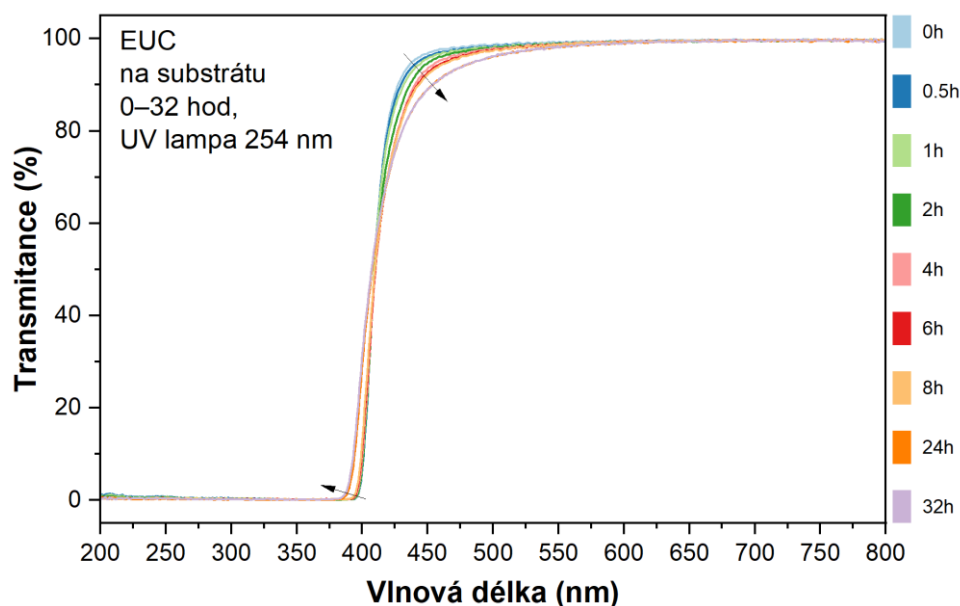
URI	$SPF_{in vitro, 0}$				$UVA-PF_0$				
0	371			371	24			24	374
0,5	174	266	261	234	29	25	26	27	375
1	246	210	249	235	27	27	27	27	375
2	501	493	358	450	22	24	23	23	374
4	202	412	299	304	27	23	26	25	375
6	330	286	331	316	23	25	26	25	375
7	217	172	261	217	28	28	25	27	375
14	276	277	252	268	27	27	30	28	375
21	461	256	148	288	24	28	30	27	375
28	233	197	284	238	29	30	30	29	376

Vzorek URI ukázal velmi podobné chování po ozařování UVA. Hodnoty $SPF_{in vitro, 0}$ s časem vykazovaly pozvolný pokles (z 371 na 238), zatímco hodnoty $UVA-PF_0$ zůstaly téměř beze změny, s velmi mírným nárůstem z 24 na 29. Kritická vlnová délka zůstala stabilní na hodnotě 374–376 nm.

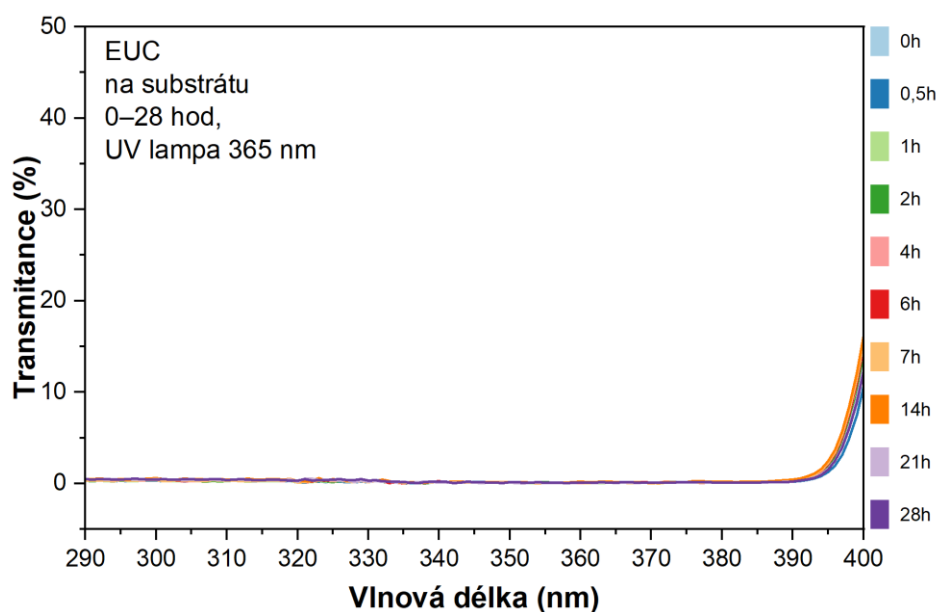
10.2 Vliv UVB na opalovací přípravky

Během 32hodinového ozáření UVB lampou o vlnové délce 254 nm byly sledovány změny v transmitanci a hodnotách $SPF_{in vitro, 0}$, $SPF_{in vitro, 0}$ a kritické vlnové délky.

Naměřená spektra vzorku EUC jsou uvedena na Obrázku 54 a detail UV oblasti na Obrázku 55. U vzorku EUC, který obsahuje chemické UV filtry, transmitanční spektra ukázala výrazný posun v oblasti 360–400 nm směrem k vyšší propustnosti v porovnání s výsledky z UVA ozařováním. Tento jev naznačuje ztrátu absorpční schopnosti a lze jej přičíst fotodegradaci účinných látek.



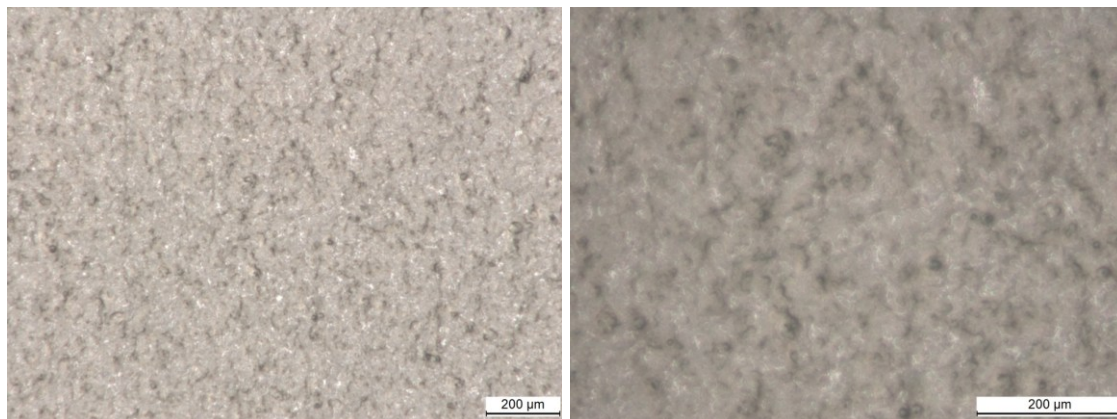
Obrázek 54 – UV-Vis spektra vzorku EUC, expozice UVB záření v čase 0–32 hodin.



Obrázek 55 – UV oblast spekter vzorku EUC, expozice UVB záření v čase 0–32 hodin.

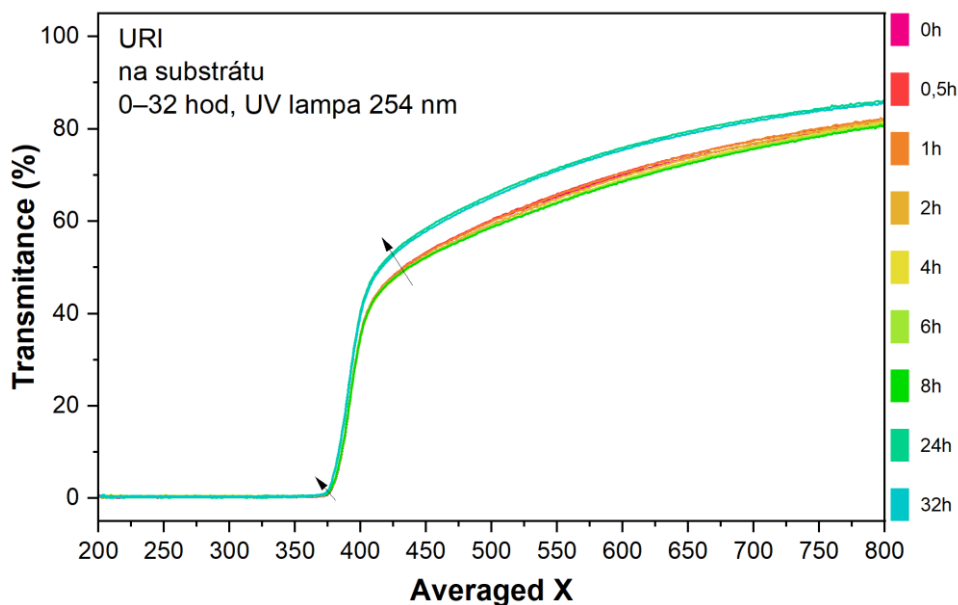
Zároveň došlo i k výraznější změně spektrální charakteristiky v oblasti Vis. Zde jde především o snížení transmittance v regionu 410–550 nm.

Povrch vzorku EUC po 7 hodinách ozáření UVB zářením (254 nm) je zachycen na mikroskopických snímcích při zvětšeních 200x a 400x (Obrázek 56). Povrchová textura je na první pohled stále homogenní, avšak ve vyšším zvětšení jsou patrné drobné morfologické změny, které mohou souviset s degradací vlivem ozáření. Ve srovnání s předchozími stavy (Obrázek 28) chybí ostré přechody mezi strukturami, vizuálně je povrch méně členitý, může to být důsledek vyhlazení.

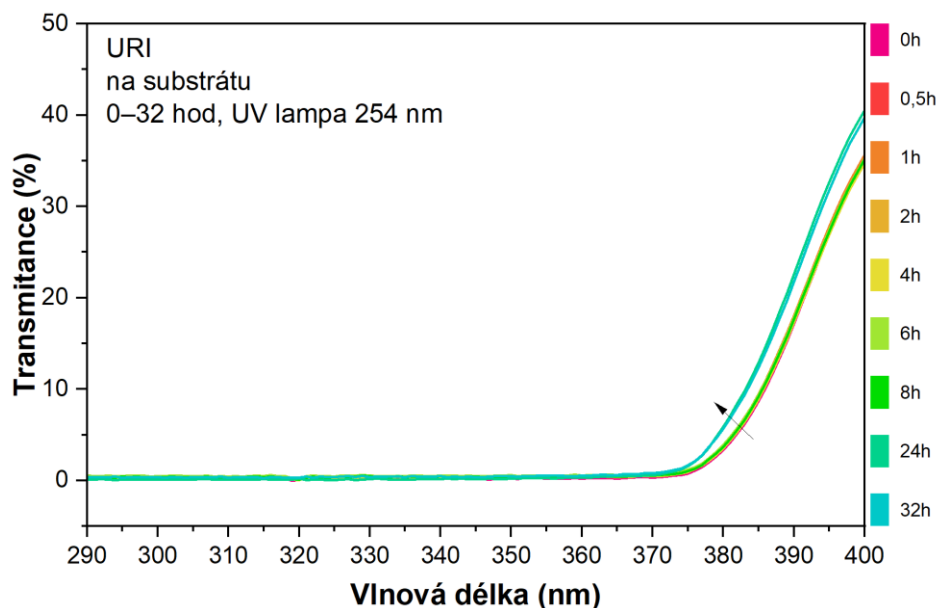


Obrázek 56 – Povrch vzorku EUC pozorovaný optickou mikroskopií při zvětšení 200x (vlevo) a při zvětšení 400x (vpravo) po 7 hodinách ozáření UVB zářením.

U přípravku s fyzikálními filtry URI se změny v transmitanci v oblasti viditelného spektra projeví zvýšením propustnosti, což může souviset s úpravou nebo redistribucí částic v důsledku ozáření (vytvořením trhlin v celistvosti vrstvy). V oblasti vlnových délek UV záření byly změny minimální. Tato spektra jsou uvedena na Obrázcích 57 a 58.

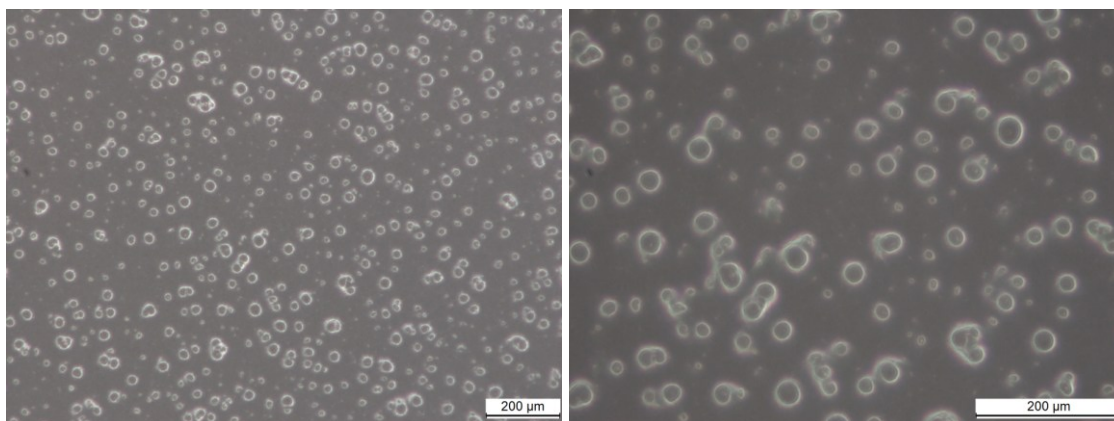


Obrázek 57 – UV-Vis spektra vzorku URI, expozice UVB záření v čase 0–32 hodin.



Obrázek 58 – UV oblast spekter vzorku URI, expozice UVB záření v čase 0–32 hodin.

Morfologii povrchu URI po 7hodinové expozici UVB záření (254 nm) zachycují mikroskopické snímky při zvětšení 200x a 400x (Obrázek 59). Kulovité částice zůstávají dobře identifikovatelné, jejich rozložení je pravidelné a nedochází k výrazné změně jejich velikosti. Odhadem se průměrná velikost částic pohybuje mezi 5 a 20 μm , u větších struktur až do 40 μm . Jejich rozložení se však na první pohled jeví méně početné ve srovnání s čerstvým vzorkem (Obrázek 28). Celkový vzhled povrchu působí spojitější a méně členitý, což může souviset s pozorovaným zvýšením transmittance ve viditelné oblasti.



Obrázek 59 – Povrch vzorku URI pozorovaný optickou mikroskopií při zvětšení 200x (vlevo) a při zvětšení 400x (vpravo) po 7 hodinách ozáření UVB zářením.

10.2.1 Změny v SPF po expozici přípravků UVB záření

Vypočítané hodnoty SPF a kritické vlnové délky jsou pro oba studované vzorky opalovacích přípravků po expozici UVB uvedeny v Tabulce 12. U vzorku EUC hodnoty

$SPF_{in vitro, 0}$ postupně s časem expozice UVB narůstaly, přičemž maximum 747 bylo dosaženo po 24 hodinách expozice, avšak následně opět poklesly. Tento růst může být ovlivněn změnou rovnováhy mezi UVB a UVA absorbancí nebo dočasnou přestavbou struktury filmu na substrátu. Spektra v jednotkách absorbance jsou pro doplnění uvedena v Příloze I na Obrázku 4. Naopak hodnota $UVA-PF_0$ v průběhu expozice systematicky klesala ze 105 na 62, což ukazuje na pokles schopnosti chránit před dlouhovlnným UV zářením a odpovídá spektrálním změnám. Tento trend je rovněž potvrzen poklesem kritické vlnové délky ze 387 nm na 380 nm, která je důležitým parametrem pro hodnocení účinnosti v oblasti UVA.

Tabulka 12 – Naměřené hodnoty $SPF_{in vitro, 0}$, $UVA-PF_0$ a kritické vlnové délky pro EUC a URI po expozici záření UVB.

EUC	$SPF_{in vitro, 0}$				$UVA-PF_0$				
t (h)	1	2	3	$\bar{x}$ (validní)	1	2	3	$\bar{x}$ (validní)	λ (nm)
0	292			292	105			105	387
0,5	271	267	286	275	128	145	153	142	387
1	356	286	330	324	140	123	138	134	387
2	284	429	489	401	85	109	104	100	387
4	464	315	511	430	79	69	86	78	387
6	471	448	283	401	76	72	69	72	386
8	467	256	517	413	73	68	71	71	386
24	783	738	720	747	72	67	64	68	381
32	594	721	337	551	65	64	57	62	380
URI	URI $SPF_{in vitro, 0}$				URI $UVA-PF_0$				
0	454			454	29			29	375
0,5	194	297	339	277	33	31	30	31	376
1	269	274	404	315	31	32	28	30	376
2	298	297	238	278	32	29	32	31	376
4	247	260	391	299	31	33	28	31	376
6	236	196	160	197	32	34	34	33	377
8	182	351	304	279	33	30	30	31	376
24	671	628	644	647	19	20	20	20	373
32	318	243	205	255	25	26	27	26	375

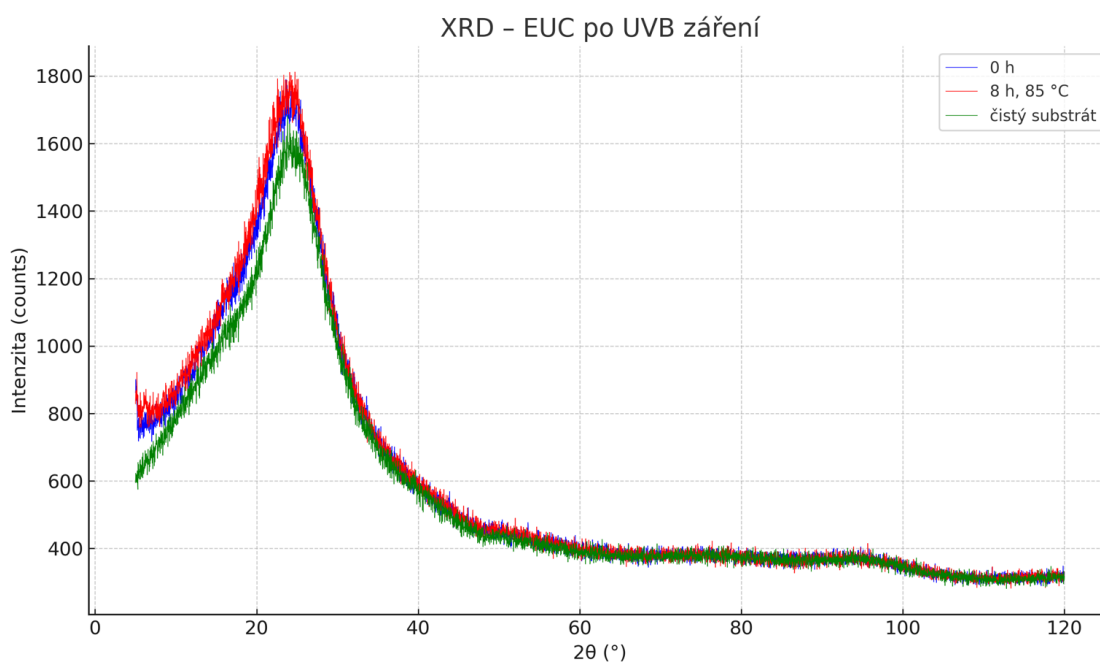
Hodnoty $SPF_{in vitro, 0}$ vzorku URI během času expozice kolísaly a vykazovaly spíše klesající tendenci, z původních 454 na 255 po 32 hodinách. Na rozdíl od EUC zůstaly hodnoty $UVA-PF_0$ relativně stabilní v rozmezí 19–33 a kritická vlnová délka se udržovala mezi 373–377 nm. Tyto výsledky potvrzují, že fyzikální filtr URI je vůči UVB záření podstatně stabilnější a méně náchylný k fotodegradaci, i když jeho nižší kritická vlnová

délka značí menší míru absorpce záření v UVA oblasti. Změny v jeho ochranných vlastnostech pravděpodobně souvisejí spíše s fyzikálními změnami filmu než s rozkladem účinné látky.

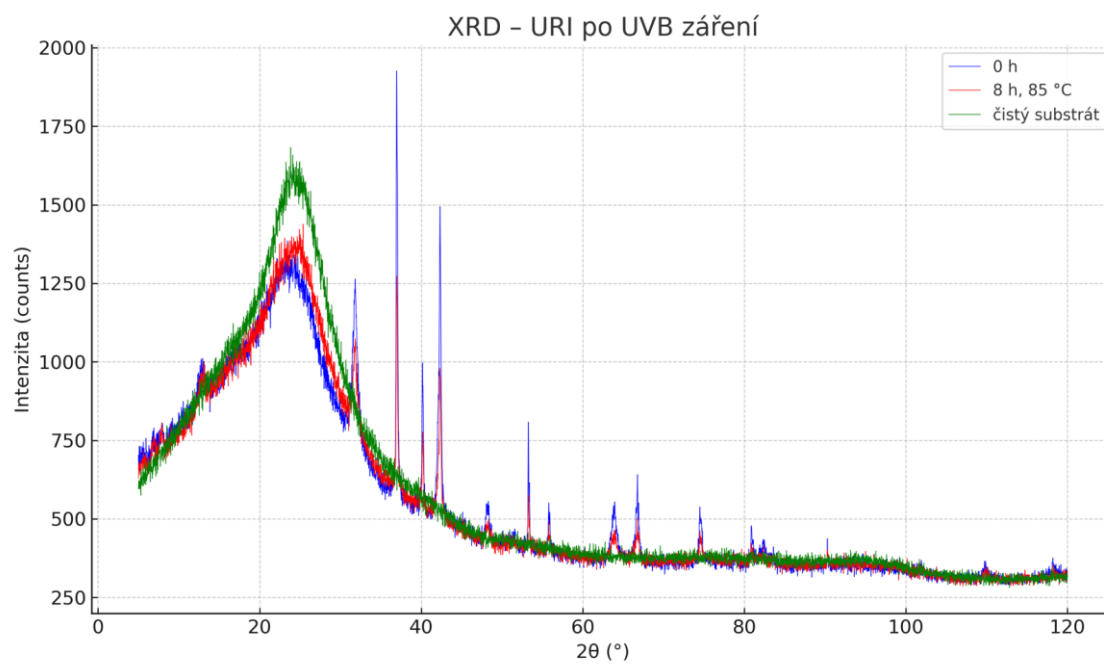
Celkově lze říct, že UVB záření o vlnové délce 254 nm má výraznější dopad na chemický filtr EUC, který vykazuje známky fotodegradace a zhoršení ochrany v UVA oblasti, zatímco fyzikální filtr URI si svou strukturu i účinnost do značné míry udržuje.

10.2.2 Strukturní analýza vrstev po expozici UVB

Jako doplňující analýza byla provedena rentgenová difraktometrie. Na Obrázcích 60 a 61 jsou uvedeny výsledky vzorků EUC a URI před a po expozici UVB záření. Analýza byla provedena na vzorcích nanesených na křemenné substráty, přičemž pro srovnání je v každém grafu uveden i difraktogram čistého substrátu. U vzorku EUC zůstává charakter difraktogramu po expozici UVB záření téměř stejný, odpovídá převážně amorfnímu materiálu bez výrazných difrakčních píků. Maximální hodnota se mírně zvýšila z 1790 na 1812, ale jinak se celková struktura výrazně nezměnila. U vzorku URI jsou naopak přítomny výrazné píky, které potvrzují krystalickou strukturu anorganických UV filtrů. Po UVB ozáření tyto píky mírně zesláby, došlo k poklesu maximální intenzity z 1926 na 1438, což může svědčit o částečných změnách na povrchu vrstvy nebo o mírné degradaci krystalické fáze.



Obrázek 60 – Difraktogram vzorku EUC před a po expozici UVB záření včetně substrátu.



Obrázek 61 – Difraktogram vzorku URI před a po expozici UVB záření včetně substrátu.

ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývala spektroskopickým a strukturálním hodnocením stability dvou typů opalovacích prostředků – s chemickými filtry (EUC) a fyzikálními filtry (URI) – při vystavení zátěžovým podmínkám. Cílem bylo porovnat jejich chování při zvýšené teplotě a působení UV záření (UVA a UVB) a určit míru jejich degradace na základě změn ve spektrálních, strukturálních a morfologických charakteristikách.

V první fázi byly oba přípravky detailně charakterizovány v čerstvém stavu. Pomocí UV-Vis spektroskopie bylo potvrzeno, že EUC vykazuje minimální rozptyl a vysokou transmitanci ve viditelné oblasti, což odpovídá jeho čirému vzhledu a chemickému složení. Naopak URI obsahuje velké množství rozptylujících částic, zejména nano – a mikročástic TiO_2 a ZnO , což vede k nižší transmitanci ve viditelné oblasti a bělavému vzhledu. FTIR analýza potvrdila spektrum bohatší na množství spektrálních pásů vzorku EUC, včetně hydroxylových, karboxylových, esterových a aromatických funkčních skupin, odpovídající jeho formulaci. URI měl ve srovnání s EUC spektrum na množství pásů jednodušší, i když odpovídající jeho složení ($-\text{OH}$, COO^- , $-\text{COOH}$), které neobsahuje tak velké množství různých typů organických sloučenin, tj. chemických filtrů, ale je v tomto směru jednodušší formulace na bázi fyzikálních filtrů.

Morfologické změny byly dokumentovány optickou a elektronovou mikroskopií. SEM snímky zbytků po TGA ukázaly porézní a nehomogenní struktury u EUC, zatímco URI měl kompaktní částice s typickým vzhledem minerálních složek. EDS analýza prokázala dominantní přítomnost Si a O ve vzorku EUC a Ti, Zn, Al a O u URI, přičemž složení se výrazněji neměnilo v závislosti na atmosféře (vzduch vs. dusík).

Rentgenová difraktometrie potvrdila amorfní charakter EUC a krystalickou strukturu URI, která se nezměnila ani po 168 hodinách vysychání vrstvy v laboratorních podmínkách. To koresponduje s výsledky ostatních metod a potvrzuje vysokou strukturální odolnost fyzikálních filtrů.

V rámci expozice teplotě $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 8 hodin, simulující běžné letní podmínky na pokožce, se oba přípravky ukázaly jako relativně stabilní. Hodnoty $SPF_{in\ vitro, 0}$ a $UVA-PF_0$ se u EUC mírně snížily, ale celkově zůstaly vysoké. U URI byla ochrana výrazně nižší, především v oblasti UVA, a po delší době docházelo k mírnému poklesu $SPF_{in\ vitro, 0}$. UV-Vis spektra se v této fázi prakticky neměnila, což odpovídá stabilitě aktivních složek při této mírné zátěži.

Při vystavení teplotě 85 °C, simulující extrémní podmínky (např. v uzavřeném autě), došlo u EUC ke zvýšení $SPF_{in vitro, 0}$, což lze přičíst změnám v uspořádání vrstvy nebo zesílené absorpci v UVB oblasti. Současně však klesaly hodnoty $UVA-PF_0$, čímž se zhoršoval poměr UVA/UVB ochrany. U URI se $SPF_{in vitro, 0}$ postupně snižovalo, zatímco $UVA-PF_0$ zůstávalo stabilní, což ukazuje na stabilitu fyzikálních filtrů i při vysoké teplotě. FTIR spektra ukázala, že u EUC dochází k úbytku vody a těkavých a organických složek (zejména –OH, C=O skupin), zatímco u URI byly změny pozorovány zejména v úbytku COO– skupin. TG analýza zároveň potvrdila vyšší úbytek hmotnosti složek u EUC (ztráta >50 % během 8 h při 36 °C) oproti URI (ztráta ~15 %), což odpovídá rozdílnému složení přípravků.

Expozice UVA záření po dobu 28 hodin prokázala vysokou fotostabilitu chemických filtrů v EUC – transmittanční spektra zůstávala téměř beze změn a kritická vlnová délka se udržela na hodnotě ~385 nm. Mírný pokles $SPF_{in vitro, 0}$ a nárůst $UVA-PF_0$ naznačují možnou přestavbu ochranné vrstvy bez ztráty účinnosti. U URI zůstaly ochranné vlastnosti téměř neměnné, avšak celkově byly hodnoty $SPF_{in vitro, 0}$ i $UVA-PF_0$ nízké. Rozdíly v UV oblasti se neprojevily ve spektrální oblasti, ale mírně narůstala transmitance ve viditelném spektru, což může být důsledkem redistribuce částic během ozáření.

Nejvýraznější změny byly zaznamenány při expozici UVB záření o vlnové délce 254 nm. U EUC došlo k výraznému poklesu absorbance v oblasti 360–400 nm, poklesla $UVA-PF_0$ ze 105 na 62 a kritická vlnová délka se snížila z 387 nm na 380 nm. To poukazuje na fotodegradaci aromatických filtrů. Hodnoty $SPF_{in vitro, 0}$ sice v čase lokálně rostly, ale tento nárůst může být způsoben náhodnými jevy při měření a vyžadoval by více opakování pro potvrzení, a tedy neodpovídá skutečné ochraně. URI i zde prokázal stabilní kritickou vlnovou délku 373–377 nm a $UVA-PF_0$ okolo 26, ale jeho $SPF_{in vitro, 0}$ postupně klesalo, což může souviset se změnou rozložení částic. Spektra transmitance URI zůstala stabilní v UV oblasti, což potvrzuje nízkou fotodegradabilitu fyzikálních filtrů.

Výsledky jasně ukazují, že při návrhu a hodnocení opalovacích přípravků je třeba zohlednit nejen $SPF_{in vitro, 0}$ hodnotu, ale i dlouhodobou stabilitu filtrů v reálných podmínkách. V experimentu byla testovaná pouze jedna vrstva nanosená na křemenný substrát, což odpovídá jednorázové aplikaci přípravku. I přes relativní stabilitu vzorků bylo zaznamenáno určité snížení, resp. změna jejich spektroskopických vlastností a morfologie povrchu, což podporuje doporučení opakované aplikace opalovacích krémů během dne pro zachování jejich účinnosti.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] HOLICK, Michael F. Biological Effects of Sunlight, Ultraviolet Radiation, Visible Light, Infrared Radiation and Vitamin D for Health. 2016. ISSN 1345-1356.
- [2] ROHMAH, J., F. E. WULANDARI a C. S. RINI. In Vitro: Sunscreen Activity of Red Lettuce Extract (*Lactuca sativa* var. *crispa* L.). In: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* [online]. B.m.: Institute of Physics Publishing, 2020. ISSN 17551315. Dostupné z: doi:10.1088/1755-1315/519/1/012009
- [3] BOCHEVA, Georgeta, Radomir M. SLOMINSKI, Zorica JANJETOVIC, Tae Kang KIM, Markus BÖHM, Kerstin STEINBRINK, Russel J. REITER, Konrad KLESZCZYŃSKI a Andrzej T. SLOMINSKI. *Protective Role of Melatonin and Its Metabolites in Skin Aging* [online]. B.m.: MDPI. 1. únor 2022. ISSN 14220067. Dostupné z: doi:10.3390/ijms23031238
- [4] SANTANDER BALLESTÍN, Sonia a María José LUESMA BARTOLOMÉ. *Toxicity of Different Chemical Components in Sun Cream Filters and Their Impact on Human Health: A Review* [online]. B.m.: MDPI. 1. leden 2023. ISSN 20763417. Dostupné z: doi:10.3390/app13020712
- [5] SVĚTOVÁ ZDRAVOTNICKÁ ORGANIZACE. Ultraviolet radiation [online]. Geneva: WHO, 2023 [cit. 30. 12. 2024]. Dostupné z: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ultraviolet-radiation>.
- [6] DAMIANI, Elisabetta, Paola ASTOLFI, Jochen GIESINGER, Thomas EHLIS, Bernd HERZOG, Lucedio GRECI a Werner BASCHONG. Assessment of the photo-degradation of UV-filters and radical-induced peroxidation in cosmetic sunscreen formulations. *Free Radical Research* [online]. 2010, **44**(3), 304–312. ISSN 10715762. Dostupné z: doi:10.3109/10715760903486065
- [7] CARSTENSEN, Lale, Stephan BEIL, Ekaterina SCHWAB, Sophie BANKE, Hilmar BÖRNICK a Stefan STOLTE. Primary and ultimate degradation of benzophenone-type UV filters under different environmental conditions and the underlying structure-biodegradability relationships. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2023, **446**. ISSN 18733336. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2022.130634
- [8] DENNIS, Leslie K., Alesia M. JUNG, Kelly A. REYNOLDS, Chiu-Hsieh HSU a Leif ABRELL. Stability of chemical UV filters in sunscreens exposed to vehicle cabin temperatures. *American Journal of Dermatological Research and Reviews* [online]. 2021 [vid. 2025-03-25]. ISSN 2638-1893. Dostupné z: <https://escipub.com/american-journal-of-dermatological-research-and-reviews/>
- [9] TAYLOR, Jeffrey L., Chris LYNCH a Jillian F. DLUGOS. *Particle Characterization of UV Blocking Sunscreens and Cosmetics Using UV/Visible Spectroscopy*. 2013.
- [10] FONSECA AP a RAFAELA N. Determination of Sun Protection Factor by UV-Vis Spectrophotometry [online]. 2013. Dostupné z: doi:10.4172/2375-4273.1000108
- [11] SMIJS, Threes G. a Stanislav PAVEL. *Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: Focus on their safety and effectiveness* [online]. B.m.: Dove Medical Press Ltd. 2011. ISSN 11778903. Dostupné z: doi:10.2147/nsa.s19419
- [12] KOHL, E., J. STEINBAUER, M. LANDTHALER a R. M. SZEIMIES. *Skin ageing* [online]. srpen 2011. ISSN 09269959. Dostupné z: doi:10.1111/j.1468-3083.2010.03963.x
- [13] CAVINATO, Maria a Pidder JANSEN-DÜRR. Molecular mechanisms of UVB-induced senescence of dermal fibroblasts and its relevance for photoaging of the human skin. *Experimental Gerontology* [online]. 2017, **94**, 78–82 [vid. 2024-09-28]. ISSN 0531-5565. Dostupné z: doi:10.1016/J.EXGER.2017.01.009

- [14] KIM, Wanil, Do Yeon KIM a Kyung Ha LEE. Ultraviolet-C (UVC) ray acts as a synchronizing cue for circadian rhythm control in murine fibroblast. *Biochemical and Biophysical Research Communications* [online]. 2019, **512**(2), 344–351 [vid. 2024-09-28]. ISSN 0006-291X. Dostupné z: doi:10.1016/J.BBRC.2019.03.059
- [15] GADGIL, Vijay R., Aarya DARAK, Shubham J. PATIL, Abhinandan CHOPADA, Revati A. KULKARNI, Sharvari M. PATIL, Nupur A. GUPTA, Tanmay N. MEHTA a Shreerang V. JOSHI. Recent developments in chemistry of sunscreens & their photostabilization. *Journal of the Indian Chemical Society* [online]. 2023, **100**(2), 100858 [vid. 2024-08-25]. ISSN 0019-4522. Dostupné z: doi:10.1016/J.JICS.2022.100858
- [16] LAURENT-APPLEGATE, Lee a Stéphanie ROQUES. Biological Actions of Infrared Radiation. *Cell and Molecular Response to Stress* [online]. 2002, **3**(C), 233–242 [vid. 2025-04-18]. ISSN 1568-1254. Dostupné z: doi:10.1016/S1568-1254(02)80018-3
- [17] ESCOBEDO, Salvador a Hugo de LASA. *Photocatalysis for air treatment processes: Current technologies and future applications for the removal of organic pollutants and viruses* [online]. B.m.: MDPI. 1. září 2020. ISSN 20734344. Dostupné z: doi:10.3390/catal10090966
- [18] SUDHAHAR, Vijayaraghavan a Vadivelu BALASUBRAMANIAN. *Sun production factor (SPF) determination of marketed sunscreen formulation by In-Vitro method using UV-VIS spectrophotometer* [online]. 2013. Dostupné z: www.scholarsresearchlibrary.com
- [19] ISO 24444:2010. *Kosmetika – Stanovení slunečního ochranného faktoru (SPF) in vivo. Mezinárodní organizace pro normalizaci, 2010.* nedatováno.
- [20] GILCHREST, Barbara A. Molecular Aspects of Tanning. *Journal of Investigative Dermatology* [online]. 2011, **131**, E14–E17. ISSN 15231747. Dostupné z: doi:10.1038/skinbio.2011.6
- [21] DUTRA, Elizângela Abreu, Daniella Almança GONÇALVES DA COSTA E OLIVEIRA, Erika ROSA, Maria KEDOR-HACKMANN, Maria Inês ROCHA, Miritello SANTORO a E R M KEDOR-HACKMANN. *Determination of sun protection factor (SPF) of sunscreens by ultraviolet spectrophotometry.* 2004.
- [22] SAGE, Evelyne, Pierre Marie GIRARD a Stefania FRANCESCONI. *Unravelling UVA-induced mutagenesis* [online]. B.m.: Royal Society of Chemistry. 2012. ISSN 14749092. Dostupné z: doi:10.1039/c1pp05219e
- [23] F. El Ghissassi, R. Baan, K. Straif, Y. Grosse, B. Secretan, V. Bouvard, L. Benbrahim-Tallaa, N. Guha, C. Freeman, L. Galichet and V. Cogliano, WHO International Agency for Research on Cancer Monograph Working Group. A review of human carcinogens–part D: radiation, *Lancet Oncol.*, 2009, **10**, 751–752. nedatováno.
- [24] EGAMBARAM, Orielia Pria, Sreejarani KESAVAN PILLAI a Suprakas Sinha RAY. *Materials Science Challenges in Skin UV Protection: A Review* [online]. B.m.: Blackwell Publishing Inc. 1. červenec 2020. ISSN 17511097. Dostupné z: doi:10.1111/php.13208
- [25] JUX, Bettina, Stephanie KADOW, Sandra LUECKE, Agneta RANNUG, Jean KRUTMANN a Charlotte ESSER. The aryl hydrocarbon receptor mediates UVB radiation-induced skin tanning. *Journal of Investigative Dermatology* [online]. 2011, **131**(1), 203–210. ISSN 15231747. Dostupné z: doi:10.1038/jid.2010.269
- [26] UZDROWSKA, Katarzyna a Magdalena GÓRSKA-PONIKOWSKA. *Sunscreen cosmetics as basic protection against photoaging* [online]. B.m.: INDYGO Zahir Media. 2022. ISSN 27193241. Dostupné z: doi:10.52336/ACM.2022.029

- [27] DOC. MUDR. KAREL ETTLER, CSc. Solária, fotoprotekce, vitamin D – stále nekončící příběh. 2011, (2).
- [28] OREN, Moshe a Jiri BARTEK. The Sunny Side of p53. *Cell* [online]. 2007, **128**(5), 826–828 [vid. 2025-04-19]. ISSN 0092-8674. Dostupné z: doi:10.1016/J.CELL.2007.02.027
- [29] SABZEVARI, Nina, Sultan QIBLAWI, Scott A. NORTON a David FIVENSON. Sunscreens: UV filters to protect us: Part 1: Changing regulations and choices for optimal sun protection. *International Journal of Women's Dermatology* [online]. 2021, **7**(1), 28–44 [vid. 2024-12-30]. ISSN 2352-6475. Dostupné z: doi:10.1016/J.IJWD.2020.05.017
- [30] Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1223/2009 ze dne 30. listopadu 2009 o kosmetických přípravcích (přepracované znění). Úřední věstník Evropské unie, L 342, 22.12.2009, s. 59–209.
- [31] LIN, Chih Hung, Ming Hsien LIN, Yu Kuo CHUNG, Ahmed ALALAIWE, Chi Feng HUNG a Jia You FANG. *Exploring the potential of the nano-based sunscreens and antioxidants for preventing and treating skin photoaging* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 1. leden 2024. ISSN 18791298. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2023.140702
- [32] SAMBANDAN, Divya R. a Desiree RATNER. *Sunscreens: An overview and update* [online]. duben 2011. ISSN 01909622. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaad.2010.01.005
- [33] SERPONE, Nick, Daniele DONDI a Angelo ALBINI. Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products. *Inorganica Chimica Acta* [online]. 2007, **360**(3), 794–802 [vid. 2025-04-21]. ISSN 0020-1693. Dostupné z: doi:10.1016/J.ICA.2005.12.057
- [34] CARSTENSEN, Lale, Stephan BEIL, Ekaterina SCHWAB, Sophie BANKE, Hilmar BÖRNICK a Stefan STOLTE. Primary and ultimate degradation of benzophenone-type UV filters under different environmental conditions and the underlying structure-biodegradability relationships. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2023, **446**, 130634 [vid. 2024-08-25]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/J.JHAZMAT.2022.130634
- [35] BRONIOWSKA, Żaneta, Joanna ŚLUSARCZYK, Beata STAREK-ŚWIECHOWICZ, Ewa TROJAN, Bartosz POMIERNY, Weronika KRZYŻANOWSKA, Agnieszka BASTA-KAIM a Bogusława BUDZISZEWSKA. The effect of dermal benzophenone-2 administration on immune system activity, hypothalamic-pituitary-thyroid axis activity and hematological parameters in male Wistar rats. *Toxicology* [online]. 2018, **402–403**, 1–8 [vid. 2025-03-26]. ISSN 0300-483X. Dostupné z: doi:10.1016/J.TOX.2018.04.002
- [36] KRAUSE, M., A. KLIT, M. BLOMBERG JENSEN, T. SØEBORG, H. FREDERIKSEN, M. SCHLUMPF, W. LICHTENSTEIGER, N. E. SKAKKEBAEK a K. T. DRZEWIECKI. *Sunscreens: Are they beneficial for health? An overview of endocrine disrupting properties of UV-filters* [online]. červen 2012. ISSN 01056263. Dostupné z: doi:10.1111/j.1365-2605.2012.01280.x
- [37] AMANKWAH, Beatrice Kyei, Pavel ŠAUER, Kateřina GRABICOVÁ, Peter C. VON DER OHE, Nurhan Sultan AYIKOL a Hana KOCOUR KROUPOVÁ. Organic UV filters: Occurrence, risks and (anti-)progestogenic activities in samples from the Czech aquatic environment and their bioaccumulation in fish. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2024, **471**, 134338 [vid. 2024-08-25]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/J.JHAZMAT.2024.134338
- [38] LORIGO, Margarida, Carla QUINTANEIRO, Luiza BREITENFELD a Elisa CAIRRAO. Exposure to UV-B filter octylmethoxycinnamate and human health

- effects: Focus on endocrine disruptor actions. *Chemosphere* [online]. 2024, **358**, 142218 [vid. 2024-08-25]. ISSN 0045-6535. Dostupné z: doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2024.142218
- [39] AZIM, Sara Abdel, Liat BAINVOLL, Natalia VECEREK, Vincent A. DELEO a Brandon L. ADLER. Sunscreens Part 1: Mechanisms and Efficacy. *Journal of the American Academy of Dermatology* [online]. 2024 [vid. 2024-08-25]. ISSN 0190-9622. Dostupné z: doi:10.1016/J.JAAD.2024.02.065
- [40] COLE, Curtis, Thomas SHYR a Hao OU-YANG. Metal oxide sunscreens protect skin by absorption, not by reflection or scattering. *Photodermatology Photoimmunology and Photomedicine* [online]. 2016, **32**(1), 5–10. ISSN 16000781. Dostupné z: doi:10.1111/phpp.12214
- [41] SUN, Anqi a Wen Xiong WANG. Differentiation of cellular responses to particulate and soluble constituents in sunscreen products. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2024, **474**, 134791 [vid. 2024-08-25]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/J.JHAZMAT.2024.134791
- [42] NERY, Érika Minuci, Renata Miliani MARTINEZ, Maria Valéria Robles VELASCO a André Rolim BABY. c. *Journal of Cosmetic Dermatology* [online]. 2021, **20**(4), 1061–1065. ISSN 14732165. Dostupné z: doi:10.1111/jocd.13694
- [43] FERNÁNDEZ-BERTÓLEZ, Natalia, Anabel ALBA-GONZÁLEZ, Assia TOUZANI, Lucía RAMOS-PAN, Josefina MÉNDEZ, Ana Teresa REIS, Ana QUELLE-REGALDIE, Laura SÁNCHEZ, Mónica FOLGUEIRA, Blanca LAFFON a Vanessa VALDIGLESIAS. Toxicity of zinc oxide nanoparticles: Cellular and behavioural effects. *Chemosphere* [online]. 2024, **363**. ISSN 18791298. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2024.142993
- [44] BAEK, Soyoung, Sung Hee JOO, Chunming SU a Michal TOBOREK. Toxicity of ZnO/TiO₂-conjugated carbon-based nanohybrids on the coastal marine alga *Thalassiosira pseudonana*. *Environmental Toxicology* [online]. 2020, **35**(1), 87–96. ISSN 15227278. Dostupné z: doi:10.1002/tox.22845
- [45] MA, Yangmyung a Jinah YOO. *History of sunscreen: An updated view* [online]. B.m.: John Wiley and Sons Inc. 1. duben 2021. ISSN 14732165. Dostupné z: doi:10.1111/jocd.14004
- [46] PNIEWSKA, Alicja a Urszula KALINOWSKA-LIS. A Survey of UV Filters Used in Sunscreen Cosmetics. *Applied Sciences (Switzerland)* [online]. 2024, **14**(8). ISSN 20763417. Dostupné z: doi:10.3390/app14083302
- [47] LAPIDES, Rebecca, Babak SARAVI, Alina MUELLER, Michael WANG-EVERS, Lara Valeska MAUL, István NÉMETH, Alexander NAVARINI, Dieter MANSTEIN a Elisabeth ROIDER. Possible Explanations for Rising Melanoma Rates Despite Increased Sunscreen Use over the Past Several Decades. *Cancers* [online]. 2023, **15**(24). ISSN 20726694. Dostupné z: doi:10.3390/cancers15245868
- [48] LINDEN, Kenneth G. Commentary: Sunscreen sun protection factor (SPF): Is higher better? *Journal of the American Academy of Dermatology* [online]. 2018, **78**(5), 911–912 [vid. 2024-09-28]. ISSN 0190-9622. Dostupné z: doi:10.1016/J.JAAD.2018.02.056
- [49] HEERFORDT, Ida M., Linnea R. TORSNES, Peter A. PHILIPSEN a Hans Christian WULF. Sunscreen use optimized by two consecutive applications. *PLoS ONE* [online]. 2018, **13**(3). ISSN 19326203. Dostupné z: doi:10.1371/journal.pone.0193916
- [50] KOCKLER, Jutta, Michael OELGEMÖLLER, Sherryl ROBERTSON a Beverley D. GLASS. Photostability of sunscreens. *Journal of Photochemistry and Photobiology*

- C: Photochemistry Reviews* [online]. 2012, **13**(1), 91–110 [vid. 2024-08-25]. ISSN 1389-5567. Dostupné z: doi:10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2011.12.001
- [51] VELASCO, Maria Valéria Robles, Fernanda Daud SARRUF, Idalina Maria Nunes SALGADO-SANTOS, Carlos Alberto HAROUTIOUNIAN-FILHO, Telma Mary KANEKO a André Rolim BABY. Broad spectrum bioactive sunscreens. *International Journal of Pharmaceutics* [online]. 2008, **363**(1–2), 50–57. ISSN 03785173. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijpharm.2008.06.031
- [52] CASTANEDO-CÁZARES, Juan Pablo, Karla MARTÍNEZ-ROSALES, Diana HERNÁNDEZ-BLACKO, Guillermo VALDÉS-RODRÍGUEZ a Bertha TORRES-ÁLVAREZ. In vitro assessment of commercial sunscreens available in Latin America. *Investigación Clínica*. 2014, **55**. ISSN 0535-5133.
- [53] ABDEL AZIM, Sara, Liat BAINVOLL, Natalia VECEREK, Vincent A. DELEO a Brandon L. ADLER. Sunscreens Part 2: Regulation and Safety. *Journal of the American Academy of Dermatology* [online]. 2024 [vid. 2024-08-25]. ISSN 0190-9622. Dostupné z: doi:10.1016/J.JAAD.2024.02.066
- [54] DLUGOS, Jillian F. *A Spectroscopic In Vitro Method for the Calculation of Sunscreen SPF Values*. 2011.
- [55] LIONETTI, Nicola, Luigi RIGANO, Claudia CARTIGLIANI a Adriana BONFIGLI. In vivo and in vitro evaluation methods: a comparison. 2014.
- [56] ISO 24442:2011. Cosmetics — Sun protection test methods — In vivo determination of sunscreen UVA protection. Geneva: International Organization for Standardization, 2011. nedatováno.
- [57] ISO 24444:2019. Cosmetics — Sun protection test methods — In vivo determination of the sun protection factor (SPF). Geneva: International Organization for Standardization, 2019. nedatováno.
- [58] ISO 23675:2023. Cosmetics — Sun protection test methods — In vitro determination of sun protection factor (SPF). Geneva: International Organization for Standardization, 2023. nedatováno.
- [59] ČSN EN ISO 24443 (681508) *A Kosmetika - Stanovení ochranného slunečního faktoru UVA in vitro*. Praha: Česká agentura pro standardizaci, 2022. Dostupné také z: <http://csnonline.agentura-cas.cz/>.
- [60] KURDA, Ahmed Hassan. A SPECTROSCOPIC IN-VITRO METHOD FOR DETERMINING THE SUN PRODUCTION FACTOR (SPF) AND PHYSICAL PROPERTIES OF MARKETED SUNSCREEN FORMULATIONS. *Science Journal of University of Zakho* [online]. 2025, **13**(1), 18–24. ISSN 2663-6298. Dostupné z: doi:10.25271/sjuoz.2024.12.3.1372
- [61] MANSUR, João de Souza, et al. Determinação do fator de proteção solar por espectrofotometria. *An. Bras. Dermatol*, 1986, 121-4. nedatováno.
- [62] TOVAR-SANCHEZ, Antonio, Erica SPARAVENTI, Amandine GAUDRON a Araceli RODRIGUEZ-ROMERO. A new approach for the determination of sunscreen levels in seawater by ultraviolet absorption spectrophotometry. *PLoS ONE* [online]. 2020, **15**(12 December). ISSN 19326203. Dostupné z: doi:10.1371/journal.pone.0243591
- [63] AKRMAN, J., L. KUBÁČ, H. BENDO VÁ, D. JÍROVÁ a K. KEJLOVÁ. Quartz plates for determining sun protection in vitro and testing photostability of commercial sunscreens. *International Journal of Cosmetic Science* [online]. 2009, **31**(2), 119–129. ISSN 01425463. Dostupné z: doi:10.1111/j.1468-2494.2008.00482.x
- [64] STOKES, R. a B. DIFFEY. In vitro assessment of sunscreen photostability: The effect of radiation source, sunscreen application thickness and substrate. *International*

- Journal of Cosmetic Science* [online]. 1999, **21**(5), 341–351. ISSN 01425463. Dostupné z: doi:10.1046/j.1467-2494.1999.203163.x
- [65] Department of Health and Human Services FDA, USA. Federal Register, Part IV. 21 CFR Parts 201, 310, and 352. Sun- screen Drug Products for Over-the-Coun- ter Human Use; Final Rules and Proposed Rules. June 17, 2011. nedatováno.
- [66] PICCININO, Davide, Eliana CAPECCHI, Valentina TRIFERO, Elisabetta TOMAINO, Claudia MARCONI, Alessandra DEL GIUDICE, Luciano GALANTINI, Stefano POPONI, Alessandro RUGGIERI a Raffaele SALADINO. Lignin Nanoparticles as Sustainable Photoprotective Carriers for Sunscreen Filters. *ACS Omega* [online]. 2022, **7**(42), 37070–37077. ISSN 24701343. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.2c02133
- [67] YAROVAYA, Liudmila, Neti WARANUCH, Wudtichai WISUITIPROT a Watcharee KHUNKITTI. Chemical and mechanical accelerated and long-term stability evaluation of sunscreen formulation containing grape seed extract. *Journal of Cosmetic Dermatology* [online]. 2022, **21**(11), 6400–6413. ISSN 14732165. Dostupné z: doi:10.1111/jocd.15308
- [68] BONDA, Craig A. a Dennis LOTT. Sunscreen photostability. In: *Principles and Practice of Photoprotection* [online]. B.m.: Springer International Publishing, 2016, s. 247–273. ISBN 9783319293820. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-29382-0_14
- [69] APEL, Christina, Jianhui TANG a Ralf EBINGHAUS. Environmental occurrence and distribution of organic UV stabilizers and UV filters in the sediment of Chinese Bohai and Yellow Seas. *Environmental Pollution* [online]. 2018, **235**, 85–94. ISSN 18736424. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2017.12.051
- [70] FANTINI, Riccardo, Monica ARGENZIANO, Roberta CAVALLI, Rossella ARLETTI a Lorenzo MINO. Zeofilters for potentially innovative sunscreen products: formulation, stability and spectroscopic studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2024, **452**, 115585 [vid. 2024-08-25]. ISSN 1010-6030. Dostupné z: doi:10.1016/J.JPHOTOCHEM.2024.115585
- [71] MARTINS, Rodrigo Molina, Silvia de Siqueira MARTINS, Gustavo Luis Ferreira BARBOSA, Eullália Gonçalo das Neves e. SILVA, Maria José Vieira FONSECA a Luis Alexandre Pedro de FREITAS. Natural component and solid lipid microparticles of solar filter in sunscreen: Photoprotective and photostability effect enhancement. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* [online]. 2023, **88**, 104860 [vid. 2024-08-25]. ISSN 1773-2247. Dostupné z: doi:10.1016/J.JDDST.2023.104860
- [72] CHEN, Yi a Logan LIU. One step lithography-less silicon nanomanufacturing for low cost high-efficiency solar cell production. In: *Advanced Fabrication Technologies for Micro/Nano Optics and Photonics VII* [online]. B.m.: SPIE, 2014, s. 89740U. ISBN 9780819498878. Dostupné z: doi:10.1117/12.2041158

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Rozložení intenzity spektra sluneční energie přes vlnovou délku. Převzato z [17].	14
Obrázek 2 – Schéma elektromagnetického záření. Zdroj: Vytvořeno v BioRender.com.	15
Obrázek 3 – Schematické znázornění vrstev lidské kůže a průniku UVA a UVB záření. Zdroj: Vytvořeno v BioRender.com.	16
Obrázek 4 – Role p53 v pigmentaci kůže. Převzato z [28].	20
Obrázek 5 – Mechanismus působení organických a anorganických UV filtrů. Organické filtry (a), anorganické filtry (b). Převzato a přeloženo z [24].	21
Obrázek 6 – Energetická pásová struktura polovodiče. Převzato z [11].	23
Obrázek 7 – Složky opalovacího krému s jejich funkcemi. Vytvořeno pomocí BioRender.com.	27
Obrázek 8 – Klasifikace stupně sluneční ochrany podle doporučení Evropské komise. Převzato z [26].	30
Obrázek 9 – Vybrané vzorky opalovacích prostředků Eucerin (vlevo) a Uriage (vpravo).	39
Obrázek 10 – Postup nanášení přípravku.	43
Obrázek 11 – Nastavení velikosti clony a pozice paprsku.	46
Obrázek 12 – Schéma měření pomocí integrační koule: (a) uspořádání pro měření transmitance se vzorkem před vstupem do koule; (b) uspořádání pro měření odrazivosti se vzorkem uvnitř koule. Převzato z [72].	47
Obrázek 13 - TGA vzorků EUC a URI za izotermních podmínek při 36 °C.	52
Obrázek 14 – TGA vzorků EUC a URI v atmosféře vzduchu a dusíku.	53
Obrázek 15 – TG a dTG křivky vzorků EUC (nahore) a URI (dole) v atmosféře vzduchu (vlevo) a dusíku (vpravo).	54
Obrázek 16 – Povrch zbytku po TGA analýze v dusíku, vzorek EUC, při zvětšení 100× (1), 250× (2), 500× (3) a 1000× (4).	56
Obrázek 17 – Povrch zbytku po TGA analýze ve vzduchu, vzorek EUC, při zvětšení 100× (1), 500× (2), 1000× (3) a 2000× (4).	56
Obrázek 18 - Povrch zbytku po TGA analýze v dusíku, vzorek URI, při zvětšení 100× (1), 250× (2), 500× (3) a 1000× (4).	57
Obrázek 19 – Povrch zbytku po TGA analýze ve vzduchu, vzorek URI, při zvětšení 100× (1), 250× (2), 1000× (3) a 10 000× (4).	58
Obrázek 20 – EDS spektrum reziduálního vzorku EUC po TGA v N ₂ .	59
Obrázek 21 – EDS spektrum reziduálního vzorku EUC po TGA ve vzduchu.	61
Obrázek 22 – EDS spektrum reziduálního vzorku URI po TGA v N ₂ .	62
Obrázek 23 – EDS spektrum reziduálního vzorku URI po TGA ve vzduchu.	64
Obrázek 24 – XRD difraktogram vzorku EUC za různých podmínek. Čerstvě nanesený – červeně, po 24 h – modře, po 168 h – zeleně, po TGA ve vzduchu – oranžově, po TGA v N ₂ – fialově.	64

Obrázek 25 – XRD difraktogram vzorku URI za různých podmínek. Čerstvě nanesený – zeleně, po 24 h – oranžově, po 168 h – fialově, po TGA ve vzduchu – červeně, po TGA v N ₂ – modře).....	66
Obrázek 26 – Povrch čerstvého vzorku EUC (vlevo) a URI (vpravo) pozorovaný optickým mikroskopem při zvětšení 100x.	66
Obrázek 27 – Povrch čerstvého vzorku Eucerin (vlevo) a Uriage (vpravo) pozorovaný optickou mikroskopií při zvětšení 200x.	67
Obrázek 28 – Povrch čerstvého vzorku Eucerin (vlevo) a Uriage (vpravo) pozorovaný optickou mikroskopií při zvětšení 400x.	67
Obrázek 29 – FTIR spektra čerstvě nanesených vzorků EUC a URI měřená na křemíkovém substrátu.	68
Obrázek 30 – UV-Vis spektrum vzorku EUC a URI, naměřeny složky difúzně rozptýlené transmitance (červeně) a difúzního rozptylu (modře).	69
Obrázek 31 – UV-Vis spektra vzorků EUC a URI, naměřeny složky difúzně rozptýlené transmitance (červeně) a difúzního rozptylu (modře). Vyznačeny plochy odpovídající podílu absorbance a rozptylu.	71
Obrázek 32 – UV-Vis spektra vzorku EUC, expozice 36 °C v čase 0–8 hodin.	73
Obrázek 33 – UV oblast spekter vzorku EUC, expozice 36 °C v čase 0–8 hodin.	73
Obrázek 34 – Povrch vzorku EUC pozorovaný optickou mikroskopií při zvětšení 200x (vlevo) a při zvětšení 400x (vpravo) po 8 hodinách při teplotě 36 °C.	74
Obrázek 35 - UV-Vis spektra vzorku URI, expozice 36 °C v čase 0–8 hodin.	75
Obrázek 36 - UV oblast spekter vzorku URI, expozice 36 °C v čase 0–8 hodin.	75
Obrázek 37 – Povrch vzorku URI pozorovaný optickou mikroskopií při zvětšení 200x (vlevo) a při zvětšení 400x (vpravo) po 8 hodinách při teplotě 36 °C.	76
Obrázek 38 - UV-Vis spektra vzorku EUC, expozice 85 °C v čase 0–8 hodin.	78
Obrázek 39 – UV oblast spekter vzorku EUC, expozice 85 °C v čase 0–8 hodin.	78
Obrázek 40 – Povrch vzorku EUC pozorovaný optickou mikroskopií při zvětšení 200x (vlevo) a při zvětšení 400x (vpravo) po 8 hodinách při teplotě 85 °C.	79
Obrázek 41 – UV-Vis spektra vzorku URI, expozice 85 °C v čase 0–8 hodin.	79
Obrázek 42 – UV oblast spekter vzorku URI, expozice 85 °C v čase 0–8 hodin.	80
Obrázek 43 – Povrch vzorku URI pozorovaný optickou mikroskopií při zvětšení 200x (vlevo) a při zvětšení 400x (vpravo) po 8 hodinách při teplotě 85 °C.	80
Obrázek 44 – FTIR spektra EUC 0–8 h, 85 °C.	82
Obrázek 45 – FTIR spektra URI 0-8 h, 85 °C.	83
Obrázek 46 – Difraktogram vzorku EUC před a po expozici teplotě 85 °C včetně substrátu.	84
Obrázek 47 – Difraktogram vzorku URI před a po expozici teplotě 85 °C včetně substrátu.	85
Obrázek 48 – UV-Vis spektra vzorku EUC, expozice UVA záření v čase 0–28 hodin.	86
Obrázek 49 – UV oblast spekter vzorku EUC, expozice UVA záření v čase 0–28 hodin.	87

Obrázek 50 - Povrch vzorku EUC pozorovaný optickou mikroskopií při zvětšení 200x (vlevo) a při zvětšení 400x (vpravo) po 7 hodinách ozáření UVA zářením.	87
Obrázek 51 – UV-Vis spektra vzorku URI, expozice UVA záření v čase 0–28 hodin.	88
Obrázek 52 – UV oblast spekter vzorku URI, expozice UVA záření v čase 0–28 hodin. ..	88
Obrázek 53 – Povrch vzorku URI pozorovaný optickou mikroskopií při zvětšení 200x (vlevo) a při zvětšení 400x (vpravo) po 7 hodinách ozáření UVA zářením.	89
Obrázek 54 – UV-Vis spektra vzorku EUC, expozice UVB záření v čase 0–32 hodin.	91
Obrázek 55 – UV oblast spekter vzorku EUC, expozice UVB záření v čase 0–32 hodin. .	91
Obrázek 56 – Povrch vzorku EUC pozorovaný optickou mikroskopií při zvětšení 200x (vlevo) a při zvětšení 400x (vpravo) po 7 hodinách ozáření UVB zářením.	92
Obrázek 57 – UV-Vis spektra vzorku URI, expozice UVB záření v čase 0–32 hodin.	92
Obrázek 58 – UV oblast spekter vzorku URI, expozice UVB záření v čase 0–32 hodin....	93
Obrázek 59 – Povrch vzorku URI pozorovaný optickou mikroskopií při zvětšení 200x (vlevo) a při zvětšení 400x (vpravo) po 7 hodinách ozáření UVB zářením.	93
Obrázek 60 – Difraktogram vzorku EUC před a po expozici UVB záření včetně substrátu.	95
Obrázek 61 – Difraktogram vzorku URI před a po expozici UVB záření včetně substrátu.	96

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Složení vzorků EUC a URI dle chemické povahy a funkčních skupin.	40
Tabulka 2 – Časové intervaly měření ve zvolených podmínkách expozice.	44
Tabulka 3 – Úbytky hmotnosti (Δm_i) během degradace vzorků EUC a URI v teplotních intervalech (ΔT_i) a celkový úbytek (Δm_T).	54
Tabulka 4 – Prvkové zastoupení v residuálním vzorku EUC po TGA v dusíku.	58
Tabulka 5 – Prvkové zastoupení v residuálním vzorku EUC po TGA ve vzduchu.	60
Tabulka 6 – Prvkové zastoupení v residuálním vzorku URI po TGA v dusíku.	61
Tabulka 7 – Prvkové zastoupení v residuálním vzorku URI po TGA ve vzduchu.	63
Tabulka 8 – Analyzované plochy a jejich velikosti.	71
Tabulka 9 – Naměřené hodnoty $SPF_{in vitro, 0}$, $UVA-PF_0$ a kritické vlnové délky pro EUC a URI po expozici teplotě 36 °C.	77
Tabulka 10 – Naměřené hodnoty $SPF_{in vitro, 0}$, $UVA-PF_0$ a kritické vlnové délky pro EUC a URI po expozici teplotě 85 °C.	81
Tabulka 11 – Naměřené hodnoty $SPF_{in vitro, 0}$, $UVA-PF_0$ a kritické vlnové délky pro EUC a URI po expozici záření UVA.	89
Tabulka 12 – Naměřené hodnoty $SPF_{in vitro, 0}$, $UVA-PF_0$ a kritické vlnové délky pro EUC a URI po expozici záření UVB.	94

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ACTH Adrenokortikotropní hormon

EDS Energo-disperzní spektroskopie

EUC Vzorek Eucerin

FTIR Fourierova transformační infračervená spektroskopie

SEM Skenovací elektronová mikroskopie

SPF Sun Protection Factor (ochranný sluneční faktor)

TGA Termogravimetrická analýza

TG Termogravimetrická křivka

dTG Derivace termogravimetrické křivky

URI Vzorek Uriage

UV Ultrafialové záření

UVA Dlouhovlnné UV záření

UVB Středněvlnné UV záření

UVC Krátkovlnné UV záření

XRD Rentgenová difrakční analýza

ΔmT Celková změna hmotnosti

Δm_i Dílčí změna hmotnosti

ΔT_i Teplotní interval

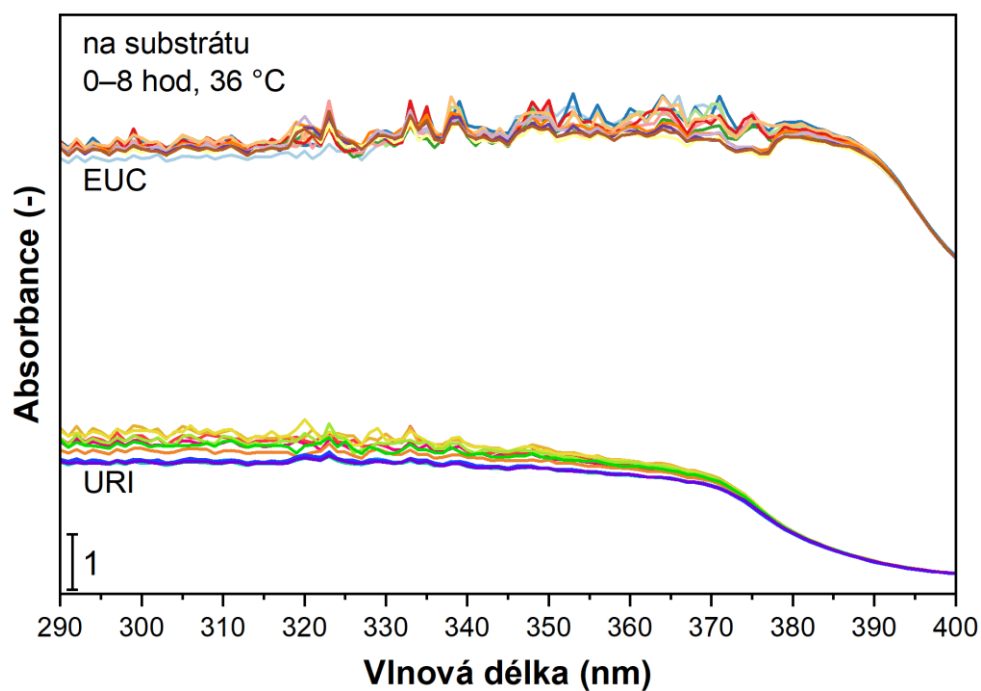
SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: UV-Vis spektra vzorků EUC a URI

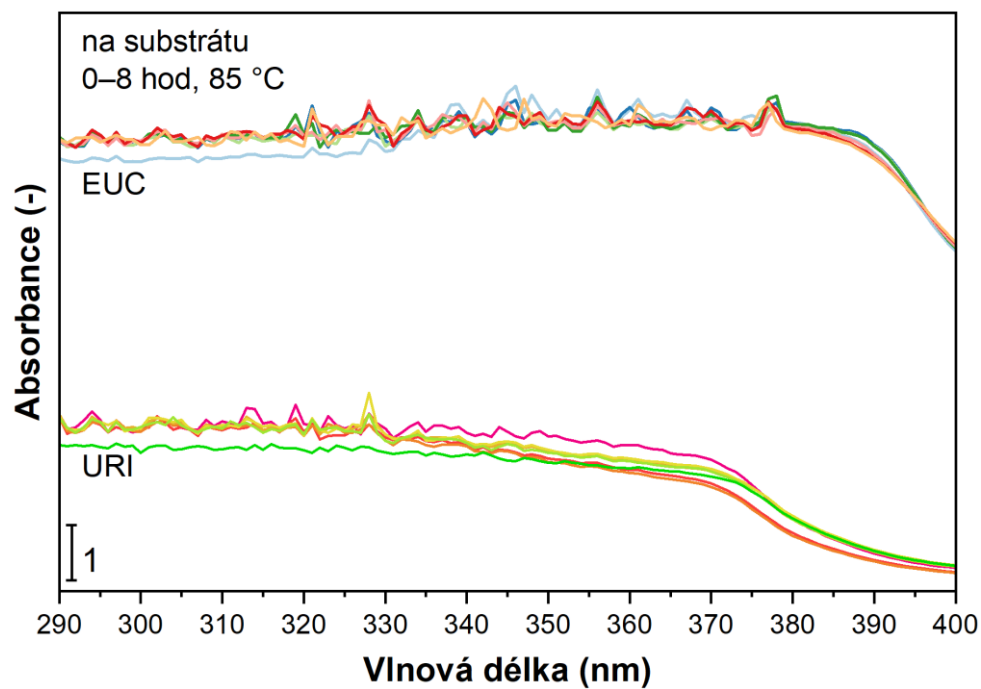
Příloha P II: Stanovení UVA ochranného účinku

PŘÍLOHA P I: UV-VIS SPEKTRA VZORKŮ EUC A URI

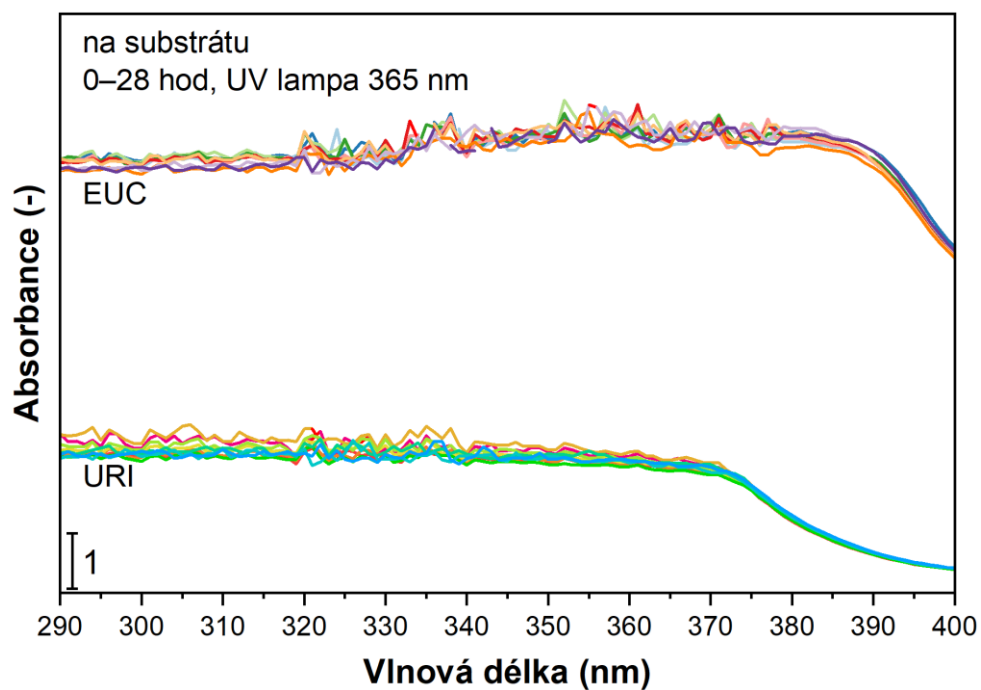
Tato příloha obsahuje sadu UV-Vis spekter vzorků opalovacích přípravků EUC a URI nanesených na substráty a vystavených různým zátěžovým podmínkám.



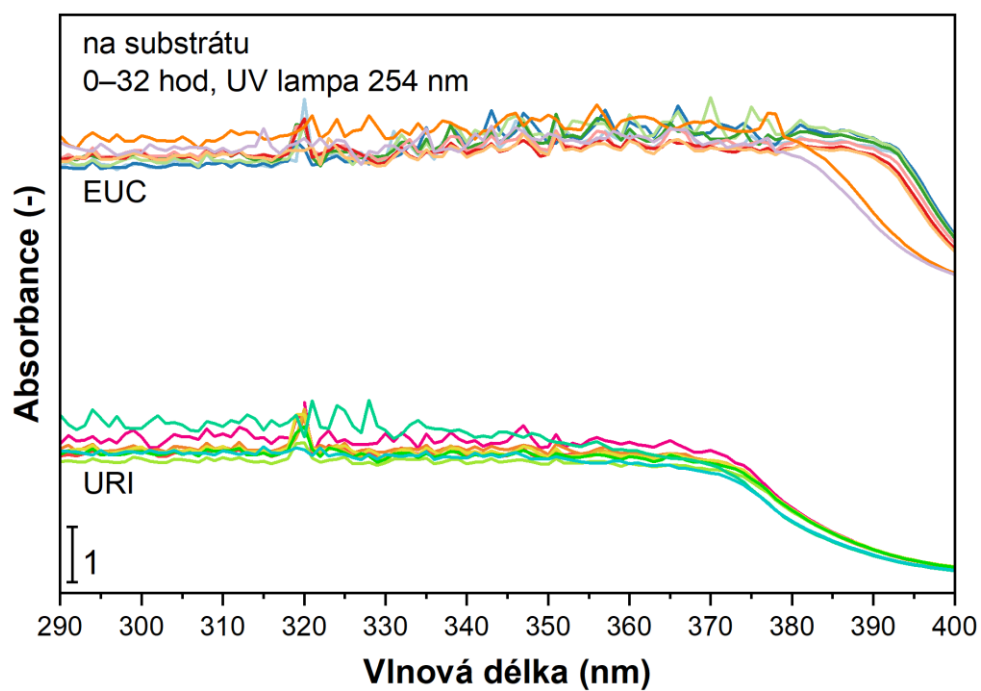
Obrázek PI 1 - (36 °C, různé expoziční časy)



Obrázek PI 2 - (85 °C, různé expoziční časy)



Obrázek PI 3 - (UV lampa 365 nm, různé expoziční časy)



Obrázek PI 4 - (UV lampa 254 nm, různé expoziční časy)

Tato příloha dokumentuje výsledky in vitro testu fotoprotekce v UVA oblasti provedeného dle normy ISO 24443.

WL(nm)	- Adjusted mAF - BEFORE EXPOSURE	- Adjusted mAF - AFTER EXPOSURE
290	61,6	
400	3,5	

Obrázek PII - 1 – Ilustrační přehled výpočtu $SPF_{in\ vitro, 0}$ podle ISO 24443

CLEAR DATA										
Plate 1 Before Exposure	Wavelength (nm)	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Scan 6	Scan 7	Scan 8	Scan 9
	290	206.49								
	400	8.53								
Plate 2 Before Exposure	Wavelength (nm)	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Scan 6	Scan 7	Scan 8	Scan 9
	290	178.50								
	400	8.53								
Plate 3 Before Exposure	Wavelength (nm)	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Scan 6	Scan 7	Scan 8	Scan 9
	290	219.65								
	400	6.67								
Plate 4 Before Exposure	Wavelength (nm)	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Scan 6	Scan 7	Scan 8	Scan 9
	290									
	400									
Plate 5 Before Exposure	Wavelength (nm)	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Scan 6	Scan 7	Scan 8	Scan 9
	290									
	400									
Plate 6 Before Exposure	Wavelength (nm)	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Scan 6	Scan 7	Scan 8	Scan 9
	290									
	400									
Plate 7 Before Exposure	Wavelength (nm)	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Scan 6	Scan 7	Scan 8	Scan 9
	290									
	400									
Plate 8 Before Exposure	Wavelength (nm)	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Scan 6	Scan 7	Scan 8	Scan 9
	290									
	400									
Plate 9 Before Exposure	Wavelength (nm)	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Scan 6	Scan 7	Scan 8	Scan 9
	290									
	400									
Plate 10 Before Exposure	Wavelength (nm)	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Scan 6	Scan 7	Scan 8	Scan 9
	290									
	400									
Plate 1 After Exposure	Wavelength (nm)	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Scan 6	Scan 7	Scan 8	Scan 9
	290									
	400									
Plate 2 After Exposure	Wavelength (nm)	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Scan 6	Scan 7	Scan 8	Scan 9
	290									
	400									
Plate 3 After Exposure	Wavelength (nm)	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Scan 6	Scan 7	Scan 8	Scan 9
	290									
	400									
Plate 4 After Exposure	Wavelength (nm)	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Scan 6	Scan 7	Scan 8	Scan 9
	290									
	400									
Plate 5 After Exposure	Wavelength (nm)	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Scan 6	Scan 7	Scan 8	Scan 9
	290									
	400									
Plate 6 After Exposure	Wavelength (nm)	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Scan 6	Scan 7	Scan 8	Scan 9
	290									
	400									
Plate 7 After Exposure	Wavelength (nm)	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Scan 6	Scan 7	Scan 8	Scan 9
	290									
	400									
Plate 8 After Exposure	Wavelength (nm)	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Scan 6	Scan 7	Scan 8	Scan 9
	290									
	400									
Plate 9 After Exposure	Wavelength (nm)	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Scan 6	Scan 7	Scan 8	Scan 9
	290									
	400									
Plate 10 After Exposure	Wavelength (nm)	Scan 1	Scan 2							

Obrázek PII - 2 – Ukázka vstupních dat