

Studium vlivu UV záření na degradaci kosmetických přípravků

Bc. Michaela Šťastná

Diplomová práce
2014/2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky
akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Michaela Šťastná**
Osobní číslo: **T13413**
Studijní program: **N2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Technologie tuků, detergentů a kosmetiky**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Studium vlivu UV záření na degradaci kosmetických přípravků**

Zásady pro vypracování:

1. Provedte literární průzkum v oblasti působení UV záření na degradaci kosmetických přípravků (KP).
2. V experimentální části použijte SUN box CPS+ pro ozařování vybraných vzorků KP určených pro slunění.
3. U vzorků stanovte rozdíly ve spektrech před a po expozici pomocí spektrofotometru Agilent Cary WinUV s důrazem na snižování jejich absorpční účinnosti.
4. Získané výsledky kriticky diskutujte.



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. MITSUI, T. *New Cosmetic Science*. Elsevier, 1997. ISBN 978-0080537498.
2. SALVADOR, A., CHISVERT, A. *Analysis of Cosmetic Products*. Elsevier, 2007. ISBN 978-0-444-52260-3.

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Rahula Janiš, CSc.

Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

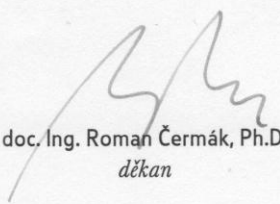
Datum zadání diplomové práce:

20. ledna 2015


Termín odevzdání diplomové práce:

18. května 2015

Ve Zlíně dne 20. ledna 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Martina Černeková, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno:

Obor:

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou 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 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou 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);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské 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.

Ve Zlíně

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ 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, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ 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, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Cílem předložené práce bylo měření stability organických UV filtrů obsažených v komerčních opalovacích přípravcích vůči UV záření. UV degradace vzorků byla realizována pomocí solární komory Suntest CPS+ s následným měřením změn v transmitanci na spektrofotometru Cary 100 Win. U čtyř z pěti testovaných vzorků byla prokázána stabilita vůči expozici UV zářením v intervalu 290–400 nm. Pouze v případě přípravku Helios Herb, spreje na opalování, došlo již po hodině ozařování k výraznému zvětšení transmitance, což svědčí o značné degradaci systému látek absorbujících UV záření.

Klíčová slova: UV záření, UV filtry, opalovací přípravek, SPF.

ABSTRACT

The aim of this study was measurement the stability of organic UV filters contained in the commercial sunscreens. UV degradation of the samples was carried out with using of Solar chamber Suntest CPS +, followed by the measurement of changes in transmittance with spectrophotometer Cary 100 Win. In four of the five tested products the stability against exposure to UV radiation in the interval 290-400 nm was demonstrated. Only in the case of Helios Herb - spray sun the significant increase of transmittance, which is evidence of the substantial degradation of UV absorbing agents, occurred already after an hour of irradiation.

Keywords: UV radiation, UV filters, Sunscreen, SPF.

Chtěla bych poděkovat především vedoucímu mé diplomové práce, kterým byl doc. Ing. Rahula Janiš, CSc z Ústavu technologie tuků, tenzidů a kosmetiky za velkou trpělivost, vedení při psaní, cenné rady a připomínky, které mi s ochotou poskytl. Dále tímto děkuji doc. Dr. Ing. Vladimíru Patovi z Ústavu výrobního inženýrství za pomoc při statistickém vyhodnocování experimentální části. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat mé rodině a přátelům, kteří mi byli velkou oporou v průběhu celého studia.

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

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| ÚVOD | 10 |
| I TEORETICKÁ ČÁST | 11 |
| 1 OCHRANA KŮŽE | 12 |
| 1.1 SLUNEČNÍ ZÁŘENÍ | 12 |
| 1.1.1 Fotostárnutí..... | 13 |
| 1.1.2 Kožní fototyp..... | 13 |
| 1.2 PŘIROZENÁ OCHRANA KŮŽE..... | 15 |
| 1.2.1 Keratinizace..... | 15 |
| 1.2.2 Kyselina urokanová | 16 |
| 1.2.3 Melaninová pigmentace | 16 |
| 1.3 UMĚLÁ OCHRANA KŮŽE | 18 |
| 1.3.1 Ochrana textiliemi..... | 18 |
| 1.3.2 Ochrana hlavy | 19 |
| 1.3.3 Ochrana očí a očního okolí | 19 |
| 2 OPALOVACÍ PŘÍPRAVEK | 21 |
| 2.1 ORGANICKÉ UV FILTRY | 21 |
| 2.1.1 UVA filtry | 21 |
| 2.1.2 UVB filtry..... | 24 |
| 2.2 ANORGANICKÉ UV FILTRY..... | 28 |
| 3 FOTOSTABILITA UV FILTRŮ | 30 |
| 4 PŘÍSTROJOVÁ TECHNIKA A MATERIÁL | 32 |
| 4.1 PŘÍSTROJE | 32 |
| 4.1.1 Spektrofotometr | 32 |
| 4.1.2 Solární komora..... | 33 |
| 4.2 MATERIÁL PRO MĚŘENÍ..... | 34 |
| 4.2.1 PMMA destička..... | 34 |
| 5 SUN PROTECTION FACTOR | 36 |
| 6 VYHODNOCENÍ TEORETICKÉ ČÁSTI | 38 |
| II PRAKTICKÁ ČÁST | 40 |
| 7 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍSTROJE | 41 |
| 7.1 VÝBĚR OPALOVACÍCH PŘÍPRAVKŮ | 41 |
| 7.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A MATERIÁL..... | 46 |
| 7.2.1 Spektrofotometr | 46 |
| 7.2.2 Solární komora | 47 |
| 7.2.3 PMMA destička..... | 48 |
| 8 VLASTNÍ MĚŘENÍ | 49 |
| 9 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A JEJICH DISKUZE | 50 |

| | | |
|-----|---|-----------|
| 9.1 | ASTRID- SUNFACE..... | 55 |
| 9.2 | DAYLONG KIDS | 57 |
| 9.3 | HELIOS HERB – SPREJ NA OPALOVÁNÍ..... | 57 |
| 9.4 | SUN DANCE | 60 |
| 9.5 | SUN SENSITIVE - KIDS | 60 |
| | ZÁVĚR..... | 62 |
| | SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 64 |
| | SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK | 70 |
| | SEZNAM OBRÁZKŮ | 71 |
| | SEZNAM TABULEK..... | 73 |

ÚVOD

Vlivem ztenčování ozonové vrstvy jsou UV paprsky propouštěny na zemský povrch se stále menší ztrátou energie. Pokud by byla vrstva velmi tenká, paprsky by prošly bez ztráty energie a právě vysoká energie fotonů vede ke vzniku maligních melanomů. Ultrafialové záření tedy hraje významnou roli ve vzniku nádorů kůže, protože jeho vlivem dochází k poškození DNA.

Lidský organizmus je do jisté míry vybaven přirozenými ochrannými mechanismy, nicméně u většiny populace není dostačující. Proto se na spotřebitelském trhu objevují nové ochranné pomůcky v podobě klobouků, slunečních brýlí, oděvů a hlavně opalovacích přípravků. Přípravků s různým SPF faktorem, složením a mechanismem účinku je celá řada. Každý z nich ale musí obsahovat UV filtry, přičemž se jedná o filtry organického či anorganického původu. Každý pracuje na jiném principu. V opalovacích přípravcích se nacházejí buď jednoho typu, nebo kombinované. Oba druhy filtrů mají podobný mechanismus účinku jako ty lidské, ovšem s nesrovnatelně vyšší účinností.

Fotostabilita organických filtrů je základním kamenem pro dlouhotrvající účinek opalovacího přípravku před UV zářením. Fotostabilita se odvíjí zejména od vhodného poměru a množství stabilních a méně stabilních UV filtrů. Míra ochrany opalovacího přípravku před škodlivým UV zářením je vyjadřována hodnotou SPF.

Cílem práce je posuzovat fotostabilitu vybraných opalovacích přípravků podrobených ozařování prostřednictvím solární komory a změřit změny jejich SPF, resp. absorpční křivky po určité době ozařování.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 OCHRANA KŮŽE

První známé kosmetické přípravky sloužící k ochraně kůže před slunečními paprsky jsou datovány z 10. století v Japonsku na císařském dvoře. Převážně ženy zde používaly make-upy nebo spíše pudry, které měly bílou barvu. Vznikaly smícháním kaštanové a rýžové mouky pomleté na prášek, jež byl následně stlačován. Pudr se nanášel na mastnou pleť, aby lépe držel, čímž vytvářel iluzi make-upu. Bohužel velmi často neobsahovaly jen čistou mouku, ale i další chemické přísady, které negativně působily na organismus.

V průběhu 18. století byly hojně zkoumány a popisovány vědecké poznatky týkající se iritace kůže a očí po účinku slunečního záření. Z toho poté vycházely další výzkumy odhalující mnohé sluneční filtry. Mezi první filtry se řadil okyselený sulfát chininu nebo aesculin extrahovaný již ze zmíněných kaštanů. Poté byly objevovány další a další látky, jako například tanin, kyselina para-aminobenzoová, benzofenon, benzyimidazol-sulfonová kyselina nebo olejový roztok benzylsalicylátu [1; 2; 3; 4].

1.1 Sluneční záření

Znepokojující stav ozónové vrstvy ve stratosféře byl primárním podnětem ke zvýšení zájmu o ochranu proti působení UV záření. Nejprve byl kladen důraz na UVB a později i na UVA a UVC složky záření.

SPF (Sun Protection Factor) opalovacích přípravků zprvu vyznačovaly velmi nízkou ochranu, a to v rozmezí 3–8. Vlivem neustálých varování vycházejících z vědeckých poznatků začaly kosmetické firmy tyto faktory zvyšovat a dnes lze nalézt ochranu SPF 2–50 či dokonce 70. Nicméně až po letech výzkumu vědci zjistili, že nejen UVB záření, ale i UVA je nebezpečné.

Působením UVB na kůži dochází nejprve k tvorbě zánětu a posléze k případné mutaci DNA v buňkách. Ovšem působení UVA nevyvolává žádnou iritaci kůže, což vede k delšímu pobytu na slunci. Jenže s časem roste i dávka UVA záření pohlcená kůží. A protože má UVA záření imunomodulační schopnosti, může být více agresivní než samotné UVB. Z toho důvodu je soustředována ochrana proti celému spektru UV záření.

Míra intenzity ochrany závisí na mnoha faktorech. Mezi tyto faktory patří roční a denní doba, zeměpisná šířka, fototyp kůže, zdravotní stav jedince a prostředí, ve kterém se pohybuje [1; 2; 3; 4].

1.1.1 Fotostárnutí

Fotostárnutí, či spíše zaužívaný termín Photoaging, představuje mikroskopické i makroskopické kožní změny, které vznikají v přímé souvislosti se slunečním zářením. Za fotostárnutí lze tedy považovat stárnutí kůže zapříčiněné vlivem UV záření.

Během chronické expozice UV záření dochází k předčasnému stárnutí kůže, což se projevuje dermální atrofií s degradací elastinových a kolagenních vláken, dále epidermální dysplazií (porucha normálního růstu). Tyto změny jsou zodpovědné za vznik vrásek a pigmentací, mezi něž patří například solární lentigo nebo pihy a lokální hyperpigmentace.

Velmi často se lze setkat i s kožními nepravidelnostmi a novotvory, přičemž novotvory mohou být maligní nebo benigní. Mezi maligní se řadí kupříkladu melanomy nebo bazaliomy a mezi benigní keratózy nebo fibromy. Na kůži, která byla dlouho vystavována přímému slunečnímu záření lze také s velkou pravděpodobností nalézt hemangiomy (nádorky vycházející z krevních cév) nebo teleangiektázie (lokalizované rozšířené drobné kapiláry). Nicméně, nejvíce jsou spotřebiteli kosmetiky řešeny právě vrásky, ať už jemné či hluboké, které jsou taktéž viditelným následkem photoagingu [5, s. 222–223].

1.1.2 Kožní fototyp

Vzhledem k rasovým odchylkám vykazuje lidská kůže různé reakce na sluneční záření, což se projevuje především odlišnou mírou pigmentace či dokonce pouhým zčervenáním kůže. Barvu kůže určuje primárně obsah pigmentu melaninu vznikající v melanocytech přenášených do *epidermis*. Na odstínu *epidermis* se samozřejmě podílí i úroveň prokrvení a množství uměle nanesených pigmentů.

Vlastnost kůže pigmentovat je v podstatě výsledkem dlouhodobého vývoje člověka. Velmi jasným příkladem se může jevit silně pigmentovaná, černá kůže, která je přizpůsobena klimatickým podmínkám, jež panují v tropických pásmech. Zatímco bílá kůže, která je

velmi málo pigmentovaná, bývá vystavena pouze slabé intenzitě UV záření, čili je přizpůsobena oblastem s mírným pásmem. Schopnost pigmentace je tedy dána geneticky. Ať se jedná o jakékoli zbarvení, stupně začervenání, následné ztmavnutí nebo přímo ztmavnutí po ozáření UV paprsky, dovoluje rozdělit jedince všech kožních barev do kožních fototypů [6, s. 64–68].

| <i>Fototyp kůže č.</i> | <i>Popis kůže bez ozáření</i> | <i>Popis kůže po ozáření</i> | <i>Časná pigmentace</i> | <i>Pozdní pigmentace</i> | <i>MED pro UVA [mJ/cm²]</i> | <i>MED pro UVB [mJ/cm²]</i> |
|------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------------|--|--|
| <i>I</i> | Bílá | Ihned rudne, nikdy netmavne | Žádná | Žádná | 20–35 | 15–30 |
| <i>II</i> | Bílá | Ihned rudne, těžko tmavne | Slabá | Minimální | 30–45 | 25–40 |
| <i>III</i> | Bílá | Rudne málo, tmavne postupně | Viditelná | Nízká | 40–55 | 30–50 |
| <i>IV</i> | Světle hnědá | Rudne minimálně, tmavne dobře | Mírná | Mírná | 50–80 | 40–60 |
| <i>V</i> | Hnědá | Rudne zřídka, tmavne velmi | Intenzivní hnědá | Silně intenzivní hnědá | 70–100 | 60–90 |
| <i>VI</i> | Tmavě hnědá | Nikdy nerudne, silná pigmentace | Intenzivní tmavě hnědá | Silně intenzivní hnědá až černá | 100 | 90–150 |

Tab. 1: Fototypy kůže [7]

Ačkoliv provádí určování fototypu u lidí primárně lékař, může ho po řádném poučení aplikovat i laik. Zařazování do jednotlivých tříd podle fototypu lze rozdělit na jednoduché a složité. V tabulce 1 je prezentováno rozdělení složitější obsahující šest skupin

fototypu, přičemž každému přísluší MED. MED je zkratka pro minimální erytémovou dávku, čili udává množství záření potřebného k vyvolání začervenání kůže.

Naproti tomu jednoduché rozřazení obsahuje pouze čtyři skupiny, které určují odpověď kůže daného člověka vůči silnému UV záření. K samotnému posouzení nestačí jen zevrubný popis osoby, u které má být kožní fototyp určen, ale je nutné ji podrobit hodinové expozici na silném slunci, obvykle na jaře. Po ozáření je hodnocena erytémová odezva a pigmentační reakce daného jedince [6, s. 64–68].

1.2 Přirozená ochrana kůže

Kůže, jako největší orgán lidského těla je, vystavován vnějšímu prostředí. Proto je vybaven řadou funkcí, které zabraňují, nebo alespoň do jisté míry omezují průnik škodlivých látek a faktorů. Mezi škodlivé faktory lze zcela bez diskuzí zařadit právě i zmiňované UV záření.

To jak hluboko se UV záření dostane do kůže, závisí jednak na přirozené ochraně kůže a jednak na vlnových délkách slunečního záření. Kožní povrch je schopný do jisté míry část paprsků přímo odrážet. Ta druhá část, jež nemohla být odražena, je absorbována, přičemž tato absorpce je zprostředkována chromofory, které se přirozeně nacházejí v substancích obsažených v kůži. Atomy chromoforu během ozařování i po něm přecházejí do excitovaného stavu a absorbovaná energie tak může být dost velká na to, aby se stala zdrojem fotobiologických pochodů, které se projevují akutními nebo chronickými změnami v kůži.

Mezi látky obsahující chromofory, jež jsou součástí organismu a mají fotoprotektivní účinky, lze zařadit deoxyribonukleovou kyselinu, melanin, kyselinu urokanovou, riboflavin a jiné vitamíny, porfyriny, aminokyseliny a keratinocyty vzniklé keratinizací buněk pokožky. Mezi dvě nejvýznamnější látky schopné eliminovat UV záření, které nejúčinněji reprezentují přirozenou ochranu kůže, jsou kyselina urokanová a melaninová pigmentace. Z pochodů se pak jedná o keratinizaci [8, s. 239–242].

1.2.1 Keratinizace

Keratinizace je hromadění rohových buněk v kompaktní soudržnou vrstvu a následné neustálé olupování nejsvrchnější vrstvy kůže vlivem ztráty živin. *Stratum corneum* má různou tloušťku, která se pohybuje v rozmezí 15–50 μm i více. Obsahuje proteiny

s aminokyselinami, jež mají v molekule chormoforní násobné vazby se schopností absorpce UV záření. Patří mezi ně tyrosin, tryptofan nebo histidin.

Svrchní rohová vrstva je schopna v určité míře absorbovat, odrážet a rozptylovat dopadající UV záření. Keratin, jako hlavní složka *epidermis*, je bohatý na disulfidické můstky a umožňuje absorpci v rozsahu 290–320 nm, což se jeví jako významné zvláště u osob trpících vitiligem a albinismem [9, s. 15–17].

Marie Nožičková [8, s. 239–242] ve své publikaci také uvádí, že například rohová vrstva na dlaních rukou má do vysoké míry silnou ochrannou schopnost, kde je k vyvolání erytému (zčervenání) na pokožce potřeba 15–20 násobku MED pro UVB, která byla zjištěna v jiných místech pokožky na lidském těle.

1.2.2 Kyselina urokanová

Kyselina urokanová je v *epidermis* významným UV filtrem, protože dokáže absorbovat UV záření v oblastech UVA a UVB. Po absorpci záření přechází z původního trans-izomeru na cis-izomer.

Jedná se o metabolit aminokyseliny histidinu, vzniklého z bílkoviny filaggrinu, který je považován za vnitřní opalovací přípravek v *epidermis* a ve *stratum corneum*. Kyselina urokanová se v kůži hromadí a poté je vylučována potem a olupujícími se buňkami *stratum corneum*.

Mezi další významné funkce přirozeného systému ochrany proti UV záření, jehož je kyselina součástí, se řadí regulace homeostázy kyselého kožního povrchu a funkce imunomodulační (zvyšující obranyschopnost organismu), zvláště pak při potlačování kontaktně alergické a pozdní přecitlivělosti organismu. Nicméně na první pohled, kladná vlastnost může sehrát roli při fotokarcinogenezi. Kyselina urokanová má jistý vztah i ke vzniku nepigmentových kožních nádorů, nepřímo i k nádorům pigmentovým [10, s. 470–473].

1.2.3 Melaninová pigmentace

Celý genetický vývoj, který je určený pro konstituční melaninové pigmentace v melanocytech, se skládá z vytvoření a z přenosu melaninových melanosomů z melanocytů, které putují do bazálních a suprabazálních keratinocytů. U černošské rasy

zůstávají nedotčené. Co se týče bílé a žluté rasy, tak zde dochází k postupnému shlukování melanosomů.

Melanocyty jsou buňky v bazální vrstvě v epidermis. Melanocyty syntetizují pigment melanin z tyrozinu, který je nejprve oxidován tyrozinoxidázou na dihydroxyfenylalanin. Poté je produkt dále metabolizován až na výsledný melanin. Pigment je importován do formy granul, kde je utvářen až do konečné podoby, což jsou melanosomy [11, s. 66].

Melanosomy, které jsou přítomné v epidermis v cytoplazmě, úspěšně absorbují UV záření a množství, jež neabsorbují, eliminují rozptylem. Melanin funguje i jako výborný absorbent volných radikálů a také jako optický filtr, který chrání jadernou DNA před negativním dopadem kyslíkových radikálů a dále dermální proteiny jako je elastin a kolagen.

Volné radikály tedy vznikají v kůži po ozáření UV. Nicméně nejen melaninová pigmentace chrání tělo před škodlivým vlivem těchto radikálů, ale i selektivní hromadění lipofilních karotenoidních pigmentů (β -karotenu). Karotenoidní pigmenty se nacházejí zejména v podkožní tukové tkáni, ale jsou lehce rozptýleny i v *epidermis* a *dermis*. Tento pigment v podstatě účinkuje jako membránový stabilizátor, který zároveň vycytává kyslíkové radikály v různých formách. Může se tedy jednat o singletový kyslík, -OH nebo $1O_2$ apod. V kůži lze nalézt i jiné antioxidanty, než které byly uvedeny a jedná se zejména o kyselinu askorbovou (vitamin C), α -tokoferol a glutation. Tyto látky jsou také protektivy. Principem je přímá reakce s volnými radikály [8, s. 239–242].

Melanin lze rozdělit do dvou skupin. První skupinu tvoří eumelanin a druhou feomelanin. Eumelanin se netvoří v přítomnosti organických sloučenin síry, jež jsou odvozené od alkoholů. Nicméně je schopen tvořit polymery, které jsou složeny z 5,6-dihydroxyindolu, dihydroxyfenylalaninu a dopachromu. Eumelanin má barvu hnědočernou až černou a proto převládá u lidí, kteří mají tmavé vlasy a tmavou kůži.

Feomelanin je sice také polymer, stejně jako eumelanin, nicméně obsahuje vysoké množství síry, která je součástí cysteinu. Polymery jsou tedy složeny z cysteinyldopy (5-S-cysteinyldopa a 2-S-cysteinyldopa). I obsah síry má vliv na barvu pigmentu, a proto je feomelanin světlý žlutohnědý až červenohnědý. Nejhojněji se vyskytuje a je v podstatě typický pro osoby se světlou kůží a se světlými vlasy [11, s. 66].

1.3 Umělá ochrana kůže

Velká část kůže je obzvláště v létě vystavována přímému a silnému slunečnímu záření. Je tedy nutné využít umělou fotoprotekci kůže, jelikož přirozená již nestačí. Nejvhodnějším řešením se zdá být zdržování se ve stínu, nicméně realita každodenního života nám neumožňuje pobývat celé měsíce mimo sluneční záření, a proto jako umělá ochrana je nejčastěji využíván vhodný oděv, pokrývka hlavy, ochrana očí slunečními brýlemi a v neposlední řadě používání opalovacích přípravků, obzvláště nacházíme-li se u vody.

Používáním ochranných prostředků a přípravků lze s velkou pravděpodobností zabránit vzniku poškození kůže ať už lehké, kam se řadí kupříkladu erytém nebo těžké, kde lze logicky zařadit poškození buněčné DNA, což se projeví karcinomem. Mezi trvalá poškození kůže se řadí například hyperpigmentace [12, s. 358–360; 13, s. 64; 14, s. 1089–1094].

1.3.1 Ochrana textiliemi

U textilií je definována a kvantifikována schopnost pohlcovat UV záření a označuje se UPF (Ultraviolet Protection Factor). Tento faktor udává poměr mezi radiací zdroje k radiaci pronikající pod textilií a závisí na použitém materiálu, jeho barvy, hustoty vláken, směru vláken a vlhkosti. Silnou ochranu vytváří látky, jež jsou hustě tkané, kde je minimální prostor pro průnik slunečního záření. Lépe než přírodní materiály (míněna neošetřená bavlna) jsou na tom syntetické tkaniny, které nejhojněji zastupuje například polyester. Tento polymer obsahuje ve svém řetězci benzenový kruh, jež je schopen velmi dobře absorbovat UV záření.

U většiny textilií platí, že pokud jsou namočený, ztrácí ochranu proti slunečnímu záření na polovinu, což je způsobeno tím, že voda ve vláknech redukuje schopnost látek odrazit UV záření. Nicméně i zde lze nalézt výjimky, které tvoří viskóza a hedvábí. U hedvábí a viskózy závisí jejich ochrana na hustotě vláken. Obě látky po namočení jsou několikanásobně schopny odrážet sluneční záření, protože vlákna těchto tkanin nabobtnají a tím se zvyšuje jejich hustota.

Důležitou roli při ochraně kůže textilií hraje i barva. Ferguson [15, s. 22–23] ve své knize Photodermatology uvádí, že bílá barva nebo obecněji světlé barvy a uměle bělené látky absorbují UV záření mnohem méně než tmavé, čímž snižují UPF.

Během výroby textilních látek je možno přidávat tzv. UV absorbéry, které zvyšují úroveň ochrany před UV zářením. K podpoře ochrany takto neošetřených látek jsou vyráběny prací přípravky, které obsahují rozjasňovače barev a zároveň pohlcovače UV záření. Jako příklad lze uvést oxid zinečnatý.

1.3.2 Ochrana hlavy

Ochrana hlavy, klobouk, nebo obecněji pokrývka hlavy a krku proti slunečnímu záření poskytuje mnohem vyšší ochranu než například slunečník. Avšak k tomu, aby byla snížena intenzita slunečního záření dopadající na hlavu a krk, je nutná vhodná konstrukce klobouku. Vhodnou konstrukcí je myšlen především dobře padnoucí korpus a spodní okraj se vzdáleností nejméně 5 cm s rozšiřující se plachtou překrývající vaz. Dotýčný klobouk je velmi účinný proti UV záření a je rozšířený zejména u dětí.

Materiál, ze kterého je klobouk vytvořen musí mít optimální UPF, respektive by ho měl mít materiál, použitý na korpus klobouku a to z toho důvodu, že se korpus dotýká kůže hlavy nebo je alespoň v její těsné blízkosti. Nejčastěji je používáno vlněné sukno s přídavkem polyesteru nebo sláma či bambus. Spodní okraj, kde nejsou kladeny požadavky na vhodný materiál je použití široké, většinou se však neliší od materiálu použitého na korpus.

V průběhu měření na figurínách, které napodobují pohyb člověka při běžných venkovních aktivitách, bylo zjištěno, že oblast bezprostřední blízkosti klobouku, čili oblast kam dopadá stín ze spodního okraje pokrývky hlavy, byla vystavena méně než 10 % dopadajícího UV záření na kůži. Oproti tomu místa, kam již ve většině případů natočení ke Slunci nebo od Slunce nedopadal stín z klobouku, byla vystavena více než 50 % UV záření [16, s. 482–483].

1.3.3 Ochrana očí a očního okolí

Pro ochranu zraku a očního okolí, byly vyvinuty sluneční brýle se skly obsahujícími UV filtr. Poškození zraku, konkrétně sítnice je velmi závažné. Přestože rohovka i čočka

pohlcují téměř celé spektrum UV záření, při vysoké intenzitě záření může dojít k zánětu rohovky nebo oční spojivky nebo v nejhorším případě i k nevratné změně ve vidění [17, s. 365–366].

Kůže v oblasti očního okolí, čili horní a spodní víčka, vnitřní a vnější koutek oka, je velmi tenká a citlivá. Velikost zornic by měla být taková, aby zakrývala nadočnicové oblouky, překrývala kůži až ke spánku a v dolní části obrub by měla krýt horní část lící kosti. Pokud jsou sluneční brýle menší a nechrání citlivou kůži před škodlivým UV zářením, je více než vhodné aplikovat na tuto oblast opalovací přípravek s co nejvyšším ochranným UV filtrem. Tím lze snadno předejít erytému či pozdějším rozvinutím hyperpigmentace a nežádoucích předčasných vrásek.

2 OPALOVACÍ PŘÍPRAVEK

Hojně je používáno i slova *sunscreen* pocházející z angličtiny. Česky tedy opalovací krém je krém, gel či sprej nebo jiná forma kosmetického přípravku, který odráží nebo pohlcuje sluneční záření dopadající na kůži, čímž ji chrání před negativními účinky nebezpečného UV záření. V závislosti na způsobu ochrany proti slunečnímu záření lze rozdělit tyto látky na bázi anorganické a organické. Anorganické filtry pracují na principu odražení slunečních paprsků a chemické na absorpci UV záření [18, s. 83–85].

Tato práce se zabývá výhradně organickými UV filtry, protože měření a porovnávání s anorganickými UV filtry by bylo příliš náročné z hlediska dostupného materiálu a času.

Organickými UV filtry se tedy rozumí látky, jejichž molekuly jsou tvořeny aromatickými konjugovanými systémy násobných vazeb, resp. karbonylových skupin, což umožňuje molekulám daných látek absorbovat vysokoenergetické UV záření a zároveň uvolňovat energii nižší. Díky těmto vlastnostem nedochází k významné fotodegradaci molekul, což je nežádoucí právě pro UV filtry [19, s. 3–5].

2.1 Organické UV filtry

Organické UV filtry jsou také nazývány chemickými UV filtry, protože jsou převážně vyráběny synteticky a jedná se o chemické látky. Princip spočívá v pohlcení UV záření a jeho opětovného vyzáření v podobě tepla. Některé organické filtry mohou zabírat poměrně široké spektrum. Negativním dopadem těchto filtrů může být častá fototoxicita, alergie nebo také nízká fotostabilita. Díky obsahu UVA, UVB či dokonce UVC filtrů mohou opalovací krémy zabránit nebo alespoň oddálit vznik melanomu indukovaného právě UV zářením [20, s. 627–629].

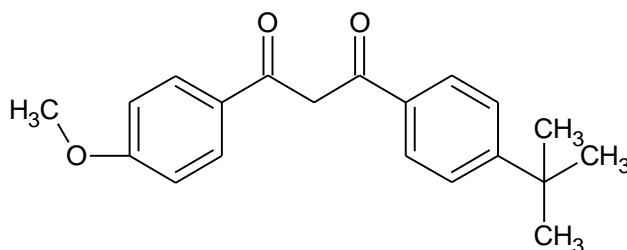
2.1.1 UVA filtry

UVA záření má rozsah vlnových délek 310–400 nm, ovšem nejvyšší účinnost má při vlnové délce 350 nm. UVA záření je co se týče energie slabší než UVB záření, o to větší má ale pronikavost do ozařované tkáně. Docentka Jandová ve své knize uvádí, že UVA záření může proniknout do *epidermis*, a to do hloubky až 1 mm. Takto pronikne zhruba 1 %, zbylých 99 % paprsků je odraženo z povrchu kůže zpět do vesmíru. UVA záření téměř vždy po delším působení způsobuje na ozařované kůži erytém,

který je možné pozorovat za zhruba 1–3 hodiny po expozici. Maximum vzniklého erytému lze pozorovat až po 6–8 hodinách po expozici. Po prvotním začervenání začne kůže většinou tmavnout. Vzniklé zbarvení ovšem záleží na fototypu člověka. Stálost zbarvení se také liší dle daného fototypu, nicméně u všech jedinců mizí po několika hodinách nebo několika málo dnech [21, s. 193–194]. Mezi aplikované UVA organické filtry patří butyl methoxydibenzoylmethan, deriváty benzofenonu, ze kterých jsou používány benzofenon-3 a benzofenon-4 a poslední látkou je octocrylen.

Butyl methoxydibenzoylmethan (CAS: 70356-09-1)

Jedná se o organickou látku (viz. Obr. 1), jejíž maximální absorpce je při vlnové délce 358 nm a v kosmetických přípravcích na opalování se používá do 5 %. Triviální název tohoto derivátu dibenzoylmethanu je avobenzon. Butyl methoxydibenzoylmethan je rozpustný v olejích. Tato látka není příliš fotostabilní, proto je s výhodou využívána v kombinaci s jinými organickými UV filtry jako je octocrylen nebo 4-methylbezylden camphor [22, s. 301].

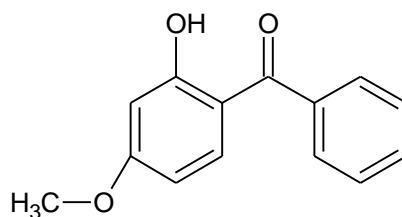


Obr. 1: Vzorec butyl methoxydibenzoylmetanu [23]

Benzofenon-3 (CAS: 131-57-7)

Benzofenon-3 (viz. Obr. 2) neboli oxybenzon se systematickým názvem 2-hydroxy-4-methoxybenzofenon, je syntetický UV filtr, který je nejčastěji přidáván do opalovacích přípravků ve formě krému. Nicméně hojně se používá do laků na vlasy, na nehty a do parfémů jako fotostabilizátor. Benzofenon-3 je znám pro své fotoalergické účinky, ovšem i přes to je v kosmetice hojně používán. Samotná látka tvoří bezbarvé krystalky, ovšem ve většině organických rozpouštědel jsou tyto krystalky snadno rozpustné. Benzofenon-3 tedy patří do skupiny aromatických ketonů a poskytuje široké

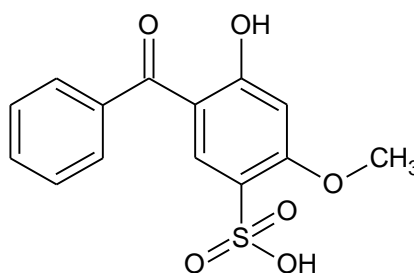
pokrytí UV spektra, tedy i UVB záření. Jeho absorpční profil se pohybuje v rozmezí 288–325 nm. Povolená koncentrace se pohybuje do 10 % [24, s. 893–897].



Obr. 2: Vzorec benzofenonu-3 [25]

Benzofenon-4 (CAS: 4065-45-6)

Druhým používaným derivátem benzofenonu je benzofenon-4 (viz. Obr. 3). Jeho systematický název je 2-hydroxy-4-methoxybenzofenon-5-sulfonová kyselina a triviální sulisobenzon. Používá se zejména do opalovacích kosmetických přípravků s vysokým SPF faktorem, do pracích přípravků na vlnu, do pesticidů a je používán i v litografii. Benzofenon-4 po UV ozáření stabilizuje viskozitu gelů na bázi polyakrylové kyseliny a zabraňuje vyblednutí barvy na textiliích. Účinnost je stejně jako u benzofenonu-3, tedy absorbuje jak UVA tak UVB záření a to v rozmezí vlnových délek 286–324 nm. Používaná koncentrace této látky je od 5 do 10 % [26, s. 108–115].

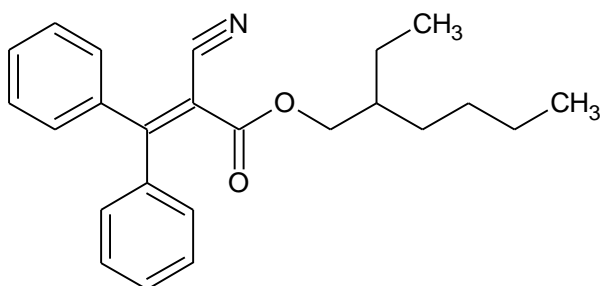


Obr. 3: Vzorec benzofenonu-4 [27]

Octocrylen (CAS: 6197-30-4)

Octocrylen (viz. Obr. 4) je posledním z řady používaných UVA filtrů. Vzhledem k rozsahu vlnových délek je i UVB filtrem. Jedná se o organickou látku se systematickým názvem 2-ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenyl-2-propenoát. Octocrylen má podobný absorpční profil jako salicyláty a cinnamátu, tedy maximální vlnová délka je 307 nm. Tato látka má nízkou dráždivost, nízkou substantivitu a je UV stabilizátorem. V poslední době se velmi často

používá v kombinaci s benzofenonem-4, protože má schopnost ho fotostabilizovat [28, s. 975–976].



Obr. 4: Vzorec octocrylen [29]

2.1.2 UVB filtry

UVB záření se pohybuje v rozmezí vlnových délek 280–310 nm, kde oblast 280–300 nm se primárně využívá k usmrcování virů, bakteriofágů a různých mikroorganismů. Tato oblast má tedy baktericidní účinky. Princip spočívá v inaktivaci enzymů, denuraci proteinů protoplazmy nebo destrukci buněčných jader.

K cílené denuraci albuminů a globulinů se využívá konkrétně délky 280 nm. UVB záření v rozmezí vlnových délek 250–315 nm je poměrně významné pro tvorbu vitamínu D. Ten je v průběhu ozařování kůže vytvářen z ergosterolu a 7-dehydrocholesterolu.

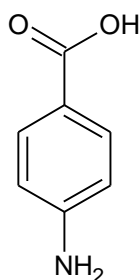
Jak již bylo uvedeno výše, UVA záření proniká do kůže pouze 1 %, kdežto až 16 % UVB záření pronikne do *Stratum granulosum* a zbytek (66 %) se odráží zpět.

Samozřejmě nejen UVA, ale i UVB záření vyvolává nežádoucí erytém, jehož maximum lze pozorovat zhruba po dvou dnech. Na rozdíl od erytému vzniklého po UVA expozici, se erytém vyvolaný UVB zářením liší ve stejnoměrnosti a ohraničenosti. Po vymizení erytému, což bývá do tří dnů, se v epidermis vytvoří nový melanin a dává kůži tmavé zabarvení, jdoucí do odstínů hnědé až šedohnědé. Toto zabarvení kůže je stálejší a u většiny populace přetrvává zhruba několik týdnů až měsíců. Mezi používané UVB filtry v opalovacích přípravcích se řadí PABA, PEG-25 PABA, homosalat, phenylbenzimidazol sulfonová kyselina a ethylhexyl methoxycinnamat [21, s. 193–194].

PABA (CAS: 150-13-0)

PABA (viz. Obr. 5) patří mezi nejznámější organické UVB filtry. Systematický název je 4-aminobenzoová kyselina a triviální název je kyselina para-aminobenzoová. PABA se vyznačuje jako silný absorbér UVB záření a tvoří bílé krystalky, které jsou slabě rozpustné ve vodě, jsou tedy z části hydrofilní povahy. Dříve byla PABA hojně používána v opalovacích kosmetických přípravcích jak na tělo, tak na vlasy a rty.

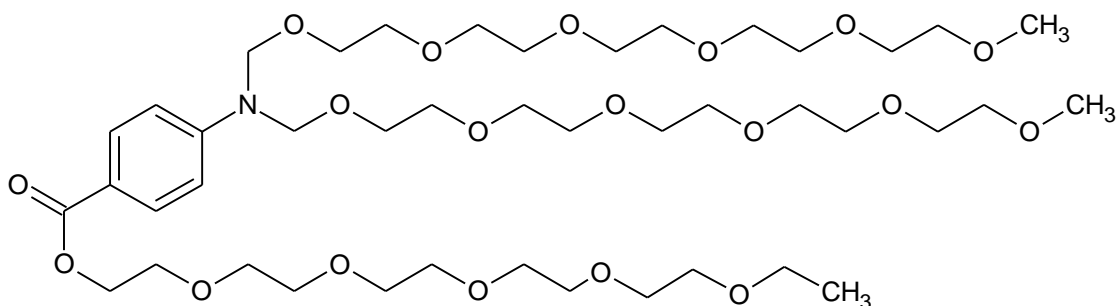
Nicméně studie prokázaly, že právě tato látka zvyšuje a urychluje poškození buněčné DNA, čímž tedy násobí pravděpodobnost vzniku rakoviny kůže. Z těchto důvodů jsou v dnešní době používány mnohem bezpečnější deriváty kyseliny para-aminobenzoové. V minulých letech a ještě dnes lze nalézt tuto kyselinu použitou jako ochranný UVB filtr v koncentraci do 5 % a její maximální vlnová délka činí 283 nm [30, s. 354–357].



Obr. 5: Vzorec PABA [31]

PEG-25 PABA (CAS: 116242-27-4)

Tato sloučenina (viz. Obr. 6) se řadí mezi další z používaných organických filtry. Již z názvu lze usoudit, že se jedná o derivát PABA. Systematický název zní ethoxylátethyl-4-aminobenzoát. PEG-25 PABA není tělu nijak dráždivá ani fotomutagenní. Na rozdíl od PABA není ani senzibilizační a je tedy vhodný pro alergiky. V kosmetických opalovacích přípravcích se běžně používá v koncentracích do 10 % [32].

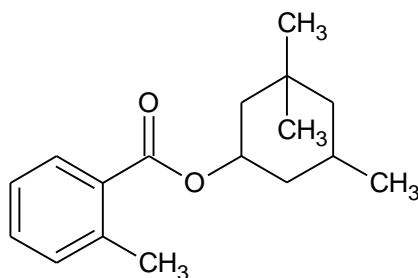


Obr. 6: Vzorec PEG-25 PABA [33, s. 873–887]

Homosalat (CAS: 118-56-9)

Homosalat (viz. Obr. 7) patří k velmi často využívaným UVB filtrům. Jeho systematický název je 3,3,5-trimethylcyclohexylsalicylát a jako dostačující ochrana proti slunečnímu záření se používá v koncentraci do 10 %. Homosalate je již několik desetiletí používán jako širokospektrální UV filtr a to v opalovacích přípravcích buď samostatně, nebo v kombinaci s jinými UV filtry [34; 35; 36].

Tato látka, stejně jako výše i níže uvedené UV filtry, byla podrobena důkladným testům na bezpečnost pro lidské zdraví, respektive jedná se o látku zcela netoxickou, mikrobiologicky stabilní a obecně neškodlivou pro lidskou kůži. Rozmezí vlnových délek, v nichž má své maximum, činí 238–306 nm a mimo jiné, již zmíněné kladě je i vysoce fotostabilní jak ve zředěných roztocích isopropanolu a cyklohexanu, tak také v ethanolu nebo i v minerálních olejích [34; 35; 36].

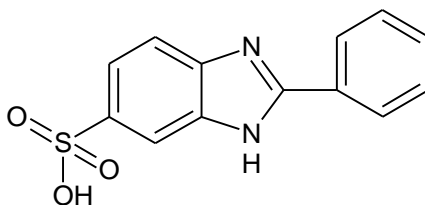


Obr. 7: Vzorec homosalatu [37]

Phenylbenzimidazol sulfonová kyselina (CAS: 27503-81-7)

Je předposledním z uvedených organických UVB filtrů (viz. Obr. 8). Používá se nejen v opalovacích přípravcích, ale i v běžné kosmetice, dále v textilním průmyslu, můžeme ji nalézt i v plastech nebo barvách. Využití má tedy phenylbenzimidazol sulfonová kyselina široké, ovšem povolená koncentrace se pohybuje maximálně do 8 %. Na rozdíl od látky homosalate je fotoalergizující a obecně alergizující látka s vlnovou délkou pohybující se od 290–320 nm.

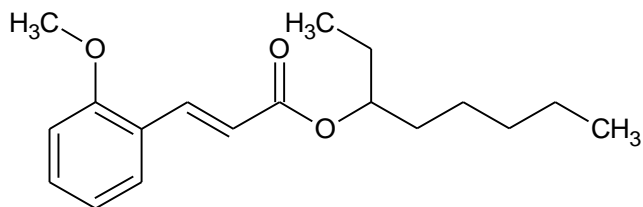
Tento UVB filtr je rozpustný ve vodě a nerozpustný v olejích. V některých přípravcích ovšem její rozpustnost ve vodě není žádoucí, a proto je velmi často využívána jako monoethanolaminový nebo triethanolaminový derivát či ve formě sodné soli [38].



Obr. 8: Vzorec phenylbenzimidazol sulfonové kyseliny [39]

Ethylhexyl methoxycinnamat (CAS: 5466-77-3)

Posledním z vybraných UVB filtrů (viz. Obr. 9), jehož jiné názvy jsou octyl methoxycinnamat a octinoxat. Jedná se o látku lipofilní, která ovšem není příliš fotostabilní, proto je nutné ji v kosmetickém přípravku doplňovat jiným stabilním UV filtrem. Ethylhexylmethoxycinnamat má rozsah vlnových délek 280–320 nm a se používá v koncentraci do 7,5 % [40].



Obr. 9: Vzorec ethylhexyl methoxycinnamatu [41]

2.2 Anorganické UV filtry

Anorganické, nebo také fyzikální UV filtry jsou přírodní látky, které pracují na principu odražení UV paprsků dopadajících na tyto krystalky. Existuje široká škála fyzikálních UV filtrů a dělí se dle účinnosti. Ta je dána jednak velikostí částic dané sloučeniny a jednak jejich dokonalým rozptýlením v samotném kosmetickém přípravku.

Obecně lze zde zařadit oxidy kovů. Například oxidy železa se dávají jako přísady do minerálních make-upů a také tónovacích denních krémů, jelikož mají různé zabarvení. Nicméně jako anorganické UV filtry jsou nejvyužívanější a nejúčinnější pouze dva, a to oxid titaničitý a oxid zinečnatý. Tyto sloučeniny se přidávají do kosmetických formulací o velikosti desítek nanometrů, což je v podstatě optimální velikost, která viditelné světlo propustí, ale zároveň blokuje škodlivé UV záření. Z kosmetologického hlediska jsou velmi výhodnou volbou jako ochrana před nebezpečným zářením a navíc je možné optimální koncentrací dosáhnout vysokého ochranného faktoru. Dalším velmi vítaným kladem je pro alergiky to, že tyto látky ovšem v čisté formě, nezpůsobují absolutně žádné alergie ani fotoalergie [42].

Anorganické UV filtry se často používají v kombinaci s organickými, protože se nijak vzájemně neovlivňují, tedy nesnižují nebo nezvyšují ochranný faktor, a navíc anorganické filtry nepodléhají fotodegradaci na rozdíl od organických UV filtrů.

Snad jediným negativem anorganických UV filtrů je fakt, že pro svou bílou barvu jsou po nanesení na kůži vidět. Vyskytly se také spekulace, zda tyto filtry vzhledem ke své velikosti neucpávají póry či jestli nepronikají skrz vrchní vrstvu kůže do hlubších vrstev nebo jestli zde neprobíhá fotokatalytická aktivita. Nicméně fakta, která lze považovat za zdravotně riziková, byla odstraněna a nahrazena bezpečnější variantou a námitky nezakládající se na pravdě byly vyvráceny.

Fyzikální UV filtry jsou tedy vhodné zejména pro opalovací přípravky ve formě krémů než olejů a pro svou bezpečnost jsou maximálně vhodné pro alergiky, pro lidi s citlivou kůží a pro děti. Anorganické UV filtry mají nejen dobrou fotostabilitu, ale i termostabilitu a tudíž mohou poskytovat stabilnější a dlouhodobější ochranu před UVA a UVB zářením, jelikož mají široký záběr v UV spektru [43, s. 129–133; 44, s. 966–978; 45, s. 301–307].

Oxid titaničitý

Triviální název je titanová běloba. Jak již bylo zmíněno výše, řadí se mezi velmi účinné anorganické UV filtry. Tato sloučenina je používána v nanoformě, jelikož částice o velikosti nano jsou pro ochranu kůže proti UV záření nejlepší. Vyšší koncentrace oxidu titaničitého v opalovacích přípravcích mohou způsobit pocit lepivosti při nanášení a tudíž obtížnou aplikovatelnost. Oxid titaničitý je spíše UVB filtrem. V oblasti UVA absorbuje mnohem méně, přestože u anorganických UV filtrů nejsou rozeznávány ostré hranice, jako se rozlišuje u organických filtrů mezi účinností v UVA nebo UVB oblasti. Oxid titaničitý se používá do opalovacích přípravků typu krémů, emulzí O/V nebo V/O, gelů, micelárních přípravků, vodních disperzí a to v koncentracích od 3–40 %, nicméně nejvhodnější je koncentrace do 25 % [46, s. 1–10].

Oxid zinečnatý

Oxid zinečnatý je druhým nejpoužívanějším anorganickým UV filtrem. Stejně jako oxid titaničitý je používán o velikosti částic nano. Je označován jako univerzální širokospektrý absorbent škodlivého UV záření, jelikož skutečně absorbuje téměř v celém spektru UV. Nicméně pokud by byla vztažena jeho účinnost (pouze jako UVB filtru) na jednotku hmotnosti, byla by jistě menší než u oxidu titaničitého. Protože se jedná o sloučeninu protizánětlivou a zklidňující podrážděnou kůži, je vhodný pro alergiky. Minerální oxid zinečnatý má o větších velikostech částic bělavou barvu, nicméně po vhodně zvoleném rozměru, čili velikosti nano, nezpůsobí po nanesení na kůži bílý film. Zinková běloba je nerozpustná ve vodě. Vhodnou kombinací látek v opalovacích přípravcích, které zabraňují smývání oxidu zinečnatého vodou, vydrží na kůži i po několikerém smočení. Stejně jako u oxidu titaničitého je nejpoužívanější koncentrace 25 % do celkového objemu výrobku [47, s. 114–115].

3 FOTOSTABILITA UV FILTRŮ

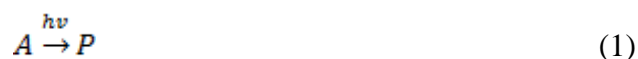
Přípravky na ochranu proti UV záření obsahují vždy kombinaci různých organických UV filtrů a jejich poměr závisí na tom, do jaké míry bude přípravek stabilní.

Po aplikaci UV filtru na kůži a po ozáření slunečními paprsky dochází k absorpci tohoto UV záření organickými filtry. Po absorpci jsou molekuly paprsků přeneseny do excitovaného stavu, kde je jejich energie přeměněna na mezimolekulární vibrace.

Teplo, které vzniká v důsledku vibrací mezi sousedními molekulami je tím větší, čím větší je rychlost přeměny energie. S rychlostí úměrně roste i fotostabilita UV filtrů. Velikost přeměny energie je i výrazně vyšší, když molekuly v jejich excitovaném stavu mohou přepínat mezi izomerními strukturami. Pokud tato přeměna excitační energie není umožněna, chemické vazby v UV absorbéru jsou přerušeny a tvoří se nové vazby, které vedou ke změnám v chemické struktuře. Ty mohou být vratné, fotostabilní nebo nevratné, fotonestabilní.

Fotokinetika

Fotoreakce UV filtru, označeného písmenem A , je popsána následující rovnicí:



kde h je Planckova konstanta, ν je frekvence záření a P se vztahuje na vytvořený produkt.

Tato jednoduchá rovnice fotoreakce může být rozepsána jako:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \varphi_A I_a = \varphi_A I_0 (1 - e^{-\chi[A]d}) \quad (2)$$

kde $[A]$ je koncentrace UV filtru (A) obsaženého v přípravku v čase t , φ_A je kvantový výtěžek pro excitaci UV filtru (A), I_0 je intenzita lampy, I_a je absorbovaná intenzita, χ je molární excitační koeficient a d je optická délka dráhy.

Po matematických úpravách se rovnice zúží na:

$$[A] = [A_0] e^{-kt} \quad (3)$$

kde $k = \varphi_A I_0 \chi$.

Fotostabilita jednotlivých UV filtrů se posuzuje experimentálně pomocí speciální lampy, která simuluje sluneční záření. Je-li známo spektrum lampy a sluneční spektrum, lze poločas rozpadu UV filtru během ozařování lampou považovat za rovnocenný k ozařování slunečními paprsky. Elementární myšlenkou tvrzení je zákon reciprocity. Udává, že vliv záření na UV filtr závisí pouze na dávce použitého záření bez ohledu na to, zda je cílené změny dosaženo během krátké doby při vysoké intenzitě působení nebo po dlouhou dobu při nízké intenzitě [48, s. 51–58; 49, s. 5716–5725; 50, s. 14468–14475].

Fotooxidace

Degradace chemických látek způsobený externím zdrojem světla se týká především anorganických UV filtrů, kam patří oxid titaničitý a zinečnatý. Oba minerály jsou aktivními polovodičovými fotokatalyzátory, které se mimo jiné používají během heterogenní fotokatalýzy k destrukci odpadních látek.

Fotoaktivací zmíněných minerálů UV zářením dojde k vytvoření vysoce oxidačních radikálů, jako je $\text{OH}\cdot$ a $\text{O}_2\cdot^-$ a dalších reaktivních forem kyslíku, z čehož plyne, že zde probíhá radikálová reakce. Radikálový proces začíná iniciací, kdy se tvoří primární volný radikál, ten v dalším kroku, nazvaném propagace, reaguje s jinou látkou za vzniku stálého produktu a nového volného radikálu. V poslední fázi, terminaci, dochází ke spojení radikálů a ukončení celé reakce.

Anorganické UV filtry používané do opalovacích přípravků jsou ale deaktivovány tak, aby u nich fotooxidace neproběhla nebo proběhla minimálně, protože jinak by se nejednalo o zdravotně nezávadné produkty [51, s. 87; 52, s. 970; 53, s. 794–802].

4 PŘÍSTROJOVÁ TECHNIKA A MATERIÁL

Pro analýzu opalovacích přípravků se využívají spektrofotometry. Do přístroje se vkládají průsvitné materiály, většinou destičky, které propouštějí dopadající světlo. Na tyto destičky se nanáší vzorek opalovacího přípravku a měří se jeho absorbance při určitých vlnových délkách.

Princip metody spočívá v dopadu paprsku světla z vnějšího zdroje na desku s přípravkem, kde se rozptýlí. Světlo, které neprojde skrz je odraženo nebo absorbováno.

U více průhledných vzorků (např. olejů) je intenzita záření nejsilnější v blízkosti vstupu paprsku přes použitý materiál. Paprsek se po průchodu materiálem ihned rozptýlí a vytvoří elipsoidní tvar.

Méně průhledné vzorky (např. krémy nebo polotuhé emulze) budou produkovat zase paprsky, které po průchodu materiálem vytvoří polokouli.

Tyto paprsky směřují do koule, která je v přístroji a slouží k vyhodnocení prošlého světla daným vzorkem. Funguje tedy jako fotodetektor. Vnitřní stěny koule jsou potaženy bílým a vysoce reflexním materiálem. Poměr celkového přenášeného světla k celkovému dopadajícímu světlu, se nazývá propustnost [54, s. 198–199; 55, s. 127–133; 56].

4.1 Přístroje

4.1.1 Spektrofotometr

Spektrofotometr je přístroj, který umožňuje libovolně nastavit vlnovou délku monochromatického světla. Lze na něm také měřit část absorpčního spektra v určitém úseku vlnových délek. Spektrofotometr vybraný pro měření fotostability UV filtrů je vybaven kulovou hlavou, která měří nejen propustnost, ale i rozptyl a umožňuje tak dokonalé zachycení všech prošlých paprsků.

Každý spektrofotometr se obecně skládá ze čtyř hlavních součástí, tedy z:

- zdroje záření,
- monochromátoru,
- části, která je určena pro vzorek,
- detektoru.

Zdrojem záření pro spektrofotometr bývá vhodná žárovka nebo halogenová výbojka, jež poskytují záření o spojitém spektru pouze v infračervené a viditelné oblasti. Ovšem nelze je použít pro měření v oblasti ultrafialového záření. Zde se využívají nejčastěji deuteriové nebo vodíkové výbojky.

Pro měření v oblasti UV-Vis se nejčastěji používá například xenonová výbojka. Nicméně široký rozsah těchto vlnových délek je úměrně vyvážen nevýhodami. Jedna z nich je samozřejmě cena, která ne zcela odpovídá požadované kvalitě. Tedy názorněji, výbojka je sice drahá, bohužel však intenzita jejího záření není stabilní. Dále výbojka, respektive její záření se skládá ze spojitého a čárového spektra, z toho vyplývá, že jsou velmi znatelné rozdíly mezi intenzitami záření při různých vlnových délkách.

Jako monochromátor se využívá optická mřížka, jíž prochází polychromatické světlo. Naklánění této mřížky umožňuje pozvolně měnit vlnovou délku, přičemž rozsah vlnových délek je určován šířkou štěrbin. Štěrbina může být již přednastavená nebo ji lze ručně korigovat. Intenzita vycházejícího světla úměrně závisí na její šířce, tedy čím je štěrbina širší, tím větší bude intenzita. Nicméně je nutno počítat s faktem, že čím je větší intenzita, tím menší je specificita měření. Z toho plyne, že je-li požadavek na dodržení určené vlnové délky, bude nastavena úzká štěrbina, ovšem ruku v ruce s ní půjde menší intenzita světla a zhorší se tak i odstup signálu od šumu.

Detektor je fotoelektrický prvek, na něhož dopadá světlo, které vychází ze vzorku. Intenzita prošlého světla se vyhodnocuje pomocí systému převodníků, v němž se srovnává s intenzitou světla, které prochází slepým vzorkem. Výsledkem je absorbance. Čím bude měření absorbance delší, tím přesnější pak bude výsledek. Pokud bude ovšem měření příliš dlouhé, mohou se vyskytnout problémy se vzorky. Konkrétně zde hraje roli jejich nestabilita v čase, která pak negativně ovlivní výsledky. Detektory mohou být jednopaprskové nebo dvoupaprskové. U jednopaprskových se měří zvlášť slepý vzorek a pak měřený, u dvoupaprskových lze měřit oba současně, a to ve dvou optických drahách [57].

4.1.2 Solární komora

Solární komora je přístroj sloužící k ozařování vzorků při určité teplotě a zadaného času. Komora je většinou vybavena moderními xenonovými zářiči, které jsou

vyměnitelné a pomocí toho pak přizpůsobí své xenonové spektrum tak, aby simulovalo sluneční světlo, kterému je vzorek ve skutečnosti denně vystavován. Solární komory mají uvnitř plochý ukládací zkušební prostor, který je vhodný především pro malé vzorky. Jsou dále vybaveny dvouřadým displejem, v němž je možné nastavit požadované parametry. Disponuje také kabelem sloužícím pro připojení k počítači, v němž lze pomocí příslušného programu sledovat průběh měření [58].

Jedny z nejmenších modelů přístrojů používány zejména ve farmaceutickém, kosmetickém a textilním průmyslu, protože je lze relativně snadno přenášet a jinak s nimi manipulovat, a taky protože stačí na běžné měřicí potřeby daného odvětví průmyslu. Expoziční plocha solární komory je až 560 cm² a lze měřit v rozmezí teplot od 35 do 100 °C.

Senzor, který snímá intenzitu záření je ve dvou provedeních, a to v rozsahu vlnových délek od 300 po 800 nm, přičemž tento rozsah je používán především ve farmacii, nebo se vlnové délky pohybují v rozmezí od 300 po 400 nm, kterých je spíše využíváno v kosmetickém průmyslu. Komora je také vybavena možností regulace chlazení vzduchu, nebo naopak ztápění vzorků [59].

4.2 Materiál pro měření

4.2.1 PMMA destička

Destička je vyrobena z polymethylmethakrylátu (PMMA), jehož jiný název je například plexisklo nebo akrylátové sklo. Jedná se o průhledný syntetický polymer, který má vlastnosti termoplastu. Vyrábí se polymerací v bloku v emulzi nebo v roztoku, nebo také suspenzí. Výhodou blokové polymerace je, že se současně výrobek tvaruje ve formách. PMMA se prodává pod řadou názvů, jako jsou Acron, Acrylon, Perspex, Plexiglas a Umaplex a slouží pro výrobu tzv. organického skla. Využití má také v různých výrobcích pro domácí a technickou potřebu.

Polymethylmethakrylát je při vysokých teplotách celkem snadno tvarovatelný materiál, čili je vhodný k výrobě součástek nebo dokonce složitých úseků různých přístrojů. Pokud se zahřeje na teplotu tání, vykazuje výbornou tvarovou paměť a lze ho i mechanicky obrábět. PMMA má mnoho kladných vlastností, dalšími jsou dobré elektroizolační a mechanické vlastnosti, dále odolává zředěným alkáliím a kyselinám a samozřejmě skvěle

odolává i vodě. Materiál se rozpouští v aromatických a chlorovaných uhlovodících, etherech, esterech a ketonech. Jeho tepelná odolnost ovšem bez zatížení je zhruba 80 °C a je zdravotně nezávadný. Poslední výhodou je snadné spojování materiálu lepením vhodným lepidlem nebo zahřátím PMMA a následným spojením.

Mezi negativní vlastnosti se řadí pouze velmi špatná odolnost vůči koncentrovanějším alkáliím a kyselinám a také nízká povrchová tvrdost, kde hrozí již při malém tlaku poškrábání materiálu.

Přes veškerou uvedenou charakteristiku se PMMA vyznačuje typickou vlastností, a tou je jeho čírost a naprostá bezbarvost i v tlustých vrstvách, což umožňuje jeho dokonalou průhlednost (pokud není jedna ze stran záměrně zdrsňena), dále snadné vybarvování a také odolnost proti povětrnosti. Hlavní výhodou PMMA je jeho optická propustnost světla (cca 92 %), což platí v celém rozsahu spektra, zasahujícího i do ultrafialové oblasti [60, s. 139–143].

5 SUN PROTECTION FACTOR

Česky sluneční ochranný faktor využívající zkratky SPF. Jedná o faktor času, který oddaluje projev spálení sluncem na kůži vlivem UV záření a je udáván v číslech. Dle Nařízení 1223/2009 o kosmetických přípravcích se stal povinným údajem pro veškerou kosmetiku týkající se ochrany před UV zářením.

SPF může být měřeno *in vivo* (na kůži) nebo *in vitro* (na PMMA destičkách). Metoda *in vivo* je založena na přítomnosti probandů, na nichž je SPF opalovacích přípravků měřeno. Kůže probandů je nejprve ozařována bez přípravku a měří se doba potřebná k vyvolání zarudnutí kůže vlivem UV záření. Zcela identicky je provedeno měření po nanesení opalovacího přípravku. Z naměřených dat je pak spočítáno SPF daného přípravku, čili kolikrát opalovací přípravek s UV filtry prodloužil dobu pobytu na slunci.

Metoda *in vitro* využívá pouze přístrojové techniky a to konkrétně UV-VIS spektrofotometry. Principem této metody je měření transmittance opalovacího přípravku v rozsahu vlnových délek 290–390 nm před a po ozařování, přičemž hodnoty jsou zadány do příslušného programu a ten vypočítá SPF [61].

Výpočet SPF *in vitro*:

$$\text{SPF}_{in\ vitro} = \frac{\int_{\lambda=290nm}^{\lambda=400nm} E(\lambda) * I(\lambda) * d\lambda}{\int_{\lambda=290nm}^{\lambda=400nm} E(\lambda) * I(\lambda) * 10^{-A_o(\lambda)} * d\lambda} \quad (4)$$

kde $E(\lambda)$ je erytérové spektrum účinku, $I(\lambda)$ je spektrální záření získané z UV zdroje, $A_o(\lambda)$ je střední monochromatická absorbance v testované vrstvě vzorku před UV expozicí a $d\lambda$ je 1 vlnová délka, čili 1 nm.

Metody na měření SPF *in vivo* a *in vitro* schválila a publikovala COLIPA (European Cosmetic, Toiletry and Perfumery Association). Jedná se o evropské sdružení firem na výrobu kosmetických a toaletních přípravků. Členové této organizace se společně

podílejí na vývoji nových metod měření SPF (metoda *in vitro*), které omezují lidský faktor na minimum [62].

6 VYHODNOCENÍ TEORETICKÉ ČÁSTI

Z provedené literární rešerše vyplynulo:

- Se ztenčující se ozonovou vrstvou roste míra rizika vlivu UV záření na kůži, což má za následek její předčasné stárnutí, hyperpigmentace atd. Lidská kůže obsahuje tělu vlastní ochranu před UV zářením, kam se řadí kyselina urokanová, melaninová pigmentace a proces keratinizace.
- Protože ale přirozená ochrana kůže není dostačující, je třeba využít i ochrany umělé. Zde se řadí velmi významná skupina opalovacích přípravků. S touto tematikou úzce souvisí obsah, kombinace a zejména účinnost jednotlivých UV filtrů, jež patří mezi hlavní ingredience.
- Organické UV filtry pracují na principu absorpce UV záření a anorganické na jeho odrazu. UV filtry, a to především organické, vedou k elementární myšlence, která se zabývá jejich fotostabilitou.
- Na stabilitu UV filtrů má jistý vliv i hodnota SPF. Čím nižší je hodnota SPF, tím dříve dochází během ozařování k jejich degradaci. Toto zjištění lze ověřit přímým ozařováním simulovaného slunečního záření za standardních podmínek. Mezi podmínky se řadí teplota 40 °C, intenzita osvětlení 650 kLux a doba ozařování, která je variabilní.
- Výše uvedené informace vedly k provedení experimentální části, ve které byla zjišťována míra degradability vybraných opalovacích přípravků, jež obsahovaly různé kombinace organických UVA i UVB filtrů.

Cíle práce:

- Hlavním cílem bylo stanovit stabilitu organických UV filtrů, které jsou obsaženy ve vybraných komerčních přípravcích na opalování.
- Pro měření použít speciální spektrofotometr s kulovou hlavou a k ozařování použít solární komoru, která umožňuje kromě dokonalé simulace slunečního záření i nastavení přesných parametrů.

- Pomocí změn SPF, resp. změn transmitance v závislosti na době ozařování, jednotlivých opalovacích přípravků určit stabilitu v nich obsažených UV filtrů.
- Porovnat naměřené výsledky a zhodnotit je.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍSTROJE

Jak vyplynulo z literární části, u přípravků na opalování je vyžadována stabilita z hlediska bezpečnosti jejich použití. K testování fotostability bylo vybráno pět vzorků komerčních opalovacích přípravků. Jelikož posuzování změny SPF je jednou z možných cest jak posuzovat stabilitu přípravku, byly vybrány běžně používané krémy s SPF 15 a SPF 30. Primární podmínkou bylo, aby obsahovaly pouze organické UV filtry.

Měření bylo prováděno na komerčních, pro UV záření propustných PMMA destičkách od výrobce HELIOPATE HD 6.

K měření byly využity speciální přístroje. Spektrofotometr s kulovou hlavou, který umožňuje měřit transmitanci, absorbanci v rozmezí 0–180 °. A následně solární komora, která simulovala sluneční záření a vzorky tak mohly být podrobeny testu na degradabilitu UV filtrů.

7.1 Výběr opalovacích přípravků

Výběr opalovacích přípravků se nevázal jen k hodnotě SPF, ale pozornost byla věnována především seznamu ingrediencí uvedených na zadní straně každého obalu přípravku. Důraz byl při výběru kladen na absenci minerálních UV filtrů. Seznam látek je podle legislativního Nařízení 1223/2009 o kosmetických přípravcích publikován dle použitého obsahu a to od nejvyššího po nejnižší, z čehož si lze zhruba vyvodit, jaké množství daných UV filtrů bylo v daném přípravku použito.

Pro měření stability UV filtrů bylo vybráno pět kosmetických přípravků na opalování s obsahem různých organických UV filtrů a odlišným SPF faktorem. Testované komerční opalovací přípravky zahrnují krémy od výrobců Astrid Cosmetics, a.s., Spring Pharma AG, EKOHEM Cosmetics, dm-drogerie markt a Vivaco s.r.o.

Charakterizace přípravků

Astrid – Sunface

Pleťový krém na opalování s komplexem proti stárnutí, intenzivně a hloubkově hydratuje a dobře se vstřebává. Obsahuje vitamín E, D-panthenol a výtažky z listů olivovníku

a olivový olej. Vyznačuje se střední ochranou, čili má SPF 15. Jedná se o krém s kombinací UV filtrů proti UVA i UVB záření.

Ingredience absorbující UV záření:

- octocrylen, homosalate, butyl methoxydibenzoylmethan, phenylbenzimidazol sulfonová kyselina.



Obr. 10: Astrid - Sunface

Daylong kids

Lipozomální ochrana proti slunečnímu záření – LOCIO. Tento krém je extrémně odolný vůči vodě a je pro svou maximální šetrnost určen dětem. Výrobce uvádí, že krém se rychle vstřebává a díky obsahu Aloe vera, glycerinu, dexpanthenolu a vitamínu E ošetřuje dětskou kůži. Dále výrobce upozorňuje, že je pro maximální účinek ochrany nutné pečlivě nanést krém 20 minut před ozařováním. Tento opalovací přípravek obsahuje primárně UVA filtry a v menší míře UVB filtry, přičemž vysokou ochranu deklaruje SPF 30.

Ingredience absorbující UV záření:

- ethylhexyl methoxycinnamat (UVB), bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazin (310 a 340 nm), diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoat (354 nm), methylene bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol (širokospektrální UVA a UVB).



Obr. 11: Daylong kids

Helios Herb – sprej na opalování

Mléko na opalování ve spreji se vyznačuje střední ochranou, tedy s SPF 15 a zastoupením UVA i UVB filtrů. Přípravek není voděodolný, proto je vyžadována opakovaná aplikace po každém smočení ve vodě. Výrobce upozorňuje, že je nezbytné mléko nastříkat na kůži minimálně 30 minut před pobytem na slunci a to konkrétně asi 6 čajových lžiček na celé tělo dospělého člověka. Tento výrobek obsahuje výtažek z černého rybízu, který zabraňuje poškození kolagenových vláken.

Ingredience absorbující UV záření:

- octocrylen, ethylhexyl methoxycinnamat, butyl methoxydibenzoylmethan, benzofenon-3.



Obr. 12: Helios Herb – sprej na opalování

Sun dance

Transparentní olej na opalování s vysokou ochranou SPF 30, který chrání kůži před UVA i UVB zářením. Přípravek byl vyvinut pro citlivou kůži, která snadno na slunci červená a má tendence se rychle spálit. Přestože se jedná o olej, je tento přípravek lehký, nepůsobí mastným dojmem, je voděodolný na kůži se nelepí, a proto je vhodný zejména pro sportovce. Výrobce také dokládá návod k použití, který říká, že je vhodné přípravek nastříkat ve vzdálenosti 15 cm od kůže těla i hlavy.

Ingredience absorbující UV záření:

- octocrylen, butyl methoxydibenzoylmethan, bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazin.



Obr. 13: Sun dance

Sun sensitive – kids

Opalovací mléko, vysoce odolné proti vodě, otěru a potu. Mléko má střední stupeň ochrany, SPF 15, a obsahuje jak UVA, tak i UVB filtry. Výrobce na obalu uvádí, že opalovací mléko obsahuje i minerální UV filtry, a tak s UVA a UVB filtry mohou tvořit jakousi dvojitou ochranu proti slunečnímu záření. Nicméně po důkladném prostudování ingrediencí nebyly shledány žádné minerální UV filtry. Jediným minerálem nacházejícím se v tomto přípravku byl síran barnatý, což ovšem není UV filtr, ale pouze UV stabilizátor.

Ingredience absorbující UV záření:

- octocrylen, butyl methoxydibenzoylmethan.



Obr. 14: Sun sensitive - kids

7.2 Použité přístroje a materiál

7.2.1 Spektrofotometr

K měření transmittance byl vybrán UV-Vis spektrofotometr Cary 100 Win, jako majetek ve společnosti Syncare Plus s.r.o. pod firemním číslem 12IM0001 a číslem výrobním UV1112M039, od autorizovaného distributora Agilent Technologies. Je řízen ve Windows pomocí softwaru Cary WinUV, a to konkrétně programem Scan. Ten umožňuje nastavení požadovaných parametrů pro každé měření a ukládání dat v podobě grafické i číselné.



Obr. 15: Spektrofotometr Cary Win 100

7.2.2 Solární komora

Pro ozařování vzorků byla vybrána solární komora Suntest CPS+ od firmy Atlas MTT GmbH Sun Tray, jako majetek ve společnosti Syncare Plus s.r.o. vč. příslušenství, pod výrobním číslem 13IM0006 a názvem Simulátor slunečního záření Suntest CPS+, s identifikačním číslem 56078900 a sériovým číslem 1309005. Zdrojem záření je xenonová výbojka.



Obr. 16: Solární komora Suntest CPS+

7.2.3 PMMA destička

Pro měření SPF *in vitro* byly použity destičky o velikosti 5 x 5 cm, přičemž jedna strana byla hrubší, pískovaná o zrnitosti 6 μm , a druhá zcela hladká od výrobce HELIOPLATE HD 6 (viz. Obr. 17). Vzorky byly nanášeny na hrubší stranu, která simuluje zrnitost kůže, aby se přípravek mohl na destičce zachytit.

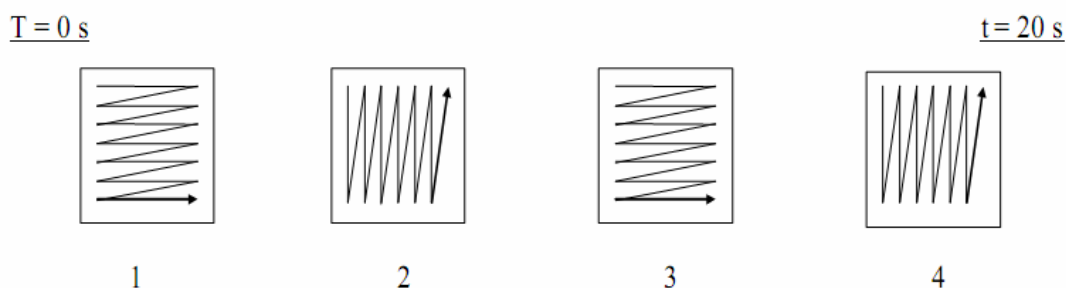


Obr. 17: PMMA destička

8 VLASTNÍ MĚŘENÍ

Měření proběhlo na UV-Vis spektrofotometru Cary 100 Win a na solární komoře Suntest CPS+. V uživatelském testu bylo zadáno číslo testu, počet fází, dále řízení E, kde fáze svítivosti byla zadána na 650 kLux, což je hodnota srovnatelná se slunečním zářením [63]. Doba ozařování byla nastavena na hodinu při teplotě 40 °C.

Podle metody COLIPA pro UVA 2006/2007 [64] byla pomocí spektrofotometru změřena transmittance pro vzduch, kde nebyla použita žádná PMMA destička. Následně byla změřena transmittance pro glycerol, jako referenční vzorek transmittance 100 %. Glycerol byl nanesen výrobcem doporučenou technikou (viz. Obr. 18). Byl rozetřen prstem v tenké vrstvě, a to v množství asi 30 mg na hrubší stranu jedné PMMA destičky a byl nastaven jako nula, čili standard pro další měření.



Obr. 18: Postup pro rozetření vzorků a glycerolu [65]

Celé měření proběhlo v rozsahu vlnových délek pro UV záření od 290 do 390 nm s přesností 1 nm. Po pozitivním srovnání s tabelovanými hodnotami bylo možné měřit vzorky opalovacích přípravků.

Označená destička byla ve spektrofotometru posouvána ve směru hodinových ručiček a celkem byla proměřena 10 krát, tedy deseti různých místech, resp. pozicích. Naměřené hodnoty transmittance v závislosti na vlnové délce pro každý bod byly přepokopány do tabulky Microsoft Excel, kde byly zpracovány do grafické podoby.

Transmittance UV záření prošlého destičkou po ozáření bylo měřeno stejným postupem jako u vzorku neozářeného, i ve stejných pozicích. Po měření neozářeného vzorku bylo provedeno ozařování v solární komoře 1,2,3,4 a 5 hod., přičemž po každém ozáření byla změřena transmittance.

9 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A JEJICH DISKUZE

V první fázi měření byly činěny pokusy porovnávat stabilitu vzorků změnou (poklesem) hodnoty SPF po ozařování ve zvolených časových intervalech (viz. kapitola 8). V průběhu měření se jako neproblematičtější stalo nanášení vzorku na PMMA destičku. Po mnohonásobném opakování nebylo možné adekvátní SPF změřit a zejména vypočítat téměř u žádného testovaného přípravku. Aplikace byla provedena, dle doporučeného postupu, pečlivým roztíráním prstem přesně naváženého množství krému na hrubou stranu destičky. Po proměření transmitance na spektrofotometru vykazovaly hodnoty v souboru 10 měření v různých místech desky relativně malé odchylky (viz. Tab. 2). Např. rozdíl mezi nejvyšší hodnotou transmitance při 296 nm, která je 1,1214 % a nejnižší 0,3206 % což je z metrologického hlediska téměř nevýznamné, s ohledem na výpočetní program má však tato diference markantní vliv.

| λ [nm] | T [%] | | | | | | | | | |
|-------------------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Pozice č. | | | | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 290 | 0,4269 | 0,9250 | 0,3275 | 0,4552 | 0,4335 | 0,9949 | 0,3261 | 0,5131 | 0,4734 | 0,9522 |
| 291 | 0,4358 | 0,8609 | 0,4248 | 0,4525 | 0,3732 | 0,9733 | 0,3691 | 0,5357 | 0,4111 | 0,9171 |
| 292 | 0,4018 | 0,9093 | 0,3513 | 0,3731 | 0,3502 | 0,9772 | 0,3716 | 0,5179 | 0,3517 | 0,8876 |
| 293 | 0,4039 | 0,9110 | 0,3961 | 0,4898 | 0,3060 | 0,8102 | 0,3078 | 0,4577 | 0,3512 | 0,9236 |
| 294 | 0,3780 | 0,9525 | 0,4075 | 0,4104 | 0,3935 | 0,8502 | 0,3214 | 0,5255 | 0,3027 | 0,9039 |
| 295 | 0,4182 | 0,9694 | 0,3864 | 0,4373 | 0,3380 | 0,9549 | 0,3519 | 0,4385 | 0,3447 | 1,0249 |
| 296 | 0,3936 | 0,9271 | 0,3705 | 0,4196 | 0,3206 | 1,1214 | 0,4739 | 0,4893 | 0,3547 | 0,9295 |
| 297 | 0,4569 | 0,8966 | 0,4059 | 0,4030 | 0,3131 | 0,8121 | 0,3616 | 0,5657 | 0,3018 | 0,9208 |
| 298 | 0,2856 | 0,9227 | 0,3686 | 0,4436 | 0,3541 | 0,9624 | 0,3973 | 0,5286 | 0,3232 | 1,0094 |
| 299 | 0,4223 | 0,9371 | 0,4101 | 0,4843 | 0,3459 | 0,9776 | 0,3759 | 0,5015 | 0,3007 | 0,9742 |
| 300 | 0,4199 | 0,9690 | 0,4328 | 0,4155 | 0,4224 | 0,9661 | 0,3325 | 0,5315 | 0,4892 | 0,9936 |

Tab. 2: Naměřené hodnoty pro Helios Herb na 1 PMMA destičce pro vybraný rozsah vlnových délek 290–300 nm

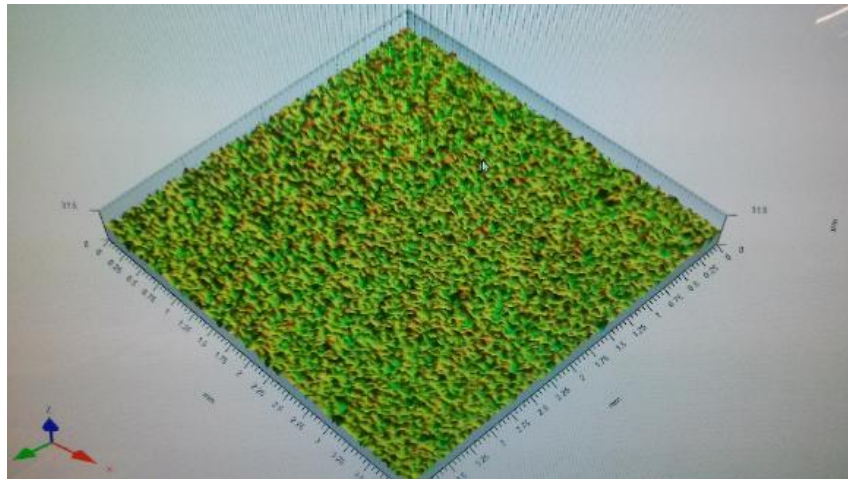
Naměřené hodnoty v případě krému Helios Herb byly překopírovány do programu Spreadsheet I, který je součástí normy ISO/WD 244443 na výpočet SPF. Ten měl spočítat

čas potřebný k ozařování vzorku v solární komoře. K našemu překvapení však nejen v tomto, ale i ve většině dalších případů program nevygeneroval žádnou hodnotu.

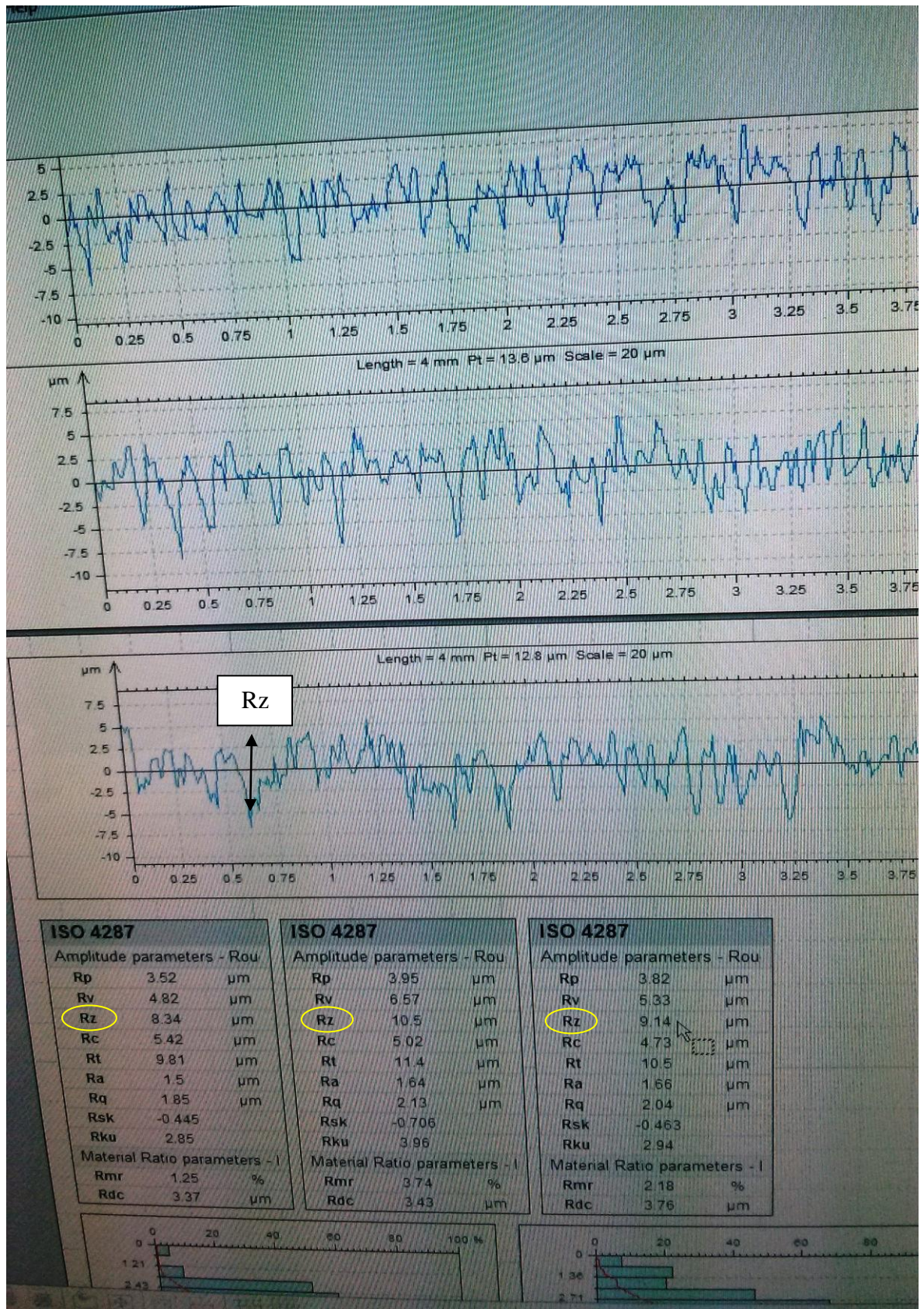
Pouze u opalovacího krému Astrid bylo spočítáno SPF 1,6. Tato hodnota je samozřejmě značně odlišná od hodnoty SPF 15, kterou deklaruje výrobce produktu.

Abychom zjistili, zda příčinou značné odchylky mezi deklarovanou a naměřenou hodnotou SPF jsou vlastnosti povrchového reliéfu methakrylátové destičky, byla změřena rovnoměrnost zrnitosti jejího povrchu pomocí 3D scanneru Talisurf na Ústavu procesního inženýrství doc. V. Patou.

Na obrázku 19 je snímek výřezu destičky o velikosti 4 x 4 mm, který znázorňuje relativně rovnoměrnou drsnost jejího povrchu.



Obr. 19: Snímek PMMA destičky



Obr. 20: Křivky znázorňující rozkmit nerovnosti povrchu PMMA destičky

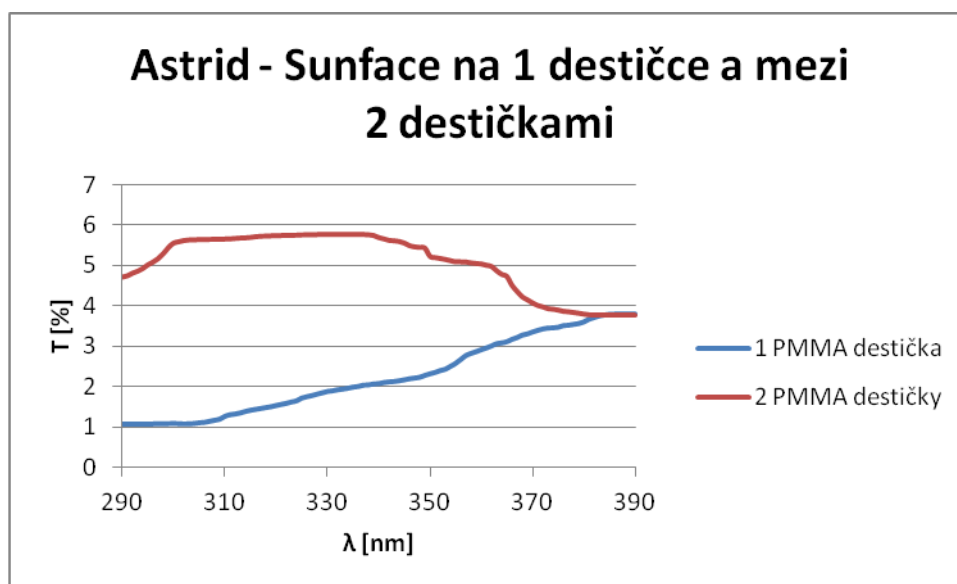
V horní části obrázku 20 jsou křivky rozkmitu nerovností reliéfu povrchu ve třech místech PMMA destičky. Statistické vyhodnocení prvků pro hodnocení textury povrchu podle normy ČSN EN ISO 4287 je pak ve třech spodních tabulkách na témže obrázku. Na základě srovnání velikostí jednotlivých parametrů R , které odpovídají velikostem píků pro 3 různá měření plošky 4 x 4 mm u jedné desky, lze vyslovit tvrzení, že odchylky jsou co do absolutních velikostí minimální (μm). Např. u parametru R_z , který odpovídá absolutní hodnotě píku, prohlubně se pohybují výšky v intervalu 8,14–10,5 μm . To je však relativně cca 20% rozdíl, který i přes malé absolutní hodnoty může mít s ohledem na přesnost měření statistický význam společně s nerovnoměrnou vrstvou naneseného vzorku. Tuto skutečnost by však bylo nutno prověřit změřením závislosti transmitance na tloušťce vrstvy přípravku, což je však nad rámec této práce.

Aby bylo docíleno rovnoměrné, planoparalelní vrstvy glycerolu (posléze i přípravku) na desce a byl minimalizován subjektivní vliv experimentátora při nanášení vzorku, bylo vyzkoušeno měření se dvěma destičkami přitisknutými k sobě drsnými stranami spojenými daným množstvím glycerolu a následně testovaných přípravků. Protože je transmitance samotné destičky cca 92 % a s nárůstem jejich počtu propustnost mírně klesá, byla kalibrace systému glycerolem na transmitanci 100% provedena jak u jedné, tak dvou slepených destiček. Pro opalovací přípravky Astrid – Sunface a Helios Herb – sprej na opalování jsou uvedeny křivky mediánů v závislosti transmitance na vlnové délce (obr. 21 a 22). Je zřejmé, že rozdíly v hodnotách naměřených s jednou a dvěma destičkami jsou málo významné. Největší rozdíl mediánů mezi jednou a dvěma destičkami je v případě Astrid – Sunface, a to cca 5 %. Pro vyhodnocení dat byl vybrán právě medián, jelikož lépe vystihuje rozdíly v souboru než průměr. Medián je statistická hodnota, která rozděluje řadu seřazených naměřených výsledků na dvě stejně početné poloviny. Pro medián platí, že nejméně 50 % hodnot je menších nebo rovných mediánu a stejně tak nejméně 50 % hodnot je větších nebo rovných mediánu. Z toho vyplývá, že použitím mediánu je docíleno mnohem přesnější hodnoty než při použití aritmetického průměru. Jelikož se měřená transmitance pohybuje v rozmezí 0 až 100 % a jelikož byla varianta s jednou i se dvěma destičkami kalibrována na glycerol, má počet destiček na propustnost zanedbatelný vliv, jak bylo uvedeno výše.

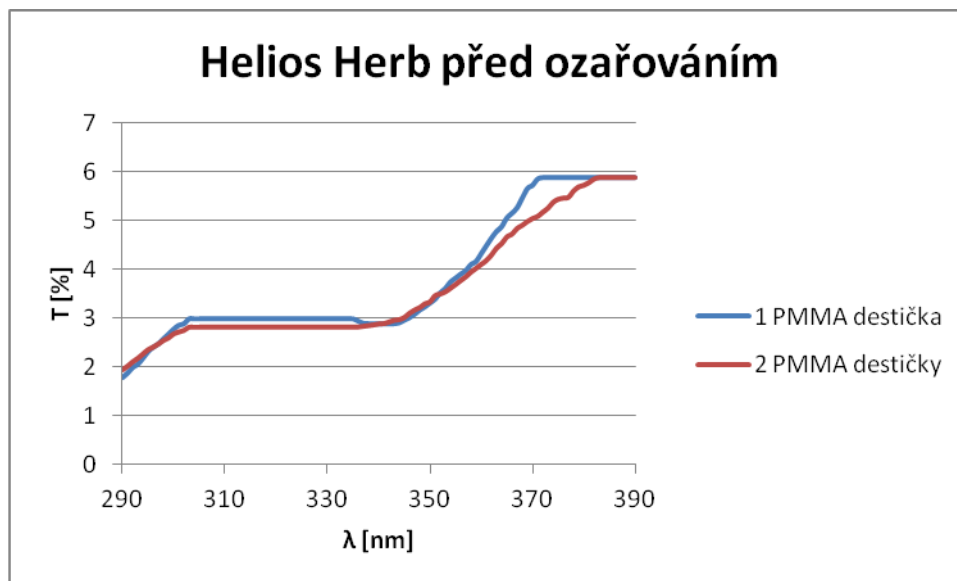
Také byl vyzkoušen ohřev v sušárně při 40 °C po dobu 10 minut jak pro přípravek nanesený na jedné destičce, tak mezi dvěma destičkami. Pokus ale nepřinesl očekávaný

výsledek, poněvadž přípravek na jedné destičce se rovnoměrně neroztekł, jak bylo původně myšleno, ale vlivem tepla zaschl. Přípravek mezi dvěma destičkami se také rovnoměrně nerozprostřel, nýbrž se slil do středu obou desek.

Dále byla z finančních důvodů vyzkoušena i varianta čištění destičky a její opakované použití. Cena jedné destičky činí cca 2,50 EUR, což z objektivního hlediska není mnoho, ale vzhledem k doporučenému jednorázovému použití by se celé měření výrazně prodražilo. PMMA destička byla čištěna nejprve důkladným omytím etanolem a následně byla ponechána v ultrazvukové lázni po dobu 3 minut. Použití méně polárního rozpouštědla nebylo možné, protože by došlo k poleptání destičky. Hodnoty transmitance se mezi novou a použitou destičkou od předepsaných hodnot podle metody COLIPA (2007) [64] velmi lišily. Patrně tedy nedošlo k úplnému odstranění lipidových podílů polárním ethanolem, a proto bylo nutné použít vždy nepoužitou PMMA destičku pro jedno měření. Aplikace méně polárního rozpouštědlového systému nebyla s ohledem na možnost poškození desky použitelná.



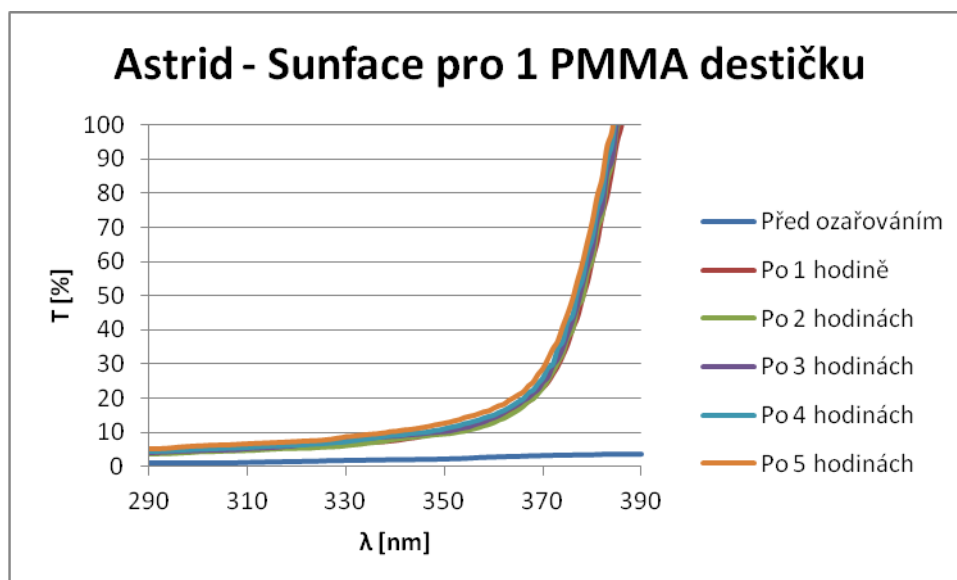
Obr. 21: Závislost mediánů transmitance na vlnové délce před ozařováním destiček



Obr. 22: Závislost transmittance na vlnové délce pro mediány s 1 a se 2 PMMA destičkami před ozařováním

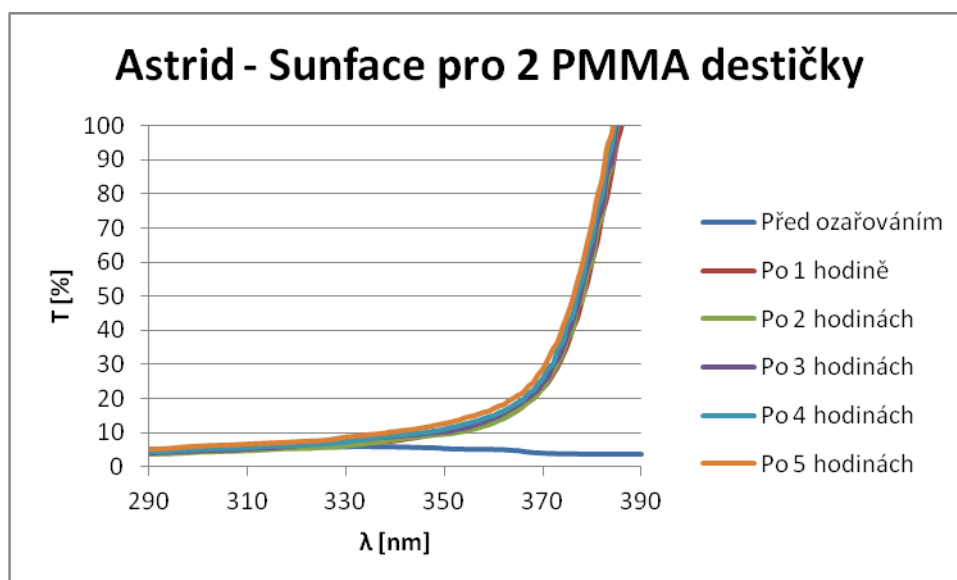
9.1 Astrid- Surface

Na obrázku 23 je znázorněna degradace v čase pro opalovací krém Astrid na 1 PMMA destičce. Z téměř identických křivek transmittance lze usoudit, že v intervalu spektra 290–370 nm nedochází ke změnám v krému v důsledku ozařování v solární komoře. Krém v této oblasti vykazuje stabilitu i po 5 hodinovém ozařování. Na uvedenou fotostabilitu krému mají vliv zejména stabilní UV absorbéry, jako je octocrylen, jehož maximální účinek je při vlnové délce 307 nm. Dále širokospektrální a vysoce fotostabilní homosalate s maximem absorpce 238–306 nm a také phenylimidazol sulfonová kyselina s rozsahem vlnových délek 290–320 nm. Z obrázku 21 je rovněž patrné, že UV absorpce přípravku již po 1. hodině ozařování výrazně klesá v oblasti UVA od 370 do 390 nm. Závažné je zjištění, že již po hodině ozařování přípravek propouští prakticky 100% záření o vlnové délce 390 nm. Výraznější změny v důsledku ozařování lze patrně přičíst méně fotostabilnímu butyl methoxydibenzoylmethanu, který maximálně absorbuje při vlnové délce 358 a měl by zaručovat i absorpci při nejdelších vlnových délkách UVA oblasti.



Obr. 23: Závislost transmittance na vlnové délce pro degradaci krému v čase na 1 destičce

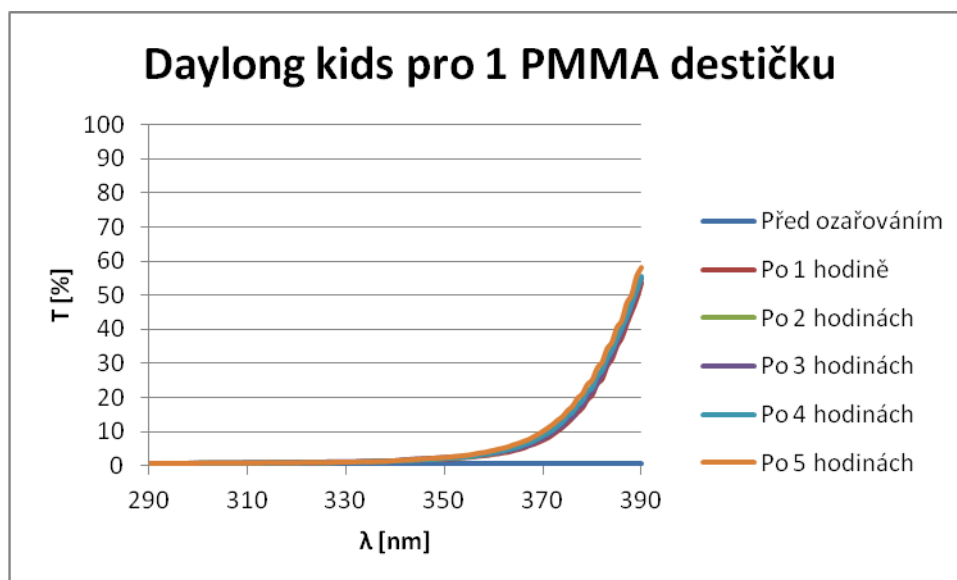
Prakticky identických výsledků bylo dosaženo i v případě použití 2 PMMA destiček (viz. Obr. 24). Jelikož stejná byla situace i u následujících přípravků, jsou dále prezentovány většinou výsledky naměřené na jedné PMMA destičce.



Obr. 24: Závislost transmittance na vlnové délce pro degradaci krému v čase na 2 destičkách

9.2 Daylong kids

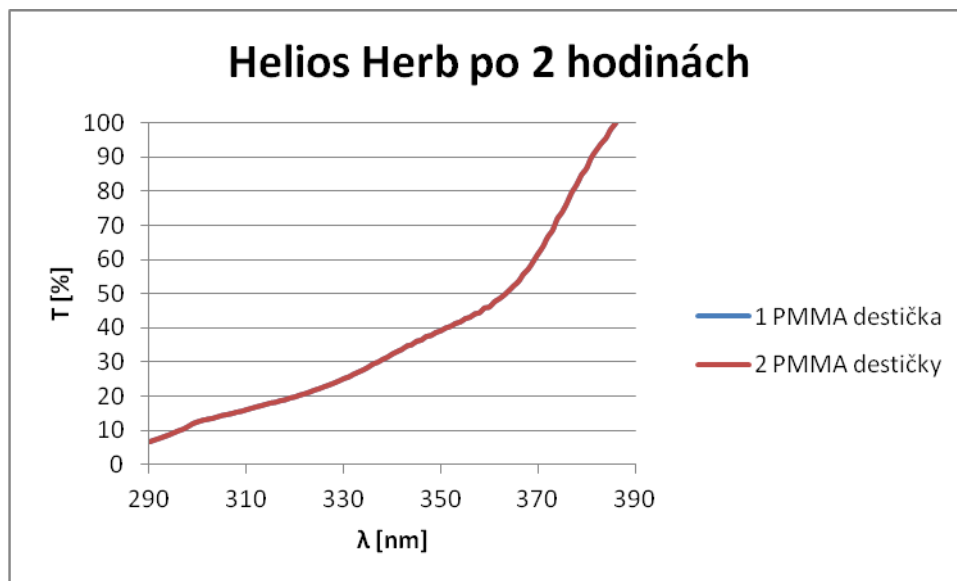
Změny v propustnosti pro UV záření v závislosti na čase ozařování pro krém Daylong měřený na 1 PMMA destičce je na obrázku 25. Stejně jako v předešlém případě sorpční schopnost klesá po hodině ozařování od vlnové délky cca 350 nm. Při koncové vlnové délce 390 nm však přípravek poskytuje ještě 60 % ochranu. Významnou roli zde pravděpodobně hraje hodnota SPF 30, protože s rostoucím SPF se zvyšuje i použité množství UV filtrů. Kromě množství má na fotostabilitu nesmírný vliv správný výběr UV filtrů. Daylong kids obsahuje pouze jednu nestabilní látku, a tou je ethylhexyl methoxycinnamat. Rovněž nižší stabilitu patrně vykazuje i diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoat s absorpčním maximem 354 nm, který by měl pokrývat UVA při delších vlnových délkách.



Obr. 25: Transmittance v závislosti na vlnové délce pro měření degradace v čase s 1 PMMA destičkou

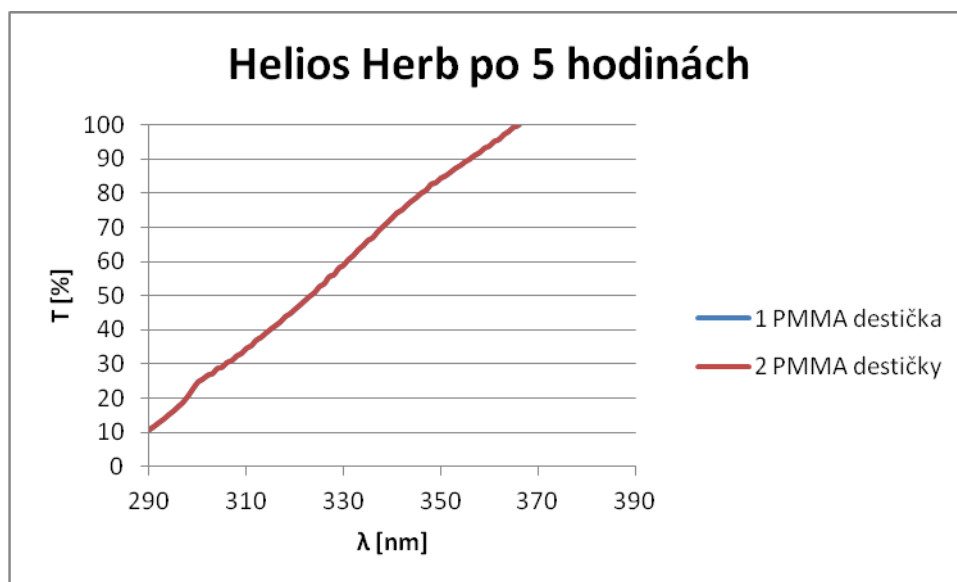
9.3 Helios Herb – sprej na opalování

Na obrázku 26 jsou zobrazeny mediány průběhů degradace po 2 hodinách ozařování jak s jednou, tak se dvěma destičkami. Z grafu je jasně vidět, že obě křivky jsou identické.



Obr. 26: Závislost transmittance na vlnové délce pro mediány s oběma variantami destiček po 2 hodinách ozařování

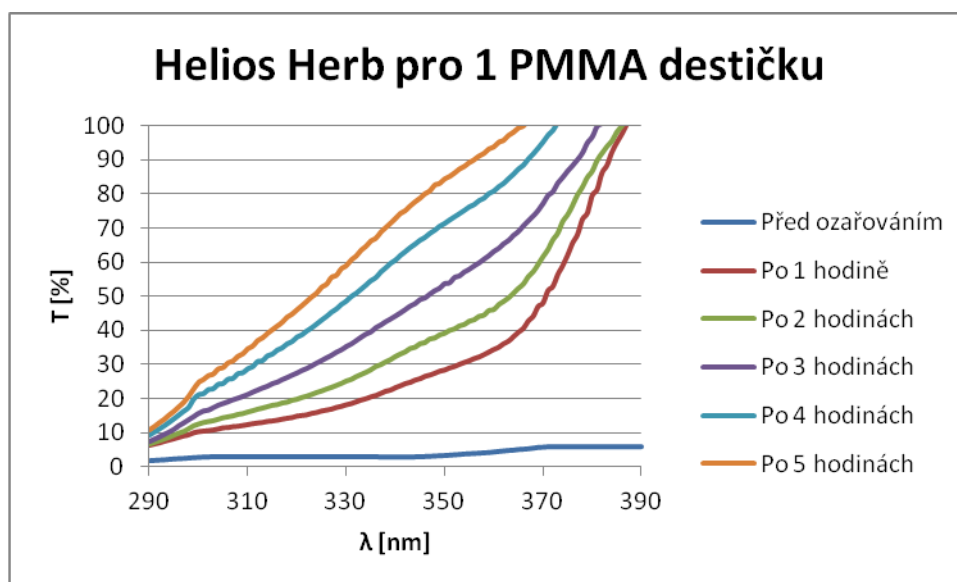
Naprostotožný průběh mají křivky mediánů pro 1 a 2 PMMA destičky i po pěti hodinách ozařování (viz. Obr. 27). U obou případů je zřejmé, že transmittance se stoupající vlnovou délkou téměř lineárně roste.



Obr. 27: Závislost transmittance na vlnové délce pro mediány s 1 a se 2 PMMA destičkami po 5 hodinách ozařování

Opalovací přípravek ve spreji Helios Herb s hodnotou SPF 15 se dle níže uvedených grafů znázorňujících vliv doby ozařování na velikost propustnosti při různých vlnových délkách (viz. Obr. 28) prezentuje jako vysoce nestabilní. Již po první hodině došlo k markantní degradaci použitých UV filtrů a tyto velké změny pokračovaly relativně úměrně i v dalších hodinách. Z celé řady vybraných přípravků tento jako jediný vykazoval obrovskou nestabilitu vůči ozařování UV paprsky. Zjevná degradace byla zřejmě zapříčiněna patrně nevhodnou kombinací a použitým množstvím UV filtrů, které nebylo dostačující a přípravek tak rychle degradoval a přestal plnit svou funkci. Je tedy naprosto nevhodný, dokonce nebezpečný pro praktickou aplikaci. Pokud vyjdeme z definice SPF, kdy jeho hodnota je vlastně násobkem, prodloužením času, pobytu na slunci od vzniku prvního erytému, tak je lépe kůži ošetřenou daným přípravkem slunci vůbec nevystavovat a nebo se přetírat „každou minutu“.

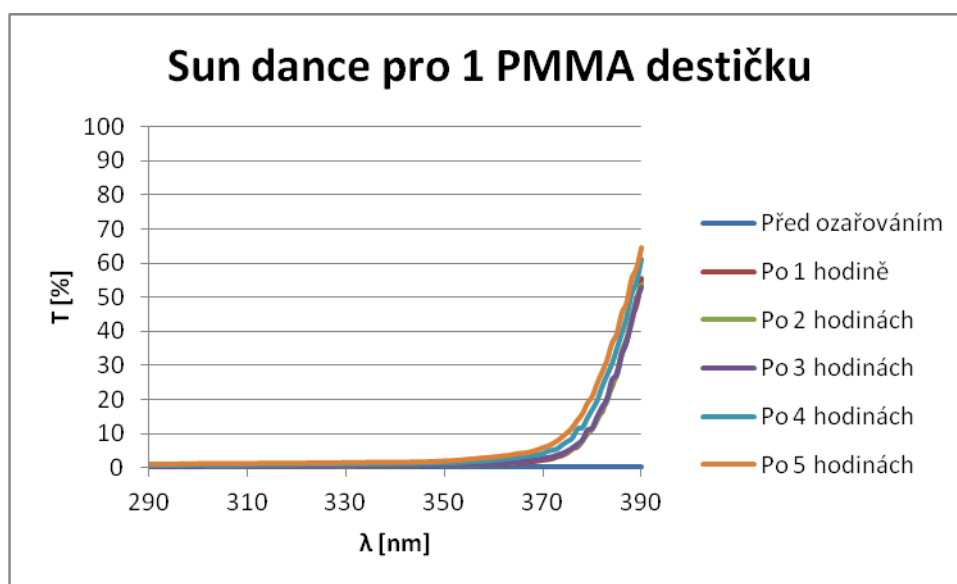
Helios Herb – sprej na opalování obsahuje stejně jako Astrid - Sunface čtyři UV filtry, přičemž dva z nich jsou uváděny jako fotostabilizátory (octocrylen s maximem 307 nm a benzofenon-3 s rozsahem vlnových délek 288–325 nm) a další dva se vyznačují jako nestabilní látky (ethylhexyl methoxycinnamat s rozsahem vlnových délek 280–320 nm a butyl methoxydibenzoylmethan s maximální absorpcí 358 nm).



Obr. 28: Závislost veličin transmittance na vlnové délce v průběhu degradace přípravku měřeného na 1 PMMA destičce

9.4 Sun dance

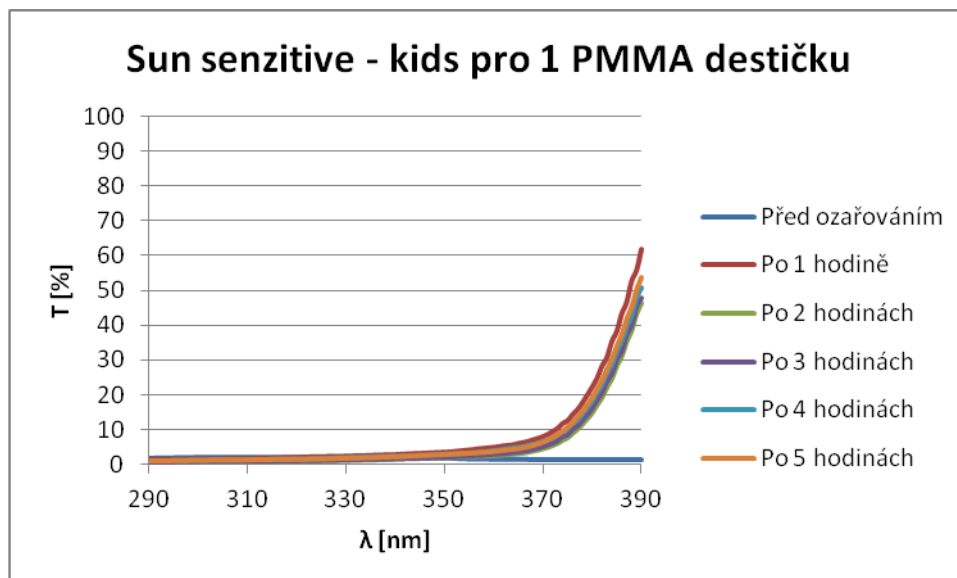
Čtvrtý z pěti testovaných opalovacích přípravků s SPF 30. Vliv ozařování v závislosti na čase pro Sun dance je patrný z křivek v grafu na obrázku 29. Narozíl od předchozího přípravku je tento olej stabilní i po pěti hodinách ozařování, a to patrně zásluhou stabilního bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazinu a octocrylenu. Změny jsou díky nestabilnímu UVA filtru butyl methoxydibenzoylmethanu patrné až od 370 po 390 nm. Z celkového počtu tří UV filtrů a z toho stabilních pouze dva lze usoudit, že na tak vysoké fotostabilitě musí mít zákonitě vliv hodnota SPF 30 a vyšší množství UV filtrů než v předchozích opalovacích přípravcích.



Obr. 29: Transmittance v závislosti na vlnové délce pro 1 PMMA destičku

9.5 Sun sensitive - kids

Přípravek na opalování (viz. Obr. 30) měřený na 1 PMMA destičce je rovněž téměř stejně stabilní, jako olej na opalování Sun dance s SPF 30. Důvodem je zřejmě velký obsah fotostabilního octocrylenu a nižší obsah nestabilního butyl methoxydibenzoylmethanu. Problém nastává pouze v intervalu 370–390 nm, kdy absorpce a tím i ochrana vůči UVA klesne na 50 resp. 60 %. Tato skutečnost se však týká více méně všech testovaných přípravků.



Obr. 30: Závislost transmittance na vlnové délce pro 1 PMMA destičku

ZÁVĚR

Z literárního průzkumu provedeného v oblasti ochrany kůže vůči UV záření a metod měření účinnosti prostředků na slunění vyplynulo:

- Přirozená ochrana kůže pomocí melaninového pigmentu, kyseliny urokanové a jiných substancí v kůži je nedostatečná pro fototypy 1–3.
- Je nutné používat umělé přípravky obsahující vhodné anorganické a organické látky absorbující UVA a UVB záření.
- Hlavním požadavkem na UV filtry je jejich hygienická nezávadnost a stabilita vůči ozařování slunečními paprsky.
- Ke zjišťování SPF a stability se používá spektrofotometr s kulovou hlavou a solární komora simulující sluneční záření o určité intenzitě. Pro měření *in vitro* se používá metoda dle COLIPA.

Účelem této práce bylo měření fotostability vybraných kosmetických přípravků na slunění, které obsahovaly pouze organické UV filtry. Z výsledků měření je zřejmé:

- Posuzování nestability přípravků pomocí sledování změny SPF v závislosti na délce ozařování se ukázalo jako problematické s ohledem na špatnou homogenitu nanášeného vzorku a anizotropii povrchu PMMA destičky.
- Metoda dle COLIPA není reprodukovatelná a vyžaduje značnou zručnost a trénovanost experimentátora při nanášení vzorku.
- Naměřit hodnotu $SPF = 1,6$ se podařilo jen u přípravku Astrid – Sunface, což je značný rozdíl od deklarované hodnoty 15.
- K testování degradability komerčních opalovacích přípravků v čase byly použity Astrid – Sunface, Daylong kids, Helios Herb – sprej na opalování, Sun dance a Sun sensitive – kids.
- U všech výše zmíněných opalovacích přípravků byla prokázána jejich degradace a snížení sorpční aktivity v oblasti 370–390 nm po hodinovém vystavení vlivem UV záření.

- Nejvíce stabilní se jeví Daylong kids a Sun dance. Méně stabilní, ale stále ještě kvalitní přípravek je Sun sensitive – kids. Předposlední z výčtu opalovacích přípravků je Astrid – Sunface a lze ho zařadit mezi relativně stabilní opalovací přípravky.
- Nejméně stabilní je Helios Herb – sprej na opalování, který výrazně degradoval již po hodině ozařování a není možné jej doporučit jako projektivní přípravek kůže vůči UV záření.
- Z výsledků vyplývá, že degradabilita při delší době osvitů jednotlivých přípravků na opalování závisí na vhodné kombinaci ale patrně i na množství použitých UV filtrů.

Na základě zjištění této práce lze závěrem doporučit, že při používání kosmetických přípravků na slunění v praxi je vhodné nanášet substanci na pokožku v kratších časových intervalech. Tím lze předejít případným erytémovým „překvapením“ v důsledku poklesu účinnosti přípravku. Nejlepší ochranou vůči úžehu však zůstává jednoznačně klobouk a oděv!

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ALTMAYER, Peter, Hoffmann Klaus a Stücher Markus. *Skin Cancer and UV Radiation*. New York: Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1997, 1323 s. ISBN 978-3-642-64547-1.
- [2] MALINA, Lubor. *Fotodermatózy*. Praha: Maxdorf, 2005, 216 s. ISBN 80-7345-039-9.
- [3] BENÁKOVÁ, Nina. *Dermatolovenologie dětská dermatologie a korektivní dermatologie – Trendy v medicíně*. Praha: Triton, 2006/2007, 272 s. ISBN 978-80-7254-855-2.
- [4] BRAUN, Falco O, Plewig G, Wolff HH a Burgdorf WHC. *Dermatology*. New York: Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2000, 1853 s. ISBN 9788184484274.
- [5] BRYCHTA, Pavel a Jan Stanek. *Estetická plastická chirurgie a korektivní dermatologie*. Praha: Grada, 2014, 352 s. ISBN 978-80-247-0795-2.
- [6] ETTLER, Karel. *Fotoprotekce kůže. Ochrana před účinky ultrafialového záření*. Praha: Triton, 2004, 133 s. ISBN 80-7254-463-2.
- [7] SACHDEVA, Silonie. *Fitzpatrick skin typing: Applications in dermatology*. Indian Journal of Dermatologists, Venereologists and Leprologists [online]. 2009, vol. 75, no. 1, 93–96 s. [cit. 28. 1. 2015] ISSN 0378-6323.
- [8] ETTLER, Karel a Marie Nožičková. *Přirozená fotoprotekce po slunění v letním období. Česko-slovenská dermatologie* [online]. 1999, vol. 74, no. 6, s. 239–242.
- [9] MITSUI, T. *New Cosmetics Science*. USA: Elsevier Science, 1997, 499 s. ISBN 987-0444826541.
- [10] MALINA, Lubor. *Urokanová kyselina a její role v pochodech fotoimunomodulace*. Časopis lékařů českých [online]. 2003, vol. 142, no. 8, s. 470–473.
- [11] MAČÁK, Jiří, Mačáková Jana, Dvořáčková Jana. *Patologie 2., doplněné vydání*. Praha: Grada, 2012, 332 s. ISBN 978-80-247-3530-6.
- [12] FIKRLE, Tomáš, Resl Vladimír, Racek Jaroslav a Holeček Václav. *Antioxidanty a ochrana kůže před působením UV záření*. Časopis lékařů českých [online]. 2000, vol. 139, s. 358–360.
- [13] GEORGOURAS, Katherine E, Stanford Duncan G. *Sun protective clothing and Australian/New Zealand standard: An overview*. Austral. J. Dermatol [online]. 1997, vol. 38, is. 1, s. 64.

- [14] HOFFMANN, Klaus, Laperre Jan, Avermaete Annelies, Altmeyer Peter, Gambichler Thilo. *Defined UV Protection by Apparel Textiles*. Archives of Dermatology [online]. 2001, vol. 137, no. 8, s. 1089–1094.
- [15] FERGUSON, James a Dover Jeffrey S. *Photodermatology*. USA: CRC Press, 2006, 160 s. ISBN 1840761350.
- [16] GIACOMONI, Paolo U. et all. *Sun Protection in Man*. USA: Elsevier, 2001, 780 s. ISBN 0-444-50839-2.
- [17] KUČHYNKA, Pavel et all. *Oční lékařství*. Praha: Grada, 2007, 768 s. ISBN 9788024711638.
- [18] SALVADOR, Amparo J. et all. *Analysis of Cosmetic Products*. USA: Elsevier, 2007, 475 s. ISBN 987-0-444-52260-3.
- [19] LOWE, Nicholas J. et all. *Sunscreens: Development, Evaluation and Regulatory Aspects. Second Editions, Revised and Expanded*. USA: Marcel Dekker, 1990, 624 s. ISBN 0824782658.
- [20] SCHLOSSMAN, Mitchel. *The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Volume III – Ingredients*. USA: Allured Publishing Corporation, 2002, 1123 s. ISBN 0-931710-77-4.
- [21] JANDOVÁ, Dobroslava. *Balneologie*. Praha: Grada, 2009, 404 s. ISBN 8024728206.
- [22] LIM, Henry W. et all. *Photodermatology*. USA: CRC Press, 2007, 496 s. ISBN 0849374960.
- [23] HANSENNE, Isabelle a Rick Donald W. *Enhanced SPF UV-sunscreen/tricortanyl PVP photoprotecting (sprayable) formulations*. Societe L'oreal S.A. [online]. 2002, np. US6436376 B1.
- [24] CALAFAT, Antonia M. et all. *Concentrations of the Sunscreen Agent, Benzophenone-3, in Residents of the United States: National Health and Nutrition Examination Survey 2003–2004*. Environmental Health Perspectives [online]. 2008, vol. 116, no. 7, s. 893–897.
- [25] *Ingredients* [online]. Dostupný z: [www: http://sci-toys.com/ingredients/benzophenone.html](http://sci-toys.com/ingredients/benzophenone.html).

- [26] FRACCHIA, G. N. *European Medicines Research, Perspectives in Pharmacotoxicology and Pharmacovigilance. Volume 7*. USA: IOS Press, 1994, 422 s. ISBN 9051991541.
- [27] *Products* [online]. Dostupný z: [www: http://www.3cchem.com/template/p01_06.htm](http://www.3cchem.com/template/p01_06.htm).
- [28] ALLDREDGE, Brian K. et al. *Koda-Kimble and Youngs Applied Therapeutics: The Clinical Use of Drugs*. USA: LWW; Tenth, North American Edition edition, 2012, 2560 s. ISBN 1609137132.
- [29] *Octocrylene* [online]. Dostupný z: [www: http://www.selleckchem.com/datasheet/Octocrylene-DataSheet.html](http://www.selleckchem.com/datasheet/Octocrylene-DataSheet.html).
- [30] OSGOOD, P. J., Moss S. H., Davides D. J. *The sensitization of near-ultraviolet radiation killing of mammalian cells by the sunscreen agent para-aminobenzoic acid*. *Journal of Investigative Dermatology* [online]. 1982, vol. 79, no. 6, s. 354–357.
- [31] *Chemical Database* [online]. Dostupný z: [www: http://www.chemsynthesis.com/base/chemical-structure-25502.html](http://www.chemsynthesis.com/base/chemical-structure-25502.html).
- [32] *Opinion of the Scientific Committee Cosmethology Concerning ethoxylated ethyl-4-aminobenzoate adopted by the Plenary Session SCC of the of 14 October 1997* [online]. Dostupný z: [www: http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/opinions/sccnfp_opinions_97_04/sccp_out05_en.htm](http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/opinions/sccnfp_opinions_97_04/sccp_out05_en.htm).
- [33] DÍAZ-CRUZ, Silvia M., Llorca Marta a Barceló Damiá. *Organic UV filters and their photodegradates, metabolites and disinfection by-products in the aquatic environment*. USA: *Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2008, vol. 27, no. 10, s. 873–887]
- [34] GOTTSCHALCK Tara E. a McEwen G. *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 10th Edition*. USA: Washington DC, 2004.
- [35] SYMRISE. *Finished Product Specifications NO FP182*. NeoHeliopan HMS (Homosalate USP), 2002, no. 182573.

- [36] Springborn Laboratories Inc. *A primary eye irritation study in rabbits with a 12% Homosalate sunscreen*. Springborn Laboratories Inc., Spencerville, USA: Ohio, 2003, no. 3133110.
- [37] *U. S. Pharmacopeia – Homosalate* [online]. Dostupný z: [www: http://www. pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0_m37650.html](http://www.pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0_m37650.html).
- [38] KRATOCHVÍL, František. *Phenylbenzimidazole sulfonic acid*. Sweden: Im-Bio-Pharm Consult [online]. Dostupný z: [www: http://www.epitesty.cz/pasports/P%20024%20B.pdf](http://www.epitesty.cz/pasports/P%20024%20B.pdf).
- [39] *Ensulizole in SK-II Facial Treatment UV Protection* [online]. Dostupný z: [www. http://www.ingredientsofstyle.com/2010/08/ensulizole-in-sk-ii-facial-treatment-uv.html](http://www.ingredientsofstyle.com/2010/08/ensulizole-in-sk-ii-facial-treatment-uv.html).
- [40] *UV Filters Chart: Sunscreen Active Ingredients* [online]. Dostupný z: [www: http://www.skinacea.com/sunscreen/uv-filters-chart.html#.VTDCpfmsXLJ](http://www.skinacea.com/sunscreen/uv-filters-chart.html#.VTDCpfmsXLJ).
- [41] *Ethylhexyl Methoxycinnamate* [online]. Dostupný z: [www:http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.21377419.html](http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.21377419.html).
- [42] PATINI G. *Perfl uoropolyethers in sunscreens*. Drug Cosmetics Ingredients [online]. 1988, vol. 143, no. 42.
- [43] RAMEŠ J., Bencko O. *Ultrafialové záření a jeho biologické účinky*. Časopis lékařů českých [online]. 1993, vol. 132, s. 129–133.
- [44] DENNIS L., Beane Freeman L. a VanBeek M. *Sunscreen use and the risk for melanoma: a quantitative review*. Annals of Internal Medicine [online]. 2003, vol. 139, s. 966–978.
- [45] GAMER A. O., Leibold E. a van Ravenzwaay B. *The in vitro absorption of microfi ne zinc oxide and titanium dioxide through porcine skin*. Toxicol. In Vitro [online]. 2005, vol. 20, s. 301–307.
- [46] RENNER Gerald. *Nano-Titanium Dioxide in Sunscreens*. Colipa – Safety for Success Dialogue [online]. 2009, s. 1–10.
- [47] PAULINA, Anet. *Transcend the Aign Process: Stay Young Through the Power of Your Beliefs*. USA: iUniverse, Inc., 2004, 168 s. ISBN 0595318126.

- [48] MOTOYOSHI, K., Ota Y., Takuma Y. a Takenouchi M. *Cosmetics Toiletries*. Wrinkles from UVA exposure. 1998, vol. 113, s. 51–58.
- [49] OTTERSTEDT, J. E. *Photostability and molecular structure*. Journal of Chemical Physics [online]. 1973, vol. 58, s. 5716–5725.
- [50] KECK, J., et all. *Investigations on polymeric and monomeric intramolecularly hydrogen-bridged UV absorbers of the bentotriazole and triazine class*. Journal of Chemical Physics [online]. 1996, vol. 100, s. 14468–14475.
- [51] DUNFORD R., Salinaro A. et all. *Chemical oxidation and DNA damage catalysed by inorganic sunscreen ingredients*. FEBS Letters [online]. 1997, vol. 418, s. 87.
- [52] SERPONE N., Salinaro A. et all. *The Efficacy of Surface Modified Nano Titanium Dioxide Against*. Photochem. Photobiol. Sci. [online]. 2002, vol. 1, s. 970.
- [53] BALZANI, Vincenzo. *Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and sunare products*. Science direkt [online]. 2007, vol. 360, is. 3, s. 794–802.
- [54] HEMHOLTZ, Hermann von. *Handbuch der Physiologischen Optic, Third Edition*. 1909, s. 198–199.
- [55] IRWIN, C. J. *The Current Status of UVA Testing and Labeling in the USA*. The Issues and Status, UK: London. 1997.
- [56] DIFFLEY, B. L. a Robson J. A new substrate to measure sunscreen protection factors throughout the ultraviolet spectrum. Journal of the Society of Cosmetics Chemists [online]. 1989, vol. 40, s. 127–133.
- [57] GORE, Michael G. *Spectrophotometry and Spectrofluorimetry: A Practical Approach*. UK: Oxford University Press, 2000, 368 s. ISBN 978-0199638123.
- [58] *Komora testovací světelná ATLAS Suntest CPS+* [online]. Dostupný z: [www: http://www.merci.cz/zbozi/z1260000000007e-komora-testovaci-svetelna-atlas-suntest-cps/](http://www.merci.cz/zbozi/z1260000000007e-komora-testovaci-svetelna-atlas-suntest-cps/).
- [59] *Atlas Material Testing Solutions* [online]. Dostupný z: [www: http://www.chemshow.cn/UploadFile/datum/1000/rainbow_2008225133322809171.pdf](http://www.chemshow.cn/UploadFile/datum/1000/rainbow_2008225133322809171.pdf).

- [60] MLEZIVA, Josef a Šňupárek Jaromír. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 2000, 544 s. ISBN 80-85920-72-7.
- [61] MOYAL, Dominique. *How to measure UVA protection afforded by sunscreen products* [online]. Dostupný z: www.medscape.com/viewarticle/576849.
- [62] COLIPA - *The European Cosmetics Association* [online]. 2010. Dostupný z: <http://www.colipa.eu/about-colipathe-european-cosmetic-cosmetics-association.html>.
- [63] COUTEAU, Céline et al. *Study of the photostability of 18 sunscreens in creams by measuring the SPF in vitro* [online]. 2007, vol. 44, is. 1, s. 270–273.
- [64] HELIOSCREEN Labs. *Method for the in vitro determination of UVA protection provided by sunscreen products Edition of 2007a* [online]. 2008. Dostupný z : [www.http://biblioscreen.helioscreen.fr/Documents%20helioscreen/LivretHelioplates ang.pdf](http://biblioscreen.helioscreen.fr/Documents%20helioscreen/LivretHelioplates%20ang.pdf).
- [65] PISSAVINI, M. et al. *Determination of the in vitro SPF* [online]. 2003, vol. 118, s. 63–71.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

| | |
|-------------|-----------------------------------|
| CAS | Registrační číslo chemikálie. |
| DNA | Deoxyribonukleová kyselina. |
| MED | Minimální erytémová dávka. |
| PABA | Kyselina 4-aminobenzoová. |
| PEG-25 PABA | Ethoxylátethyl-4-amonobenzoát. |
| PMMA | Polymethylmethakrylát. |
| O/V | Emulze olej ve vodě. |
| SPF | Sluneční ochranný faktor. |
| UPF | Deoxyribonukleová kyselina. |
| UV | Ultrafialové záření. |
| UVA | Dlouhovlnné ultrafialové záření. |
| UVB | Středněvlnné ultrafialové záření. |
| UVC | Krátkovlnné ultrafialové záření. |
| V/O | Emulze voda v oleji. |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|---|----|
| Obr. 1: Vzorec butyl methoxydibenzoylmetanu [23] | 22 |
| Obr. 2: Vzorec benzofenonu-3 [25] | 23 |
| Obr. 3: Vzorec benzofenonu-4 [27] | 23 |
| Obr. 4: Vzorec octocrylen [29] | 24 |
| Obr. 5: Vzorec PABA [31]..... | 25 |
| Obr. 6: Vzorec PEG-25 PABA [33, s. 873-887] | 26 |
| Obr. 7: Vzorec homosalate [37]..... | 26 |
| Obr. 8: Vzorec phenylbenzimidazol sulfonové kyseliny [39]..... | 27 |
| Obr. 9: Vzorec ethylhexyl methoxycinnamatu [41]..... | 27 |
| Obr. 10: Astrid – Sunface | 42 |
| Obr. 11: Daylong kids | 43 |
| Obr. 12: Helios Herb – sprej na opalování..... | 44 |
| Obr. 13: Sun dance..... | 45 |
| Obr. 14: Sun senzitive – kids | 46 |
| Obr. 15: Spektrofotometr Cary Win 100 | 47 |
| Obr. 16: Solární komora Suntest CPS+ | 48 |
| Obr. 17: PMMA destička | 48 |
| Obr. 18: Postup pro rozetření vzorků a glycerolu [65] | 49 |
| Obr. 19: Snímek PMMA destičky..... | 51 |
| Obr. 20: Křivky znázorňující rozkmit nerovnosti povrchu PMMA destičky..... | 52 |
| Obr. 21: Závislost mediánů transmitance na vlnové délce před ozařováním destiček | 54 |
| Obr. 22: Závislost transmitance na vlnové délce pro mediány s 1 a se 2 PMMA destičkami před ozařováním | 55 |
| Obr. 23: Závislost transmitance na vlnové délce pro degradaci krému v čase na 1 destičce .. | 56 |

| | |
|---|----|
| Obr. 24: Závislost transmitance na vlnové délce pro degradaci krému v čase na 2 destičkách..... | 56 |
| Obr. 25: Transmitance v závislosti na vlnové délce pro měření degradace v čase s 1 PMMA destičkou..... | 57 |
| Obr. 26: Závislost transmitance na vlnové délce pro mediány s oběmi variantami destiček po 2 hodinách ozařování | 58 |
| Obr. 27: Závislost transmitance na vlnové délce pro mediány s 1 a se 2 PMMA destičkami po 5 hodinách ozařování | 58 |
| Obr. 28: Závislost veličin transmitance na vlnové délce v průběhu degradace přípravku měřeného na 1 PMMA destičce | 59 |
| Obr. 29: Transmitance v závislosti na vlnové délce pro 1 PMMA destičku | 60 |
| Obr. 30: Závislost transmitance na vlnové délce pro 1 PMMA destičku | 61 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|---|----|
| Tab. 1: Fototypy kůže [7] | 14 |
| Tab. 2: Naměřené hodnoty pro Helios Herb na 1 PMMA destičce pro vybraný rozsah vlnových délek 290–300 nm..... | 50 |