

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA FARMACIJO

VITA KAVČIČ

DIPLOMSKA NALOGA

UNIVERZITETNI ŠTUDIJSKI PROGRAM
KOZMETOLOGIJA

Ljubljana, 2016

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA FARMACIJO

VITA KAVČIČ

**PROUČEVANJE DELCEV TITANOVEGA DIOKSIDA V
IZDELKIH ZA ZAŠČITO PRED SONCEM**

**STUDY OF TITANIUM DIOXIDE PARTICLES IN
SUNSCREENS**

UNIVERZITETNI ŠTUDIJSKI PROGRAM KOZMETOLOGIJA

Diplomsko nalogo sem izvajala na Fakulteti za farmacijo, na Katedri za Farmacevtsko tehnologijo pod mentorstvom prof. dr. Odonu Planinška, mag. farmacije.

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem prof. dr. Odonu Planinšku, mag. farmacije za prilagodljivost, čas, ki mi ga je posvetil ter strokovno pomoč in nasvete pri pisanju diplomske naloge.

IZJAVA

Izjavljam, da sem diplomsko nalogo izdelala samostojno pod mentorstvom prof. dr. Odonu Planinška, mag. farmacije.

Vita Kavčič

POVZETEK	IV
ABSTRACT.....	VI
SEZNAM OKRAJŠAV	VIII
1 UVOD.....	1
1.1 ULTRAVIJOLIČNA SVETLOBA IN NJENI UČINKI.....	1
1.1.1 ZAŠČITNI FAKTOR IZDELKOV ZA ZAŠČITO PRED SONCEM.....	3
1.2 ZAŠČITA PRED UV SEVANJEM	5
1.2.1 NARAVNA ZAŠČITA.....	5
1.2.2 ZAŠČITA Z IZDELKI.....	6
1.3 KEMIZEM IN MEHANIZEM DELOVANJA IZDELKOV ZA ZAŠČITO PRED SONCEM.....	6
1.4 UV FILTRI.....	7
1.4.1 ORGANSKI.....	7
1.4.2 ANORGANSKI.....	8
1.5 TITANOV DIOKSID	10
1.5.1 MEHANIZEM DELOVANJA TITANOVEGA DIOKSIDA	11
1.5.2 FOTOKATALITIČNA AKTIVNOST.....	11
1.5.3 TOKSIKOLOŠKE LASTNOSTI NANODELCEV TITANOVEGA DIOKSIDA	12
2. NAMEN DELA.....	13
3. MATERIALI IN METODE	14
3.1 MATERIALI	14
3.2 APARATURE.....	14
3.3 METODE.....	14
3.3.1 TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA).....	14
3.3.2 DIFERENČNA DINAMIČNA KALORIMetriJA (DSC).....	15
3.3.3 VRSTIČNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA.....	15
3.3.4 KEMIJSKA ANALIZA	16
3.3.5 REOLOŠKE LASTNOSTI.....	16
3.3.6 ORGANOLEPTIČNE LASTNOSTI.....	16
4. REZULTATI IN RAZPRAVA	17
4.1 PREGLED SESTAVIN.....	17
4.2 VSEBNOST ANORGANSKIH SNOVI V IZDELKIH ZA ZAŠČITO PRED SONCEM – TGA (TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA).....	20
4.3 SEM.....	23
4.4 DIFERENČNA DINAMIČNA KALORIMetriJA (DSC).....	26
4.5 KEMIJSKA ANALIZA	27
4.6 REOLOŠKE MERITVE	30
4.7 ORGANOLEPTIČNE LASTNOSTI IZDELKOV ZA ZAŠČITO PRED SONCEM	36
5. SKLEP	38
6. VIRI	40
7. PRILOGE	42

Kazalo preglednic

Preglednica I: Spekter UV žarkov	2
Preglednica II: Razpon zaščitnih faktorjev (povzeto po 13).....	5
Preglednica III: Dovoljeni UV filtri v Evropski Uniji (povzeto po 2, 3, 19).....	9
Preglednica IV: Organski UV filtri, ki jih posamezni izdelki za zaščito pred soncem vsebujejo ter spekter, ki ga pokrivajo (povzeto po 30).....	19
Preglednica V: Vsebnost anorganskih snovi v izbranih izdelkih za zaščito pred soncem, merjenih s TGA v dušiku.....	21
Preglednica VI: Vsebnost anorganskih snovi v izbranih izdelkih za zaščito pred soncem, merjenih s TGA v kisiku.....	22
Preglednica VII: Rezultati diferenčne dinamične kalorimetrije pri zmrzovanju izbranih izdelkov za zaščito pred soncem.....	26
Preglednica VIII: Rezultati diferenčne dinamične kalorimetrije pri segrevanju prehodno zamrznjenih izdelkov za zaščito pred soncem.....	26
Preglednica IX: Rezultati kemijske analize izbranih izdelkov za zaščito pred soncem ...	27
Preglednica X: Sprememba viskoznosti v odvisnosti od strižne hitrosti pri konstantni temperaturi 25 °C	31
Preglednica XI: Sprememba viskoznosti v odvisnosti od strižne hitrosti pri konstantni temperaturi – 25 °C po 7-dnevni izpostavitvi na 40 °C.....	33
Preglednica XII: Sprememba viskoznosti v odvisnosti od temperature pri konstantni strižni hitrosti	34
Preglednica XIII: Sprememba viskoznosti v odvisnosti od temperature pri konstantni strižni hitrosti in po 7-dnevni izpostavitvi na 40 °C	35

Kazalo slik

Slika 1: Spekter elektromagnetnega delovanja (povzeto po 1).....	1
Slika 2: Mehanizem delovanja titanovega dioksida (povzeto po 16)	11
Slika 3: SEM slika delcev TiO ₂ iz izdelka za zaščito pred soncem znamke Muller	23
Slika 4: SEM slika delcev TiO ₂ iz izdelka za zaščito pred soncem znamke Garnier	24
Slika 5: SEM slika delcev TiO ₂ iz izdelka za zaščito pred soncem znamke Nivea	24
Slika 6: SEM slika delcev TiO ₂ iz izdelka za zaščito pred soncem znamke Biotherm.....	25
Slika 7: SEM slika delcev TiO ₂ iz izdelka za zaščito pred soncem znamke Collistar	25
Slika 8: Elementna analiza izdelka za zaščito pred soncem znamke Nivea	29
Slika 9: Elementna analiza izdelka za zaščito pred soncem znamke Garnier.....	42
Slika 10: Elementna analiza izdelka za zaščito pred soncem znamke Collistar	43

Kazalo grafov

Graf 1: Delež anorganskih snovi v izdelkih za zaščito pred soncem – meritve v dušiku.	21
Graf 2: Delež anorganskih snovi v izdelkih za zaščito pred soncem - meritve v kisiku ..	22
Graf 3: Viskoznostne krivulje izdelkov za zaščito pred soncem pri rotacijski obremenitvi	31
Graf 4: Viskoznostne krivulje izdelkov za zaščito pred soncem pri rotacijski obremenitvi in po 7-dnevni izpostavitvi na 40 °C	32
Graf 5: Viskoznostne krivulje izdelkov za zaščito pred soncem pri temperaturni obremenitvi pri konstantni strižni hitrosti	34
Graf 6: Viskoznostne krivulje izdelkov za zaščito pred soncem pri temperaturni obremenitvi in po 7-dnevni izpostavitvi na 40 °C	35

POVZETEK

Kljub naravni zaščiti pred škodljivimi ultravijoličnimi žarki, so izdelki za zaščito pred soncem pomemben vidik zaščite naše kože. Čeprav povzročajo skrb pri dolgotrajni uporabi, so prednosti teh izdelkov zaradi njihove učinkovitosti pri zmanjševanju fotokarcinogeneze ter fotostaranja veliko bolj prepričljive. Učinkovitost izdelkov za zaščito pred soncem pripisujemo kozmetično aktivnim sestavinam, UV filtrom. Te delimo na anorganske ter organske. Glavna predstavnika anorganskih UV filtrov sta titanov dioksid in cinkov oksid, ki svetlobo odbijeta ter tudi delno absorbirata. Oba na koži po nanosu pustita belo barvo, kar je zlasti opazno pri titanovemu dioksidu zaradi visokega lomnega količnika. Mikronizirane oblike titanovega dioksida in cinkovega oksida izboljšajo vgrajevanje v kozmetične izdelke ter zmanjšajo razprševanje vidne svetlobe, kar vodi v transparentnost filma na koži.

V diplomski nalogi smo proučevali lastnosti titanovega dioksida petim izdelkom za zaščito pred soncem različnih cenovnih razredov in z istim zaščitnim faktorjem. S termogravimetrijo smo izmerili vsebnost anorganskih snovi ter ugotovili, da je največji delež anorganskih snovi vseboval izdelek za zaščito pred soncem najnižje cene, najnižji delež pa izdelek s skoraj devetkrat višjo ceno. Z elektronskim mikroskopom smo raziskovali velikost, obliko in stopnjo agregacije nanodelcev titanovega dioksida in ugotovili, da je bila večina delcev agregiranih. Primarni delci so v vseh izdelkih bili manjši od 100 nm, razen pri izdelku najvišje cene, kjer so se velikosti delcev gibale malo nad 100 nm. Trem vzorcem smo naredili elementno analizo za dokaz kemijske sestave. Pričakovano je v vseh treh izdelkih največ prisotnega titana (Ti), zaradi titanovega dioksida kot anorganskega UV filtra. Z diferenčno dinamično kalorimetrijo smo ugotovili, da je največ energije za zamrznitev in staličev izdelka bilo potrebne pri najdražjemu izdelku, prav tako je ta zamrznil in se stalil pri najvišji temperaturi. Izdelkom smo na reometru ugotovili reološke lastnosti pred in po termični obremenitvi. Vsi izdelki so izkazovali psevdoplastično vedenje. Z naraščajočo temperaturo in strižno hitrostjo je viskoznost vsem izdelkom padala konstantno, tako pred kot po termični obremenitvi, večji padec viskoznosti je bil viden le pri izdelku najvišje cene. Nazadnje smo vsem izdelkom ocenili organoleptične lastnosti. Ugotovili smo, da so vsi izdelki transparentni, dobro mazljivi ter na koži pustili dober film.

Ključne besede: titanov dioksid, nanodelci, izdelki za zaščito pred soncem

ABSTRACT

Despite the natural protection against harmful ultraviolet rays, UV protection products play an important role when protecting our skin. Even though they could become alarming after long term usage, the benefits of effective photocarcinogenesis and photoaging reduction play a convincing role in tipping the scales. The effectiveness of UV protection products is attributed to the active components, UV filters. The UV filters are divided into inorganic and organic. The two main representative minerals of inorganic UV filters are titanium dioxide and zinc oxide, which reflect and partially absorb the sunlight. Both minerals leave white traces after applying to the skin, especially noticeable with titanium dioxide because of its high refraction index. Micronized forms of titanium dioxide and zinc oxide improve integration into cosmetic products and reduce scattering of visible light, which leads to a transparent skin film.

We studied the properties of titanium dioxide in five products from different price brackets with the same protection factor. We used the thermogravimetric analysis to determine the content of inorganic substances and discovered that the highest percentage of inorganic substances was found in a product of the lowest price bracket, where the lowest percentage was found in a product with a price nine times higher. We have researched the size, form and aggregation of titanium dioxide nanoparticles with an electronic microscope and discovered, that the majority of particles was aggregated. The size of the nanoparticles in most of the products was lower than 100 nm. The one exception was the highest priced product where the size of the particles was above 100 nm. Three samples were used to conduct an element analysis for chemical compounds. As expected all three products shared the majority compound titanium (Ti), because of titanium dioxide being the inorganic UV filter. The differential scanning calorimetry showed, that the most expensive product needed the most energy to freeze and to melt, as well as freezing and melting at the highest temperature. Using a rheometer the products were measured for rheological properties before and after a thermal stress. We have discovered, that all of the products show signs of pseudoplastic behavior. With increasing temperature and shear rate the viscosity of the products diminished constantly before and after being exposed on 40 °C for 7 days, a greater drop of viscosity was visible only with

the most expensive product. The last part of our work was to assess the organoleptical properties. We have discovered that all products are transparent, spreadable and leave a good film on the skin.

Key words: titanium dioxide, nanoparticles, sunscreen products

SEZNAM OKRAJŠAV

- COLIPA – Evropsko združenje proizvajalcev kozmetičnih izdelkov
- DSC – diferenčna dinamična kalorimetrija
- EDS – energijska disperzijska spektroskopija rentgenskih žarkov
- FDA – Ameriška agencija za hrano in zdravila (angl. Food and Drug administration)
- IARC – Mednarodna agencija za raziskave raka
- INCI – Mednarodna nomenklatura za kozmetične sestavine (*angl.* International Nomenclature of Cosmetic Ingredients)
- MED – minimalna eritemska doza (angl. Minimal Erythemat Dose)
- MPD – minimalni odmerek, ki povzroči obstojno pigmentacijo (angl. Minimal Pigmentation Dose)
- O₃ – ozon
- ROS – reaktivne kisikove zvrsti (angl. Reactive oxygen species)
- SCCNFP – Znanstveni odbor za kozmetične in neprehrambene izdelke (angl. Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-food products)
- SEM – vrstični elektronski mikroskop (angl. Scanning Electronic Microscope)
- SPF – sončni zaščitni faktor (angl. Sun Protection Factor)
- TGA – termogravimetrijska analiza
- Ti – titan
- TiO₂ – titanov dioksid
- UV – ultravijolično
- UPF – ultravijolična zaščita oblačil
- UVR – ultravijolično sevanje
- ZnO – cinkov oksid
- ZF – zaščitni faktor

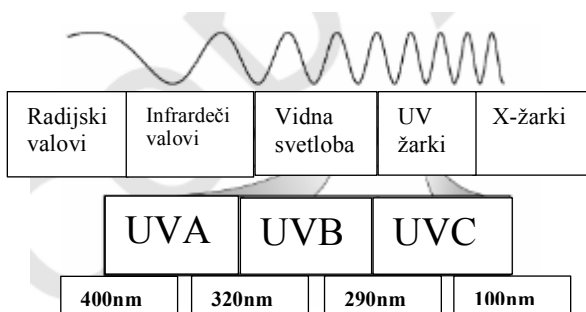
1 UVOD

Sonce je vir energije z mnogimi koristnimi učinki, kot sta fotosinteza pri rastlinah in tvorba vitamina D pri ljudeh, a je prekomerna izpostavljenost škodljiva zlasti za kožo. Velik del sevanja se na poti do površja zemlje absorbira in odbije, del energije pa vseeno doseže zemeljsko površje.

Zaradi porasta kožnega raka, opeklin, alergij in tanjšanja ozonske plasti, se področje o zaščitnih izdelkih pred soncem zelo hitro razvija. Izdelki za zaščito pred soncem vsebujejo aktivne sestavine – UV filtre, ki sevanje absorbirajo, odbijejo ali razpršijo. UV filtre pa vsebujejo tudi drugi izdelki, ki prvotno niso namenjeni zaščiti pred soncem, na primer negovalni izdelki za kožo, pudri, izdelki proti staranju. Na tržišču je ogromno izdelkov različnih proizvajalcev, cenovnih razredov, zaščitnih faktorjev ter vrst UV filtrov, prav tako se kupci pri nakupu poleg učinkovitosti izdelka za zaščito pred soncem, osredotočajo tudi na organoleptične lastnosti.

1.1 ULTRAVIJOLIČNA SVETLOBA IN NJENI UČINKI

Slika 1 prikazuje elektromagnetno valovanje, ki zajema rentgenske žarke, ultravijolične žarke, vidno svetlobo, infrardeče valove in radijske valove. Ultravijolične žarke delimo na UV C, UV B ter UV A žarke.



Slika 1: Spekter elektromagnetnega delovanja (povzeto po 1)

Ultravijolični žarki C (**UV C žarki**) imajo najkrajšo valovno dolžino in so največje energije. So karcinogeni, a jih filtrira ozon in zato ne dosežejo površja Zemlje.

Zemljo dosežejo ultravijolični žarki B (UV B) in ultravijolični žarki A (UV A). Količina doseženih žarkov je odvisna od nadmorske višine, zemljepisne širine, sezone, časa v dnevu, oblakov in plasti ozona. Na površju Zemlje je razmerje med UV A in UV B žarki 20:1 (2, 3, 4).

UV B žarki zajemajo 18 % sončnega UV spektra. Pri akutni izpostavljenosti povzročijo edem, eritem in pigmentno potemnjevanje, čemur sledi porjavlost, zadebelitev epidermisa in dermisa ter sinteza vitamina D. Kronično izpostavljanje privede do fotostaranja, imunosupresije ter fotokarcinogeneze. Prehajajo skozi roženo plast kože in povrhnjico (2, 3, 4).

UV A žarki so najdaljše valovne dolžine in so zato najmanj pod vplivom atmosferskih razmer ter prehajajo skozi ozonsko plast v celoti. Zajemajo 75 % sončnega UV spektra. Penetrirajo globlje v kožo kot UV B žarki, prav tako preidejo steklo. Posledica akutne izpostavljenosti je takojšnja pigmentacija, posledica kronične izpostavljenosti pa prav tako fotostaranje, imunosupresija ter fotokarcinogeneza (2, 3, 4).

V preglednici I so predstavljene valovne dolžine posameznih UV žarkov.

Preglednica I: Spekter UV žarkov

Ultravijolični žarki (UV)	Valovna dolžina (λ)
UV C	270-290 nm
UV B	290-320 nm
UV A II	320-340 nm
UV A I	340-400 nm

1.1.1 ZAŠČITNI FAKTOR IZDELKOV ZA ZAŠČITO PRED SONCEM

Vrednotenje UV B zaščite – SPF:

Sončni zaščitni faktor (ang. Sun protection factor – SPF) izražamo na principu opazovanja rdečine na koži. Pove nam, kako učinkovit je izdelek za zaščito pred soncem pri preprečevanju teh rdečin. Ker rdečino povzročajo samo UV B žarki, ne pa tudi UV A, lahko rečemo, da je SPF merilo UV B zaščite.

Kot je navedeno v enačbi 1, je SPF definiran kot razmerje med minimalnim odmerkom UV sevanja za nastanek rdečine na koži, zaščiteni z izdelkom za zaščito pred soncem (MED po aplikaciji 2 mg/cm²), in minimalnim odmerkom UV sevanja za nastanek rdečine na nezaščiteni koži (MED nezaščiteni koža). Preprosto povedano, SPF nam pove, kolikokrat dlje smo lahko izpostavljeni sončnim žarkom, preden koža pordeči, v primerjavi z nezaščiteni kožo. Če izdelek vsebuje SPF 8, smo na soncu lahko 8-krat dlje, kot nezaščiteni (2, 4, 6).

$$ZF = \frac{MED \text{ po aplikaciji } 2 \frac{mg}{cm^2}}{MED \text{ nezaščiteni koža}}$$

Enačba 1: Izračun SPF zaščitnega faktorja

Omeniti je treba, da standardi ameriške agencije za hrano in zdravila FDA (angl. Food and Drug administration) predvidevajo nanos dveh miligramov izdelka na kvadratni centimeter kože za zaščito. Realen nanos izdelkov pa je bližje 0,5-1,0 miligrama izdelka na kvadratni centimeter kože, kar zniža zaščito.

Pred desetletji je večina izdelkov za zaščito pred Soncem imela SPF manjši od 15, kar pa se je kasneje zelo spremenilo. Večina proizvajalcev daje na tržišče izdelke s faktorjem med 15 in 35, veliko jih ima tudi 50 ali več. SPF 15 izdelka za zaščito pred soncem filtrira približno 93 % UV B žarkov, SPF 30 pa približno 97 %. Ker je razlika med absorbiranim sevanjem pri različnih visokih zaščitnih faktorjih zanemarljiva, je povečevanje zaščitnega faktorja iz tega razloga nesmiselno (2, 5, 6).

Vrednotenje UV A zaščite:

UV A zaščitni faktor (UV A PF) je razmerje med minimalnim odmerkom UV A, ki je nujen za obstojno pigmentacijo kože (MPD, Minimal Pigmentation Dose), zaščiteno z izdelkom za zaščito pred soncem, in minimalnim odmerkom UV A, ki je nujen za minimalen učinek pigmentacije na nezaščiteni koži (enačba 2) (2, 5, 6).

PPD metoda (angl. Persistent pigment darkening) je *in vivo* metoda za merjenje UV A zaščite, podobna SPF metodi merjenja rdečine na koži. Uporablja se UV A sevanje, ki na koži povzroči porjavitev. Teoretično bi izdelek za zaščito pred soncem s PPD 10 omogočil 10-krat več izpostavljenosti UV A žarkom, kot brez zaščite (7, 8).

$$UV\ A\ PF = \frac{MPD\ po\ aplikaciji\ 2\ \frac{mg}{cm^2}}{MPD\ nezaščiteni\ koži}$$

Enačba 2: Izračun UV A zaščitnega faktorja

V preglednici II je naveden razpon zaščitnih faktorjev izdelkov za zaščito pred soncem, ki so trenutno označeni z:

- nizko (6, 10),
- srednjo (15, 20, 25),
- visoko (30, 50) in
- zelo visoko zaščito (50+).

Takšno razvrščanje je primerno zaradi olajšane primerjave med izdelki. ¹Vrednost SPF zaščitnega faktorja mora biti namanj 6 in vrednost UV A zaščitnega faktorja najmanj 1/3 SPF (merjenega z *in vivo* metodo obstojne pigmentacije ali z *in vitro* ²COLIPA metodo).

¹ Zaščita UVB zaščitnega faktorja 6, izmerjena z uporabo mednarodne preskusne metode za zaščitni faktor (International Sun Protection Factor Test Method (2006)), ali enaka stopnja zaščite, dosežena s katero koli metodo *in vitro*.

² COLIPA (angl. European Cosmetics Trade Association) je razvila standardizirano *in vitro* metodo za merjenje UVA zaščite, ki je v korelaciji z *in vivo* PPD metodo (25)

Kot je razvidno iz preglednice, mora kritična valovna dolžina, dosežena pri preskusni metodi kritične valovne dolžine, biti najmanj 370 nm (6, 10, 11, 12).

Preglednica II: Razpon zaščitnih faktorjev (povzeto po 6)

Označena kategorija	Označeni zaščitni faktor	Izmerjeni zaščitni faktor (izmerjen v skladu z načeli iz točke 10(a))	Priporočen minimalni zaščitni faktor UVA (izmerjen v skladu z načeli iz točke 10(b))	Priporočena minimalna kritična valovna dolžina (izmerjena v skladu z načeli iz točke 10(c))
„Nizka zaščita“	„6“	6–9,9	1/3 označenega zaščitnega faktorja	370 nm
	„10“	10–14,9		
„Srednja zaščita“	„15“	15–19,9		
	„20“	20–24,9		
	„25“	25–29,9		
„Visoka zaščita“	„30“	30–49,9		
	„50“	50–59,9		
„Zelo visoka zaščita“	„50 +“	60 ≤		

1.2 ZAŠČITA PRED UV SEVANJEM

1.2.1 NARAVNA ZAŠČITA

- OKOLJSKA: Ozon (O₃) je molekula, prisotna v stratosferi med 10 in 50 km nad površjem zemlje, ki absorbira UV žarke, večinoma UV B in vse UV C, UV A pa le v majhni meri. Koncentracija ozona niha in je odvisna od temperature, vremena, nadmorske višine in zemljepisne širine ter časa v dnevu. Megla, oblaki, onesnaževalci lahko zmanjšajo UV sevanje za 10-90 %. Sneg, pesek, kovine lahko odbijejo do 90 % UV sevanja. Morska voda lahko odbije do 15 %, manj odboja je na stoječih vodah. Senca zmanjša UV sevanje za 50-95 % (10).
- PIGMENTACIJA: Tvorba pigmenta v koži povzroči porjavitev. V procesu melanogeneze se proizvajajo melanosomi v melanocitih. Pigment varuje pred svetlobo (je filter, ki absorbira vse valovne dolžine svetlobe) (13, 15).

- ODZIV CELIC POVRHNJICE: zaradi UV žarkov se celice pospešeno razmnožujejo in poroženevajo, zato se povrhnjica zadebeli. To je dobra zaščita, a se razvije precej pozno (14, 15).

1.2.2 ZAŠČITA Z IZDELKI

- OBLAČILA: UV zaščita oblačil je izražena kot UPF (angl. UV protection factor). Oblačila so odlična zaščita pred UV sevanjem, pri čemer so UV B žarki bolj razpršeni kot UV A. UPF ima enak pomen kot SPF pri izdelkih za zaščito pred soncem in je določen z merjenjem transmitance UV A in UV B skozi določeno blago s spektrofotometrom. Ta metoda se je izkazala za smiselno in uporabno za vzorce z UPF pod 50 (10).

- AKTIVNE SESTAVINE IZDELKOV ZA ZAŠČITO PRED SONCEM: Najdemo jih v veliko različnih kozmetičnih izdelkih za nego kože, a so prvotno namenjene za zaščito proti škodljivim učinkom ultravijoličnega sevanja (UVR) – UV B in UV A žarkov.

Izdelki za zaščito pred soncem so na voljo že od leta 1928 in igrajo pomembno vlogo pri zaščiti pred sončnimi žarki. Proizvajalci so najprej bili osredotočeni na zvišanje SPF in UV B zaščite, sedaj se pa osredotočajo tudi na UV A zaščito. Na nadmorski višini 0 m je namreč UV A žarkov 95 % UV energije, UV B pa le 5 %. Čeprav sta UV B zaščita in visok SPF ključna, je UV A zaščita postala bistvena pri formuliranju izdelkov za zaščito pred soncem (5).

1.3 KEMIZEM IN MEHANIZEM DELOVANJA IZDELKOV ZA ZAŠČITO PRED SONCEM

Aktivne sestavine izdelkov za zaščito pred soncem so večinoma aromatične spojine, konjugirane z elektron-donorsko skupino *para* ali *orto* na elektron-akceptorsko skupino. Takšna kemijska sestava povroči delokalizacijo elektronov in prenos iz elektron-donorske skupine na elektron-akceptorsko skupino. Kvantno-mehanski izračuni so

pokazali, da ta elektron-delokalizacijska energija ustreza energiji sevanja, ki je prisotna v UV A in UV B žarkih. Delokalizacija elektronov v sončni kremi povzroči prehod molekule na višji energijski nivo z absorbcijo UV sevanja. Ko se molekula vrne v prvotno stanje, se sprosti energija nižje magnitude kot prvotno absorbirana (11).

1.4 UV FILTRI

Trenutno je v Evropski uniji odobrenih 27 aktivnih spojin za zaščito pred soncem, za razliko od najmanj 34 v Avstraliji in samo 17 s strani FDA. V Združenih državah Amerike se namreč te spojine obravnavajo enako kot zdravilne učinkovine, za razliko od Evropske unije, kjer jih enačimo s sestavinami kozmetičnih izdelkov.

Delijo se na organske ter anorganske, ali drugače rečeno kemijske absorbente in fizikalne blokatorje. Vsaka sestavina ima več imen, vključno s tržnimi in INCI (angl. International Nomenclature of Cosmetic Ingredients) imeni (5).

1.4.1 ORGANSKI

Organski UV filtri absorbirajo UV sevanje. UV sevanje aktivira elektrone v spojini iz pasivnega v aktivno stanje. Ko se vrača v prvotno stanje, se odda energija v obliki toplote ali fluorescentnega sevanja. Organske UV filtre delimo na UV B, UV A in širokospektralne filtre. UV B filtri so se uporabljali že desetletja nazaj, UV A pa se razvijajo šele nekaj let. Ker mora izdelek za zaščito pred soncem imeti širokospektralno zaščito (pred UV B in UV A žarki), se filtri v sončnih kremah kombinirajo (10, 16).

Po kemizmu delimo organske UV filtre na:

- derivate *p*-aminobenzojske kisline (PABA, oktildimetil PABA),
- salicilate (oktilsalicilat, homosalat),
- cinamate (oktilmetoksicinamat),
- benzofenone (oksibenzon, sulisobenzon),
- derivate kafe,
- derivate dibenzoilmetana (10, 16).

1.4.2 ANORGANSKI

Anorganske aktivne sestavine izdelkov za zaščito pred soncem delujejo na principu odboja oziroma razprševanja vidne, UV in infrardeče svetlobe, nekatere pa svetlobo še absorbirajo. V prvo skupino uvrščamo barijev sulfat in smukec, v drugo pa titanov dioksid in cinkov oksid.

Cinkov oksid daje boljšo zaščito pred UV A žarki, titanov dioksid pa pred UV B. Titanov dioksid ima bolj bel ton zaradi višjega lomnega količnika, zato je v primerjavi s cinkovim oksidom manj sprejemljiv v kozmetičnih izdelkih.

Železov oksid, prav tako anorganski filter v sončnih kremah, je zaradi rdeče barve bližje naravnemu tonu kože in dodan za zmanjšanje belega tona cinkovega oksida in titanovega dioksida.

Mikronizirana titanov dioksid in cinkov oksid (10-50 nm) v primerjavi z njunimi večjimi velikostmi zmanjšata razprševanje vidne svetlobe in izboljšata vgrajevanje v kozmetične izdelke. Prav tako lahko absorbirata ultravijolično sevanje, a so manjši delci nagnjeni k agregiranju, kar vodi k zmanjšanemu učinku (5, 17).

V preglednici III so navedeni trenutni dovoljeni UV filtri v Evropski uniji z njihovo najvišjo dovoljeno koncentracijo.

Preglednica III: Dovoljeni UV filtri v Evropski uniji (povzeto po 2, 5, 19)

Ime spojine	Najvišja dovoljena koncentracija (%)
1. Benzalkonijevmetasulfatkafra	6
2. Homosalat	10
3. Benzofenon-3 (oksibenzon)	10
4. Fenilbenzimidazolsulfonska kislina in njene soli	8 (preračunano na kislino)
5. Teferftalidendikafrasulfonska kislina in njene soli	10 (preračunano na kislino)
6. Butilmetoksidibenzoilmetan (avobenzon)	5
7. Benzilidenkafrasulfonska kislina in njene soli	6 (preračunano na kislino)
8. Oktokrilen	10 (preračunano na kislino)
9. Poliakrilamidometilbenzilidenkafra	6
10. Etilheksilmetoksicinamat	10
11. PEG-25 PABA (etoksiliran etil-4-aminobenzoat)	10
12. Izoamil- <i>p</i> -metoksicinamat	10
13. Etilheksiltriazon	5
14. Drometrizoltrisiloksan	15
15. Dietilheksilbutamidotriazon	10
16. 4-metilbenzilidenkafra	4
17. 3-benzilidenkafra	2
18. Etilheksilsalicilat	5

19. Benzofenon-5 in njegove soli, <i>Benzofenon-4 (v aneksu)</i>	5
20. Etilheksildimetil- <i>p</i> -aminobenzojska kislina (Padimat O)	8
21. Bisoktiritriazol	10
22. Bisimidazilat	10
23. Anisotriazin	10
24. Dimetikodietilbenzalmalonat	10
25. Titanov dioksid	25
26. Dietilaminohidroksibenzoilheksilbenzoat	10
27. Cinkov oksid	25

1.5 TITANOV DIOKSID

Titanov dioksid (TiO_2) je anorganski nevodotopen UV filter, ki se uporablja v kozmetičnih izdelkih za zaščito pred soncem. Dobro odbija UV žarke, je netoksičen, kemijsko stabilen pri visoki temperaturi in stabilen pod vplivom UV sevanja (18).

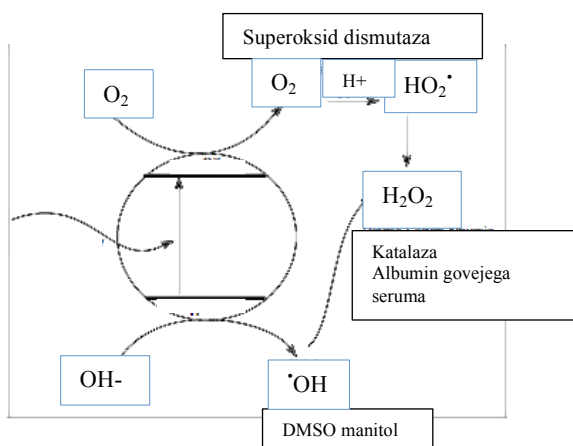
Poznamo ga v treh oblikah – anatazni, rutilni ter bruktilni, od katerih ima največjo fotokatalizno aktivnost anataz. Najstabilnejši pri vseh temperaturah in tlakih je rutil. V izdelkih za zaščito pred soncem se uporabljata samo rutilna in anatazna oblika, od teh je anatazna oblika bolj fotoaktivna, a tudi bolj stabilna (16, 20).

Titanov dioksid je slabo topen, v naravi ga najdemo v različnih kamnitih in mineralnih peskih. Obstaja dve vrsti – pigmentni in nano material. Pigmentni titanov dioksid se uporablja za optimizacijo razpršitve vidne svetlobe in neprosojnosti, ki povzroča belo barvo. Da to dosežemo, moramo uporabiti delce pol manjše od valovne dolžine razpršene svetlobe (polovica od 400-700 nm). Uporablja se za obstojnost barve in zaščito sloja. Delci nano materiala so manjši od 100 nm in se ne uporabljajo kot barvilo zaradi funkcionalnih razlik – ne daje barve. Nanomateriali so transparentni, zato se uporabljajo kot UV absorberji, fotokatalizatorji in sestavina izdelkov za zaščito pred soncem (11).

1.5.1 MEHANIZEM DELOVANJA TITANOVEGA DIOKSIDA

Delci titanovega dioksida v izdelkih za zaščito pred soncem odbijajo in razpršijo UV žarke v območju 60-120 nm. Če so delci TiO_2 manjši od 100 nm, se razprši le UV in ne tudi vidna svetloba, zato so izdelki za zaščito pred soncem s takšnimi delci transparentni ter brezbarvni na koži.

Na sliki 2 je prikazan mehanizem delovanja TiO_2 . Pri absorpciji UV svetlobe, delci titanovega dioksida proizvajajo elektrone (e^-) in protone (h^+). Elektron je odvzet s strani kisika, za tvorbo superoksidnega radikala ($\text{O}_2^{\cdot-}$), h^+ pa oksidirajo hidoksilno skupino za tvorbo hidroksilnega radikala ($\cdot\text{OH}$), ki zažene oksidacijo. V kislem mediju je superoksidni radikal protoniran in tvori hidroperoksidni radikal $\text{HO}_2^{\cdot}$ in posledično vodikov peroksid. Slednji se lahko tvori tudi s terminacijo verige radikalov (16).



Slika 2: Mehanizem delovanja titanovega dioksida (povzeto po 16)

1.5.2 FOTOKATALIZNA AKTIVNOST

Skrb vzbujačo je tvorba radikalov in degradacija drugih komponent formulacije zaradi fotokatalizne aktivnosti anorganskih snovi. ROS (ang. Reactive oxygen species), tvorjene pri izpostavitvi titanovega dioksida in cinkovega oksida pri UV svetlobi, imajo potencial za poškodovanje proteinov, lipidov in DNA, s katerimi pridejo v stik (21).

V stik s kožo pridejo s kozmetičnimi proizvodi (ličila, izdelki za zaščito pred soncem), kar ima lahko za posledico oksidacijo bioloških molekul in tvorbo radikalov, kar lahko vodi v razne toksične učinke (22).

Fotokatalizne lastnosti anorganskih izdelkov za zaščito pred soncem so dobro znane, zato proizvajalci poleg dodajanja antioksidantov v formulacijo izdelkov za zaščito pred soncem ali izbire manj reaktivne oblike TiO_2 (rutilne), na TiO_2 aplicirajo anorganski plašč, na primer Al_2O_3 in ZrO_2 , da bi zmanjšali fotoreaktivnost teh materialov (23).

1.5.3 TOKSIKOLOŠKE LASTNOSTI NANODELCEV TITANOVEGA DIOKSIDA

Nanodelci so delci velikosti manj kot 100 nm. Uporabljajo se v elektroniki, hrani, kozmetiki in farmaciji. Tako majhni delci v kozmetiki predstavljajo veliko prednost zaradi izboljšane teksture, barve ter boljše penetracije v kožo, hkrati pa skrb zaradi potencialne nevarnosti na človeško zdravje. Ocenili so, da je v izdelkih za zaščito pred soncem s titanovim dioksidom uporabljenih 70 % nanodelcev titanovega dioksida in 30 % nanodelcev cinkovega oksida v izdelkih s cinkovim oksidom (21).

Toksikološko tveganje predstavljajo zlasti nanodelci TiO_2 , manjši od 100 nm, ki se izognejo imunskim obrambnim mehanizmom, so površinsko reaktivni in inducirajo ROS. Izpostavljeni smo jim dermalno, inhalacijsko (aerosoli izdelkov za zaščito pred soncem) ter peroralno (izdelki za zaščito pred soncem za nanos na ustnice). Zaradi zmanjšane velikosti nanodelcev, ti nosijo številne značilne lastnosti. Delci imajo večjo površino glede na enoto mase, toksičnost delca je določena s površinsko reaktivnostjo, zaradi povečane površine bodo izkazovali večjo škodo v primerjavi z večjimi delci (21).

Nekdanja Evropska znanstvena komisija za kozmetične in neživilske izdelke (SCCNFP) je leta 2000 pregledala podatke o TiO_2 in prišla do zaključka, da je TiO_2 varen za uporabo v kozmetičnih izdelkih v največji možni koncentraciji, ki je 25 %, saj se tako koža zaščiti pred škodljivimi učinki UV sevanja. To mnenje se nanaša na kristalni TiO_2 (anataz in/ali rutil), ne glede na to, ali je bil kakorkoli obdelan (oplaščen, prevlečen, ...) in ne glede na velikosti delcev (22).

2. NAMEN DELA

Namen diplomske naloge je proučiti nanodelce titanovega dioksida v petih izdelkih za zaščito pred soncem različnih proizvajalcev in z različnimi cenami, ter z istim zaščitnim faktorjem – ZF 30.

S termogravimetrijsko analizo (TGA) bomo ugotovili vsebnost anorganskih snovi v izdelkih za zaščito pred soncem. Z elektronskim vrstičnim mikroskopom bomo delce titanovega dioksida posneli, ocenili njihovo obliko, velikost, porazdelitev velikosti, stopnjo agregacije delcev. Nato bomo z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) vzorce segrevali in ohlajali ter pri tem merili entalpije, povezane s faznimi prehodi in temperature, kjer se ti procesi zgodijo. S kemijsko analizo bomo ugotovili elemente, ki so v vzorcih. Prav tako bomo proučili reološke lastnosti vzorcev in vpliv temperature na te lastnosti ter ocenili organoleptične lastnosti izdelkov.

3. MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

- Izdelek za zaščito pred soncem Muller lavazon; faktor 30, cena: **2,99 eur**
- Izdelek za zaščito pred soncem Garnier; faktor 30, cena: **8,99 eur**
- Izdelek za zaščito pred soncem Nivea; faktor 30, cena: **10,49 eur**
- Izdelek za zaščito pred soncem Nivea sun (brez TiO₂); faktor 30, cena: **13,79 eur**
- Izdelek za zaščito pred soncem Biotherm; faktor 30, cena: **26,49 eur**
- Izdelek za zaščito pred soncem Collistar; faktor 30, cena: **31,29 eur**

3.2 APARATURE

- Termogravimetrijski analizator: TGA/DSC 1 (Mettler Toledo, Švica)
- DSC 1 Mettler - Toledo (Mettler Toledo, Švica)
- Vrstični elektronski mikroskop Zeiss Supra 35VP
- Tehnica: Mettler Toledo PG6002 - S (Delta Range, Švica)
- Modularni reometer Anton Paar, Physica MCR 301

3.3 METODE

3.3.1 TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) je metoda, pri kateri merimo maso vzorca kot funkcijo naraščajoče temperature. Meritve lahko potekajo v inertnem – N₂ ali neinertnem plinu – O₂, pri čemer meritve v dušikovi atmosferi zaščitimo pred oksidacijo (24).

S termogravimetrijsko analizo (TGA) smo ugotavljali deleže anorganskih snovi v izdelkih za zaščito pred soncem. Merili smo padec mase posameznih vzorcev v odvisnosti od temperature (segrevali smo od 30 do 1000 °C s hitrostjo od 20 °C/min). Vzorce smo natehtali v 150 µl lončke iz aluminijevega oksida. Meritve so za primerjavo potekale v dušikovi in kisikovi atmosferi, z dvema meritvima posameznega vzorca v

dušikovi in eno meritvijo posameznega vzorca v kisikovi atmosferi. Uporabljen termogravimetrijski analizator je bil Mettler Toledo TGA/DSC 1 in programska oprema STARe Softwar v9.30.

3.3.2 DIFERENČNA DINAMIČNA KALORIMETRIJA (DSC)

Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) je termično analizna metoda, s katero merimo entalpije, povezane s faznimi prehodi ter temperature, pri katerih se ti procesi zgodijo. Z DSC merimo razliko v temperaturi med vzorcem in referenco, pri čemer je največkrat za referenco uporabljen kar prazen DSC lonček (25).

Analizo smo opravili na aparaturi Mettler – Toledo DSC 1. Vzorce smo natehtali v lončke iz aluminija ter jih preluknjali. Vzorce smo najprej ohlajali s 25 °C do -50 °C ter jih nato segreli do 90 °C (hitrost ohlajanja/segrevanja 10 °C/min), pri čemer smo za referenco uporabili prazen aluminijast lonček.

3.3.3 VRSTIČNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA

Vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM) uporabljamo za opazovanje površin in za analizo struktur pri velikih povečavah. Kot vir valovanja uporabljamo elektrone, ki omogočajo zaradi kratke valovne dolžine do 100.000-krat boljšo ločljivost od vidne svetlobe. Ob stiku snopa elektronov s površino preparata prihaja do vrste reakcij, med drugim tudi do izbijanja sekundarnih elektronov iz površine preparata, ki jih zazna detektor. Slika na ekranu nastaja sočasno s pomikanjem snopa elektronov po površini preparata, povečava mikroskopa pa je razmerje med površino ekrana in površino skeniranega preparata (26).

Priprava vzorcev:

Vzorce smo pridobili s termogravimetrijsko analizo in jih nato nanесли na lepilni ogljikov trak in tega prilepili na nosilce za SEM analizo.

3.3.4 KEMIJSKA ANALIZA

Kemijsko sestavo vzorcev smo ugotovili z energijsko disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov (EDS), ki se uporablja kot analizna tehnika za elementno analizo ali kemijsko karakterizacijo vzorca. Temelji na principu interakcije X-žarkov in vzorca (26).

3.3.5 REOLOŠKE LASTNOSTI

Vzorcem za zaščito pred soncem smo reološke lastnosti ugotovili z reometrom Anton Paar, Physica MCR 301, sistem stožec – plošča. Na ploščico smo nanесли optimalno količino vzorca (približno 3 g) in spustili stožec do ploščice. Nato smo odvečni vzorec odstranili ter izvajali meritve. Razdalja med stožcem in ploščo je bila 0,209 mm.

Najprej smo vzorce fizikalno obremenili in ugotovili viskoznost v odvisnosti od strižne hitrosti (od $0,1 \text{ s}^{-1}$ do 1000 s^{-1}) pri konstantni temperaturi $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Vse meritve so bile narejene v treh ponovitvah.

Nato smo vzorce temperaturno obremenili in ugotovili viskoznost v odvisnosti od temperature (od 20 do $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ na minuto) pri konstantni strižni hitrosti 10 s^{-1} .

Vse vzorce smo nato še inkubirali za 7 dni na povišani temperaturi $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ter reološke lastnosti ponovno pomerili pri enakih razmerah kot prvič. Vse meritve so bile narejene v dveh ponovitvah.

S pomočjo računalniškega programa Rheo-logic smo meritve dobili v prikazu grafov ter tabel.

3.3.6 ORGANOLEPTIČNE LASTNOSTI

Izdelkom za zaščito pred soncem smo ocenili organoleptične lastnosti – barvo, vonj, konsistenco, mazljivost ter film na koži. Enako količino vsakega izdelka smo nanесли na podlaht ter enakomerno razmazali. Namen tega dela je bil še dodatno proučiti izbrane izdelke za zaščito pred soncem.

4. REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 PREGLED SESTAVIN

Muller lavazon: **oktokrilen, butilmetoksidbenzoilmetan, etilheksilsalicilat**, titanov dioksid (nano), voda, alkohol denat., glicerol, C12-15-alkilbenzoat, dikaprilileter, tokoferilacetat, VP/heksadekan kopolimer, silika, pantenol, kaprililglikol, parfum, akrilat/C10-30-alkilakrilat kropolimer, butilenglikol, ksantan gumi, karbomer, dimetikon, dinatrijev EDTA, etilheksilglicerol, natrijev hidroksid, ekstrakt aloe vera, ekstrakt ličija, tokoferol

Garnier: **etilheksilsalicilat, oktrokrilen, butilmetoksidbenzoilmetan, etilheksiltriazon, tereftalidendikafrasulfonska kislina**, titanov dioksid (nano)/titanov dioksid, voda, C12-C15-alkilbenzoat, glicerol, izopropilpalmitat, alkohol denat., smukec, stearinska kislina, kalijev cetilfosfat, sintezni vosek, askorbilglukozid, vitamin E, natrijev citrat, fenoksietanol, PEG-100-stearat, trietanolamin, palmitinska kislina, dimetikon, limonen, benzilsalicilat, benzilalkohol, linalol, kaprililglikol, akrilati/C10-30-alkilakrilat kropolimer, geraniol, dinatrijev EDTA, citral, citronelol, aluminijev hidroksid, kumarin, glicerilstearat, parfum/dišava

Nivea: **homosalat, butilmetoksidbenzoilmetan, etilheksilsalicilat, oktokrilen, polisilikon-15**, titanov dioksid (nano), voda, alkohol denat., tapiokin škrob, izopropilpalmitat, silika dimetilsilikat, glicerol, mentol, tokoferilacetat, poliglicerol-3-metilglukozildistearat, natrijevi akrilati/C10-30-alkilakrilat kropolimer, hidroksietilceluloza, karbomer, trimetoksikaprililsilan, trinatrijev EDTA, fenoksietanol, linalol, limonen, butilfenoksimetilpropinal, benzilalkohol, alfa-izometiljonon, citronelol, evgenol, kumarin, parfum

Nivea sun: **oktokrilen, butilmetoksidbenzoilmetan, etilheksilsalicilat, bis-etilheksilofenolmetoksifeniltriazin, natrijev fenilbenzimidazolsulfonat**, voda,

butilenglicildikaprilat, glicerin, alkohol denat., cetearat-20, metilpropandiol, C18-36-kislinski triglicerid, gliciretinska kislina, tokoferilacetat, natrijev akrilat/C10-30-alkilakrilat krosopolimer, VP/heksadekan kopolimer, linalol, benzilalkohol, limonen, benzilbenzoat, hidoksiizoheksil-3-cikloheksenkarboksaldehid, heksilcinamal, benzilsalicilat, butilfenilmetilpropional, alfa-izometiljonon, evgenol, citronelol, kumarin, parfum

Biotherm: **oktokrilen, butilmetoksidibenzoilmetan, etilheksiltriazon, tereftalidendikafrasulfonska kislina**, titanov dioksid (nano)/titanov dioksid, voda, C12-15-alkilbenzoat, propilenglikol, glicerol, izoheksadekan, najlon-12, koruzni škrob, alkohol denat., kalijev cetilfosfat, sintezni vosek, stearinska kislina, trietanolamin, fenoksietanol, PEG-100-stearat, glicerilstearat, dimetikon, kaprilenglikol, palmitinska kislina, limonen, aluminijev hidroksid, akrilati/C10-30-alkilakrilat krosopolimer, ksantan gumi, dinatrijev EDTA, linalool, tokoferol, vithedscilla ferment, ekstrakt grenivke, citronelol, citral, benzilalkohol, parfum

Collistar: **oktokrilen, dietilaminohidroksibenzoilheksilbenzoat, fenilbenzimidazol-sulfonska kislina, etilheksiltriazon, dietilheksilbutamidotriazon, bis-etilheksiloksifenolmetoksifeniltriazin**, titanov dioksid, voda, kokogliceridi, C12-15-alkilbenzoat, PEG-40-stearat, ciklopentasiloksan, metilen-bis-benzotriazolil-tetrametilbutilfenol, glicerilstearat, VP/eikozen kopolimer, dimetikon, trietanolamin, cikloheksasiloksan, cetearilalkohol, trimetilsiloksisilikat, stearoksidimetikon, ekstrakt alge *Corallina officinalis*, ksantofil, tokoferilacetat, biosaharid gumi-2, natrijev hialuronat, olje semen žafranike, fenoksietanol, hidrogeniran polidecen, kalijev cetilfosfat, stearinska kislina, kaprililglikol, akrilati/palmet-25-akrilat kopolimer, decilglukozid, ksantan gumi, magnezijev aluminijev silikat, simetikon, alumina, klorfenezin, natrijev hidroksimetilglicinat, dipropilenglikol, lecitin, glicerilkaprilat, dinatrijev EDTA, propilenglikol, tokoferol, aksozbilpalmitat, citronska kislina

V preglednici IV so prikazani organski UV filtri testiranih izdelkov za zaščito pred soncem ter spekter, proti katerem so učinkoviti.

Preglednica IV: Organski UV filtri, ki jih posamezni izdelki za zaščito pred soncem vsebujejo ter spekter, ki ga pokrivajo (povzeto po 28)

Izdelek	Organski UV filtri in območje delovanja
Muller lavazon	• Oktokrilen (UV B, UVA2), • butilmetoksidibenzoilmetan (UV A1), • etilheksilsalicilat (UV B)
Garnier	• etilheksilsalicilat (UV B), • oktokrilen (UV B, UV A2), • butilmetoksidibenzoilmetan (UV A1), • etilheksiltriazon (UV B), • tereftalidendikafrasulfonska kislina (UV A1, UV A2)
Nivea	• homosalat (UV B), • butilmetoksidibenzoilmetan (UV A1), • etilheksilsalicilat (UV B), • oktokrilen (UV B, UV A2) • polisilikon-15 (UV A1)
Nivea sun	• oktokrilen (UV B, UV A2), • butilmetoksidibenzoilmetan (UV A1), • etilheksilsalicilat (UV B), • <i>bis</i>-etilheksilofenolmetoksifeniltriazin (UV B, UV A1, UV A2), • natrijev fenilbenzimidazolsulfonat (UV A1)
Biotherm	• oktokrilen (UV B, UV A2),

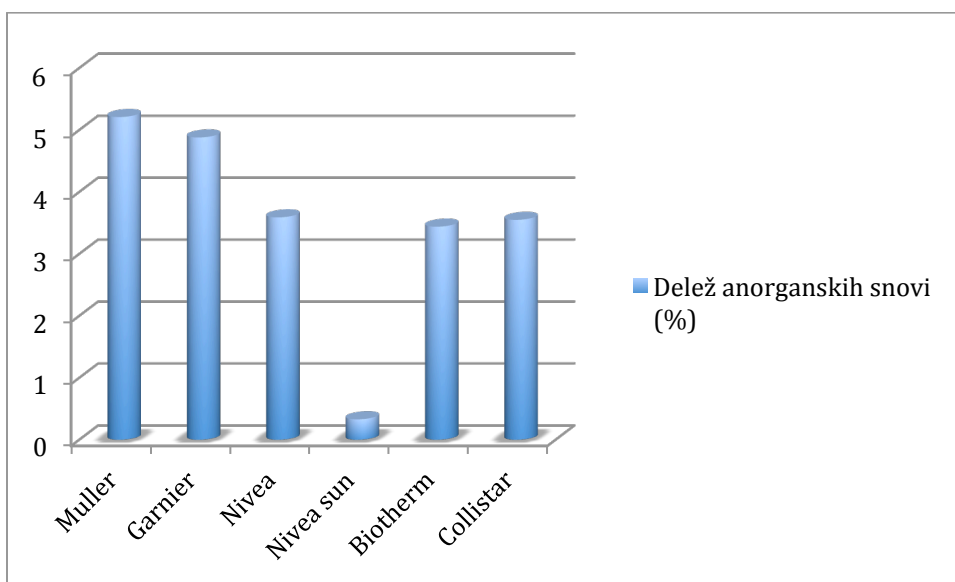
	• butilmetoksidibenzoilmetan (UV A1), • etilheksiltriazon (UV B), • tereftalidendikafrasulfonska kislina (UV A1, UV A2)
Collistar	• oktokrilen (UV B, UVA2), • dietilaminohidroksibenzoilheksilbenzoat (UV A2), • fenilbenzimidazolsulfonska kislina (UV B, UV A2), • etilheksiltriazon (UV B), • dietilheksilbutamidotriazon (UV B, UV A1), • <i>bis</i>-etilheksilosifenolmetoksifeniltriazin (UV B, UV A1, UV A2)

4.2 VSEBNOST ANORGANSKIH SNOVI V IZDELKIH ZA ZAŠČITO PRED SONCEM – TGA (TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA)

Vsebnost anorganskih snovi v izdelkih za zaščito pred soncem smo ugotovili s padcem mase po segrevanju izdelka. V preglednici V in VI so podani rezultati deležev anorganskih snovi, merjeni v dušiku ter kisiku, prav tako so deleži predstavljeni na grafu 1 in 2.

Preglednica V: Vsebnost anorganskih snovi v izbranih izdelkih za zaščito pred soncem, merjenih s TGA v dušiku

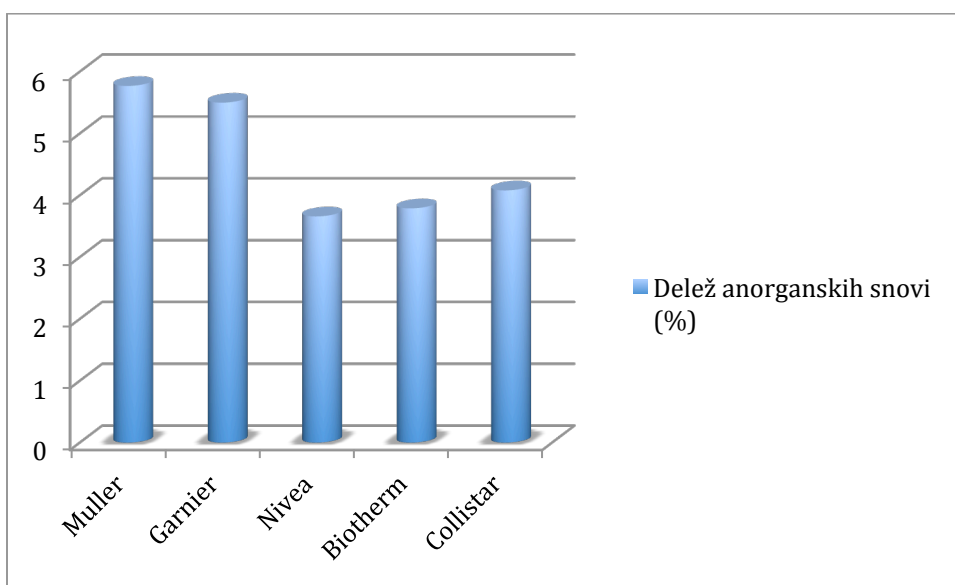
Izdelek	Padec mase – 1. meritev (%)	Padec mase – 2. meritev (%)	Padec mase – povprečje (%)	Delež suhe snovi (%)
Muller	-94,73	-94,85	-94,79	5,21
Garnier	-95,68	-94,56	-95,12	4,88
Nivea	-96,86	-95,96	-96,41	3,59
Nivea sun (brez TiO ₂)	-99,64	-99,70	-99,67	0,33
Biotherm	-96,29	-96,83	-96,56	3,44
Collistar	-96,79	-96,10	-96,45	3,55



Graf 1: Delež anorganskih snovi v izdelkih za zaščito pred soncem – meritve v dušiku

Preglednica VI: Vsebnost anorganskih snovi v izbranih izdelkih za zaščito pred soncem, merjenih s TGA v kisiku

Izdelek	Padec mase (%)	Delež suhe snovi (%)
Muller	-94,23	5,77
Garnier	-94,50	5,50
Nivea	-96,34	3,66
Nivea (brez TiO ₂)	/	/
Biotherm	-96,21	3,79
Collistar	-95,92	4,08



Graf 2: Delež anorganskih snovi v izdelkih za zaščito pred soncem - meritve v kisiku

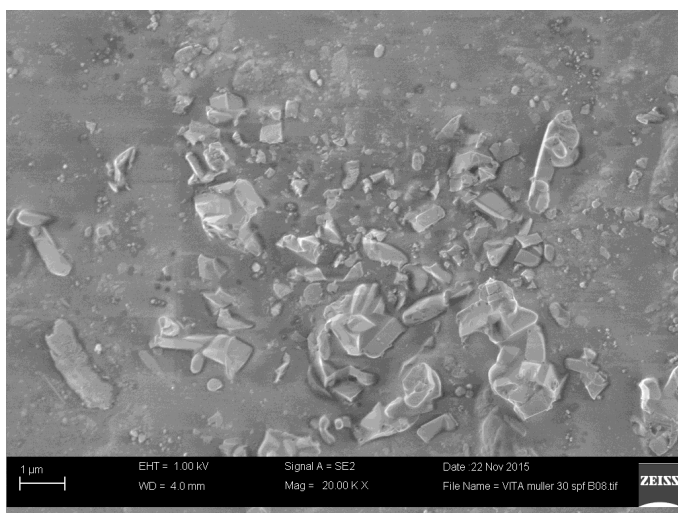
Največji delež anorganskih snovi (meritve v dušiku in kisiku) ima najcenejši izdelek za zaščito pred soncem, znamke Muller (5,21 in 5,77 %). Sledi drugi najcenejši izdelek – Garnier s 4,88 in 5,50 %. Izdelka za zaščito pred soncem znamke Nivea ter Collistar (najdražji) sta primerljiva, najmanjšo vsebnost anorganskih snovi pa ima izdelek Biotherm (3,44 %). Meritve so zelo podobne tudi v kisikovi atmosferi, le delež suhe snovi je pri vseh vzorcih bil malenkost višji.

Za primerjavo smo meritev v dušikovi atmosferi izvedli tudi na izdelku za zaščito pred soncem Nivea sun, ki med sestavinami ni imel navedenega titanovega dioksida. Termogravimetrijska analiza je pokazala, da vsebuje minimalen delež anorganskih snovi (0,33 %).

V našem primeru analiziranih vzorcev povezave med ceno izdelka ter vsebnostjo anorganskih snovi ni. Večinoma cenejši izdelki vsebujejo več anorganskih snovi. Predpostavimo lahko, da dražji izdelki za zaščito pred soncem vsebujejo več organskih UV filtrov za doseganje končne zaščite.

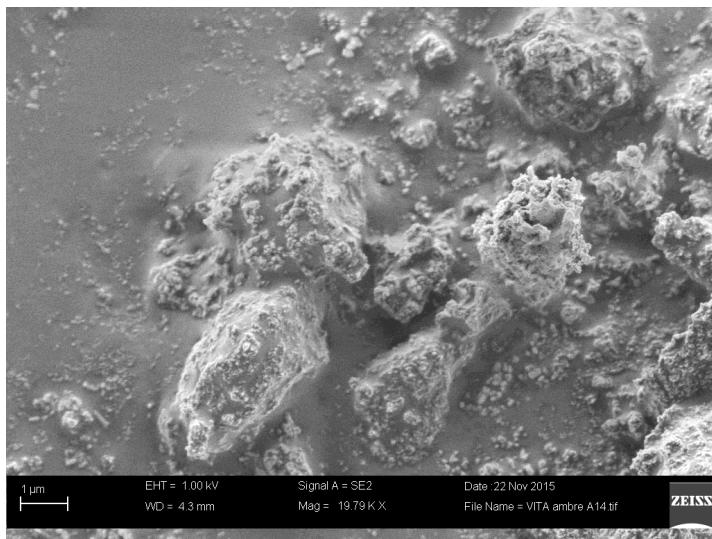
4.3 SEM

Vzorci smo pridobili s termogravimetrijsko analizo in jih nato z lepilnim ogljikovim trakom prilepili na nosilce za SEM analizo. Z elektronskim vrstičnim mikroskopom smo delce titanovega dioksida posneli, ocenili njihovo obliko, velikost, porazdelitev velikosti in stopnjo agregacije delcev. Na sliki 3 je prikazan vzorec TiO_2 izdelka Muller, najnižje cene. Delci so deloma agregirani, kar je verjetno posledica izpostavitve visoki temperaturi. So paličaste in sferične oblike, večinoma imajo ostre robove ter so manjši od 100 nm, agregati pa dolžine vse do 1 μm ter širine približno 300 nm.



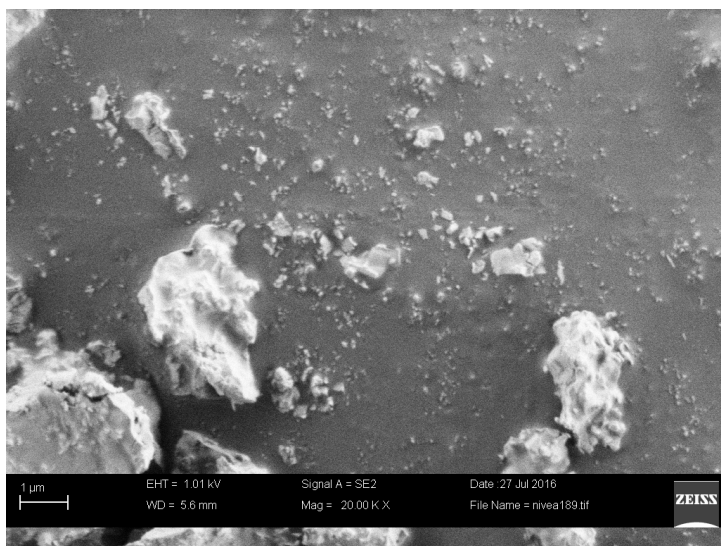
Slika 3: SEM slika delcev TiO_2 iz izdelka za zaščito pred soncem znamke Muller

Na sliki 4 je prikazan vzorec TiO_2 drugega najcenejšega izdelka, Garnier. Delci so agregirani. Primarni delci so nepravilne, poliedrične oblike. Agregati so veliki tudi več kot $2\ \mu\text{m}$, primarni delci pa manj kot $100\ \text{nm}$.



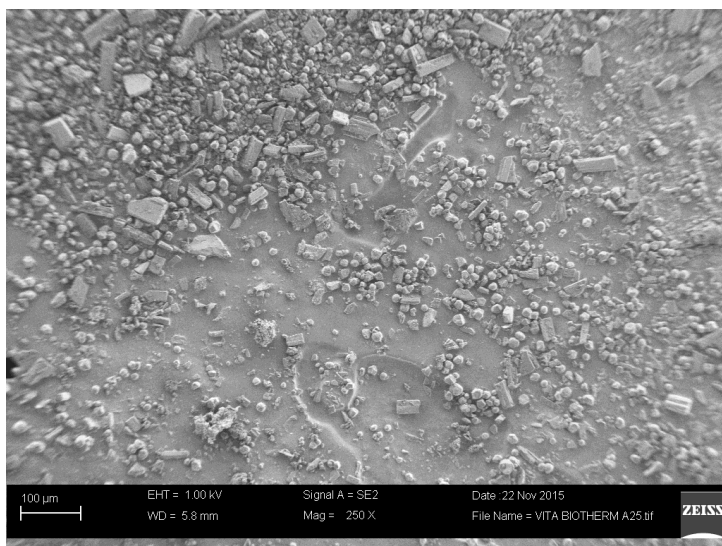
Slika 4: SEM slika delcev TiO_2 iz izdelka za zaščito pred soncem znamke Garnier

Slika 5 prikazuje SEM analizo delcev TiO_2 vzorca znamke Nivea. Delci so prav tako zelo agregirani. Primarni delci so nepravilne poliedrične oblike, velikosti pod $100\ \text{nm}$, agregati pa $2\ \mu\text{m}$ in več.



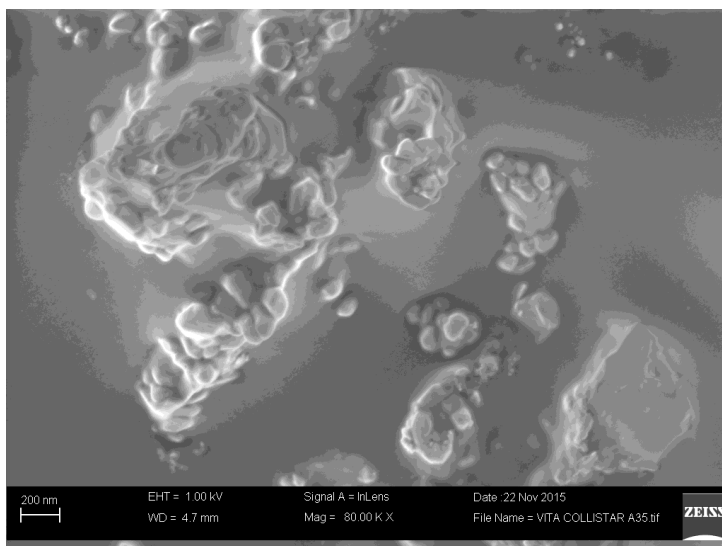
Slika 5: SEM slika delcev TiO_2 iz izdelka za zaščito pred soncem znamke Nivea

V vzorcu delcev TiO_2 iz izdelka Biotherm (slika 6) so delci različnih velikosti. Nekateri so manjši od $100\ \mu\text{m}$, veliko je takšnih, ki so večji od $100\ \mu\text{m}$. So paličaste in poliedrične oblike, bolj agregirani kot delci drugih izdelkov. Agregacija delcev je v tem primeru potekla v največji meri tako, da primarnih delcev nismo uspeli detektirati.



Slika 6: SEM slika delcev TiO_2 iz izdelka za zaščito pred soncem znamke Biotherm

Slika 7 prikazuje vzorec TiO_2 najdražjega izdelka Collistar. Delci so agregirani, agregati veliki nekaj μm , posamezni delci pa manj kot $200\ \text{nm}$ – okoli $100\ \text{nm}$.



Slika 7: SEM slika delcev TiO_2 iz izdelka za zaščito pred soncem znamke Collistar

4.4 DIFERENČNA DINAMIČNA KALORIMETRIJA (DSC)

Z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) smo proučili termične lastnosti izdelkov za zaščito pred soncem, ki so povezane s faznimi prehodi in temperature, kjer se ti prehodi zgodijo. V preglednici VII so prikazani rezultati zmrzovanja, v preglednici VIII pa rezultati taljenja testiranih izdelkov za zaščito pred soncem.

Preglednica VII: Rezultati diferenčne dinamične kalorimetrije pri zmrzovanju izbranih izdelkov za zaščito pred soncem

Vzorec	Entalpija (Jg^{-1})	T zmrzišča ($^{\circ}\text{C}$)
Muller	41,2	-20,6
Garnier	55,0	-21,7
Nivea	53,1	-22,4
Nivea sun (brez TiO_2)	61,2	-20,2
Biotherm	39,1	-28,2
Collistar	74,5	-15,5

Preglednica VIII: Rezultati diferenčne dinamične kalorimetrije pri segrevanju prehodno zamrznjenih izdelkov za zaščito pred soncem

Vzorec	Entalpija (Jg^{-1})	T tališča ($^{\circ}\text{C}$)
Muller	38,5	-17,6
Garnier	58,9	-12,0
Nivea	48,1	-14,1
Nivea sun (brez TiO_2)	61,3	-12,6

Biotherm	35,0	-17,1
Collistar	83,8	-3,1

Izdelek za zaščito pred soncem Collistar je zamrznil pri najvišji temperaturi (-15,5 °C) od vseh merjenih vzorcev. Najnižja temperatura zamrznitve je bila izmerjena pri izdelku Biotherm (-28,2 °C). Izdelku Biotherm sledi vzorec Muller, vzorec zmrzne pri -20,6 °C. Prav tako se je izdelek Collistar stalil že pri -3,1 °C, kar je najvišja temperatura tališča vseh merjenih vzorcev. Najnižjo temperaturo tališča je dosegel vzorec Biotherm (-17,1 °C).

4.5 Kemijska analiza

Elementna analiza izbranih izdelkov za zaščito pred soncem, ki smo jo naredili z EDS detektorjem na elektronskem mikroskopu, je predstavljena v preglednici IX.

Preglednica IX: Rezultati kemijske analize izbranih izdelkov za zaščito pred soncem

Vzorec	Elementi
Garnier	Ti, C, O, Si, Na, Al
Nivea	Ti, C, O, Si, Na, Al
Collistar	Ti, C, O, Si, Na, Al

V vseh treh izdelkih so prisotni enaki elementi po padajočem vrstnem redu: titan (Ti), ogljik (C), kisik (O), silicij (Si), natrij (Na) ter aluminij (Al).

Pričakovano je v vseh treh izdelkih največ prisotnega titana (Ti), zaradi titanovega dioksida kot anorganskega UV filtra.

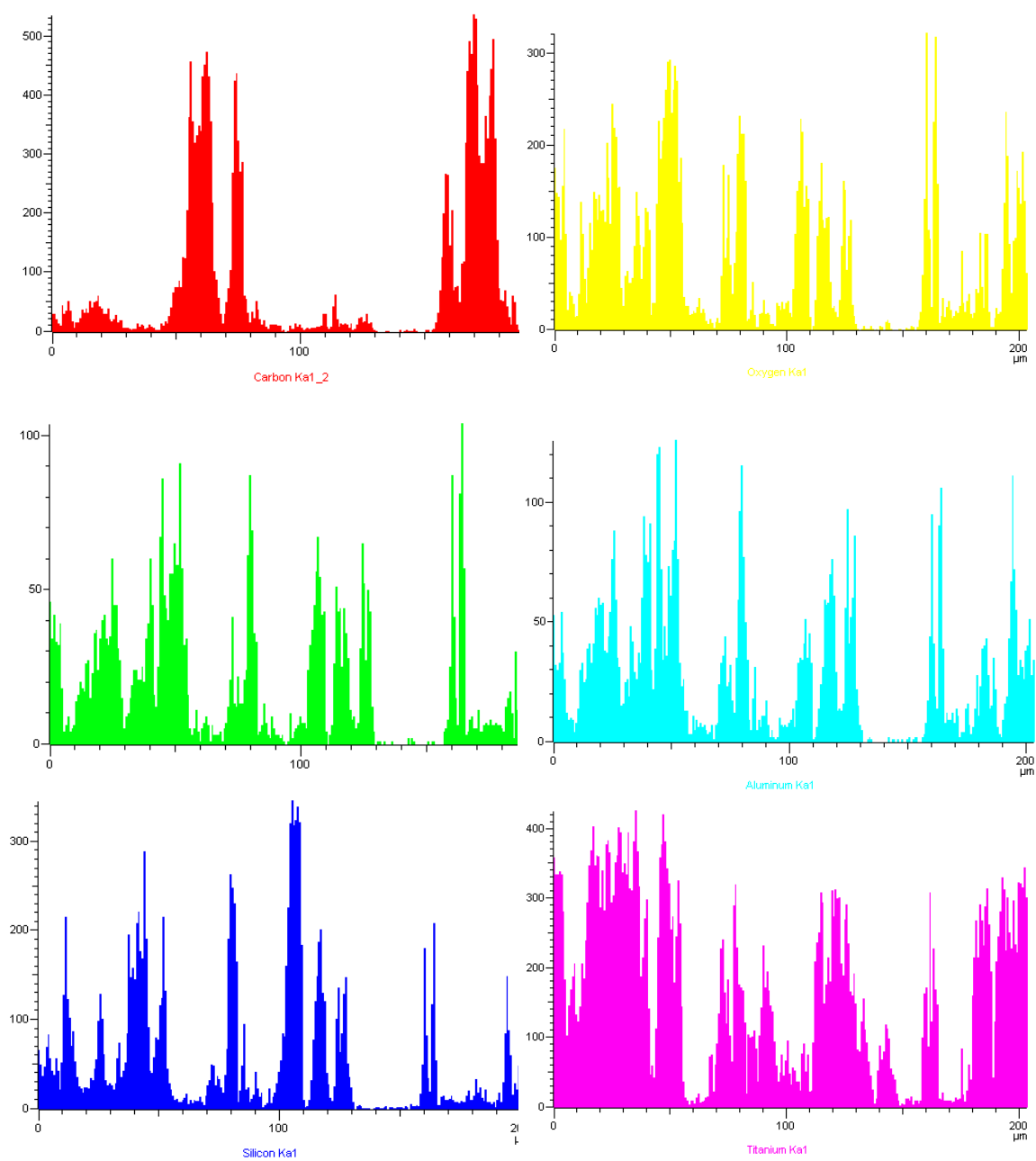
Silicij (Si) je v izdelku Garnier v spojini dimetikon, ki se uporablja kot protipenilno sredstvo, emolient in sredstvo za zaščito kože. V izdelku Nivea je kot silika dimetilsilikat,

ki se uporablja kot vlažilo, sredstvo za nadzor viskoznosti in sredstvo za suspendiranje. Prav tako so v UV filtru polisilikon-15 in v spojini trimetoksikaprililsilan, uporabljeni kot disperzno sredstvo. V izdelku Collistar je kot magnezijev aluminijev silikat, ki ima vlogo absorbenta in je sredstvo za nadzor viskoznosti. Je tudi v spojinah ciklopentasiloksan, dimetikon, cikloheksasiloksan, simetikon, stearoksidimetikon in trimetilsiloksisilikat, ki se uporabljajo kot sredstva za zaščito kože in protipenilna sredstva.

Natrij (Na) je v vzorcih Garnier in Collistar v obliki dinatrijeve soli EDTA, v vzorcu Nivee pa v obliki trinatrijeve soli EDTA – obe spojini sta kelatorja kovinskih ionov. V Niveinem vzorcu je še kot natrijev akrilat/C10-30-alkilakrilat krospolimer, ki tvori film, v Garnierevem vzorcu pa kot natrijev citrat, v vlogi pufra in kelatorja.

Aluminij (Al) je kot vlažilo, sredstvo za zaščito kože ter sredstvo za nadzor viskoznosti kot aluminijev hidroksid v izdelku Garnier. V vzorcu Collistar je kot alumina ter magnezijev aluminijev silikat, ki imata vlogo absorbenta in sredstva za nadzor viskoznosti.

Na sliki 8 je prikazana kemijska analiza izdelka za zaščito pred soncem znamke Nivea. Na njej vidimo elemente, ki so v vzorcu prisotni. Elementna analiza preostalih dveh vzorcev se nahaja v prilogi.



Slika 8: Elementna analiza izdelka za zaščito pred soncem znamke Nivea

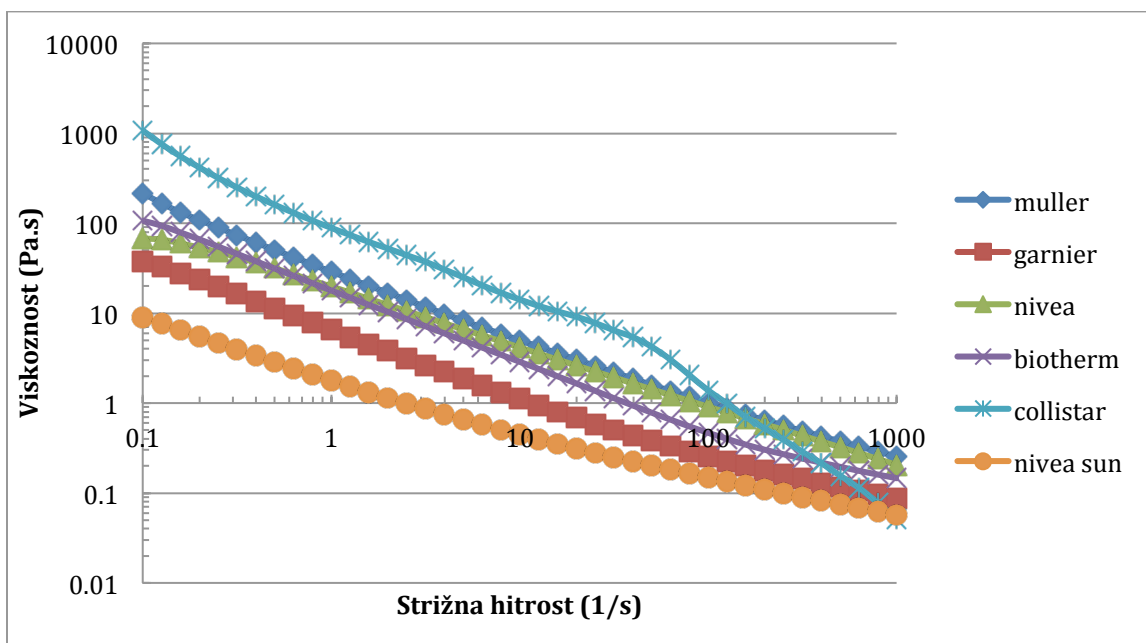
4.6 Reološke meritve

Viskoznost izdelkov smo proučevali z rotacijskim viskozimetrom. Proučevali smo, kako se viskoznost spreminja v odvisnosti od strižne hitrosti.

Ugotovili smo, da vsi izdelki sodijo med ne-newtonske sisteme, saj izkazujejo psevdoplastično vedenje. Z naraščajočo strižno obremenitvijo namreč viskoznost pri takšnih sistemih pada. Strukturni elementi se uredijo v smeri toka oziroma prehajajo v bolj urejeno stanje zaradi posledice striga. Notranje trenje med molekulami se zmanjša zaradi delovanja zunanje sile in posledično orientiranja polimernih molekul vzdolž osi. Sekundarne vezi se pretrgajo, viskoznost se zmanjša.

Newtonski sistemi po nanosu na kožo stečejo zelo hitro, kar zmanjša zaščito filma. Psevdoplastični pa po nanosu na kožo tvorijo koherenten film, v katerem so UV filtri enakomerno porazdeljeni, kar je pomembno za zagotavljanje visokega SPF. Prav tako lahko psevdoplastični sistemi najprej stečejo za lažje nanašanje, nato pa se filmu zveča viskoznost za večjo obstojnost (29).

Na grafu 3 so prikazane viskoznostne krivulje izdelkov za zaščito pred soncem pri rotacijski obremenitvi, v preglednici X pa so navedene vrednosti viskoznosti pri začetni ter končni strižni hitrosti.



Graf 3: Viskoznostne krivulje izdelkov za zaščito pred soncem pri rotacijski obremenitvi

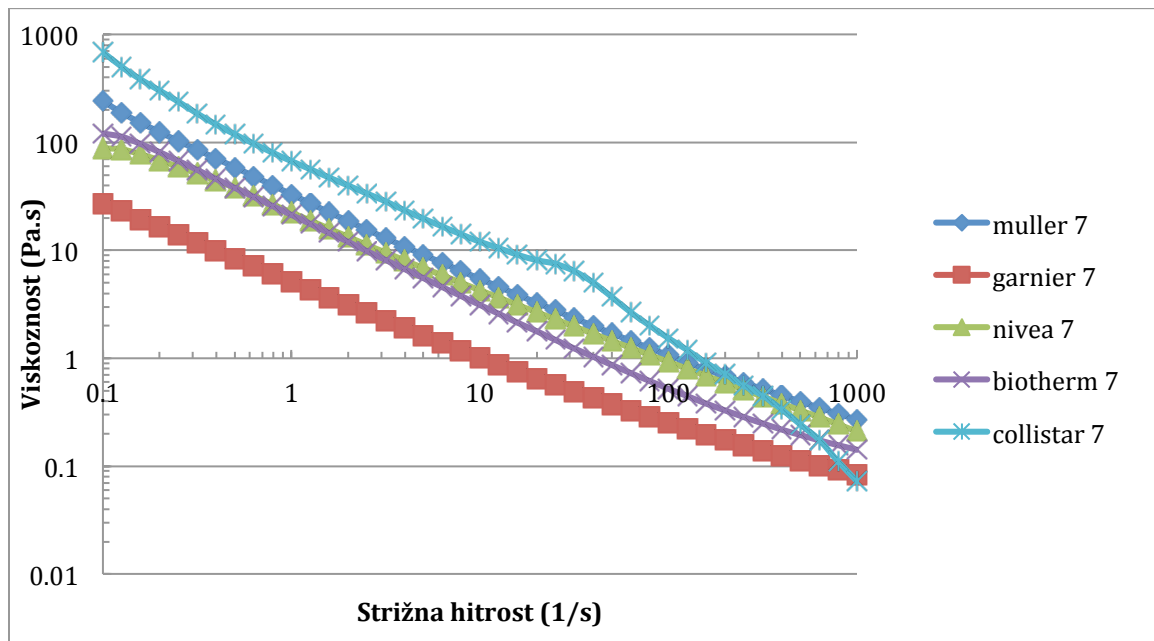
Preglednica X: Sprememba viskoznosti v odvisnosti od strižne hitrosti pri konstantni temperaturi 25 °C

	Začetna strižna hitrost (0,1 s⁻¹)	Končna strižna hitrost (1000 s⁻¹)
Muller lavazon ZF 30	216,00 Pa s	0,25 Pa s
Garnier ambre ZF 30	37,43 Pa s	0,08 Pa s
Nivea ZF 30	67,93 Pa s	0,20 Pa s
Biotherm ZF 30	107,00 Pa s	0,14 Pa s
Collistar ZF 30	757,67 Pa s	0,05 Pa s
Nivea sun ZF 30	8,92 Pa s	0,05 Pa s

Viskoznosti niso enakega velikostnega razreda. Začetne vrednosti se gibljejo od približno 8,92 Pa s do 760,00 Pa s, končne pa od približno 0,05 Pa s do 0,25 Pa s.

Najdražji izdelek Collistar ima najvišjo začetno vrednost viskoznosti ter najnižjo končno vrednost, kar pomeni, da je pri tem izdelku viden večji padec viskoznosti kot pri drugih. Z drugo najvišjo začetno vrednostjo viskoznosti sledi najcenejši izdelek Muller Lavazon, najmanjšo začetno vrednost ima Nivea sun.

Izdelke smo termično obremenili ter jih izpostavili na 40 °C za 7 dni. Nato smo ponovno izmerili viskoznost v odvisnosti od strižne hitrosti. Izdelkom je prav tako viskoznost padala. Na grafu 4 so prikazane viskoznostne krivulje izdelkov za zaščito pred soncem pri rotacijski obremenitvi po 7-dnevni izpostavitvi na 40 °C. V preglednici XI so navedene vrednosti viskoznosti pri začetni ter končni strižni hitrosti.



Graf 4: Viskoznostne krivulje izdelkov za zaščito pred soncem pri rotacijski obremenitvi in po 7-dnevni izpostavitvi na 40 °C

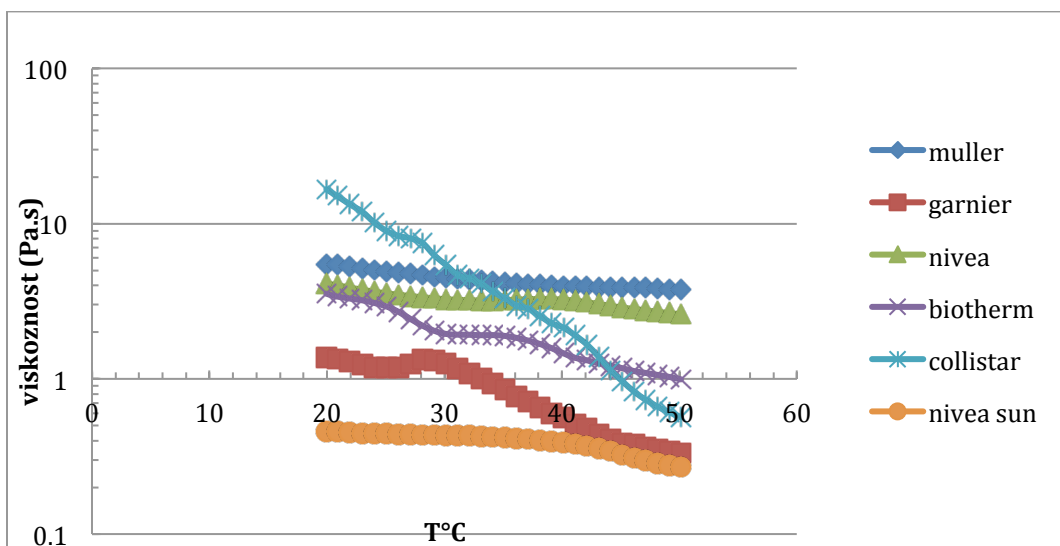
Preglednica XI: Sprememba viskoznosti v odvisnosti od strižne hitrosti pri konstantni temperaturi – 25 °C po 7-dnevni izpostavitvi na 40 °C

	Začetna strižna hitrost (0,1 s⁻¹)	Končna strižna hitrost (1000 s⁻¹)
Muller lavazon ZF 30	241,50 Pa s	0,26 Pa s
Garnier ambre ZF 30	26,85 Pa s	0,08 Pa s
Nivea ZF 30	88,50 Pa s	0,21 Pa s
Biotherm ZF 30	121,50 Pa s	0,14 Pa s
Collistar ZF 30	688,00 Pa s	0,07 Pa s
Nivea sun ZF 30	9,39 Pa s	0,05 Pa s

Pri izdelkih Muller lavazon, Nivea, Biotherm ter Nivea sun se je viskoznost po 7 dneh na 40 °C za majhen delež zvečala, pri izdelkih Garnier ambre ter Collistar, se je pa zmanjšala. Razlog za zvišanje viskoznosti je verjetno večje izparjevanje topil pri segrevanju. Znižanje viskoznosti po termični obremenitvi lahko pripišemo razpadu kakšne od komponent izdelka.

Padec viskoznosti je pri vseh izdelkih pri rotacijski obremenitvi izdelkov podoben kot pred segrevanjem.

Proučili smo še viskoznost v odvisnosti od temperature (20 °C – 50 °C) pri konstantni strižni hitrosti. Ugotovili smo, da pričakovano vsem izdelkom pada viskoznost tudi v odvisnosti od temperature. Na grafu 5 so prikazane viskoznostne krivulje izdelkov za zaščito pred soncem pri temperaturni obremenitvi, v preglednici XII pa so navedene vrednosti viskoznosti pri posameznih temperaturah.



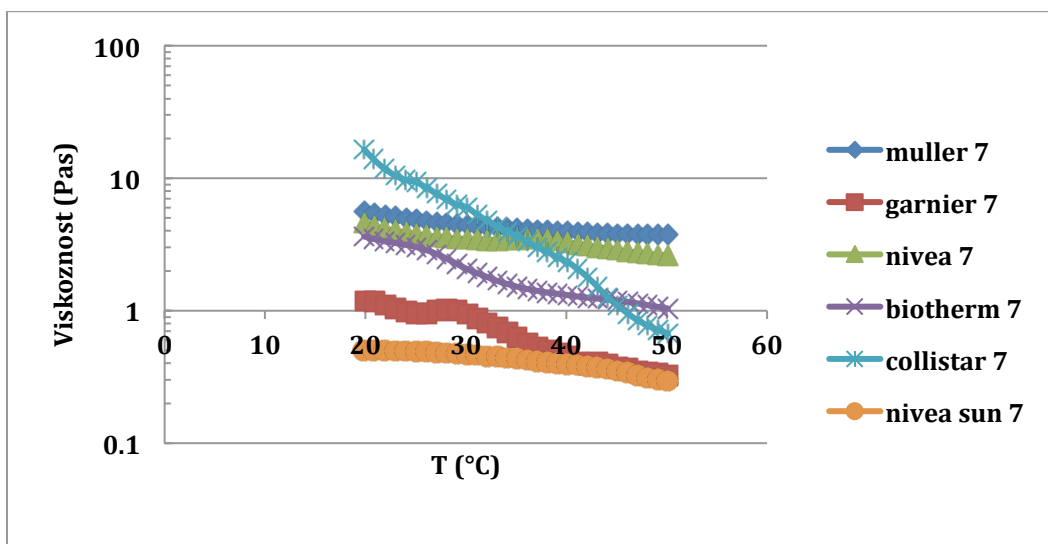
Graf 5: Viskoznostne krivulje izdelkov za zaščito pred soncem pri temperaturni obremenitvi pri konstantni strižni hitrosti

Preglednica XII: Sprememba viskoznosti v odvisnosti od temperature pri konstantni strižni hitrosti

	Začetna temperatura (20 °C)	25 °C	Končna temperatura (50 °C)
Muller lavazon ZF 30	5,49 Pa s	4,92 Pa s	3,77 Pa s
Garnier ambre ZF 30	1,37 Pa s	1,17 Pa s	0,33 Pa s
Nivea ZF 30	4,11 Pa s	3,55 Pa s	2,60 Pa s
Biotherm ZF 30	3,52 Pa s	2,92 Pa s	0,99 Pa s
Collistar ZF 30	16,68 Pa s	8,95 Pa s	0,56 Pa s
Nivea sun ZF 30	0,45 Pa s	0,44 Pa s	0,27 Pa s

Pri izdelkih Lavazon, Nivea in Nivea sun je bil padec viskoznosti konstanten in minimalen. Viskoznost je padala hitreje pri izdelkih Garnier, Biotherm, največji padec pa se je pokazal pri najdražjem izdelku Collistar.

Na grafu 6 so razvidne viskoznostne krivulje izdelkov za zaščito pred soncem pri temperaturni obremenitvi po 7-dnevni izpostavitvi na 40 °C. Prav tako so v preglednici XIII navedene vrednosti viskoznosti pri posameznih temperaturah.



Graf 6: Viskoznostne krivulje izdelkov za zaščito pred soncem pri temperaturni obremenitvi in po 7-dnevni izpostavitvi na 40 °C

Preglednica XIII: Sprememba viskoznosti v odvisnosti od temperature pri konstantni strižni hitrosti in po 7-dnevni izpostavitvi na 40 °C

	Začetna temperatura (20 °C)	25 °C	Končna temperatura (50 °C)
Muller lavazon ZF 30	5,60 Pa s	4,87 Pa s	3,75 Pa s
Garnier ambre ZF 30	1,18 Pa s	0,96 Pa s	0,32 Pa s
Nivea ZF 30	4,60 Pa s	3,77 Pa s	2,59 Pa s
Biotherm ZF 30	3,63 Pa s	3,02 Pa s	1,03 Pa s
Collistar ZF 30	16,58 Pa s	9,33 Pa s	0,67 Pa s
Nivea sun ZF 30	0,50 Pa s	0,49 Pa s	0,29 Pa s

Kot pri merjenju viskoznosti v odvisnosti od strižne hitrosti po 7 dneh na 40 °C, se je prav tako tudi pri merjenju viskoznosti v odvisnosti od temperature po 7 dneh na 40 °C viskoznost zvečala pri izdelkih Muller lavazon, Nivea, Biotherm in Nivea sun. Enako se je viskoznost znižala pri izdelkih Garnier ambre in Collistar. Pri izdelku Collistar se je prav tako pokazal največji padec viskoznosti.

4.7 ORGANOLEPTIČNE LASTNOSTI IZDELKOV ZA ZAŠČITO PRED SONCEM

Ker je na tržišču ogromno izdelkov z zadovoljivimi lastnostmi glede zaščite pred UV žarki, se potrošniki pri nakupu osredotočajo tudi na organoleptične lastnosti izdelkov. Med njimi so najbolj pomembni barva, vonj, konsistenca, mazljivost, transparentnost ter film na koži. Nesprejemljivo je, da vonj ali barva izdelka potrošniku nista všeč, izdelek mora imeti pravo konsistenco za nanos na kožo, estetsko je bolj sprejemljivo, da je izdelek transparenten, prav tako mora dajati dober občutek na koži po nanosu.

Proučevanim šestim izdelkom za zaščito pred soncem smo v ta namen ugotovili tudi organoleptične lastnosti.

Barva in transparentnost:

Transparentnost je v izdelkih za zaščito pred soncem zaželjena zaradi estetskega vidika. V izdelkih, ki vsebujejo titanov dioksid, je transparentnost odvisna od lomnega količnika in velikosti delcev titanovega dioksida. Vsi testirani izdelki za zaščito pred soncem so bili bele barve. Izdelek Nivea sun, ki titanovega dioksida ni vseboval, se je izkazal za najbolj transparentnega. Najmanj transparenten je bil izdelek Collistar, ki se je pri SEM analizi izkazal kot izdelek z največjimi delci. Drugi izdelki so bili vsi transparentni, zaradi delcev titanovega dioksida, manjših od 100 nm.

Vonj:

Izdelki za zaščito pred soncem imajo ogromno različnih vonjev. Pet od šestih testiranih izdelkov je imelo med sestavinami naveden parfum, zato so bili posledično dišeče vonje po citrusih, medu, cvetju. Izdelek najvišje cene, Collistar, je oglaševan kot izdelek brez parfumov, zaradi česar bi sklepali, da izdelek nima vonja. Izkazalo se je ravno nasprotno, saj izdelek vsebuje neprijeten vonj po plastiki.

Mazljivost in konsistenca:

Vsi izdelki so bili primerne viskoznosti, da so se na kožo lepo nanegli ter bili dobro mazljivi. Izdelka Nivea sun in Garnier sta se izkazala za najmanj viskozna, medtem ko je bil izdelek Collistar najbolj viskozen in zaradi tega morda malo težje mazljiv.

Film na koži:

Vsi testirani izdelki so se v kožo hitro vpili. Masten občutek so pustili izdelki Muller lavazon, Garnier in Nivea sun, medtem ko je izdelek Biotherm kožo navlažil in hladil. Izdelka Nivea in Collistar na koži nista pustila neprijetnega občutka.

5. SKLEP

Izdelki za zaščito pred soncem različnih proizvajalcev različnega cenovnega razreda ter enakega zaščitnega faktorja, so poleg titanovega dioksida vsebovali še 3 do 6 organskih UV filtrov za doseganje določenega zaščitnega faktorja. Izdelek najnižje cene, Muller lavazon, je vseboval 3 organske UV filtre, izdelek najdražje cene, Collistar, pa 6. Najdražji izdelek je prav tako vseboval največ UV filtrov, ki ščitijo pred UV A žarki.

Izdelek znamke Muller lavazon je imel največjo vsebnost anorganskih snovi, izdelek znamke Biotherm pa najmanjšo, sledil mu je najdražji izdelek Collistar. Ker pa h končni zaščiti izdelka za zaščito pred soncem vplivajo tudi organski UV filtri, lahko zaključimo, da na učinkovitost izdelkov cena nima vpliva.

Vzorci TiO_2 , katerih slike smo posneli z vrstično elektronsko mikroskopijo, so bili izolirani s TGA. Pri vseh so bili opazni agregati, kar je po vsej verjetnosti posledica visokih temperatur med termogravimetrijsko analizo. Največje delce TiO_2 je vseboval vzorec Collistar, pri izdelku Biotherm pa primarnih delcev nismo uspeli detektirati. Večji delci TiO_2 imajo večjo zaščito pred UV A žarki, a zmanjšajo SPF.

Elementna analiza treh vzorcev je pokazala, da vsi vsebujejo enake elemente po enakem padajočem vrstnem redu. V vseh treh analiziranih izdelkih je bilo največ prisotnega titana, zaradi titanovega dioksida kot anorganskega UV filtra, sledil je silicij.

Z diferenčno dinamično kalorimetrijo smo ugotovili, da je največ energije za zamrznitev, kot tudi za taljenje izdelka bilo potrebne pri najdražjemu izdelku, prav tako je ta zamrznil ter se stalil pri najvišji temperaturi.

Z reološkimi meritvami izdelkov za zaščito pred soncem smo ugotovili, da vsi izkazujejo psevdoplastično vedenje, saj je viskoznost vsem izdelkom padala pri temperaturni in strižni obremenitvi. Največji padec viskoznosti smo zabeležili pri izdelku najvišje cene, Collistar, tako pred kot tudi po termični obremenitvi. Pri drugih izdelkih je viskoznost padala konstantno. Zaradi visokih poletnih temperatur je pomembno, da izdelki za zaščito

pred soncem pod visokimi temperaturami ohranijo svojo viskoznost za optimalen nanos izdelka na kožo.

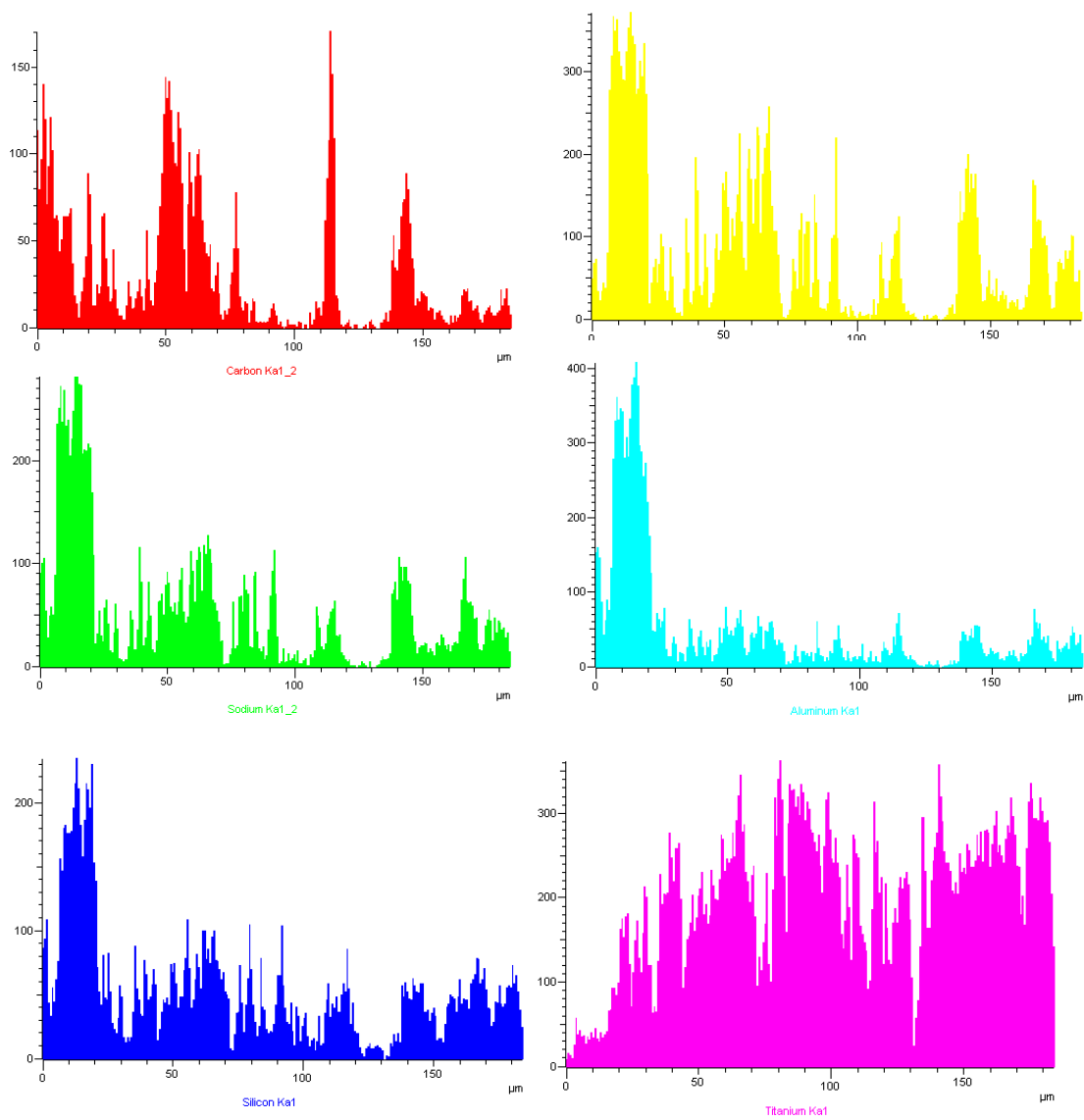
Ker k ceni izdelka za zaščito pred soncem ter izbiri potrošnikov med izdelki na tržišču pripomorejo tudi druge sestavine kot samo UV filtri, smo izdelkom ugotovili organoleptične lastnosti – barvo in transparentnost, vonj, mazljivost, konsistenco ter film na koži. Vsi izdelki so se izkazali za transparentne, a je bil med tistimi, ki so vsebovali titanov dioksid, najmanj transparenten izdelek Collistar. Prav tako smo ugotovili, da ima najdražji izdelek Collistar najmanj primeren vonj. Prav tako je bil izdelek Collistar zaradi visoke viskoznosti težje mazljiv v primerjavi z drugimi izdelki, na koži pa v primerjavi z izdelki Muller, Garnier in Nivea sun ni pustil mastnega občutka.

6. VIRI

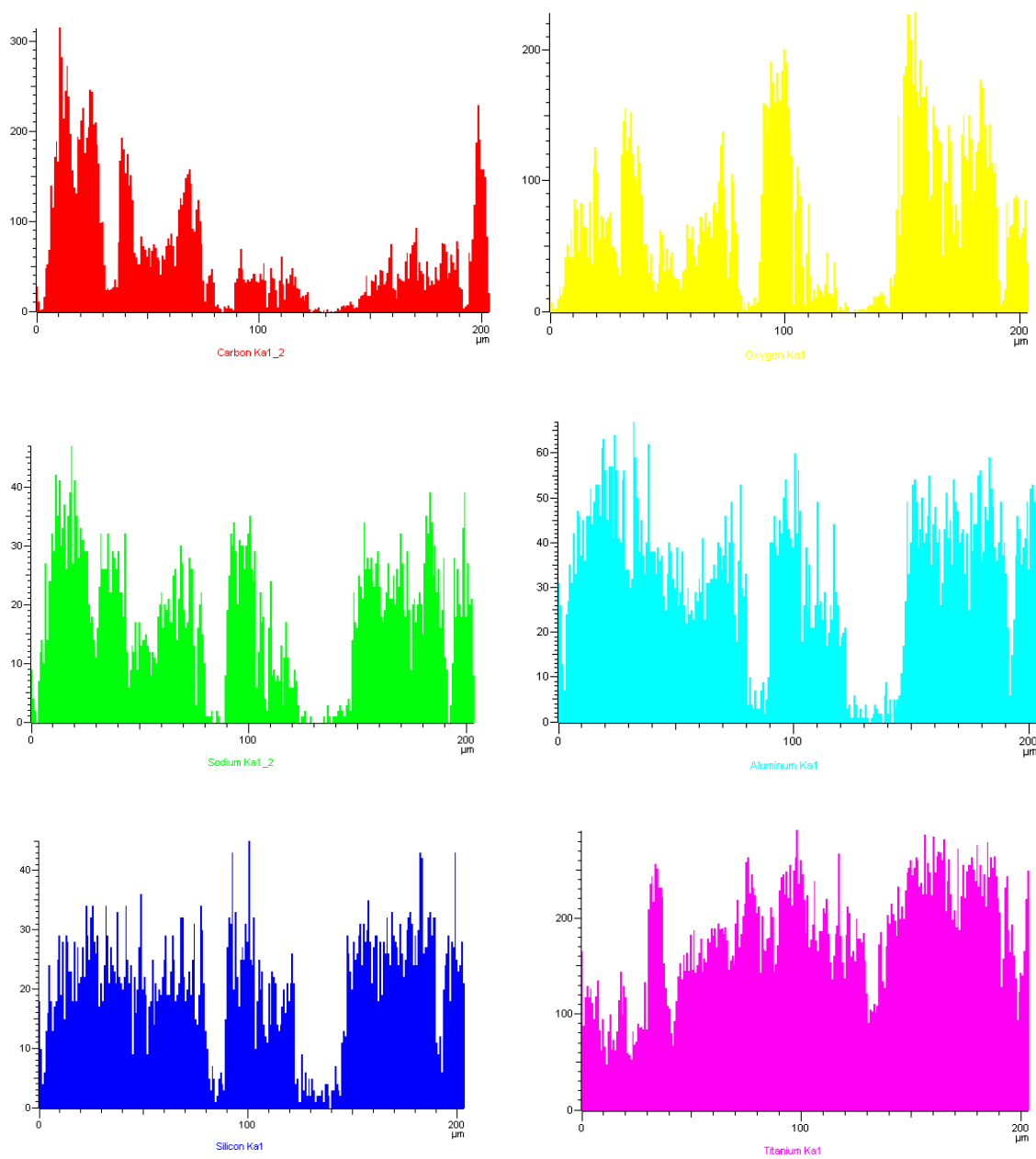
1. Donald L. Volz, Gretchen Stahmer DeMoss: Investigating Environmental Science Through Inquiry, Vernier Software & Technology, 2014
2. Kullavanijaya P, Lim H W: Photoprotection. J Am Acad Dermatol 2005; 52: 937-58
3. <http://www.temis.nl/uvradiation/info/index.html>, datum vpogleda: 18. 6. 2016
4. <https://www.boundless.com/physics/textbooks/boundless-physics-textbook/electromagnetic-waves-23/the-electromagnetic-spectrum-165/ultraviolet-light-596-11177/>, datum vpogleda: 19. 6. 2016
5. Sambandan D R, Ratner D.: Sunscreens: An overview and update. J Am Acad Dermatol 2011; 64: 748-758
6. Priporočilo komisije o učinkovitosti izdelkov za zaščito pred soncem in s tem povezanimi trditvami proizvajalca, Uradni list Evropske unije, 2006/647/ES; 265: 39-43
7. http://www.medscape.com/viewarticle/576849_10, datum vpogleda: 19. 6. 2016
8. <http://www.skinacea.com/faq/sunscreen/s05-spf-vs-ppd.html#.V6yRICjswzk>, datum vpogleda: 19. 6. 2016
9. D. Moyal et al: The revised COLIPA in vitro UVA method. International Journal of Cosmetic Science 2012: 1-6
10. Lautenschlager S, Wulf H C, Pittelkow M R: Photoprotection. Lancet 2007; 370: 528-537
11. Wolf R, Wolf D et al: Sunscreens. Clin Dermatol 2001; 19: 452-459
12. <http://www.badgerbalm.com/s-31-broad-spectrum-uva-sunscreen-protection.aspx>, datum vpogleda: 19. 6. 2016
13. T. Muthny, M. Moravcova. Skin Aging in the Context of Sun Damage and Immune Response Alterations. SOFW Journal 2013: 139: 2-10
14. F. Bennett. Skin Immune Systems and Inflammation: Protector of the Skin or Promoter of Aging? Journal of Investigative Dermatology Symposium Proceedings 2008: 13: 15-19

15. Protection Against Photoaging, Aging Skin Net, Am. Academy of Dermatology 2005
16. Serpone N, Dondi D, Albini A: Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products. *Inorg Chim Acta* 2007; 360: 794-802
17. Gonzales S et al: The latest on skin photoprotection. *Clin Dermatol* 2008; 26: 614-626
18. Yang H, Zhu S, Pan N: Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme.
19. COUNCIL DIRECTIVE (76/768/EGS), ANNEX VII (List of UV filters which cosmetic products may contain)COUNCIL DIRECTIVE (76/768/EGS), ANNEX VII (List of UV filters which cosmetic products may contain)
20. <http://projekti.gimvic.org/2009/2a/kataliza/fotokataliza.html>, datum vpogleda: 10 5. 2016
21. Newman M D, Stotland M, Ellis J I: The safety of nanosized particles in titanium dioxide and zinc oxide-based sunscreens. *J Am Acad Dermatol* 2009; 61: 685-692
22. http://www.cinkarna.si/si/files/default/tio2/tdma_about_tio2_final_29032012_prevod_konni.pdf), datum vpogleda: 8. 5. 2016
23. Masaru Kobayashi, William Kalriess: Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide and Zinc Oxide. *C & T* 1997, 112: 83-85
24. Coats, A. W.; Redfern, J. P.: Thermogravimetric Analysis: A Review, *Analyst* 1053: 906–924
25. P. Gill, T T. Moghadam, B. Ranjbar: Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience. *Journal of biomolecular techniques* 2010: 21: 167-193
26. <http://web.bf.uni-lj.si/bi/mikroskopija/mikroskop-sem.php#more>, datum vpogleda: 18. 6. 2016
27. Joseph Goldstein: Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Springer, 2003
28. <http://www.skinacea.com/sunscreen/uv-filters-chart.html>, datum vpogleda: 19. 6. 2016
29. Gaspar LR, Campos P: Rheological behavior and the SPF of sunscreens. *Int J pharm* 2003; 250: 35-44

7.PRILOGE



Slika 9: Elementna analiza izdelka za zaščito pred soncem znamke Garnier



Slika 10: Elementna analiza izdelka za zaščito pred soncem znamke Collistar