



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Monika Šoltić

Studentica poslijediplomskog sveučilišnog studija kemije, smjer: analitička kemija

ANALIZA NANOČESTICA TITANIJEVOG DIOKSIDA I CINKOVOG OKSIDA U KREMAMA ZA SUNČANJE

Prema radu: P. J. Lu, S. C. Huang, Y. P. Chen, L. C. Chiueh, D. Y. C. Shih, *Journal of food and drug analysis*, **23** (2015) 587-594

Kemijски seminar 1

Zagreb, 2023.

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. UV FILTRI U KREMAMA ZA SUNČANJE | 2 |
| 2.1. TiO ₂ i ZnO | 2 |
| 3. NANOČESTICE TiO₂ i ZnO | 4 |
| 3.1. POTENCIJALNA TOKSIČNOST NANOČESTICA ZA LJUDSKO ZDRAVLJE | 5 |
| 4. ANALIZA TiO₂ I ZnO U KREMAMA SUNČANJE | 6 |
| 4.1. PRIPREMA UZORAKA | 6 |
| 4.2. OBRADA PODATAKA..... | 7 |
| 4.2.1. AFM I LSCM..... | 7 |
| 4.2.2. XRD | 7 |
| 4.2.3. TEM..... | 9 |
| 5. ZAKLJUČAK | 11 |
| 6. POPIS LITERATURE | 12 |

1. UVOD

Poznato je da vidljivo (VIS) zračenje (400-760 nm) čini 44,3% sunčevog zračenja koje dopire do Zemlje, a infracrveno (IR) zračenje (760-1106 nm) 49,5%. Budući da ozonski omotač apsorbira većinu ultraljubičastog (UV) zračenja (100-400 nm), samo 6,2% tog zračenja dopire do Zemlje. Od toga, 98% je ultraljubičasto A (UVA) (320-400 nm), a ostalih 2% ultraljubičasto B (UVB) (290-320 nm) zračenje. Ultraljubičasto C zračenje (UVC) (100-290 nm) je najopasnije, no ono ne dopire do površine Zemlje. UVA dijeli se na UVA I (320-340 nm) i UVA II (340-400 nm) i ono prodire dublje u kožu, do dermisa i oštećuje kolagen i druge proteine dermalnog matriksa, može potaknuti pigmentaciju te dovesti do pojave mnogih promjena kože povezanih sa starenjem. UVB zračenje odgovorno je za tamnjenje kože i preplanuli ten, ali zbog veće energije i kraće valne duljine uzrokuje trenutno oštećenje kože, što dovodi do crvenila kože (eritema) i opekline.^{1,2,3} Osim toga, istraživanja su pokazala da pretjerana izloženost UV zračenju može biti uzrok raka kože. Molekularni mehanizmi pomoću kojih UV zračenje izaziva rak kože uključuju izravna ili neizravna oštećenja DNA, stvaranje pirimidinskih dimera ili reaktivnih kisikovih vrsta (ROS), poticanje zaustavljanja staničnog ciklusa, imunološke depresije, stanične apoptoze ili transkripcijskih promjena.^{4,5} Osim štetnih djelovanja, UV zračenje bitno je za sintezu vitamina D koji ima važnu ulogu u ravnoteži kalcija u organizmu te zdravlja kostiju i zubi.¹

Zbog oštećenja ozonskog omotača, intenzitet UV zračenja koje dopire do Zemlje posljednjih se godina povećao, a prekomjerno izlaganje UV zračenju može uzrokovati štetne učinke na ljudsko zdravlje. Kako bi se izbjeglo takvo štetno djelovanje UV zračenja za vrijeme izlaganja suncu, preporučuje se korištenje proizvoda za zaštitu od sunca koji smanjuju ili minimiziraju te štetne učinke. Aktivne komponente krema za sunčanje nazivaju se UV filtri i oni mogu transformirati, raspršiti ili apsorbirati UV zračenje i tako smanjiti njegov štetan učinak.^{1,2,6}

U proteklom desetljeću došlo do brzog porasta proizvodnje i korištenja krema za sunčanje koje sadrže nanomaterijale kao UV filtre. Najčešće se koriste anorganski UV filtri, titanijev dioksid i cinkov oksid, u nanometarskim dimenzijama. To je izazvalo zabrinutost zbog utjecaja nanočestica (NP) na zdravlje ljudi, pa se iz tog razloga razvijaju metode za najbolju karakterizaciju nanomaterijala u kozmetičkim proizvodima.⁷

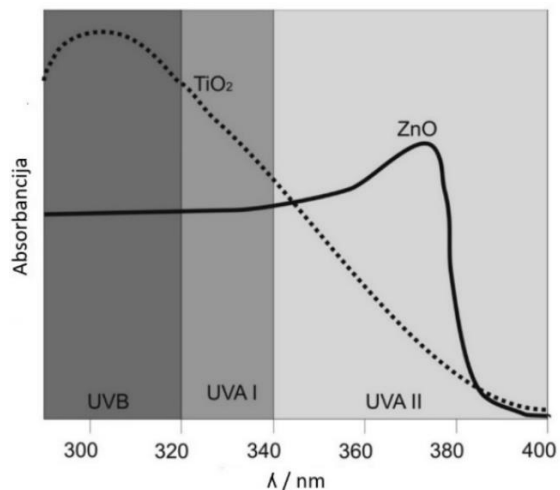
2. UV FILTRI U KREMAMA ZA SUNČANJE

UV filtri mogu se svrstati u dvije skupine. Prvu skupinu čine anorganski UV filtri koji se još nazivaju i fizikalni jer je njihov način zaštite kože od sunčevog zračenja povezan s fizikalnim fenomenima; raspršenjem i refleksijom UV zračenja. Drugu skupinu čine organski ili kemijski UV filtri, a njihov način djelovanja povezan je s kemijskim promjenama u njihovim molekulama koje sprječavaju da UV zračenje dopre do kože. Međutim, ispravni nazivi UV filtra su anorganski i organski, jer se oni razlikuju po svojem molekularnom sastavu, a fizikalni i kemijski izrazi odnose se zapravo na način djelovanja tih UV filtra.² Anorganski UV filtri su uglavnom metalni oksidi i najčešće se koriste titanijev dioksid (TiO_2) i cinkov oksid (ZnO). Kemijski UV filtri su organski spojevi s visokom apsorpcijom u UV području i takvi spojevi obično posjeduju jednu ili više aromatskih struktura, s konjugiranim dvostrukim ugljik-ugljik vezama i/ili karbonilnim skupinama. Primajući energiju UV fotona, organski UV filtri mogu djelovati na tri načina: podvrgnuti se konformacijskim molekularnim promjenama, emitirati zračenje viših valnih duljina ili osloboditi upadnu energiju kao toplinu.²

I anorganski i organski UV filtri mogu zaštititi kožu od UVA i UVB zračenja, no ne apsorbiraju svi organski UV filtri oba UV zračenja. Mnogi apsorbiraju samo UVB zračenje pa stoga anorganski UV filtri nude vrlo bitne prednosti u odnosu na organske. Osim što pružaju zaštitu šireg spektra (pokrivaju UVA i UVB područje zračenja), veća im je fotostabilnost u odnosu na organske. Također, njihova inertnost čini ih idealnim za formuliranje blagih ili hipoalergenih proizvoda za zaštitu od sunca, posebno za djecu i osobe s osjetljivom kožom.^{1,2}

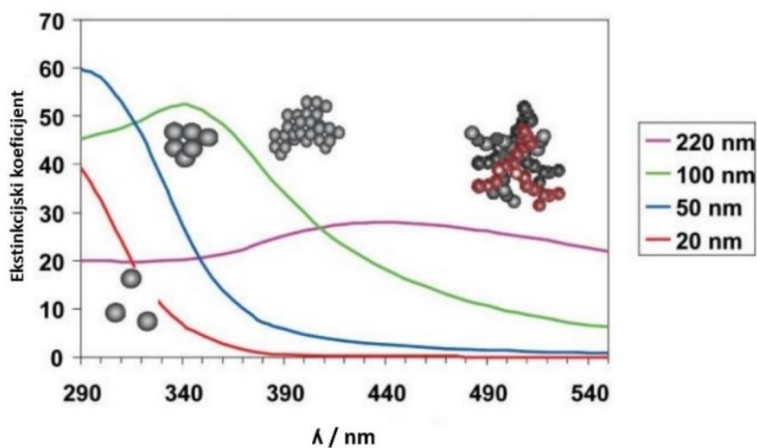
2.1. TiO_2 i ZnO

Titanijev dioksid (TiO_2) ima tri kristalna oblika: anatas, rutil i brukit, ali samo se anatas i rutil koriste u formulacijama krema za zaštitu od sunca. Spektralni raspon zaštite od UV zračenja koji pruža TiO_2 proteže se od UVA II do UVB područja, dok je raspon zaštite cinkovog oksida (ZnO) uglavnom u UVA dijelu spektru što je i vidljivo na slici 1.²



Slika 1. Apsorpcijski spektar TiO₂ i ZnO.²

Nedostatak krema za sunčanje koje u sastavu sadrže TiO₂ i/ili ZnO je bijeli sloj koji takve kreme ostavljaju nakon nanošenja na kožu. Nepoželjni bijeli trag na koži posljedica je veličine čestica i indeksa loma. Osim što imaju visok indeks loma (2,6 za TiO₂ i 1,9 za ZnO), veličina čestica iznad 200 nm ne omogućuje refleksiju samo UV zračenja, već i vidljive svjetlosti (slika 2). Iz tog razloga mnogi proizvođači proizvode mikronizirane ili submikronizirane anorganske UV filtre (čestice nano dimenzija, NP) jer oksidi nanometarskih dimenzija (15-50 nm) pokazuju najmanju refleksiju vidljivog zračenja, čime se smanjuje bijeli trag na koži i poboljšava izgled komercijalnih krema za sunčanje. Upotrebom nanometarskih dimenzija čestica, prirodna neprozirnost uklanja se bez smanjenja njihove učinkovitosti blokiranja UV zračenja.^{2,8}

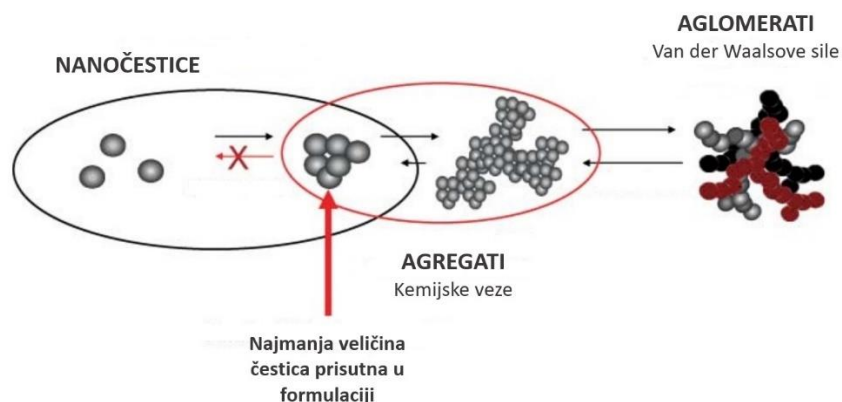


Slika 2. Krivulja prigušenja UV/VIS zračenja izračunata prema Miejevoj teoriji.⁹

3. NANOČESTICE TiO₂ i ZnO

Velika zabrinutost javlja se vezano uz veličinu čestica TiO₂ i ZnO, uz pretpostavku da takve čestice mogu prodrijeti kroz kožu i biti potencijalno toksične za ljudski organizam. Zbog svoje male veličine, nanočestice imaju nekoliko načina ulaska u ljudsko tijelo: inhalacija, gastrointestinalni trakt, dermalna penetracija (koža) i dr.² Koža je najveći ljudski organ i ona ima zaštitnu ulogu, odnosno štiti ljudsko tijelo od štetnih vanjskih utjecaja i sprječava gubitak vode, elektrolita i ostalih tvari iz organizma. Građena od tri dijela: hipodermisa, dermisa i epidermisa. Epidermis je vanjski sloj kože, debljine 50-100 μm, građen od 5 različitih slojeva epidermalnih stanica od kojeg rožnati sloj (*Stratum corneum*, SC) djeluje kao kožna barijera, odnosno ima zaštitnu ulogu.^{10,11} Često se postavlja pitanje da li nanočestice koje se koriste u kremama za sunčanje prodiru kroz kožu i tako ugrožavaju ljudsko zdravlje.

Pojam nanočestica odnosi se na čestice promjera između 1 i 100 nm. TiO₂ i ZnO postoje kao: primarne čestice (5-20 nm), agregati (30-150 nm) i aglomerati (1-100 μm). Jake sile privlačenja između primarnih čestica uzrokuju stvaranje čvrsto vezanih agregata i oni zapravo predstavljaju najmanje čestice koje se pojavljuju u formulacijama krema za sunčanje, budući da su sile potrebne za razbijanje agregata u pojedinačne primarne čestice daleko veće od onih koje se javljaju tijekom proizvodnje takvih krema ili njihove primjene na koži (slika 3). Veći aglomerati nastaju kao rezultat proizvodnje, kada se agregati grupiraju i labavo vežu, no oni ne djeluju kao učinkoviti UV filtri jer ne raspršuju dovoljno dobro UV zračenje.^{9,12}



Slika 3. Prikaz veličine čestica prisutnih u kremama za sunčanje.⁹

3.1. POTENCIJALNA TOKSIČNOST NANOČESTICA ZA LJUDSKO ZDRAVLJE

Često se govori o opasnosti od citotoksičnosti, genotoksičnosti i potencijalnih patoloških posljedica nakon primjene krema za sunčanje koje sadrže nanočestice TiO_2 i ZnO . Međutim, potrebno je uzeti u obzir niz čimbenika da bi se izvukli čvrsti zaključci u pogledu potencijalne toksičnosti nanočestica TiO_2 i ZnO primjenom krema za sunčanje. Od iznimne je važnosti otkriće da velika većina studija ne pokazuje prodiranje nanočestica kroz kožu, već one ostaju na površini kože, u vanjskom rožnatom sloju epidermisa (*Stratum corneum*).^{2,13} Koža svoju zaštitnu funkciju može obavljati pomoću keratinocita smještenih u rožnatom sloju epidermisa koji sprječavaju prodiranje TiO_2 i ZnO u dublje slojeve kože.²

Čestice nanometarskih veličina imaju veću fotokatalitičku reaktivnost s obzirom da to da se ona dodatno povećava kako se relativna površina povećava. Postoje in vitro istraživanja koja pokazuju da u prisutnosti UV svjetla, nanočestice TiO_2 i ZnO mogu inducirati ROS (reaktivne kisikove vrste) koje imaju sposobnost oštećenja staničnih komponenti. Da bi nanočestice TiO_2 i ZnO izazvale negativne učinke, moraju se poklopiti dva događaja. Prvo je fotoekscitacija koja uključuje stvaranje slobodnih radikala, a drugo je dovoljno prodiranje takvih čestica kroz kožnu barijeru kako bi dospjele do živih epidermalnih stanica. Samo ako se oba događaja poklope, javit će se neželjene upalne reakcije kože.⁹ Kako bi to spriječili, nanočestice TiO_2 i ZnO prisutne u kremama za sunčanje modificiraju se da bi se smanjio njihov potencijal za stvaranje ROS-a i posljedično štetnih fototoksičnih učinaka na koži. Tijekom proizvodnog procesa površina nanočestica može se obložiti npr. inertnim silicijevim dioksidom (SiO_2), dimetikonom ($(\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi})_n$) ili aluminijskim oksidom (Al_2O_3) kako bi se smanjilo stvaranje ROS-a. Osim toga, kreme u svojem sastavu mogu sadržavati antioksidanse koji neutraliziraju nastale ROS, a i endogeni zaštitni mehanizmi štite organizam od štetnih učinaka oksidativnog stresa generiranog izlaganjem nanočesticama tako da ne postoji opasnost za ljudsko zdravlje.^{8,13,14,15}

4. ANALIZA TiO₂ I ZnO U KREMAMA SUNČANJE

Kako je upotreba nanočestica u kremama za sunčanje izazvala zabrinutost za ljudsko zdravlje, provedena su istraživanja koja razvijaju metode za najbolju karakterizaciju nanočestica u takvim proizvodima. Da bi odrediti veličinu nanočestica titanijevog dioksida (TiO₂) i cinkovog oksida (ZnO) u komercijalnim kremama za sunčanje, Lu i suradnici koristili su sljedeće tehnike: mikroskopiju atomskih sila (AFM), konfokalnu lasersku skenirajuću mikroskopiju (LSCM), difrakciju rentgenskog zračenja (XRD) i transmisijsku elektronsku mikroskopiju (TEM). Elementni sastav uzoraka određen je energetski-disperzivnom rentgenskom spektroskopijom (EDS).⁷

4.1. PRIPREMA UZORAKA

U svrhu istraživanja, korišteno je i analizirano šest komercijalnih krema za sunčanje koje u kojoj formulaciji sadrže anorganske UV filtre, odnosno dvije su sadržavale samo TiO₂, dvije samo ZnO, a dvije su sadržavale kombinaciju TiO₂ i ZnO. Standardne otopine nanočestica TiO₂ (107 nm, kombinacija anatasa i rutila) i ZnO (76 nm) korištene su kao kontrolni uzorci.

Za AFM, LSCM i XRD analizu korištene su nemođificirane kreme, bez prethodne pripreme uzoraka, dok je za TEM analizu bila potrebna prethodna priprema uzoraka. U 0,05 g kreme za dodano je 8 mL etanola i kap dobivene disperzije nanosena je na ugljikom presvučenu bakrenu mrežicu te osušena na zraku na sobnoj temperaturi.⁷

Tablica 1. Deklaracija analiziranih uzoraka komercijalnih krema za sunčanje.⁷

| UZORAK | Postotak sastojka u kremi (%) | | SPF |
|--------|-------------------------------|-----|-----|
| | TiO ₂ | ZnO | |
| COM 1 | 5 | 10 | 30+ |
| COM 2 | 5 | 10 | 30+ |
| COM 3 | - | 20 | 30+ |
| COM 4 | 1,4 | - | 35 |
| COM 5 | Nije navedeno | - | 50+ |
| COM 6 | - | 6,8 | 30+ |

4.2. OBRADA PODATAKA

4.2.1. AFM I LSCM

Mikroskopija atomskih sila ili AFM (engl. *Atomic Force Microscope*) može detektirati anorganske nanočestice u kremama i pružiti morfološke informacije o metalnim oksidima, ali zbog složenosti kozmetičke formulacije zahtijeva drugu analitičku metodu za usporedbu veličine tih nanočestica.⁷

Konfokalna laserska skenirajuća mikroskopija ili skraćeno LSCM (engl. *Laser scanning confocal microscopy*) je nedestruktivna metoda koja se koristi za procjenu veličine čestica i njihovu distribuciju u kremama za sunčanje, ali ne može odrediti točne veličine tih nanočestica. Slike su pokazale razlike u optičkom kontrastu između organskih ostataka i anorganskih čestica prisutnih u uzorcima krema i u disperziji primarnih čestica, ali se ne mogu razlikovati pojedinačne nanočestice zbog ograničene rezolucije optičke mikroskopije (200 nm). Osim toga, nizak kontrast komponenti u kremama za sunčanje može ograničiti njihovu rezoluciju jer se kontrast slike temelji na različitim indeksima loma.⁷

Iz rezultata može se zaključiti da AFM i LSCM nisu prikladni za određivanje veličine nanočestica TiO₂ i ZnO u kremama za sunčanje.⁷

4.2.2. XRD

Difrakcija rentgenskog zračenja ili XRD (engl. *X-ray diffraction*) koristi se kako bi se odredila svojstva kristala i veličina čestica u netretiranim komercijalnim kremama za sunčanje. Dobiveni difraktogram analiziranih uzoraka krema i standardnih kontrolnih uzoraka TiO₂ (anatas), TiO₂ (rutil) i ZnO prikazan je na slici 4. COM 4 uzorak pokazao je slabe intenzitete pikova za TiO₂, što je u skladu s deklaracijom gdje je naveden nizak sadržaj TiO₂ (1,4%) (tablica 1). Nasuprot tome, drugi uzorci pokazali su visoke intenzitete pikova, što je omogućilo određivanje veličine čestica. Srednja veličina čestica procijenjena je pomoću Scherrerove jednadžbe, a rezultati su navedeni u tablici 2.⁷

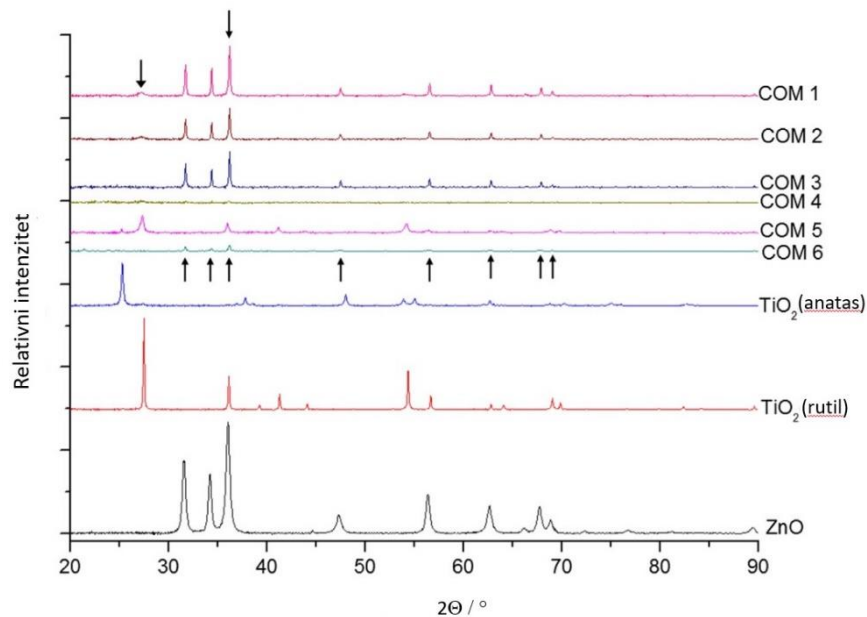
$$D = (0,94 \cdot \lambda) / (\text{FWHM} \cdot \cos\theta)$$

D – veličina čestice

FWHM - puna širina pika na pola maksimuma

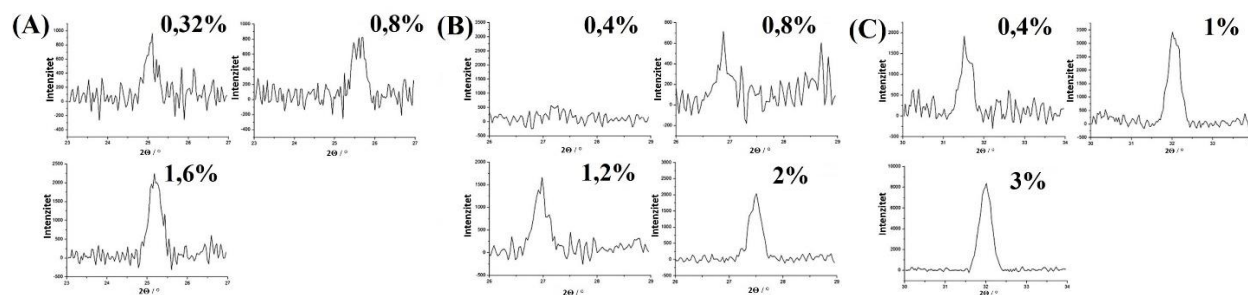
$$\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$$

θ – Braggov kut



Slika 4. Difraktogram uzoraka COM 1-6, TiO₂ anatas, TiO₂ rutil i ZnO. Strelice prema dolje pokazuju 2θ položaje koji proizlaze iz rutilne faze TiO₂, a strelice prema gore pokazuju 2θ položaje koji proizlaze iz strukture ZnO.⁷

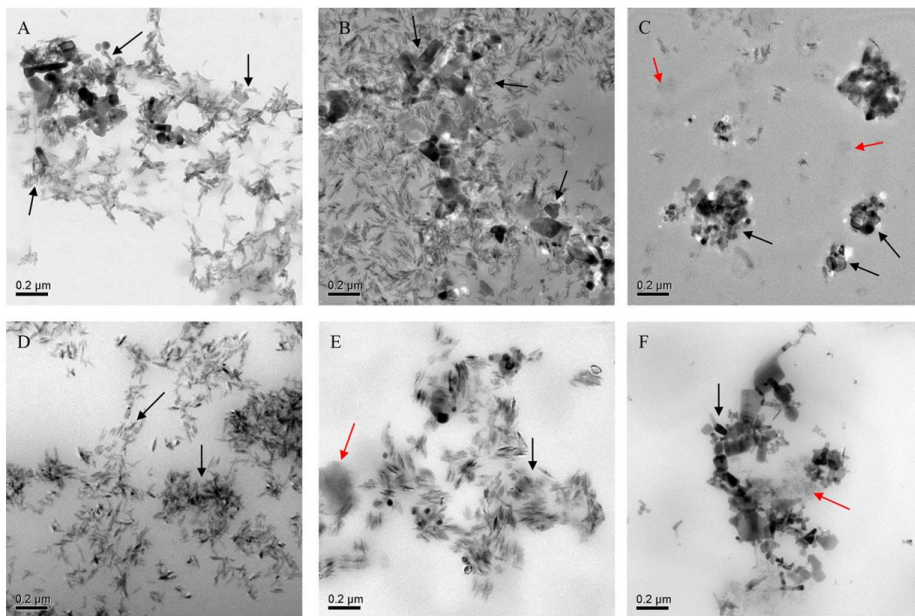
Kako bi se odredile granice detekcije za XRD, analizirani su kontrolni uzorci nanočestica anatasu i rutila (TiO₂) i ZnO pri različitim koncentracijama, Prema slici 5 vidimo da su granice detekcije za anatas TiO₂ 1,6%, za rutil TiO₂ 1,2% i za nanočestice ZnO 1%. Deklarirani sadržaj TiO₂ u COM 4 je 1,4% što je iznad detekcijskih granica za rutil i anatas. To ukazuje da bi organska matrica mogla ometati pri mjerenju veličine čestica. Iz rezultata možemo zaključiti da je XRD prikladan za određivanje kristalne strukture i srednje veličine čestica u nemođificiranim kremama za zaštitu od sunca.⁷



Slika 5. Difraktogrami kontrolnih nanočestica anatasu TiO₂ (A), rutila TiO₂ (B) i ZnO (C) pri različitim koncentracijama.⁷

4.2.3. TEM

Veličina čestica, oblik i sastav komercijalnih krema za sunčanje određeni su kombinacijom TEM-a i EDS-a. Na slici 6 prikazane tu TEM slike uzoraka COM 1-6 gdje se jasno vide nanočestice metalnih oksida, dok ostatak formulacije (organska matrica) ne utječe na razlučivost. Između analiziranih uzoraka otkrivene su razlike u obliku čestica. Igličaste čestice pronađene su u COM 1, 2 i 4, dok su i igličaste i sferne čestice uočene u uzorku COM 5. Svih šest uzoraka sadržavalo je čestice TiO_2 i ZnO koje pokazuju prisutnost čestica manjih od 100 nm. COM 1 i COM 2 sastoje se od mješavine nanočestica TiO_2 i ZnO . Igličast oblika rutila TiO_2 prisutan je u COM 1, COM 2 i COM 4, dok u COM 5 vidimo igličaste i sferične čestice pa možemo zaključiti da su prisutni i anatas i rutil TiO_2 . XRD i TEM dali su komplementarne rezultate te su prikladni za određivanje veličine čestice i sastava u kremama za sunčanje (tablica 2).⁷



Slika 6. TEM slike uzoraka (A) COM 1, (B) COM 2, (C) COM 3, (D) COM 4, (E) COM 5 i (F) COM 6. Slike su dobivene pri intenzitetu snopa od 200 kV i povećanju od 10.000 do 20.000x.

Crne strelice pokazuju na nanočestice metalnih oksida, dok crvene označavaju matricu formulacija krema za sunčanje.⁷

EDS analiza pokazala je prisutnost Si ili Al što ukazuje na to da su površine nanočestica modificirane silicijevim dioksidom i aluminijevim oksidom kako bi se smanjila fotoreaktivnost i minimiziralo stvaranje reaktivnih kisikovih vrsta.⁷

Tablica 2. XRD i TEM rezultati analiziranih uzoraka COM 1-6 i kontrolnih uzoraka TiO₂ (anatas i rutil) i ZnO.⁷

| UZORAK | XRD | | | TEM | | |
|------------------------------|------------------|--------|---|------------------------------------|---------------|-------------------------------|
| | Metalni oksid | Faza | Procijenjena veličina primarne čestice (nm) | Veličina čestica (nm) | Oblik čestice | Prisutni elementi (EDS) |
| COM 1 | TiO ₂ | Rutil | 15 | 30-85 (duljina) 10-20 (širina) | Igličast | Ti, Zn, C, O, Al, Si, (Cu) |
| | ZnO | Vurcit | 56 | 50-110 (duljina) 25-90 (širina) | Raznovrsan | |
| COM 2 | TiO ₂ | Rutil | 12 | 45-85 (duljina) 10-15 (širina) | Igličast | Ti, Zn, C, O, Al, Si, (Cu) |
| | ZnO | Vurcit | 59 | 35-245 (duljina) 20-65 (širina) | Raznovrsan | |
| COM 3 | ZnO | Vurcit | 64 | 20-290 (duljina) 20-85(širina) | Raznovrsan | Zn, C, O, Al, Si, (Cu) |
| COM 4 | TiO ₂ | Rutil | ? ^a | 45-95 (duljina) 10-20 (širina) | Igličast | Ti, C, O, Al, Si, (Cu) |
| COM 5 | TiO ₂ | Anatas | 93 | 25-100 (duljina) 20-80 (širina) | Sferičan | Ti, C, O, Al, Si, (Cu) |
| | | Rutil | 33 | 60-95 (duljina) 10-15 (širina) | Igličast | |
| COM 6 | ZnO | Vurcit | 47 | 20-285 (duljina) 15-85 (širina) | Raznovrsan | Zn, C, O, Si, (Cu) |
| TiO ₂ NP standard | TiO ₂ | Anatas | 23 | 4-48 (duljina) | Raznovrsan | Ti, C, O, (Cu) |
| | | Rutil | 31 | 3-40 (širina) | | |
| ZnO NP standard | ZnO | Vurcit | 29 | 8-47(duljina) 8-47 (širina) | Sferičan | Zn, C, O, (Cu) |

^a Nedostaju informacije

5. ZAKLJUČAK

Da bi se odredila veličina nanočestica metalnih oksida (TiO_2 i ZnO) u komercijalnih kremama za sunčanje, primijenjeno je nekoliko analitičkih metoda. AFM i LSCM nisu bili prikladni za karakterizaciju anorganskih oksida u nemodificiranim i složenim komercijalnim kremama. Nasuprot tome, XRD i TEM su bile prikladne metode za određivanje veličine nanočestica TiO_2 i ZnO . XRD određuje veličinu kristala, dok TEM određuje veličinu čestica i morfologiju. Veličina čestica iz TEM-a i veličina kristala ne moraju iste. Jedna čestica može biti sastavljena od nekoliko kristala ili jedna čestica može biti jedna kristalna domena (ili kristal). Iako su obje metode dale slične rezultate, postoje i neki nedostaci. XRD kao metoda ne može dati sliku nanočestica niti uzorkovati više od 200 nm. TEM može odrediti nanočestice u matrici, ali je potrebna prethodna priprema uzoraka, gdje razrjeđivanje može promijeniti nanočestice što može smetati pri konačnom određivanju agregacije/aglomeracije u proizvodima. Unatoč tome, stalno se razvijaju nove tehnike i traže nove analitičke metode.

Osim toga, prema dosadašnjim istraživanjima, nanočestice TiO_2 i ZnO nisu opasne za zdravlje kada se koriste kao sastojci krema za sunčanje. Te čestice nanometarskih dimenzija koje se koriste kao anorganski, stabilni UV filtri za kozmetičke proizvode za zaštitu od sunca, uglavnom su obloženi npr. SiO_2 kako bi se inhibiralo ili smanjilo stvaranje ROS-a izlaganjem sunčevoj svjetlosti, odnosno UV zračenju. Osim toga, ne postoji dokaz da nanočestice TiO_2 ili ZnO mogu prijeći kožnu barijeru i tako ugroziti ljudsko zdravlje.

Istraživanja ukazuju na to da je rizik od opasnosti povezan s nanočesticama u kremama za sunčanje uvelike nadmašeni prednostima koje te kreme pružaju protiv štetnog UV zračenja i posljedica koje ono nosi (oštećenja kože, opekline, prerano starenje kože, rak kože..).

6. POPIS LITERATURE

1. A. Chisvert, A. Salvador, *Analysis of Cosmetic Products*, 3.1 - UV Filters in Sunscreens and other Cosmetics. Regulatory Aspects and Analytical Methods, Elsevier (2007) str. 83-120.
2. E. B. Manaia, R. C. K. Kaminski, M. A. Corrêa, L. A. Chiavacci, *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences* **49**(2) (2013) 201-209
3. T. G. Smijs, S. Pavel, *Nanotechnology, Science and Applications* **4** (2011) 95-112
4. H. L. P Klug, J. A. Tooze, C. Cherry-Graff, M. R. Anver, F. P. Noona, T. R. Fears, M. A. Tucker, E. C. Fabo, G. Merlino, *Pigm. Cell Melanoma Res.* **23**(6) (2010) 835-837
5. N. Duale, A. K. Olsen, T. Christensen, S. T. Butt, G. Brunborg, *Toxicol. Sci.* **114**(2) (2010) 272-284
6. S. C. Rastogi, *Contact Dermatitis* **46** (2002) 348–351
7. P. J. Lu, S. C. Huang, Y. P. Chen, L. C. Chiueh, D. Y. C. Shih, *Journal of food and drug analysis*, **23** (2015) 587-594
8. N. Veronovski, M. Lešnik, A. Lubej, D. Verhovšek, *Acta Chim. Slov.* **61** (2014), 595-600
9. K. Schilling, B. Bradford, D. Castelli, E. Dufour, J. F. Nash, W. Pape, S. Schulte, I. Tooley, J. van den Boschi and F. Schellauf, *Photochem. Photobiol. Sci.* **9** (2010) 495–509
10. R. R. Wickett, M. O. Visscher, *American Journal of Infection Control* **34**(10) (2006) 98-110
11. F. F. Sahle, T. Gebre-Mariam, B. Dobner, J. Wohlrab, R. H. H. Neubert, *Skin Pharmacol. Physiol.* **28** (2015) 42–55
12. C. Bennat, C. C. Muller-Goymann, *Int. J. Cosmet. Sci.* **22**(4) (2000) 271-283
13. <https://www.tga.gov.au/resources/publication/publications/literature-review-safety-titanium-dioxide-and-zinc-oxide-nanoparticles-sunscreens> (datum pristupa 5. travnja 2023.)
14. D. Vernez, J. J. Sauvain, A. Laulagnet, A. Portela Otaño, N. B. Hopf, K. Batsungnoen, G. Suárez, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **343** (2017) 119-125
15. M. Andreassi, C. Anselmi, *Expert Rev. Dermatol.* **6** (2011) 493–499