

# بررسی اثرهای نانوذره‌های تیتانیم دی‌اکسید بر مقدار حفاظت در برابر پرتوهای فرابنفش در کرم‌های ضد آفتاب

محمود پایه‌قدر\*<sup>+</sup>، امیرحسین ذولفقاری

تهران، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵

**چکیده:** سه نمونه تیتانیم دی‌اکسید تجاری موجود در بازار در اندازه نانو، به منظور استفاده در فرمولاسیون کرم‌های ضد آفتاب و بررسی نقش آن در ویژگی‌های مرتبط با عملکرد ضد آفتاب، یعنی SPF، UVAPF و طول موج بحرانی (λc) انتخاب شد. سپس اندازه ذره‌های این نمونه‌ها با روش اسپکتروسکوپی همبستگی فوتون تعیین و مشخص شد که با اندازه‌ی ذره‌های اعلام شده در برجسب آن‌ها تفاوت زیادی دارد. در نتیجه با استفاده از روش‌های آسیاب کردن و یکنواخت کردن در زمان‌های گوناگون، اندازه ذره‌های اولیه کوچک‌تر شد و از این ذره‌ها در فرمولاسیون مرجع استفاده شد. سپس ویژگی‌های عملکردی هر فرمولاسیون با روش‌های استاندارد تعیین شد. برای هر فرمولاسیون، دو پارامتر مهم شامل pH و غلظت تیتانیم دی‌اکسید در حالت‌های گوناگون و اثر این پارامترها بر عملکرد فرمولاسیون‌های کرم‌های ضد آفتاب مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در بین روش‌های آماده‌سازی، استفاده از یکنواخت کننده‌ی فراصوت بهترین عملکرد (رساندن اندازه‌ی ذره‌ها به ۱۴۲٫۶، ۲۵۴٫۸ و ۳۶۲٫۸ نانومتر برای هر نمونه در ۱۵ دقیقه) و کم‌ترین زمان یکنواخت کردن (۱۵ دقیقه) را برای تمام نمونه‌های تیتانیم دی‌اکسید دارد و از سه نمونه تیتانیم دی‌اکسید، نمونه‌ای که بدون اصلاح و یا پوشش است، کم‌ترین میزان تجمع‌ها را داشته و راحت‌تر از سایر نمونه‌ها کوچک‌تر شده است. به طور کلی فرمولاسیون‌های با کم‌ترین مقدارهای اندازه ذره‌ها، بیش‌ترین مقدار حفاظت در برابر آفتاب (SPF) را فراهم کرد و مشخص است که می‌توان با کمک تیتانیم دی‌اکسید به مقدارهای بالای SPF دست یافت.

**واژه‌های کلیدی:** کرم ضد آفتاب؛ تیتانیم دی‌اکسید؛ فناوری نانو؛ محافظ در برابر آفتاب (SPF)؛ UVAPF؛ طول موج بحرانی.

**KEYWORDS:** Sun cream, Sun Protection Factor (SPF); Nanosized TiO<sub>2</sub>; UVAPF; Critical wavelength.

## مقدمه

به طور چشم‌گیری در صنایع دارویی، آرایشی و بهداشتی و به ویژه در کرم‌های ضد آفتاب افزایش یافته است [۲]. با توجه به گرایش روز افزون به مصرف فرآورده‌های آرایشی و بهداشتی و دارویی، برای بهره‌گیری از این فرآورده‌ها برای حفظ و بهبود سلامت جامعه، کنترل بر ایمنی و عملکرد این فرآورده‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است.

سالیانه مقدار چشمگیری از تیتانیم دی‌اکسید در فرآورده‌های آرایشی و بهداشتی و دارویی، هم به عنوان رنگ و هم به عنوان صافی‌های ضد آفتاب استفاده می‌شود [۱]. در سال‌ها اخیر و با رونق گرفتن فناوری‌های نانو در جهان و به دلیل ویژگی‌های یگانه نانوذره‌های تیتانیم دی‌اکسید، به کارگیری این ماده

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: mpayehghadr@pnu.ac.ir

برای بهبود برخی از ویژگی‌های تیتانیوم دی‌اکسید، بیش‌تر آن را با موادی مثل آلومینا یا سیلیکا پوشش می‌دهند. این پوشش‌ها می‌توانند مانع از انجام برخی واکنش‌ها بین سطح بلورهای نانوذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید بسیار فعال و زمینه‌ای که در آن پخش شده شود. همچنین می‌توانند به پخش آسان‌تر تیتانیوم دی‌اکسید در زمینه منجر شوند [۱۱ - ۹]. دی‌اکسید تیتانیوم در هنگام تولید دارای اندازه‌هایی است که بی‌درنگ توسط سازنده اندازه‌گیری و به عنوان اندازه ذره اولیه، اعلام می‌شود. این بلورها توسط پیوندهای اتمی و یا مولکولی به یکدیگر متصل شده‌اند و تنها در شرایط بسیار سخت فیزیکی امکان شکستن آن‌ها و تبدیل آن‌ها به اندازه‌های کوچک‌تر وجود دارد. این ذره‌های اولیه به‌طور عمده با گذشت زمان تجمع<sup>(۲)</sup> یافته و ذره‌های مجتمع را که دارای ابعاد بزرگ‌تری هستند شکل می‌دهند. خود این ذره‌ها مجتمع شده نیز ممکن است در کنار یکدیگر جمع شده و ذره‌های مجتمع شده بزرگ‌تر را تشکیل دهند [۱۲].

تیتانیوم دی‌اکسید، نور را در طول موج‌های ۴۰۵ نانومتر و کم‌تر جذب می‌کند و به دلیل داشتن ضریب شکست بسیار بالا به‌طور مؤثر نور را منعکس می‌کند. هر دوی این اثرات، یعنی جذب و بازتابش، در قدرت حفاظت به دست آمده از تیتانیوم دی‌اکسید در برابر تابش‌های فرابنفش مؤثر هستند. طبق محاسبه‌های نظری و داده‌های به دست آمده از مطالعه‌های تجربی، اثبات شده است که برای تیتانیوم دی‌اکسید با ابعاد کم‌تر از میکرون کاهش شدت پرتوهای UVB به‌طور عمده به دلیل پدیده جذب و کاهش UVA با پدیده بازتابش پرتوها است. به عبارت دیگر، تیتانیوم دی‌اکسید جذب UVB و بازتابنده UVA است [۱۴، ۱۳]. کاهش اندازه ذره‌ها به گستره نانو، بر بسیاری از ویژگی‌های تیتانیوم دی‌اکسید تأثیر خواهد گذاشت. برای نمونه، می‌توان از تغییر در مساحت سطح، جابه‌جایی در انرژی‌های پیوند و میزان دسترسی بارهای حامل به سطح نام برد. نانو تیتانیوم دی‌اکسید سطح قابل دسترسی بیش‌تری دارد. این افزایش سطح سبب فعالیت بیش‌تر کاتالیستی و جذب بیش‌تر نور فرابنفش در طول موج‌های خاص خواهد شد [۱۵]. نانوذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید سبب افزایش عملکرد این ماده در فرآورده‌های ضدآفتاب شده است [۱۷، ۱۶].

ده درصد از پرتوهای رسیده از خورشید به زمین، پرتوهای فرابنفش است. این پرتوها، به سه بازه‌ی UVC (۲۰۰ تا ۲۹۰ نانومتر)، UVB (۲۹۰ تا ۳۲۰ نانومتر) و UVA (۳۲۰ تا ۴۰۰ نانومتر)

نانو تیتانیوم دی‌اکسید نسبت به حالت توده‌ای آن شفاف بوده و به عنوان جاذب تابش فرابنفش یا کاتالیست نوری مؤثرتر است. شفافیت و جاذب بودن آن نسبت به تابش فرابنفش، کاربرد مؤثر آن را به عنوان صافی حفاظتی برای کرم‌های ضدآفتاب فراهم می‌کند [۷ - ۳]. در دهه‌های گذشته به دلیل نبود پیشرفت فناوری نانو، اندازه این ذره‌ها بیش‌تر در اندازه‌ی میکرون بوده و در نتیجه، سبب بروز برخی مشکل‌ها به ویژه در فرمولاسیون کرم‌های ضدآفتاب بوده است. با توسعه فناوری نانو، نانوذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید به‌صورت خالص و یا پوشش داده شده در صنایع آرایشی، بهداشتی و دارویی استفاده شده است. نبود اطلاعات کافی در مورد ایمنی این نانومواد سبب بروز نگرانی‌هایی در بین مردم و سازمان‌های نظارتی شده است که منجر به تدوین برخی قانون‌های محدودکننده برای مصرف این نانو مواد شده است.

آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان<sup>(۱)</sup>، براساس پژوهش‌هایی که روی موش انجام شده است، تیتانیوم دی‌اکسید را به عنوان "ماده سرطان‌زای احتمالی برای انسان‌ها" ارزیابی کرده است. به‌طوری که استنشاق تیتانیوم دی‌اکسید توسط موش، بر ریه تأثیر داشته و منجر به تومورهای ریوی می‌شود [۸]. مطالعه‌های زیادی در مورد ایمنی نانوذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید توسط نهادهای نظارتی گوناگون از جمله اتحادیه اروپا، سازمان غذا و داروی ایالات متحد و سازمان غذا و داروی استرالیا انجام شده است. اما همچنان نگرانی‌هایی در مورد سلامت مصرف تیتانیوم دی‌اکسید وجود دارد. از سوی دیگر، با بزرگ شدن اندازه ذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید، توانایی این ماده برای محافظت پوست در برابر پرتوهای فرابنفش به ویژه UVB کاسته شده و در نتیجه، افزایش احتمال خطر آسیب دیدن افراد جامعه در برابر آفتاب را به دنبال خواهد داشت. در نتیجه پژوهش برای دست‌یابی به گستره‌ای بهینه از اندازه ذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید در فرمولاسیون‌های کرم‌های ضدآفتاب، که نه تنها نگرانی‌های ایمنی را کمینه کند، بلکه عملکرد درخواهی را نیز برای فرمولاسیون و در نتیجه، برای مصرف‌کننده به دنبال داشته باشد، لازم است. شایان گفتن است، از آنجا که در دهه اخیر نشان داده شده است که پرتوهای UVA خورشید نیز می‌توانند مانند سایر پرتوهای فرابنفش برای سلامتی انسان خطرناک باشند و در چند سال اخیر روش‌هایی برای اندازه‌گیری میزان محافظت در برابر پرتوهای UVA ابداع و مورد استفاده قرار گرفته است، بررسی میزان محافظت در برابر پرتوهای UVA بسیار دارای اهمیت است.

(۱) IARC: International Agency for Research on Cancer

(۲) Aggregation

فرمولاسیون به‌طور مستقیم بر روی پوست انسان اندازه‌گیری می‌کنند. در هر دو روش، تجهیزهای سنجش، ترکیبی از وسایل پزشکی و زیستی با روش‌های پرتوسنجی است [۲۵، ۲۴]. پژوهش‌های گسترده‌ای برای ارزیابی روش تعیین SPF انجام، که سرانجام به روش استاندارد مورد پرتو همه‌ی کشورها منجر شده است [۲۸-۲۶]. در روشی که به عنوان روش استاندارد مورد پذیرش همه است، فاکتور SPF به‌صورت نسبت بین انرژی لازم برای القای پاسخ کمترین اریتمایی بر پوست انسان با و بدون استفاده از فرآورده‌ی ضدآفتاب با به‌کارگیری پرتوهای فوق‌بنفش از منبع مصنوعی، تعریف می‌شود (معادله‌ی (۱)). عبارت MED کمترین مقدار پرتو فرابنفش است که اولین التهاب قابل حس را درگستره تابش پرتو فرابنفش، پس از ۱۶ تا ۲۴ ساعت از تابش نشان دهد. مقدار MED تعیین شده بدون استفاده از کرم ضدآفتاب با MED<sub>u</sub> و با استفاده از کرم ضدآفتاب با MED<sub>p</sub> نشان داده می‌شود. میانگین کل SPFهای منفرد (SPFi) برای فرآورده، به صورت نسبت کمترین میزان اریتمایی محافظت شده (MED<sub>p</sub>) به کمترین میزان اریتمایی بدون محافظت (MED<sub>u</sub>)، تعریف می‌شود (معادله‌ی (۱)).

$$SPFi = MED_{pi} / MED_{ui} \quad (1)$$

در این کار پژوهشی، استفاده از تیتانیوم دی‌اکسید به‌عنوان صافی تابش فرابنفش در فرمولاسیون‌های مواد آرایشی و بهداشتی، به‌ویژه کرم‌های ضدآفتاب مورد توجه قرار گرفته است. چون نانوذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید، تمایل زیادی به تجمع و تشکیل ذره‌های درشت دارند، در نتیجه روش‌هایی نیز برای کاهش این تجمع‌ها و تبدیل به ذره‌های کوچک‌تر انجام شده است.

### بخش تجربی

#### نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم

سه نمونه تیتانیوم دی‌اکسید تجاری موجود در بازار در اندازه نانو تهیه و به منظور بررسی تجربی، اندازه ذره‌های این نمونه‌ها تعیین شد. با توجه به این که در این نمونه‌ها تجمع ذره‌ها اتفاق افتاده بود و اندازه آن‌ها با برچسب روی آن‌ها تطابق نداشت، به کمک روش‌های آسیاب کردن و یکنواخت کردن در زمان‌های گوناگون اندازه ذره‌های اولیه کوچک‌تر شدند و سپس از نمونه‌های تیتانیوم دی‌اکسید به دست آمده در فرمولاسیون‌های مرجع کرم ضدآفتاب استفاده شد. سپس برخی از ویژگی‌ها مرتبط با عملکرد ضدآفتاب،

تقسیم می‌شوند [۱۸]. ناحیه UVC کوتاه‌ترین طول موج‌ها را داشته و در نتیجه، مخرب‌ترین پرتوهای فوق‌بنفش برای انسان است. اما خوشبختانه این پرتوها به تقریب به‌طور کامل توسط لایه ازن جذب شده و به زمین نمی‌رسند. پرتوهای UVB به لایه‌ی اپیدرم پوست نفوذ کرده و باعث اثرهای مخرب و زیان‌بار آنی و یا مزمن مانند سوختگی پوست و سرطان پوست می‌شود. پرتوهای UVA طول موج بلند دارند، اما پژوهش‌های جدید نشان می‌دهد که این پرتوها برای انسان از پرتوهای UVB نیز زیان‌بارتر هستند. پرتوهای UVA می‌توانند تا درم پوست نفوذ کرده و باعث سوختگی و تیرگی آنی پوست و پیری پوست شود [۲۰، ۱۹]. به دلیل اثرهای زیان‌بار نور خورشید، فرمولاسیون‌های کرم‌های ضدآفتاب تولید شده است. کرم‌های ضد آفتاب از ویژگی‌های شیمیایی (جذب پرتو) یا فیزیکی (مسدود کردن پرتو) برای جلوگیری از نفوذ پرتو UVB و UVA آفتاب به پوست استفاده می‌کنند. توان آن‌ها در محافظت از نور آفتاب با واحد محافظت در برابر آفتاب (SPF)<sup>(۱)</sup> بیان می‌شود [۲۲، ۲۱]. در کرم‌های ضدآفتاب، به‌منظور حفاظت از پوست در برابر تابش فرابنفش، از صافی‌هایی استفاده می‌شود، که شیمیایی یا فیزیکی هستند. صافی‌های شیمیایی به‌طور عمده شامل مواد آلی دارای پیوندهای مزدوج و دوگانه است و صافی‌های فیزیکی به‌طور عمده اکسیدهای فلزی شامل تیتانیوم دی‌اکسید و روی اکسید هستند که با بازتابش و یا جذب، از برخورد تابش با پوست جلوگیری می‌کنند. مشکل صافی‌های شیمیایی ایجاد رادیکال‌های آزاد و در نتیجه، کاهش عملکرد آن‌ها با گذشت زمان است که صافی‌های فیزیکی این مشکل را نداشته و عملکرد طولانی‌تر و مؤثرتری دارند [۲۰]. با توسعه‌ی فناوری نانو، تیتانیوم دی‌اکسید در ابعاد نانو معرفی و مورد توجه تولیدکنندگان فرآورده‌های ضد آفتاب قرار گرفت، زیرا این ماده در اندازه نانو، مشکل‌هایی را که در اندازه‌های بزرگ داشت، ایجاد نمی‌کند. اما از طرف دیگر، نگرانی‌هایی را در بین مصرف‌کنندگان از نظر میزان ایمنی این نانو فناوری ایجاد کرده است [۲۳].

عملکرد کرم‌های ضدآفتاب، با توانایی آن‌ها در محافظت از بدن در برابر پرتوهای فرابنفش سنجیده می‌شود. بدین منظور عاملی به نام عامل محافظت در برابر آفتاب (SPF) تعریف شده است [۲۲]. اندازه‌گیری این روش به دو صورت در آزمایشگاه<sup>(۲)</sup>، یعنی به صورت فضای شبیه‌سازی شده با موجود زنده در آزمایشگاه و روش بر روی پوست انسان، یعنی با مصرف

(۱) SPF: Sun Protection Factor

(۲) in vitro

### تهیه فرمولاسیون‌ها

از فرمولاسیون مرجع با کم‌ترین مواد سازنده جهت تداخل نکردن سایر عامل‌های غیرمرتبط در آزمایش و تنها از تیتانیم دی‌اکسید به عنوان صافی فرابنفش استفاده شد. برای ساخت فرمولاسیون ابتدا تیتانیم دی‌اکسید در روغن (اکتیل دودکانول) در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  پخش شد. در ظرفی جداگانه کلیه مواد به غیر از آب و گلیسرین در دمای  $75^{\circ}\text{C}$  با یکدیگر مخلوط شدند. سپس تیتانیم دی‌اکسید پخش شده در روغن به این مخلوط اضافه و به طور کامل مخلوط شد. در ظرف سوم، آب و گلیسرین تا دمای  $80^{\circ}\text{C}$  گرم شده و سپس مخلوط روغنی به آن اضافه و مخلوط به طور کامل یکنواخت شد. آنگاه تعلیق به دست آمده به آرامی تا خنک شدن و رسیدن به دمای بین  $35-40^{\circ}\text{C}$  به آرامی هم‌زده شد. برخی از ویژگی‌ها و کاربرد مواد موجود در فرمولاسیون کرم‌های ضد آفتاب مورد بررسی، در جدول ۱ خلاصه شده است.

### آماده‌سازی نمونه‌ها

نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیم مصرفی به سه روش آماده شده و در نمونه به کار رفتند. در روش اول از یکنواخت‌کننده‌ی صنعتی (یکنواخت‌کننده‌ی ساخت شرکت آیکا با قدرت رساندن ذره‌ها تا  $300$  نانومتر)، در مرحله بعد از یکنواخت‌کننده‌ی فراصوت و در مرحله آخر از آسیاب گلوله‌ای با گلوله‌های زیرکونیم استفاده شد. در کلیه موارد نانوذره‌های تیتانیم دی‌اکسید در روغن اکتیل دودکانول پخش شدند. جهت ایجاد قابلیت اندازه‌گیری نانوذره‌های تیتانیم دی‌اکسید در فرمولاسیون‌های تهیه شده، ابتدا به  $10$  گرم از نمونه مقدار  $50$  میلی‌لیتر آب اضافه شده و به خوبی هم‌زده شد تا فاز آب در آن حل شود. سپس  $50$  میلی‌لیتر اتیل‌اتر به مخلوط افزوده شده و مخلوط شد. سپس مخلوط در دکاتور ریخته شد و فاز آلی از فاز آبی جدا شد. سپس آزمایش‌های لازم، بر روی فاز آلی انجام شد.

### نتیجه‌ها و بحث

#### تعیین اندازه ذره‌ها نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیم

بر اساس اندازه‌گیری‌های انجام شده توسط پرتوسنجی

یعنی SPF، UVAPF و طول موج بحرانی ( $\lambda_c$ ) در این فرمولاسیون‌ها تعیین شده است. همچنین ویژگی‌های عملکردی هر فرمولاسیون در حذف تابش‌های فرابنفش تعیین شد. برای هر فرمولاسیون، دو پارامتر مهم شامل pH و غلظت تیتانیم دی‌اکسید در حالت‌های گوناگون و اثر این پارامترها بر اندازه ذره‌ها و عملکرد فرمولاسیون ضدآفتاب مورد بررسی قرار گرفته است. سه نمونه گوناگون نانو تیتانیم دی‌اکسید، شامل (۱) بدون پوشش، تولید شرکت دی اس ام<sup>(۱)</sup>، دارای اندازه ذره‌های اولیه بین  $35-50$  نانومتر، پوشش داده شده با ماده پلیمری پی وی پی، تولید شرکت ایندوکم<sup>۲</sup>، دارای اندازه ذره‌های اولیه  $20$  تا  $30$  نانومتر و (۳) پوشش داده شده با پلی‌ایزوبوتن، تولید شرکت ال.سی.دبلیو<sup>(۳)</sup>، دارای اندازه ذره‌های اولیه  $35$  تا  $50$  نانومتر، مورد استفاده قرار گرفته است. این نمونه‌ها به ترتیب با TA، TB و TC کدگذاری شده‌اند.

### روش اندازه‌گیری اندازه ذرات

تعیین اندازه ذره‌های تیتانیم دی‌اکسید با روش اسپکتروسکوپی همبستگی فوتون<sup>(۴)</sup> و با استفاده از دستگاه مسترسایزر  $3000$ <sup>(۴)</sup> ساخت شرکت مالورن<sup>(۵)</sup> انگلستان انجام شده است.

### روش اندازه‌گیری پارامترهای عملکردی فرمولاسیون‌ها

برای این منظور از دستگاه اپتومتریکی اس پی اف  $290$ <sup>(۶)</sup> ساخت شرکت اپتومتریکیس<sup>(۷)</sup> آمریکا استفاده شده است. برای آماده‌سازی نمونه و به عنوان بستر از نوارهای جراحی ترانسپور شرکت ۳ ام<sup>(۸)</sup> از جنس پلی‌متیل‌متاکریلات<sup>(۹)</sup> استفاده شده است. بدین منظور نمونه‌ها به اندازه حدودی  $2 \text{ mg/cm}^2$  بر روی نوار قرار گرفته و در دستگاه جاگذاری شده است. روبش طول‌موج‌های اعمالی با فاصله‌ی  $2$  نانومتری تنظیم و در کل گستره‌ی پرتو فرابنفش و مرئی اعمال شده است. برای هر نمونه  $12$  بار روبش انجام شد که نتیجه‌های به دست آمده برای هر فرآورده، میانگین نتیجه‌های به دست آمده از هر بار روبش است. منبع نور فرابنفش مورد استفاده، لامپ قوس زنون  $150$  واتی است.

(۱) DSM

(۲) LCW

(۳) PCS: Photon Correlation Spectroscopy

(۴) Mastersizer 2000

(۵) Malvern

(۶) Optometric SPF 290s

(۷) Optometirics

(۸) 3M Transpore

(۹) PMMA: poly methyl methacrylate

جدول ۱- ویژگی‌ها و نقش مواد موجود در فرمولاسیون کرم‌های ضد آفتاب.

نام ماده	مقدار	نقش
تیتانیوم دی‌اکسید	۱۰ درصد	صافی فرابنفش
آب	تا رسیدن به حجم	حلال
ستیل الکل	۲-۳ درصد	امولسیون کننده و پایدار کننده
گلیسرین استئارات	۳-۴ درصد	امولسیون کننده
اکتیل دودکانول	۸-۱۲ درصد	حلال
گلیسرین	۷-۱۵ درصد	حلال
ستیریک اسید	به مقدار لازم	تنظیم pH
آمونیم هیدروکسید	به مقدار لازم	تنظیم pH

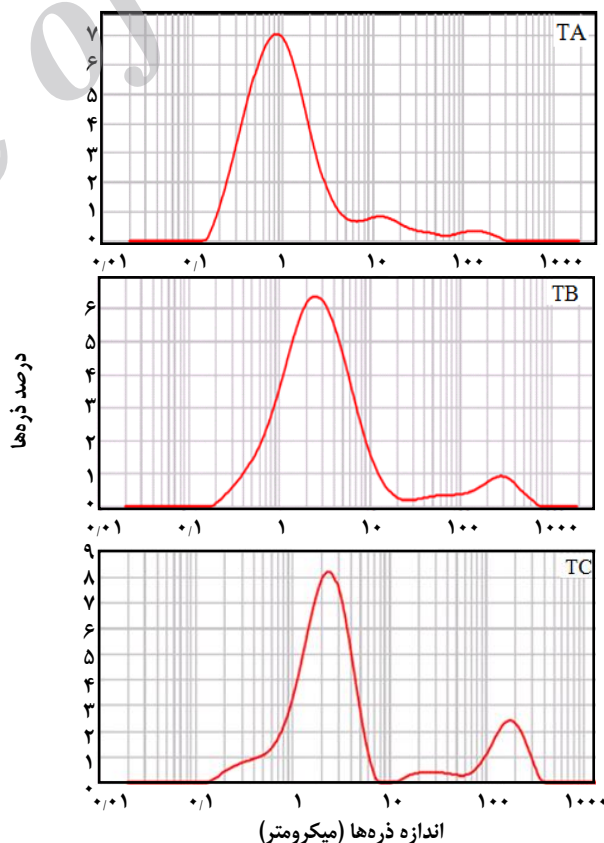
جدول ۲- اندازه ذره‌های اعلام شده به وسیله تولیدکننده با اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های تیتانیوم دی‌اکسید.

کد نمونه	اعلام شده روی برچسب (nm)	اندازه‌گیری شده (nm)
TA	۲۰-۳۰	۹۶۷
TB	۳۵-۵۰	۲۷۵۷
TC	۳۰-۵۰	۲۴۷۹

همبستگی فوتون، اندازه ذره‌های سه نمونه تیتانیوم دی‌اکسید مورد بررسی (TA، TB و TC) مشخص و نتیجه‌ها در جدول ۲ خلاصه شده است. همان‌گونه که در جدول ۲ آمده است نتیجه‌های به دست آمده از تعیین میانگین اندازه ذره‌ها با آنچه شرکت تولیدکننده اعلام کرده بود، مقایسه شد و به علت مجتمع شدن ذرات، تفاوت فاحشی بین اندازه اعلام شده بر روی برچسب و اندازه‌ی واقعی ذره‌ها وجود داشت. نمودارهای به دست آمده از اندازه‌گیری اندازه ذره‌های نمونه‌ها توسط PCS در شکل ۱ و تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی آن‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که داده‌های جدول ۱ و شکل‌های ۱ و ۲ نشان می‌دهد، هر سه نمونه به شدت تحت روندهای تجمعی قرار گرفته و اندازه ذره‌های آن‌ها افزایش یافته است، که نمونه TA کم‌ترین و بیش‌ترین افزایش اندازه‌ی ذره‌ها را داشته است. در نتیجه استفاده‌ی مستقیم از این نمونه‌ها در فرمولاسیون‌های مرجع کرم‌های ضدآفتاب انجام نشده و ابتدا روش‌هایی برای از بین بردن تجمع‌ها و کاهش اندازه‌ی ذره‌ها مورد توجه قرار گرفته است.

#### کاهش اندازه ذره‌ها

سه روش گوناگون برای کوچک کردن اندازه ذرات، شامل (۱) استفاده از یکنواخت کننده معمولی، (۲) آسیاب کردن و

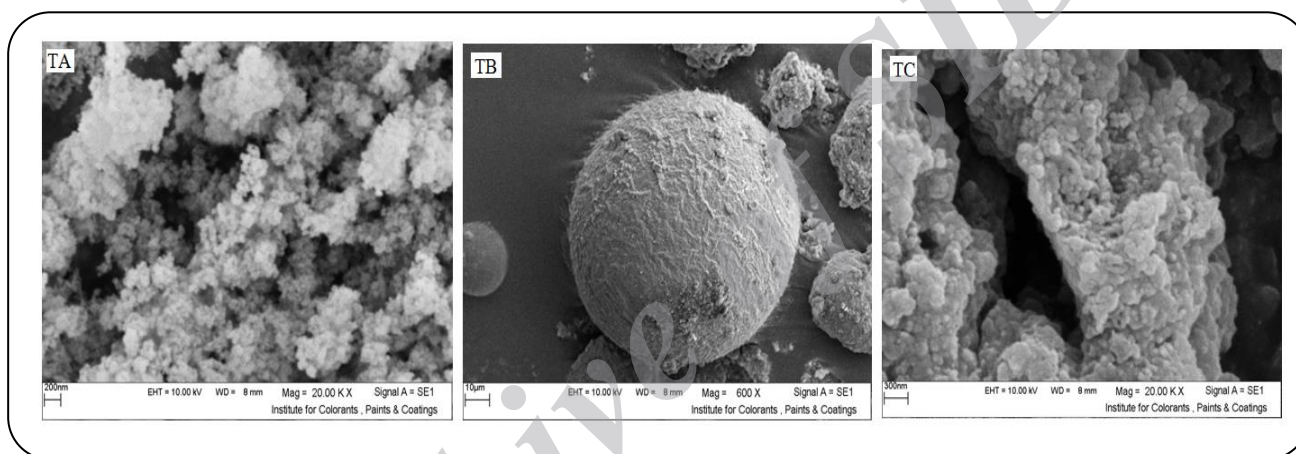


شکل ۱- نمودار توزیع اندازه ذره‌های مربوط به نمونه‌های TA، TB و TC.



جدول ۳- نتیجه‌های به دست آمده از کاهش اندازه ذره‌های (نانومتر) تیتانیوم دی‌اکسید با روش‌های گوناگون.

زمان (دقیقه)	TA		TB		TC			
یکنواخت کننده معمولی	یکنواخت کننده معمولی	یکنواخت کننده معمولی	یکنواخت کننده معمولی	یکنواخت کننده معمولی	یکنواخت کننده معمولی	یکنواخت کننده معمولی	یکنواخت کننده معمولی	یکنواخت کننده معمولی
۹۶۶٫۴	۹۶۶٫۴	۹۶۶٫۴	۲۷۴۵٫۸	۲۷۴۵٫۸	۲۷۴۵٫۸	۲۷۴۵٫۸	۲۴۷۱٫۶	۲۴۷۱٫۶
۹۱۴٫۴	۷۶۵٫۴	۴۵۶٫۰	۲۰۸۹٫۴	۲۴۹۸٫۶	۲۴۹۸٫۶	۲۴۹۸٫۶	۲۳۱۱٫۴	۲۳۲۷٫۴
۸۶۰٫۸	۶۱۱٫۰	۲۷۴٫۲	۱۳۳۲٫۶	۲۳۸۸٫۲	۲۳۸۸٫۲	۲۳۸۸٫۲	۲۲۳۶٫۴	۱۹۰۶٫۰
۸۳۰٫۶	۵۴۵٫۲	۱۴۸٫۲	۶۳۰٫۶	۲۱۸۰٫۸	۲۱۸۰٫۸	۲۱۸۰٫۸	۲۱۱۳٫۸	۱۳۱۳٫۸
۷۹۶٫۲	۵۳۸٫۸	۱۴۲٫۶	۶۲۹٫۶	۱۹۷۴٫۶	۱۹۷۴٫۶	۱۹۷۴٫۶	۱۹۲۹٫۶	۸۵۱٫۸



شکل ۲- تصاویر SEM مربوط به نمونه TA، TB و TC.

### بررسی ویژگی‌های فرمولاسیون مرجع

برای هر نوع تیتانیوم دی‌اکسید، ۵ نمونه فرمولاسیون مرجع تهیه شده و مورد ارزیابی قرار گرفته است، که نمونه‌های فرمولاسیون مرجع با حرف R در انتهای کد آن‌ها مشخص شده است. از ۱۵ فرمولاسیون به دست آمده، آزمایش‌ها برای تعیین گرانروی و pH انجام شده و نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۴ آورده شده است. برای هر ۵ فرمولاسیون مرجع تهیه شده از هر یک از نمونه‌های گوناگون تیتانیوم دی‌اکسید، میانگین pH و گرانروی در جدول ۵ خلاصه شده است.

### بررسی عملکرد فرمولاسیون‌ها

برای هر سه فرمولاسیون مرجع تهیه شده با سه نمونه تیتانیوم دی‌اکسید، ویژگی‌های عملکردی آن‌ها شامل SPF،

(۳) استفاده از یکنواخت کننده فراصوت برای سه نمونه تیتانیوم دی‌اکسید مورد بررسی قرار گرفته است. برای این کار، روی هر نمونه ۵ بار آزمایش انجام شده و میانگین نتیجه‌ها، در جدول ۳ خلاصه شده است. همان‌گونه که نتیجه‌های جدول ۳ نشان می‌دهد، زمان عمل برای هر سه روش آماده‌سازی، استفاده از یکنواخت کننده فراصوت بهترین عملکرد را در کاهش اندازه ذره‌ها (رساندن اندازه‌ی ذره‌ها به ترتیب به ۱۴۲٫۶، ۲۵۴٫۸ و ۳۶۲٫۸ نانومتر برای TA، TB و TC در ۱۵ دقیقه) و کم‌ترین زمان یکنواخت کردن (حدود ۱۵ دقیقه) را برای همه نمونه‌های تیتانیوم دی‌اکسید دارد. اما با این حال، رسیدن به اندازه ذره‌های اولیه توسط هیچ‌کدام از این روش‌ها میسر نیست.

جدول ۴- نتیجه‌های به دست آمده از اندازه‌گیری pH و گرانیروی مربوط به ۱۵ نمونه مرجع.

گرانیروی (mPas)	pH	نمونه $TiO_2$	کد فرمولاسیون
۲۱۲۵	۶٫۸۷	TA	TA <sub>R1</sub>
۲۵۳۵	۶٫۷۳	TA	TA <sub>R2</sub>
۲۱۴۸	۶٫۹۵	TA	TA <sub>R3</sub>
۲۵۸۹	۶٫۸۴	TA	TA <sub>R4</sub>
۲۷۷۸	۶٫۷۸	TA	TA <sub>R5</sub>
۳۱۱۲	۷٫۰۲	TB	TB <sub>R1</sub>
۲۶۰۰	۶٫۹۸	TB	TB <sub>R2</sub>
۲۷۰۱	۷٫۱۲	TB	TB <sub>R3</sub>
۲۵۷۴	۷٫۰۷	TB	TB <sub>R4</sub>
۲۶۸۱	۶٫۹۳	TB	TB <sub>R5</sub>
۲۲۱۳	۶٫۶۷	TC	TC <sub>R1</sub>
۲۹۸۴	۶٫۷۵	TC	TC <sub>R2</sub>
۲۵۰۴	۶٫۸۱	TC	TC <sub>R3</sub>
۲۷۳۵	۶٫۶۲	TC	TC <sub>R4</sub>
۲۳۱۸	۶٫۷۴	TC	TC <sub>R5</sub>

جدول ۵- نتیجه‌های میانگین مشخصات ۳ فرمولاسیون مرجع.

گرانیروی (mPas)	pH	کد فرمولاسیون
۲۴۳۵	۶٫۸۳	TA <sub>R</sub>
۲۷۲۱	۷٫۰۲	TB <sub>R</sub>
۲۵۵۴	۶٫۷۲	TC <sub>R</sub>

با توجه به جدول شماره ۶، مقدارهای محاسبه شده برای P کم‌تر از ۰/۰۵ است، یعنی بین گروه‌ها تفاوت معنی‌داری وجود دارد. در جدول شماره ۷، نتیجه‌های تحلیل تعقیبی دیده می‌شود. در این جدول نتیجه‌های سه گروه به تفکیک آمده است. نمودارهای آماری مربوط به سه مشخصه‌ی عملکردی برای سه نوع فرمولاسیون مرجع تیتانیم دی‌اکسید در شکل ۵ نشان داده شده است.

همان‌گونه که در ردیف اول جدول ۷ و شکل ۵ (الف) دیده می‌شود، فرمولاسیون TA<sub>R</sub> تفاوت معنی‌داری نسبت به دو نوع دیگر

UVAPF و طول موج بحرانی ( $\lambda_c$ ) محاسبه و نتیجه‌ها در جدول ۵ آورده شده است. شایان گفتن است که برای هر نمونه ۵ بار روبش پرتو فرابنفش انجام گرفته و میانگین نتیجه‌ها در جدول ۵ خلاصه شده است.

به منظور بررسی آماری اثر انواع فرمولاسیون مرجع تهیه شده از تیتانیم دی‌اکسید بر روی سه پارامتر SPF، UVAPF و  $\lambda_c$  آزمون تحلیل واریانس یک سویه اجرا شد. در محاسبه‌های آماری از نرم افزار آماری SPSS 17 استفاده شد. نتیجه‌ها در جدول‌های ۶ و ۷ ارائه شده است.

جدول ۵ - نتیجه‌های به دست آمده از اندازه‌گیری ویژگی‌های کارایی فرمولاسیون‌های مرجع.

کد فرمولاسیون	SPF	UVAPF	$\lambda_c$
TA <sub>R1</sub>	۸,۳۸	۶,۲۵	۳۸۳,۹
TA <sub>R2</sub>	۹,۰۱	۶,۵۱	۳۸۳,۱
TA <sub>R3</sub>	۸,۴۱	۶,۴۱	۳۸۴,۲
TA <sub>R4</sub>	۸,۵۲	۶,۸۱	۳۸۳,۰
TA <sub>R5</sub>	۸,۷۵	۶,۴۱	۳۸۴,۹
TB <sub>R1</sub>	۶,۵۹	۵,۶۹	۳۸۸,۷
TB <sub>R2</sub>	۶,۱۴	۵,۵۶	۳۸۸,۸
TB <sub>R3</sub>	۶,۶۱	۵,۳۱	۳۸۷,۳
TB <sub>R4</sub>	۶,۶۱	۵,۵۸	۳۸۷,۰
TB <sub>R5</sub>	۶,۱۸	۵,۱۱	۳۸۸,۸
TC <sub>R1</sub>	۷,۵۷	۶,۱۶	۳۸۵,۴
TC <sub>R2</sub>	۷,۸۳	۶,۷۸	۳۸۴,۲
TC <sub>R3</sub>	۶,۹۳	۶,۰۱	۳۸۵,۹
TC <sub>R4</sub>	۶,۶۳	۵,۸۰	۳۸۷,۰
TC <sub>R5</sub>	۷,۴۶	۶,۶۴	۳۸۴,۷

جدول ۶ - تحلیل واریانس یک سویه برای مقایسه سه نمونه تیتانیم دی‌اکسید TA، TB، TC.

کارایی فرمولاسیون	میانگین مربعی	انحراف استاندارد	F	P
SPF	۶,۰۸۷	۰,۹۸	۵۳,۰۰	$p < ۰,۰۰۱$
	۰,۱۱۵			
UVAPF	۱,۵۰۱	۰,۵۵	۱۵,۱۵۳	۰,۰۱
	۰,۰۹۹			
$\lambda_c$	۲۳,۴۰۹	۲,۰۲	۲۷,۲۱۱	$p < ۰,۰۰۱$
	۰,۸۶۰			

فرمولاسیون‌ها بررسی شده است. همزمان با این مرحله‌ها، تأثیر اندازه ذره‌ها بر پارامترهای مرتبط با مشخصه‌های عملکردی فرمولاسیون‌های ضدآفتاب شامل SPF، UVAPF و  $\lambda_c$  اندازه‌گیری شده است. پس از این مرحله‌ها، دو پارامتر قابل کنترل در فرمولاسیون‌ها شامل pH و غلظت تیتانیم دی‌اکسید تغییر کرده و اثر این پارامترها بر اندازه ذره‌های تیتانیم دی‌اکسید و مشخصه‌های عملکردی یاد شده دوباره اندازه‌گیری و تحلیل شده است.

فرمولاسیون دارد. درحالی که میان نوع فرمولاسیون و طول موج بحرانی و UVAPF تفاوت معنی‌داری وجود ندارد. جدول ۷ و شکل ۵ (ب و ج).

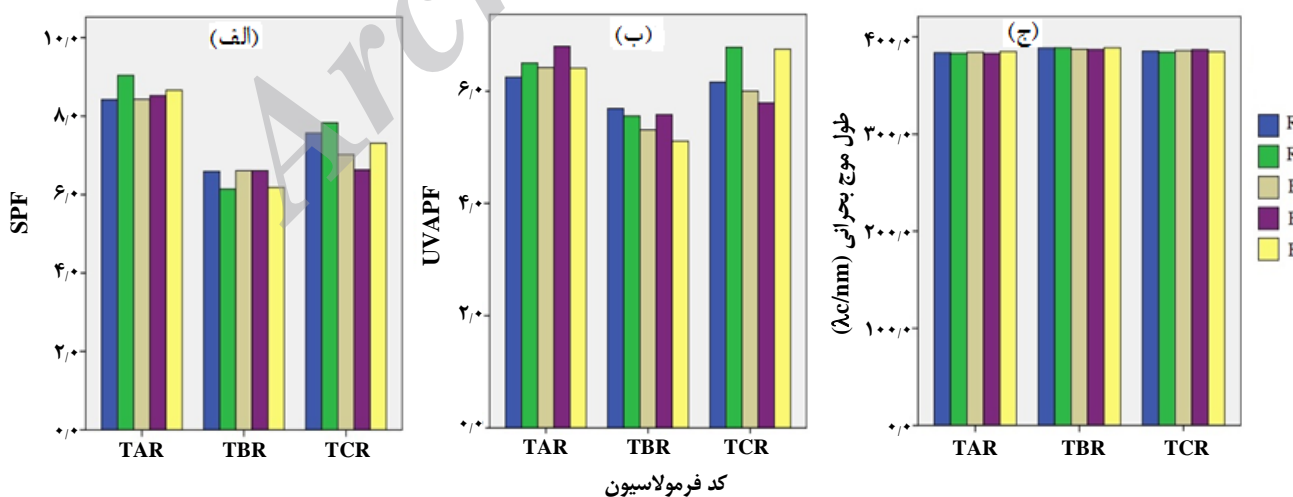
#### اندازه ذره‌های تیتانیم دی‌اکسید در فرمولاسیون

با استفاده از انواع فرمولاسیون مرجع (به میزان ۱۰٪)، میزان تجمع‌ها و رفتار نمونه‌های گوناگون تیتانیم دی‌اکسید در این

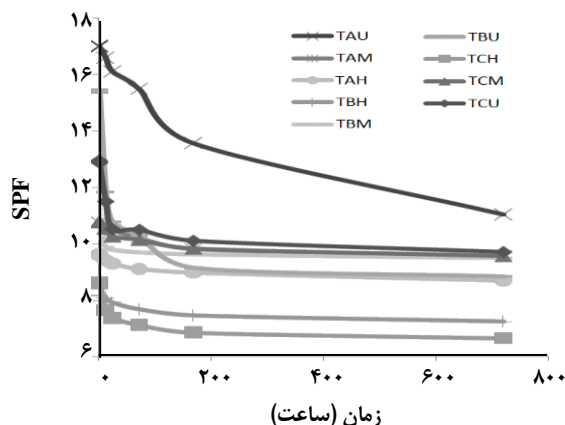


جدول ۷- نتیجه‌های تحلیل تعقیبی.

کارایی	فرمولاسیون	فرمولاسیون	تفاوت میانگین	p	سطح اطمینان ۹۵٪	
					حد بالا	حد پایین
SPF	TAR	TBR	۲٫۱۸	$p < ۰٫۰۰۱$	۱٫۵۹	۲٫۷۸
		TCR	۱٫۳۴	$p < ۰٫۰۰۱$	۰٫۷۴	۱٫۹۳
	TBR	TAR	-۲٫۱۸	$p < ۰٫۰۰۱$	-۲٫۷۸	-۱٫۵۹
		TCR	-۰٫۸۴	۰٫۰۰۷	-۱٫۴۴	-۰٫۲۴
	TCR	TAR	-۱٫۳۴	$p < ۰٫۰۰۱$	-۱٫۹۳	-۰٫۷۴
		TBR	۰٫۸۴	۰٫۰۰۷	۰٫۲۴	۱٫۴۴
UVAPF	TAR	TBR	۱٫۰۲	۰٫۰۰۱	۰٫۴۷	۱٫۵۸
		TCR	۰٫۱۸	۰٫۶۷۳	-۰٫۳۷	۰٫۷۳
	TBR	TAR	-۱٫۰۲	۰٫۰۰۱	-۱٫۵۸	-۰٫۴۷
		TCR	-۰٫۸۴	۰٫۰۰۴	-۱٫۴۰	-۰٫۲۹
	TCR	TAR	-۰٫۱۸	۰٫۶۷۳	-۰٫۷۳	۰٫۳۷
		TBR	۰٫۸۴	۰٫۰۰۴	۰٫۲۹	۱٫۴۰
$\lambda_c$	TAR	TBR	-۴٫۲۸	$p < ۰٫۰۰۱$	-۵٫۹۱	-۲٫۶۴
		TCR	-۱٫۶۱	۰٫۰۵۳	-۳٫۲۴	۰٫۲۳
	TBR	TAR	۴٫۲۸	$p < ۰٫۰۰۱$	۲٫۶۴	۵٫۹۱
		TCR	۲٫۶۷	۰٫۰۰۲	۱٫۰۳	۴٫۳۰
	TCR	TAR	۱٫۶۱	۰٫۰۵۳	-۰٫۲۳	۳٫۲۴
		TBR	-۲٫۶۷	۰٫۰۰۲	-۴٫۳۰	-۱٫۰۳



شکل ۵ - نمودارهای آماری برای سه فرمولاسیون مرجع، نسبت به عملکرد برای (الف) SPF، (ب) UVAPF و (ج) طول موج بحرانی.



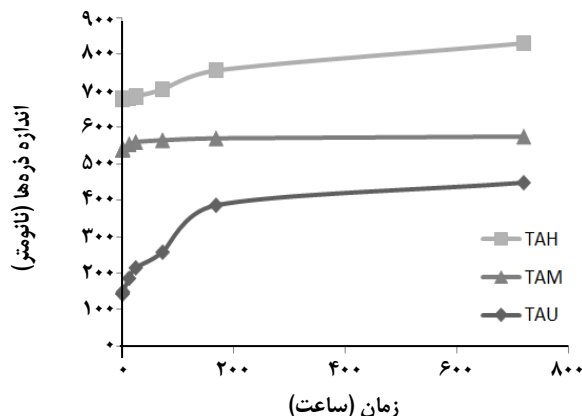
شکل ۷ - بررسی تغییر SPF برای فرمولاسیون‌های گوناگون دارای نمونه‌های تیتانیوم دی‌اکسید TA، TB و TC در طی دوره یک ماهه.

در طی دوره زمانی یک ماهه کاهش دیده می‌شود. به هر حال، در میان تمامی این فرمولاسیون‌ها نمونه دارای تیتانیوم دی‌اکسیدهای TAU با کم‌ترین اندازه ذره‌ها بیش‌ترین SPF را ایجاد کرده است.

به طور کلی مشخص است که فرمولاسیون‌ها با کم‌ترین مقادیرهای اندازه ذره‌ها بیش‌ترین مقدار حفاظت در برابر پرتوهای فرابنفش (SPF) را فراهم کرده و مشخص است که می‌توان با کمک تیتانیوم دی‌اکسید به مقادیرهای بالای SPF دست یافت. به دلیل تجمع دوباره تیتانیوم دی‌اکسیدها پس از گذشت مدت بیش از یک ماه، مقادیرهای SPF به دست آمده از نمونه‌های گوناگون به مقادیرهای نزدیک و قابل رقابت با یکدیگر با اختلاف ۲ تا ۳ واحدی تقلیل یافته است. این امر نشان دهنده کارایی به تقریب همانند این نمونه‌ها در فرآورده‌ی نهایی است و برتری رقابتی شامل سادگی استفاده در تهیه فرمولاسیون خواهد بود. مگر این که به کمک روشی تجمع ذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید را کاهش داد که در نتیجه سبب تفاوت قابل دیدن بین SPF به دست آمده از فرآورده‌ها با اندازه ذره‌های دی‌اکسید کوچک و ذره‌های با اندازه‌های بزرگتر خواهد شد.

#### اثر غلظت بر اندازه ذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید

اثر غلظت بر تغییر اندازه ذره‌ها در فرمولاسیون کرم‌های ضد آفتاب‌ها مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌های مرتبط با این اندازه‌گیری‌ها برای نمونه‌ی TAH در شکل ۸ نشان داده شده است.



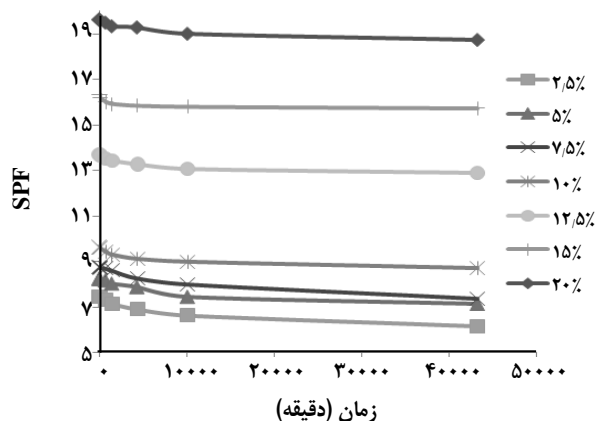
شکل ۸ - بررسی اندازه ذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید TA، آماده‌سازی شده با سه روش گوناگون (یکنواخت‌کننده معمولی H، آسیاب M و یکنواخت‌کننده فراصوت U)، در طی دوره زمانی یک ماهه.

در بین سه نمونه تیتانیوم دی‌اکسید نمونه TA که بدون اصلاح و یا پوشش است، کم‌ترین میزان تجمع‌ها را داشته و آسان‌تر از سایر نمونه‌ها یکنواخت شده است. متأسفانه به دلیل هزینه‌های بالا استفاده از یکنواخت‌کننده‌ی فراصوت و یا آسیاب امکان رساندن اندازه ذره‌ها به گستره‌های نانو وجود ندارد. راه حل میسر برای دستیابی گستره مناسب‌تر از تیتانیوم دی‌اکسید، استفاده سریع از نانوذره‌های دی‌اکسید تیتانیوم تازه تولید و یا پیش‌یکنواخت کردن تیتانیوم دی‌اکسید به مقادیرهای کم توسط یکنواخت‌کننده‌ی فراصوت و یا آسیاب و ساخت پیمان‌های تولیدی کوچک‌تر از فرآورده است، که این راه حل‌ها نیز از نظر صنعتی و اقتصادی مفید است. در شکل ۶ نمودار تغییرهای اندازه ذره‌ها برای نمونه‌های گوناگون تیتانیوم دی‌اکسید آماده‌سازی شده با روش‌های گوناگون رسم شده است.

همان‌گونه که از شکل ۶ مشخص است هر سه نوع نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم طی یک ماه دچار افزایش اندازه ذره‌ها بر اثر تجمع شده است. اما شدت افزایش اندازه ذره‌ها برای نمونه‌ی آماده شده توسط یکنواخت‌کننده‌ی اولتراسونیک (TAU)، دارای بیش‌ترین نرخ افزایش در بین سه نوع نمونه است.

#### اثر اندازه ذره‌ها بر SPF

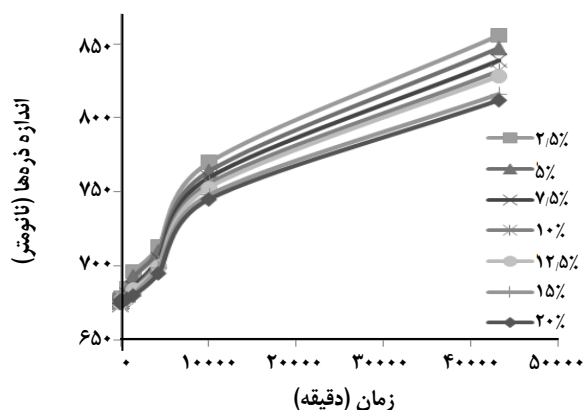
در شکل ۷، روند تغییرهای SPF برای سه نمونه گوناگون تیتانیوم دی‌اکسید، مقایسه شده است. همان‌گونه که از شکل ۷ مشخص است در مقادیرهای SPF مربوط به کلیه فرمولاسیون‌ها



شکل ۹ - بررسی اثر غلظت بر SPF ذره‌های نمونه تیتانیوم دی‌اکسید TAH.

#### اثر غلظت بر SPF

همان‌گونه که پیش‌بینی نیز می‌شد، با افزایش غلظت تیتانیوم دی‌اکسید در فرمولاسیون‌ها، SPF نیز به شدت افزایش می‌یابد. مقدارهای SPF به دست آمده با غلظت‌های ۲۰ درصدی در حدود ۱۰ واحد (حدود ۲ برابر) بیش از نمونه‌های دارای ۱۰ درصد دی‌اکسید تیتانیوم است. اما تفاوت بین نمونه‌های دارای ۲.۵ درصد تا ۱۰ درصد تیتانیوم دی‌اکسید به مراتب از این مقدار کم‌تر است. در نتیجه می‌توان با به‌کارگیری سایر صافی‌های فرابنفش در فرمولاسیون، مقدارهای ۲.۵ تا ۱۰ درصدی از تیتانیوم دی‌اکسید را در فرمول استفاده کرد و کارایی لازم را برای فرمولاسیون فراهم کرد. اما باید این نکته را نیز در نظر داشت که تجمع تیتانیوم دی‌اکسید در غلظت‌های کم‌تر، بیش‌تر بوده که سبب بروز پدیده سفیدکنندگی و رضایت‌ناداشتن مصرف‌کنندگان خواهد شد. در شکل ۹، مقایسه مقدارهای SPF برای فرمولاسیون‌های دارای غلظت‌های گوناگون برای نمونه‌ی TAH آورده شده است. به‌طور کلی برای سایر نمونه‌ها نیز نتیجه‌های همانندی به دست می‌آید. همچنین هر چه اندازه ذره‌ها کوچک‌تر باشد مقدارهای SPF بالاتری نیز به دست خواهد آمد. نکته چشمگیر در مورد نمونه‌های دارای ۲۰ درصد تیتانیوم دی‌اکسید، کاهش کم SPF در طی زمان است که این امر به دلیل غلظت بالای تیتانیوم دی‌اکسید در فرمولاسیون است که سبب پوشش اثر اندازه ذره‌ها شده و در عمل سبب می‌شود که SPF به‌نسبت از اندازه ذره‌ها مستقل شود.

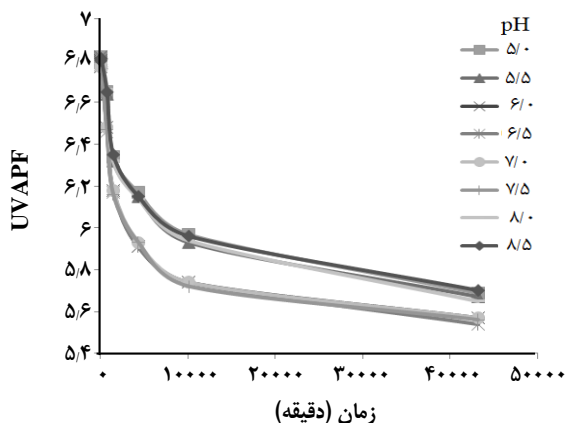


شکل ۸ - بررسی اثر غلظت بر اندازه ذره‌های نمونه تیتانیوم دی‌اکسید TAH.

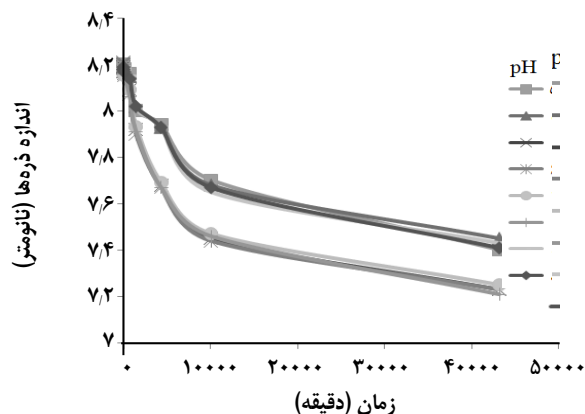
همان‌گونه که در نمودار ۸ دیده می‌شود در مورد نمونه‌های TAH الگوی افزایش اندازه ذره‌های همانند یکدیگر است. نکته چشمگیر این است که فرمولاسیون‌ها با غلظت‌های بالاتر تیتانیوم دی‌اکسید دارای میزان افزایش اندازه ذره‌های کمتری نسبت به نمونه‌های با غلظت کمتر تیتانیوم دی‌اکسید است.

در مورد نمونه‌های TBH و TCH که دارای اندازه ذره‌های بزرگ‌تری نسبت به نمونه TAH است در عمل تجمع اندازه ذره‌ها مستقل از غلظت تیتانیوم دی‌اکسید در فرمولاسیون بوده است. البته سطح پوشش داده شده این دو نوع تیتانیوم دی‌اکسید هم می‌تواند عاملی کمک‌کننده به تجمع این نمونه‌ها باشد.

در مورد کلیه نمونه‌های آماده‌سازی شده توسط یکنواخت‌کننده فراصوت دیده می‌شود که میزان افزایش اندازه ذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید با غلظت‌های ۱۰ و ۲۰ درصدی رفتاری به نسبت برابر و اندازه‌هایی به تقریب یکسان ایجاد کرده است. در حالی که میزان تجمع‌ها در نمونه‌های با غلظت کمتر (۲.۵ درصد) میزان افزایش بیش‌تری در اندازه ذره‌ها داشته است. این امر را می‌توان به اثر PVC مرتبط دانست. به‌طور خلاصه هرچه غلظت تیتانیوم دی‌اکسید در فرمولاسیون بیش‌تر باشد افزایش اندازه ذره‌ها کم‌تر خواهد بود. هرچند که فرمولاسیون به‌کار رفته در این پژوهش دارای گرانیوی به نسبت کم‌تری از فرمولاسیون‌های موجود در بازار است که این امر تحرک بیش‌تر ذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید را سبب می‌شود که در نتیجه سبب افزایش در تجمع دوباره ذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید می‌شود.



شکل ۱۱ - بررسی تغییر UVAPF با تغییر pH در دوره زمانی یک ماهه برای نمونه TCH.



شکل ۱۰ - بررسی تغییر SPF با تغییر pH در دوره زمانی یک ماهه برای نمونه TBH.

#### اثر pH بر SPF

با قرار گرفتن pH در گستره ۶ تا ۷٫۵ تجمع اندازه ذره‌ها بیشتر می‌شود و همان‌گونه که پیش از این نیز دیده شد، این امر سبب کاهش در SPF خواهد شد. در شکل ۱۰ این اثرها برای نمونه TBH نشان داده شده است. این بدان معنی است که برای فرمولاسیون‌ها با pH های گوناگون، کمترین مقدار SPF به دست آمده برای محدود ۶ تا ۷٫۵ خواهد بود.

#### اثر pH بر UVAPF

در شکل ۱۱ تغییرهای UVAPF در دوره‌های زمانی یک ماهه و با تغییر pH برای نمونه تیتانیم دی‌اکسیدهای TCH نشان داده شده است. همان‌گونه که قابل دیدن و پیش‌بینی است، تغییر UVAPF نیز رفتار همانندی با SPF از خود نشان می‌دهد که وابسته به اندازه ذره‌ها در فرمولاسیون است. تنها تفاوت اختلاف کم‌تر مقدارهای UVAPF در pH های گوناگون نسبت به اختلاف‌ها در SPF است.

#### نتیجه‌گیری

هدف از انجام این پژوهش بررسی اندازه ذره‌های تیتانیم دی‌اکسید بر مشخصه‌های عملکردی کرم‌های ضدآفتاب بود، ولی در عمل به علت تجمع ذرات، اندازه آن‌ها با آنچه بر روی برچسب نمونه‌ها مشخص شده بود مطابقت نداشت. همین موضوع منجر به بررسی انواع روش‌ها برای حذف تجمع و کاهش اندازه ذره‌ها شد که خود از اهمیت زیادی برخوردار است. زیرا در بیشتر

نمونه‌های تیتانیم دی‌اکسید احتمال چنین پدیده‌ای وجود دارد. پس از کاهش اندازه ذره‌ها، اثر آن‌ها بر مشخصه‌های عملکردی کرم‌های ضدآفتاب نیز مورد بررسی قرار گرفت.

همان‌گونه که از نتیجه‌ها مشخص است می‌توان از تیتانیم دی‌اکسید به عنوان یک صافی مناسب در برابر انواع پرتوهای UVA و UVB استفاده کرد. دیده شد که هر چه اندازه ذره‌های تیتانیم دی‌اکسید کوچک‌تر باشد، قابلیت محافظت UVA و UVB بهتری از خود نشان می‌دهند.

با توجه به دستگاه وری مورد استفاده در صنعت برای تولید فراورده‌ی ضد آفتاب، امکان رسیدن به گستره‌های نانو برای صافی‌های ضدآفتاب بسیار دشوار و پرهزینه خواهد بود و بیش‌ترین فرمولاسیون‌های ضدآفتاب اندازه ذره‌های تیتانیم دی‌اکسید بالای ۱۰۰ نانومتر خواهند داشت که این امر نگرانی‌هایی در مورد نفوذ پوستی تیتانیم دی‌اکسید را کاهش می‌دهد، اما برای رسیدن به بیشینه محافظت فراورده در برابر پرتوهای UVA و UVB می‌توان اقداماتی مانند (۱) استفاده از صافی‌های شیمیایی یا فیزیکی دیگر به همراه تیتانیم دی‌اکسید در فرمولاسیون، (۲) اعمال یکنواخت کردن تا رسیدن به کوچک‌ترین اندازه ذره قابل دستیابی تیتانیم دی‌اکسید و (۳) استفاده از غلظت‌های بالای تیتانیم دی‌اکسید را انجام داد.

مصرف بیش از ۱۰ درصد تیتانیم دی‌اکسید به دلیل پیچیدگی‌های موجود برای پایداری فرمولاسیون مشکل خواهد بود. در گستره غلظتی بین ۵ تا ۱۰ درصدی تیتانیم دی‌اکسید تفاوت چشمگیری بین مقدارهای SPF و UVA وجود ندارد و بسته

این که به‌طور عمده pH پوست در گستره ۴٫۵ تا ۶ قرار دارد برای فرمولاسیون ضد آفتاب نیز pH بین ۵ تا ۶ مناسب خواهد بود.

به قیمت سایر صافی‌های شیمیایی و فیزیکی می‌توان از صافی‌های جایگزین برای رسیدن به مقادیر کارایی بالاتر استفاده کرد. با توجه به این که مقادیرهای SPF و UVAPF در گستره ۶ تا ۷٫۵ کم‌ترین مقدار نسبت به سایر مقادیرهای pH است، بهتر است فرمولاسیون دارای مقادیرهای خارج از این گستره باشد. به دلیل

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۷/۱۹ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱/۳۰

## مراجع

- [1] Winkler J., "Titanium Dioxide", Hannover, Vincentz Network, (2003).
- [2] Armstrong G., Armstrong A. R., Canales J., Bruce P. G., Nanotubes with the TiO<sub>2</sub>-B Structure, *Chem. Commun.*, **21**(19) 2454-2456 (2005).
- [3] Lu P. J., Hung S. C., Chen Y. P., Chiueh L. C., Shih D. Y.C. Shih, Analysis of Titanium Dioxide and Zinc Oxide Nanoparticles in Cosmetics, *J. Food Drug Anal.*, **23** (3): 587-594 (2015).
- [4] Damian D. L., Halliday G. M., Barnetson R. S. C., Broad-Spectrum Sunscreens Provide Greater Protection Against Ultraviolet-Radiation-Induced Suppression of Contact Hypersensitivity to a Recall Antigen in Humans., *J. Invest. Dermatol.*, **109** (2): 146-151 (1997).
- [5] Mark R., Photoprotection and Prevention of Melanoma, *Eur. J. Dermatol.*, **9** (5): 406-412 (1999).
- [6] Nohynek G. J., Schaefer, H., Benefit and Risk of Organic Ultraviolet Filters, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **33** (3): 285-299 (2001).
- [7] Robinson J. K., Rigel D. S., Amonette, R. A., Summertime Sun Protection Used by Adults for Their Children, *J. Am. Acad. Dermatol.*, **42**: 746-753 (2000).
- [8] Johari S. A., Asghari S., Acute Toxicity of Titanium Dioxide Nanoparticles in *Daphnia Magna* and *Pontogammarus Maeoticus*, *J. Adv. Environ. Health Res.*, **3**(2): 1-9 (2015).
- [9] Winkler J., "Titanium Dioxide", Hannover: Vincentz Network. pp. 30-31. ISBN 3-87870-148-9 (2003).
- [10] Millennium Inorganic Chemicals, Titanium Dioxide Manufacturing Processes (2007).
- [11] Winkler J., "Titanium Dioxide", Hannover: Vincentz Network. p. 32. ISBN 3-87870-148-9 (2003).
- [12] Becker K., Schroecksadel S., Geisler S., Carriere M., Gostner J.M., Schennach H., Herlin N., Fuchs D., (2014) TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Bulk Material Stimulate Human Peripheral Blood Mononuclear Cells, *Food Chem. Toxicol.*, **65**(100): 63-69 (2014).
- [13] Kaida T., Kobayashi K., Adachi M., Suzuki F., Optical Characteristics of Titanium Oxide Interference Film and the Film Laminated with Oxides and their Applications for Cosmetics, *J. Cosmet. Sci.*, **55** (2), 219-220 (2004).

- [14] Sul Y.T., Electrochemical Growth Behavior, Surface Properties, and Enhanced in Vivo Bone Response of TiO<sub>2</sub> Nanotubes on Microstructured Surfaces of Blasted, Screw-Shaped Titanium Implants., *Int. J. Nanomedicine.*, **5**: 87–100 (2010).
- [15] Saber A.T., Jensen K.A., Jacobsen N.R., Birkedal R., Mikkelsen L., Moller P., Loft S., Wallin H., Vogel U., Inflammatory and Genotoxic Effects of Nanoparticles Designed for Inclusion in Paints and Lacquers, *Nanotoxicology.*, **6** (5): 453–471 (2012).
- [16] Wolf R., Matz H., Orion E., Lipozencic J., Sunscreens—the Ultimate Cosmetic, *Acta Dermatovenerol Croat.*, **11** (3): 158–162 (2003).
- [17] Montazer M, Seifollahzadeh S., Enhanced Self-Cleaning, Antibacterial and UV Protection Properties of Nano TiO<sub>2</sub> Treated Textile Through Enzymatic Pretreatment, *Photochem. Photobiol.*, **87** (4): 877–883 (2011).
- [18] Proksch E., Brandner J. M., Jensen J. M., The Skin: an Indispensable Barrier, *Exp. Dermatol.*, **17** (12): 1063–1072 (2008).
- [19] Rai, R., Srinivas, C.R., Photoprotection., *Indian J. Dermatol. Venereol. Leprol.*, **73** (2): 73-79 (2007).
- [20] Patil S., Fegade B., Zamindar U., Bhaskar V. H., Determination of Activity Phytocompounds from Formulated Sunscreen Cream Containing Pongamia Pinnata Leaves and Punica Granatum Peel Extract by High Performance Thin Layer Chromatography, *World J. Pharma. Res.*, **4** (7): 802-812 (2015).
- [21] Copia A., Guidelines: International Sun Protection Factor (SPF) Test Method (2006).
- [22] Diffey, B. L., Tanner, P. R., Matts, P. J., Nash, J. F., *In Vitro* Assessment of the Broad-Spectrum Ultraviolet Protection of Sunscreen Products, *J. Am. Acad. Dermatol.*, **43** (6): 1024-1035 (2000).
- [23] Pinnell, S. R., Fairhurst, D., Gillies, R., Mitchnick, M. A., Kollias, N., Microfine Zinc Oxide is a Superior Sunscreen Ingredient to Microfine Titanium Dioxide, *Dermatol. Surg.*, **26**(4): 309-313 (2000).
- [24] More B.D., Physical Sunscreens: On the Comeback Trail, *Indian J. Dermatol. Venereol. Leprol.*, **73** (2): 80-85 (2007).
- [25] El-Sheikh A.H., Sweileh J.A., A Rapid and Simple Microwave-Assisted Digestion Procedure for Spectrophotometric Determination of Titanium Dioxide Photocatalyst on Activated Carbon, *Talanta*, **71**(5): 1867-1872 (2007).
- [26] Villalobos-Hernández J.R., Müller-Goymann C.C., Novel Nanoparticulate Carrier Systems Based on Carnuba Wax and Decyl Oleate for the Dispersion of Inorganic Sunscreens in Aqueous Media, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **60** (1): 113-122 (2005).
- [27] Lautenschlager S., Wulf H.C., Pittelkow M.R., Photoprotection., *Lancet*, **370** (9586): 528-537 (2007).