



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΝΟΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΑΙΣΘΗΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑΣ

«ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΑΝΤΗΛΙΑΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ ΦΟΙΤΗΤΗ: ΧΑΤΖΗΓΙΑΝΝΗ ΜΥΡΤΩ

A.M.: 63716049

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: Δρ. ΠΑΥΛΟΥ ΠΑΝΑΓΟΥΛΑ, MSC

ΤΙΤΛΟΣ: ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΗ ΥΠΟΤΡΟΦΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2021



UNIVERSITY OF WEST ATTICA

FACULTY OF HEALTH AND CARE SCIENCES

DEPARTMENT OF BIOMEDICAL SCIENCES

DIVISION OF AESTHETICS AND COSMETOLOGY

**«ENVIRONMENTAL IMPACTS DUE TO THE USE OF
SUNSCREEN COSMETIC PRODUCTS»**

DISSERTATION

NAME: CHATZIGIANNI MYRTO

C.N.: 63716049

SUPERVISOR: Dr. PAVLOU PANAGOULA, MSC

ATHENS 2021

ΤΑ ΜΕΛΗ ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

ΒΑΡΒΑΡΕΣΟΥ ΑΘΑΝΑΣΙΑ

ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ ΣΠΥΡΙΔΩΝ

ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ/ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογεγραμμένη Χατζηγιάννη Μυρτώ του Αναστασίου, με αριθμό μητρώου 63716049, φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Αισθητικής και Κοσμητολογίας του Τμήματος Βιοϊατρικών Επιστημών, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής/διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου»

Η Δηλούσα

Χατζηγιάννη Μυρτώ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
SUMMARY.....	3
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΗΛΙΟΣ ΚΑΙ ΔΕΡΜΑ.....	6
1.1 Ο ΗΛΙΟΣ ΚΑΙ Η ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ.....	6
1.2 ΔΕΡΜΑ ΚΑΙ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ.....	9
1.2.1 ΑΝΑΤΟΜΙΑ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟΥ ΔΕΡΜΑΤΟΣ.....	9
1.2.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΜΥΝΑΣ ΤΟΥ ΔΕΡΜΑΤΟΣ.....	12
1.2.2.1 ΠΑΧΥΝΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΕΡΜΙΔΑΣ.....	13
1.2.2.2 «ΜΑΥΡΙΣΜΑ ΤΟΥ ΔΕΡΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΑΝΟΓΕΝΕΣΗ.....	13
1.2.2.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΟΥΡΟΚΑΝΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ.....	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΝΤΗΛΙΑΚΑ.....	16
2.1 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΝΤΗΛΙΑΚΑ ΦΙΛΤΡΑ.....	17
2.1.1 ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΟΥ ΔΙΒΕΝΖΟΪΛΟΜΕΘΑΝΙΟΥ.....	18
2.1.2 ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΗΣ ΒΕΝΖΟΦΑΙΝΟΝΗΣ.....	18
2.1.3 Π-ΑΜΙΝΟΒΕΝΖΟΪΚΟ ΟΞΥ.....	19
2.1.4 ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΟΥ ΚΙΝΝΑΜΩΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ.....	19
2.1.5 ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΟΥ ΣΑΛΙΚΥΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ.....	20
2.1.6 ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΟΥ ΟΚΤΩΚΡΥΛΕΝΙΟΥ.....	20
2.1.7 ΤΡΙΑΖΟΝΕΣ ΚΑΙ ΤΡΙΑΖΙΝΕΣ.....	21
2.2 ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΝΤΗΛΙΑΚΑ ΦΙΛΤΡΑ.....	21
2.2.1 ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ.....	22
2.2.2 ΑΔΙΑΦΑΝΗΣ ΜΟΡΦΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΝΤΗΛΙΑΚΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ.....	23
2.2.3 ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ.....	24

2.2.3.1 ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....	26
2.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΝΤΗΛΙΑΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ.....	27
2.3.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΤΗΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΑΝΤΗΛΙΑΚΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΣ UVB ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ.....	28
2.3.1.1 ΔΕΙΚΤΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ (SUN PROTECTING FACTOR, SPF).....	28
2.3.1.2 <i>IN VITRO</i> ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΟΥ SPF.....	30
2.3.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΤΗΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΑΝΤΗΛΙΑΚΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΣ UVA ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ.....	31
2.3.2.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ΑΜΕΣΗΣ ΜΕΛΑΧΡΩΣΗΣ.....	31
2.3.2.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ΚΑΘΥΣΤΕΡΗΜΕΝΗΣ ΜΕΛΑΧΡΩΣΗΣ.....	31
2.3.2.3 ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ΦΩΤΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ.....	32
2.3.2.4 ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΔΕΙΚΤΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΚΑΤΑ ΤΗΣ UVA ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ.....	32
2.3.2.5 <i>IN VITRO</i> ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ.....	32
2.4 ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΟΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΑΝΤΗΛΙΑΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ.....	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΝΤΗΛΙΑΚΩΝ.....	36
3.1 ΕΝΤΟΠΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΝΤΗΛΙΑΚΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ ΣΤΗ ΦΥΣΗ.....	36
3.1.1 ΑΝΤΗΛΙΑΚΑ ΦΙΛΤΡΑ ΠΟΥ ΑΠΑΝΤΩΝΤΑΙ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	39
3.2 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΑΝΤΗΛΙΑΚΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	40
3.3 ΑΝΤΙΚΤΥΠΟΣ ΤΩΝ ΑΝΤΗΛΙΑΚΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	42
3.3.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΟΝ ΥΔΑΤΙΝΟ ΒΙΟΚΟΣΜΟ.....	43
3.3.1.1 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΑ ΚΟΡΑΛΛΙΑ.....	43
3.3.1.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΑ ΦΥΚΗ.....	46
3.3.1.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΑ ΑΡΘΡΟΠΟΔΑ.....	49
3.3.1.4 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΑ ΜΑΛΑΚΙΑ.....	51
3.3.1.5 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΑ ΕΧΙΝΟΔΕΡΜΑ.....	55
3.3.1.6 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΕ ΣΠΟΝΔΥΛΩΤΑ.....	57
3.4 ΒΙΟΜΕΓΕΘΥΝΣΗ ΚΑΙ ΑΝΤΗΛΙΑΚΑ ΦΙΛΤΡΑ.....	62
3.5 ΠΛΑΣΤΙΚΟ, ΑΝΤΗΛΙΑΚΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	63
ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	66

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	67
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	69

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Πρωτίστως, θα ήθελα να απευθύνω τις θερμές ευχαριστίες μου στην εισηγήτριά μου, δρ. Πάυλου Παναγούλα, για την καθοδήγησή της και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε. Η βοήθειά της ήταν πολύτιμη και καθοριστική για την εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς την οικογένειά μου, η οποία με στήριξε καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου και με ενθάρρυνε να συνεχίσω.

Τέλος, ευχαριστώ τους φίλους μου για την ηθική συμπαράσταση που μου προσέφεραν.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία πραγματεύεται το καίριο ζήτημα των επιπτώσεων της χρήσης των αντηλιακών προϊόντων στο περιβάλλον. Αρχικά, γίνεται λόγος για την ηλιακή ακτινοβολία, τα είδη της, καθώς επίσης και για την επίδραση του ήλιου στον άνθρωπο. Στη συνέχεια, περιγράφεται η ανατομία και οι λειτουργίες του ανθρώπινου δέρματος, με τους μηχανισμούς προστασίας του από την επιβλαβή ηλιακή ακτινοβολία να αναλύονται ενδελεχώς. Έπειτα, αναπτύσσεται το θέμα των αντηλιακών προϊόντων: υπογραμμίζεται η σημασία των αντηλιακών φίλτρων, τα οποία διασφαλίζουν την ακεραιότητα του ανθρώπινου δέρματος όσον αφορά τις βλαβερές ιδιότητες της υπεριώδους ακτινοβολίας, και επίσης γίνεται διαχωρισμός τους ανάμεσα σε οργανικά και ανόργανα. Παρατίθενται τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες ποικίλων αντηλιακών φίλτρων και των δύο κατηγοριών, αναλύονται οι τρόποι αξιολόγησης της αποτελεσματικότητας των συγκεκριμένων καλλυντικών και αναφέρονται οι μορφές στις οποίες συναντώνται στην αγορά. Ειδικότερα, παρουσιάζονται οι αντηλιακοί ανακλαστές που εντοπίζονται στο περιβάλλον και η συμπεριφορά τους σε αυτό. Ακόμη, υπογραμμίζονται οι επιπτώσεις τους σε πολλούς διάφορους οργανισμούς στα οικοσυστήματα βάσει παρατηρήσεων που περιέχονται σε σχετικές μελέτες. Εξετάζεται επίσης το φαινόμενο της συσσώρευσης πλαστικού στη φύση, η διαχείριση των πλαστικών απορριμμάτων και συσκευασιών, και η συσχέτιση της βιομηχανίας των αντηλιακών καλλυντικών προϊόντων με τη ρύπανση από το προαναφερθέν υλικό. Στο τέλος απαριθμούνται προσωπικά συμπεράσματα που εξήχθησαν βάσει του περιεχομένου της εργασίας.

SUMMARY

The present paper aims to shed light on the environmental impacts due to the use of sunscreen cosmetic products. Firstly, solar radiation is discussed, analyzing the different ranges of its spectrum. The issue of the positive effects the sun has on humans is also raised. Additionally, the anatomy of the human skin and the protective role it takes on, when exposed to ultraviolet radiation are discussed. In order to appreciate the way sunscreen cosmetic products work, the importance of various ultraviolet filters is underlined, along with their chemical properties and the various methods implemented with the purpose of assessing their efficacy. Regarding the environmental consequences of sunscreen use, an in-depth analysis, concerning the effects of different types of ultraviolet filters on both marine organisms and nature, is presented. On top of that, the possible correlation between the use of plastic in the sunscreen cosmetics industry and plastic waste in nature is examined. At the end, the personal conclusions arised from the contents of this dissertation are listed.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο ήλιος αποτελεί πηγή ζωής για όλους τους έμβιους οργανισμούς. Όσον αφορά το ανθρώπινο είδος, προσφέρει όχι μόνο ζέστη και φως, αλλά και ενέργεια από την οποία επωφελείται με ποικίλους τρόπους. Η ηλιακή ακτινοβολία λοιπόν, είναι υψίστης σημασίας για τον πλανήτη, όμως η εκτενής έκθεση επιφέρει συχνά προβλήματα με επιβλαβή αποτελέσματα. Η πιο σοβαρή ανεπιθύμητη επίπτωση του ήλιου στον άνθρωπο είναι ο καρκίνος του δέρματος. Τα τελευταία χρόνια δυστυχώς παρατηρείται μία σημαντική αύξηση.

Το ανθρώπινο δέρμα από μόνο του αναπτύσσει μηχανισμούς που του επιτρέπουν να αμυνθεί μερικώς ενάντια στη επιβλαβή ηλιακή ακτινοβολία. Για να κατανοηθούν οι μηχανισμοί αυτοί, θα πρέπει να μελετηθούν αναλυτικά τα στρώματα του δέρματος και οι λειτουργίες τους. Παρά το γεγονός ότι ο ανθρώπινος οργανισμός αυτοπροστατεύεται έως ένα βαθμό, θα πρέπει να λαμβάνονται τα κατάλληλα μέτρα ενίσχυσης της προστασίας. Η χρήση αντηλιακών καλλυντικών προϊόντων είναι θεμελιώδης έτσι ώστε να αποφεύγονται επιζήμιες καταστάσεις όσον αφορά τη δερματική υγεία του ανθρώπου.

Με το πέρασμα των ετών, η συνεχής βελτίωση της κοσμητολογικής τεχνολογίας και κατ' επέκταση των αντηλιακών προϊόντων είναι σημαντική. Τα αντηλιακά φίλτρα γίνονται όλο και πιο ανθεκτικά στους διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες και πιο αποτελεσματικά στο να προστατεύουν το δέρμα από τις επιβλαβείς ακτίνες του ήλιου. Επιπροσθέτως, με τις έρευνες στον τομέα της ανάπτυξης αντηλιακών προϊόντων, ανακαλύπτονται καινούρια συστατικά που βελτιώνουν το εκάστοτε προϊόν σε ποικίλα επίπεδα. Παρά τις δεδομένες καινοτομίες σε κοσμητολογικό επίπεδο, τα καλλυντικά προϊόντα επιδρούν κάποιες φορές αρνητικά στο οικοσύστημα, και σε ευρύτερη κλίμακα, στο περιβάλλον.

Υπάρχουν ορισμένα συστατικά και χημικές ενώσεις που βλάπτουν τα θαλάσσια οικοσυστήματα. Οι βιοτικοί και οι αβιοτικοί παράγοντες των εν λόγω βιοτόπων καταστρέφονται σταδιακά λόγω της συγκέντρωσης επιζήμιων συστατικών των αντηλιακών. Η περιβαλλοντική καταστροφή όμως δεν αποδίδεται αποκλειστικά στα αντηλιακά προϊόντα αυτά καθαυτά. Η συσσώρευση πλαστικών συσκευασιών αποτελεί έναν ακόμη παράγοντα που συμβάλλει στη βαθμιαία ρύπανση των οικοσυστημάτων πάσης φύσεως.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να μελετηθούν εκτενώς τα παραπάνω, και συγκεκριμένα πώς επηρεάζονται οι βιοτικοί και οι αβιοτικοί παράγοντες των οικοσυστημάτων από τα αντηλιακά προϊόντα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΗΛΙΟΣ ΚΑΙ ΔΕΡΜΑ

1.1 Ο ήλιος και η ηλιακή ακτινοβολία

Ο ήλιος είναι το θεμελιώδες ουράνιο σώμα του ηλιακού συστήματος. Είναι ένας αστέρας με διάμετρο 1.400.000 χιλιόμετρα και με μάζα $2 \cdot 10^{30}$ kg. Η απόστασή του από τη Γη είναι περίπου 150.000.000 χιλιόμετρα (1). Αποτελείται κυρίως από υδρογόνο και ήλιο (2). Η προσφορά του είναι πολύ σημαντική. Χωρίς αυτόν, δεν θα υπήρχε ζωή: για να μπορεί να χαρακτηριστεί ένας πλανήτης κατοικήσιμος θα πρέπει να φωτοβολείται επαρκώς από τον ήλιο. Άλλωστε, δεν είναι τυχαίο που αποτελεί μέχρι και σήμερα αντικείμενο λατρείας πολλών πολιτισμών και θρησκειών. Ο θεός Ήλιος συγκαταλεγόταν πάντοτε ιεραρχικά μέσα στους πιο ισχυρούς και σημαντικούς θεούς (3).

Η ζωτικής σημασίας ενέργεια που προσφέρει προέρχεται από τις διάφορες χημικές διεργασίες και πυρηνικές συντήξεις που λαμβάνουν χώρα στον πυρήνα του. Σε περιβάλλον θερμοκρασίας άνω των 15.000.000 βαθμών Κελσίου, πυρήνες υδρογόνου σχηματίζουν πυρήνες ηλίου μέσω της σύντηξης. Κατά τη διάρκεια των θερμοπυρηνικών αντιδράσεων αυτών, υπάρχει έλλειμμα μάζας ύψους $4 \cdot 10^{-4}$ t·s⁻¹, το οποίο μετατρέπεται σε ενέργεια ίση προς $4 \cdot 10^{26}$ J (1). Στον πλανήτη Γη φτάνει λιγότερο από το ένα δισεκατομμυριοστό από τη συνολική ενέργεια που εκλύεται από τον ήλιο, η οποία ρυθμίζει τον κύκλο της ζωής τόσο σε χερσαία, όσο και σε θαλάσσια οικοσυστήματα. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από τη φωτόσφαιρα εμφανίζει σωματιδιακό και κυματικό χαρακτήρα ($E=mc^2$). Το φάσμα της ξεκινά από κύματα μικρού μήκους, που είναι οι κοσμικές ακτίνες, και εκτείνεται μέχρι κύματα μεγάλου μήκους που είναι τα ραδιοκύματα (1). Πιο συγκεκριμένα, με βάση ορισμένα χαρακτηριστικά της εκάστοτε ακτινοβολίας το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα χωρίζεται ως εξής (από το χαμηλότερο μήκος κύματος στο υψηλότερο):

- Κοσμικές ακτίνες
- Ακτίνες γ
- Ακτίνες χ
- Υπεριώδης (UV) ακτινοβολία

- Ορατή (VIS) ακτινοβολία
- Υπέρυθρη (IR) ακτινοβολία
- Μικροκύματα
- Ραδιοκύματα (4)

Για να φθάσει το ηλιακό φως στον πλανήτη μας χρειάζονται περίπου 8 λεπτά, καθώς ταξιδεύει με ταχύτητα περίπου 300.000 km/s. Αυτή η ταχύτητα διάδοσης είναι σταθερή σε όλο το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα που προαναφέρθηκε. Η ίδια η ατμόσφαιρα του ήλιου και η ύλη απορροφάνε ένα κομμάτι της ηλιακής ακτινοβολίας, όμως η εναπομείνουσα φτάνει στα εξωτερικά στρώματα της ατμόσφαιρας της Γης (1) (5). Στην κορυφή της ατμόσφαιρας, το ηλιακό φως έχει δύναμη ύψους $1366 \text{ watts}\cdot\text{m}^{-1}$ και αποτελείται χονδρικά από 50% υπέρυθρο (IR) φως, 40% ορατό (VIS) φως, και 10% υπεριώδες (UV) φως (5).

Η ενέργεια που εκπέμπεται από τον ήλιο είναι αντιστρόφως ανάλογη του μήκους κύματος (λ), συνεπώς όσον αφορά το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα όσο μικρότερο το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, τόσο μεγαλύτερη η ενέργειά της. Έτσι προκύπτει πως η υπεριώδης ακτινοβολία περιέχει την περισσότερη ποσότητα ενέργειας στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα, σε σχέση με την ορατή και την υπέρυθρη ακτινοβολία. Οι τελευταίες, καθώς περιέχουν χαμηλή ποσότητα ενέργειας, δεν είναι επιβλαβείς για τον ανθρώπινο οργανισμό, και προκαλούν μόνο κοκκίνισμα που υποχωρεί σύντομα. Από την άλλη, η υπεριώδης ακτινοβολία εφόσον χαρακτηρίζεται από υψηλά ποσοστά ενέργειας, αποτελεί απειλή για το ανθρώπινο δέρμα και είναι υπαίτια για πολλές παθολογικές καταστάσεις που απαντώνται σε αυτό (1)(5).

Ο ανθρώπινος οργανισμός αντιλαμβάνεται διαφορετικά το εκάστοτε είδος ακτινοβολίας. Από την ονομασία της είναι εμφανές πως η ορατή ακτινοβολία γίνεται αντιληπτή μέσω της όρασης. Η υπέρυθρη ακτινοβολία γίνεται αισθητή καθώς εκφράζεται μέσω της θερμοκρασίας (ζέστη). Ωστόσο, η υπεριώδης ακτινοβολία δε γίνεται εύκολα αντιληπτή. Βάσει του μήκους κύματος, η υπεριώδης ακτινοβολία χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες:

- UVC (με μήκος κύματος 200-280 nm)
- UVB (με μήκος κύματος 280-315 nm)

➤ UVA (με μήκος κύματος 315-400 nm) (6)

Μετά την είσοδο της στην ατμόσφαιρα, η ακτινοβολία εξασθενεί σταδιακά μέχρι να φτάσει στην επιφάνεια της Γης. Η ιονόσφαιρα ανακλά τα ραδιοκύματα μεγάλου μήκους. Οι υδρατμοί και το διοξείδιο του άνθρακα που υπάρχει, απορροφούν σχεδόν πλήρως την υπέρυθη ακτινοβολία όταν αυτή έχει μήκος κύματος μεγαλύτερο από 1400 nm. Οι υδρατμοί επίσης βοηθούν στην απορρόφηση των ραδιοκυμάτων μικρού μήκους, μαζί με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο (1)(5).

Όσον αφορά την υπεριώδη, η UVA ακτινοβολία είναι εκείνη που απαντάται πιο πολύ στη Γη, λόγω του μήκους κύματός της. Το μεγαλύτερο μέρος των UVB και UVC απορροφάται από το όζον και το οξυγόνο που υπάρχει στην ατμόσφαιρα. Γενικότερα, το ποσοστό υπεριώδους ακτινοβολίας που θα φτάσει στον πλανήτη μας εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες, όπως είναι η τοποθεσία, οι κλιματικές και καιρικές συνθήκες και η ατμοσφαιρική ρύπανση (1). Η υπέρυθη ακτινοβολία είναι υπεύθυνη για τη φωτογήρανση και άλλα επιβλαβή για τον ανθρώπινο οργανισμό φαινόμενα, όπως ο δερματικός καρκίνος (7).

Αξιοσημείωτο είναι και το φαινόμενο της ανάκλασης της ακτινοβολίας πάνω στην επιφάνεια της Γης στην οποία προσπίπτει. Το είδος της εν λόγω επιφάνειας είναι πολύ σημαντικό, γιατί από αυτό εξαρτάται το ποσοστό της ακτινοβολίας που θα ανακλαστεί. Το καλύτερο είδος ανακλώσας επιφάνειας είναι το χιόνι. Λόγω αυτού, στα υψηλά υψόμετρα που υπάρχει χιόνι, ιδιαίτερα προς το τέλος της άνοιξης ελλοχεύει κίνδυνος σοβαρών εγκαυμάτων (1).

Ωστόσο, θα πρέπει να αναφερθούν και οι θετικές επιδράσεις της ηλιακής ακτινοβολίας στον άνθρωπο καθολικά. Αρχικά, η χαρμονή που προκαλείται κατά τη διάρκεια μιας ηλιόλουστης ημέρας είναι αδιαμφισβήτητα σημαντική και αποτελεί πυλώνα για την ψυχική υγεία μας. Πέραν των ψυχικών οφελών που προσφέρει, ο ήλιος αποτελεί έναυσμα της αύξησης σύνθεσης μιας σπουδαίας για τον οργανισμό βιταμίνης. Χάρη σε αυτόν, η προβιταμίνη D3 της επιδερμίδας μετατρέπεται σε βιταμίνη D3, η οποία ρυθμίζει το μεταβολισμό του φωσφόρου και του ασβεστίου στα οστά και εξασφαλίζει την ευρωστία του ανθρώπινου σκελετού και των μυϊκών ιστών. Έχει παρατηρηθεί επίσης η επίδρασή του στην αύξηση της κυκλοφορίας του αίματος στο χόριο με

συνέπεια την καλύτερη οξυγόνωση αυτού καθώς προκαλείται η παραγωγή αιμοσφαιρίνης (1)(6).

Συμπερασματικά, η ακτινοβολία που εισέρχεται στη Γη, όταν έρχεται σε επαφή με το δέρμα προκαλεί κυτταρικές αλλαγές σε μικροσκοπικό και μακροσκοπικό επίπεδο. Παρά το γεγονός ότι η προσφορά της στον οργανισμό μας είναι πολύπλευρη, οφείλουμε να λαμβάνουμε τα απαραίτητα μέτρα προστασίας για να επωφελούμαστε από τις θετικές επιδράσεις του ήλιου. Είναι σημαντικό πρωτίστως να καταλάβουμε πως συμπεριφέρεται το ανθρώπινο δέρμα κατά την έκθεσή του στην ηλιακή ακτινοβολία.

1.2. Δέρμα και ακτινοβολία

1.2.1 Ανατομία ανθρώπινου δέρματος

Το δέρμα είναι το μεγαλύτερο όργανο του ανθρώπινου σώματος. Οι λειτουργίες του είναι υψίστης σημασίας για τον ανθρώπινο οργανισμό. Αρχικά, αποτελεί το φραγμό ανάμεσα στους ιστούς του σώματος και το περιβάλλον, το οποίο βρίθει παθογόνων μικροοργανισμών, συνεπώς είναι υπεύθυνο για την ανοσία του ανθρώπου έναντι των εν λόγω απειλών. Στηρίζει τους ιστούς και προστατεύει από την απώλεια νερού. Επιπροσθέτως, ρυθμίζει τη θερμοκρασία του ανθρώπινου σώματος και συνθέτει τη βιταμίνη D3, που είναι καθοριστική για τον οργανισμό. Σε αυτό εντοπίζονται νεύρα και αγγεία και φυσικά τα διάφορα εξαρτήματά του, όπως είναι οι τρίχες, οι σμηγματογόνοι και οι ιδρωτοποιοί αδένες, καθώς και τα νύχια. Χαρακτηρίζεται από τα εξαρτήματα αυτά, πόρους και δερματικές πτυχές σχεδόν σε όλη την έκτασή του.

Το δέρμα διακρίνεται σε 3 στοιβάδες που διαφέρουν ανατομικά και λειτουργικά μεταξύ τους. Μελετώντας το από κάτω προς τα πάνω, οι στοιβάδες αυτές είναι:

- Α) το υπόδερμα
- Β) το χόριο
- Γ) η επιδερμίδα (8)

A. Υπόδερμα

Το υπόδερμα αποτελεί την κατώτερη στιβάδα του δέρματος, και απαντάται μέχρι και το συνδετικό ιστό των μυών (περιτονία). Το πάχος του δεν είναι προκαθορισμένο, καθώς διαφέρει ανάλογα τον οργανισμό και την περιοχή στην οποία μελετάται.

Συντίθεται από ίνες κολλαγόνου και ελαστίνης και τον υποδόριο λιπώδη ιστό, ο οποίος διακρίνεται σε λοβία με πολλά λιποκύτταρα. Στο υπόδερμα εντοπίζονται κάποια εξαρτήματα του δέρματος όπως τριχοσμηγματογόνοι θύλακες, ιδρωτοποιοί αδένες και νευρικές απολήξεις (8)(9).

B. Χόριο

Το χόριο είναι το παχύτερο στρώμα του δέρματος και βρίσκεται ανάμεσα στο υπόδερμα και την επιδερμίδα, στην οποία προσφέρει στήριξη και θρέψη. Χαρακτηρίζεται από συνδετικό ιστό, ενδιάμεση βασική ουσία, νεύρα, τρίχες και αγγεία. Τα σπουδαιότερα κύτταρα που βρίσκονται στο χόριο είναι οι ινοβλάστες, αφού από αυτούς δημιουργούνται οι εξωκυττάρια δομικές πρωτεΐνες του, το κολλαγόνο και η ελαστίνη. Οι ινοβλάστες αρχικά παράγουν το προκολλαγόνο, το οποίο ύστερα προωθείται στο μεσοκυττάριο χώρο και με τη δράση ενζύμων δημιουργείται το τροποκολλαγόνο, μία τριπλή έλικα τριών πολυπεπτιδικών αλυσίδων. Τελικά, οι ίνες κολλαγόνου σχηματίζονται όταν τα μόρια του τροποκολλαγόνου ενωθούν με τη βοήθεια του ενζύμου λυσυλοξειδάση. Οι ίνες του κολλαγόνου σχηματίζουν δεσμίδες οι οποίες παίζουν κομβικό ρόλο στην ανθεκτικότητα του δέρματος και αντιστοιχούν περίπου στα τρία τέταρτα του χορίου (8).

Το χόριο διακρίνεται σε θηλώδες και δικτυωτό. Το θηλώδες χόριο εντοπίζεται ακριβώς υπό της επιδερμίδας και βρίθει αγγείων και νευρικών απολήξεων. Σε αυτό επικρατεί η βασική ουσία, με τις ίνες κολλαγόνου και ελαστίνης να είναι αραιότερες και πιο λεπτές σε σχέση με εκείνες του δικτυωτού χορίου (9). Στον αντίποδα, στο δικτυωτό χόριο εντοπίζονται παχύτερες δεσμίδες κολλαγόνου και ελαστίνης σε κυματοειδείς σχηματισμούς και παράλληλες στην επιφάνεια του δέρματος (8).

Ανάμεσα στο χόριο και την επιδερμίδα βρίσκεται η βασική μεμβράνη, η οποία σχηματίζεται από βλεννοπολυσακχαρίτες και λεπτές ίνες τροποκολλαγόνου (9). Σε εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου η εν λόγω μεμβράνη φαίνεται να χωρίζεται στο διαυγές πέταλο που ενώνεται με τη βασική στοιβάδα της επιδερμίδας μέσω των ημιδεσμοσωματίων, και στο πυκνό πέταλο που συνδέεται με το χόριο με τη βοήθεια σχηματισμών ινιδίων κολλαγόνου. Ρόλος της βασικής μεμβράνης είναι να υποστηρίζει την επιδερμίδα και «φιλτράρει» τις ουσίες που μεταφέρονται μεταξύ των δύο δερματικών στοιβάδων (8).

Γ. Επιδερμίδα

Η επιδερμίδα είναι η επιπολής στοιβάδα του δέρματος. Σε αυτήν παρατηρείται απόλυτη απουσία αγγείων, ενώ συντίθεται από επιθηλιακά και μη επιθηλιακά κύτταρα. Αποτελείται από 4 στοιβάδες που διακρίνονται βάσει των κυττάρων τους, και μελετώντας την από κάτω προς τα πάνω, είναι οι εξής:

- *βασική ή μητρική στοιβάδα*
- *ακανθωτή στοιβάδα*
- *κοκκιώδης στοιβάδα*
- *κεράτινη στοιβάδα*

Αξίζει να σημειωθεί πως σε περιοχές όπως οι παλάμες των χεριών και τα πέλματα, ανάμεσα στην κεράτινη και την κοκκιώδη διακρίνεται και μια πέμπτη στοιβάδα, η οποία ονομάζεται *διαυγής* (9).

Η βασική στοιβάδα παρουσιάζει τη μεγαλύτερη μιτωτική δραστηριότητα σε ολόκληρο το δέρμα (6). Ονομάζεται και μητρική, διότι από αυτήν προέρχονται τα κύτταρα ολόκληρης της επιδερμίδας. Αποτελείται από κύτταρα κυλινδρικού σχήματος, διατεταγμένα με τέτοιο τρόπο ώστε να μοιάζουν με φράχτη. Μέσω μίας διαδικασίας που ονομάζεται κερατινοποίηση, τα κύτταρα της βασικής στοιβάδας πολλαπλασιάζονται και διαφοροποιούνται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε σταδιακά να απαντώνται σε ολόκληρη την επιδερμίδα. Όταν τα κύτταρα αυτά φθάσουν στην επιφάνεια της επιδερμίδας, σχηματίζεται η ανώτερη στοιβάδα της, δηλαδή η κεράτινη, και ύστερα αποπίπτουν. Ο κύκλος ζωής ενός κυττάρου που έχει δημιουργηθεί τοιουτοτρόπως είναι περίπου 28 μέρες(8). Στη βασική στοιβάδα βρίσκονται τα μελανοκύτταρα, δενδριτικής φύσεως και νευρικής προελεύσεως που αποτελούν παραγωγούς μελανίνης. Οι δενδρίτες τους διακλαδίζονται στα κερατινοκύτταρα, καθώς θεωρείται πως το κάθε μελανοκύτταρο συνδέεται με περίπου 36 κερατινοκύτταρα (1). Η αναλογία μελανοκυττάρων και κυττάρων βασικής στοιβάδας είναι 1:5 (8).

Όσον αφορά την ακανθωτή στοιβάδα, τα κερατινοκύτταρα όταν φτάσουν σε αυτή μεγαλώνουν, γίνονται πιο πλατιά και πολυγωνικά και σχηματίζουν τονοϊνίδια. Τα τελευταία συνδέονται ισχυρά μεταξύ τους σε σχηματισμούς που λέγονται δεσμοσωμάτια. Τα εν λόγω σημεία σύνδεσης μοιάζουν με άκανθες, εξ' ου και το όνομα της συγκεκριμένης στοιβάδας. Ανάμεσα στα κύτταρα της ακανθωτής στοιβάδας

υπάρχουν κενά διαστήματα, οι μεσοκυττάριοι χώροι, στους οποίους κυκλοφορεί η λέμφος. Επιπροσθέτως, οι εν λόγω χώροι γεμίζουν με μεσοκυττάρια ουσία η οποία λειτουργεί ως συνδετικός κρίκος των επιδερμικών κυττάρων. Στην ακανθωτή στοιβάδα εντοπίζονται επίσης τα δενδριτικά κύτταρα Langerhans, τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο για την άμυνα του οργανισμού. Η ακανθωτή είναι η παχύτερη στοιβάδα της επιδερμίδας και συντίθεται από 6-15 στίχους κυττάρων (9) (6) .

Η κοκκιώδης στοιβάδα αποτελείται από 2 έως 4 στοίχους κυττάρων τα οποία είναι πλέον αποπλατυσμένα και ρομβοειδή. Ο πυρήνας τους έχει αρχίσει να ατροφεί και είναι ανοιχτόχρωμος, καθώς σε αυτό το σημείο ξεκινά η προετοιμασία για την εκφύλιση και καταστροφή του (9). Στο κύτταρο περιέχονται κάποια κοκκία δίχως μεμβράνη τα οποία περιέχουν την πρωτεΐνη προφλαγγρίνη, η οποία κατά τη μετάπτωση της κοκκιώδους στοιβάδας στην κεράτινη, μετασχηματίζεται σε φλαγγρίνη. Η φλαγγρίνη είναι θεμελιώδης πρωτεΐνη της επιδερμίδας, εφόσον διατηρεί τα μόρια κερατίνης συνδεδεμένα στην κεράτινη στοιβάδα (8).

Η διαυγής στοιβάδα που εντοπίζεται μόνο στο παχύ δέρμα, αποτελείται από 1 έως 3 στοίχους κυττάρων των οποίων το πρωτόπλασμα είναι διαυγές. Τα οργανίδια, καθώς και ο πυρήνας εκφυλίζονται (9).

Η εξωτερική στοιβάδα της επιδερμίδας είναι η κεράτινη. Συντίθεται από στοίχους απύρηνων, κερατινοποιημένων και ομοιογενών κυττάρων τα οποία ονομάζονται κεράτινα πετάλια (9). Είναι διατεταγμένα όπως τα κεραμίδια σε μία σκεπή, αφού οι άκρες του καθενός επικαλύπτουν εκείνες των διπλανών του. Το πρωτόπλασμα των κυττάρων αυτών βρίθεται της πρωτεΐνης κερατίνης, η οποία είναι υπεύθυνη για τη σκληρότητα και την ανθεκτικότητα της εν λόγω στοιβάδας (9). Εν καιρώ, τα κερατινοκύτταρα απομακρύνονται από την επιφάνεια του δέρματος με τη μορφή φολίδων και αντικαθίστανται από νέα που προέρχονται από τη βασική στοιβάδα, έχοντας υποστεί κερατινοποίηση (8).

1.2.2 Μηχανισμοί άμυνας του δέρματος

Με την πάροδο των ετών, η ηλιακή ακτινοβολία έχει αποδειχθεί σημαντικά επιβλαβής στο ανθρώπινο δέρμα. Για το λόγο αυτό, προς επίρρωση των προστατευτικών ιδιοτήτων του, εκείνο αναπτύσσει μηχανισμούς με τους οποίους μπορεί και

ελαχιστοποιεί τις επιβλαβείς επιδράσεις της ηλιακής ακτινοβολίας. Μεταξύ άλλων, οι πιο σημαντικοί μηχανισμοί είναι η πάχυνση της επιδερμίδας, η μελανογένεση και η παραγωγή του ουροκανικού οξέος. Θα αναφερθούν εκτενώς στη συνέχεια:

1.2.2.1 Πάχυνση της επιδερμίδας

Η υπεριώδης ακτινοβολία προκαλεί αύξηση της ταχύτητας με την οποία διαιρούνται τα κύτταρα της βασικής στιβάδας. Η μίτωση των κυττάρων αυτών διαρκεί περίπου 3-6 μέρες μετά την πρώτη έκθεση στον ήλιο. Έπειτα, αυτά προωθούνται στην επιφάνεια της επιδερμίδας με αποτέλεσμα την πάχυνση της κεράτινης στιβάδας. Μέσω του μηχανισμού αυτού η σκέδαση και η απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας που έρχεται σε επαφή με το δέρμα αυξάνονται σε σχέση με την πρώτη έκθεση στον ήλιο όπου το δέρμα δεν έχει υποστεί πάχυνση, άρα μειώνεται η έντασή της. Αυτό το φαινόμενο είναι υψίστης σημασίας, διότι έτσι διασφαλίζεται η προστασία των κατώτερων επιδερμικών κυττάρων στα βαθύτερα στρώματα της επιδερμίδας, όπως και του χορίου, τα οποία είναι πιο ευαίσθητα (1).

1.2.2.2 «Μαύρισμα» του δέρματος και μελανογένεση

Η αύξηση των επιπέδων χρωστικής της μελανίνης είναι ο πιο σημαντικός και ο πιο εύκολα αντιληπτός για το ανθρώπινο μάτι μηχανισμός προστασίας του δέρματος. Η μελανίνη είναι μια φυσική χρωστική ουσία η οποία είναι σχεδόν εξ'ολοκλήρου υπεύθυνη για το χρώμα του δέρματος του εκάστοτε ατόμου. Χωρίζεται σε δύο τύπους, την ευμελανίνη και τη φαιομελανίνη. Η βιοσύνθεσή της λαμβάνει χώρα σε ειδικά κύτταρα της βασικής στιβάδας που ονομάζονται μελανοκύτταρα ή μελανοκύτταρα. Τα κύτταρα αυτά είναι νευρικής προέλευσης, δενδριτικού τύπου με πολυγωνικό σχήμα, διαυγές πρωτόπλασμα και βαθυχρωματικό πυρήνα (1). Στην εμβρυϊκή ζωή μεταφέρονται από τη νευρική ακρολοφία του δέρματος και σκορπίζονται μεταξύ των κυττάρων της βασικής στιβάδας (8). Γίνεται λόγος πως το κάθε μελανοκύτταρο συνδέεται με περίπου 36 κερατινοκύτταρα, εφόσον οι δενδρίτες τους διακλαδίζονται ανάμεσα σε αυτά. Ο σχηματισμός αυτός ονομάζεται επιδερμομελανινική μονάδα (1).

Η βιοσύνθεση της μελανίνης στα μελανοκύτταρα γίνεται σε διάφορα στάδια. Αρχικά, πραγματοποιείται η οξειδωση του αμινοξέος της τυροσίνης. Αυτό επιτυγχάνεται

με την παρουσία του ενζύμου της τυροσινάσης, η οποία ενεργοποιείται από την υπεριώδη ακτινοβολία. Η τυροσινάση αποτελεί μια οξειδάση γλυκοπρωτεϊνικής φύσεως που περιέχει χαλκό σε ίχνη. Με την επίδρασή της, η τυροσίνη οξειδώνεται σε DOPA (δι-υδρόξυ-φαινυλαλανίνη). Στη συνέχεια, επέρχεται η οξείδωση της DOPA σε ντοπακινόνη. Στο σημείο αυτό ανάλογα τη φύση της αντίδρασης θα προκύψει είτε ευμελανίνη (καφέ ή μαύρη), είτε φαιομελανίνη (κοκκινο-κίτρινη). Όσον αφορά την σύνθεση της πρώτης, η προαναφερθείσα ντοπακινόνη παρουσία της πρωτεΐνης TRP-2 (Tyrosinase-Related Protein 2) αυτό-οξειδώνεται σε 5,6-ινδολοκαρβοξυλικό οξύ και έπειτα, παρουσία της πρωτεΐνης TRP-2 υφίσταται πολυμερισμό. Μέσω αυτής της αλυσίδας αντιδράσεων παράγονται ευμελανίνες και ελλειψοειδή μελανινοσώματα. Αντίθετα, οι αντιδράσεις για το σχηματισμό της φαιομελανίνης ξεκινούν όταν στη ντοπακινόνη προστίθεται θειολομάδα, μέσω αντίδρασης με κυστεΐνη ή κάποιου άλλου μορίου που περιέχει θείο, όπως είναι η γλουταθειόνη. Έτσι, συντίθεται η κυστεϊνοντόπα από την οποία στη συνέχεια μέσω αντιδράσεων συμπολυμερισμού προκύπτει η τελική φαιομελανίνη (6)(1).

Η ικανότητα μαυρίσματος του δέρματος του εκάστοτε ατόμου είναι γενετικά προκαθορισμένη, καθώς σχετίζεται με την παραγωγή μελανίνης από τα μελανινοκύτταρα. Το μαύρισμα διακρίνεται στους εξής τρεις τύπους:

- το άμεσο μαύρισμα, το οποίο οφείλεται κυρίως στην UVA ακτινοβολία που προκαλεί την οξείδωση των κόκκων μελανίνης των εξωτερικών στοιβάδων της επιδερμίδας, καθώς επίσης και μορφολογικές αλλαγές στα μελανινοκύτταρα σε μικροσκοπικό επίπεδο. Ξεκινά κατ' ευθείαν με την έκθεση στην ακτινοβολία και εξασθενεί μετά από 2-3 ώρες.
- το καθυστερημένο μαύρισμα, που αποδίδεται στην οξείδωση κόκκων μελανίνης στη βασική στοιβάδα της επιδερμίδας. Για τον εν λόγω τύπο υπαίτιες είναι και η UVA και η UVB ακτινοβολία. Διαρκεί 3-8 ημέρες.
- το πραγματικό μαύρισμα, το οποίο είναι ουσιαστικά η μελανινογένεση που αναλύθηκε παραπάνω. Οφείλεται στην αυξημένη ταχύτητα σύνθεσης της μελανίνης στον οργανισμό. Αποδίδεται στη δράση της UVA και της UVB ακτινοβολίας, και ενώ εμφανίζεται 2-3 εβδομάδες μετά την έκθεση στον ήλιο, μπορεί να διαρκέσει ακόμα και περισσότερο από 6 μήνες (1).

1.2.2.3 Παραγωγή ουροκανικού οξέος

Το ουροκανικό οξύ απαντάται στον ιδρώτα και στην επιδερμίδα, κυρίως στην κεράτινη στοιβάδα ως trans-ουροκανικό οξύ. Αποτελεί προϊόν του καταβολισμού του αμινοξέος της ιστιδίνης και προκύπτει όταν σε αυτή επιδρά το ένζυμο της ιστιδάσης. Όταν το δέρμα εκτεθεί σε υπεριώδη ακτινοβολία, η ιστιδάση ενεργοποιείται, αυξάνοντας έτσι τα επίπεδα του ουροκανικού οξέος στον οργανισμό και την προστατευτική του δράση κατά του ήλιου. Έχει παρατηρηθεί πως το trans-ουροκανικό οξύ είναι ικανό να απορροφά ηλιακή ακτινοβολία της τάξεως 260-310 nm, δηλαδή κυρίως UVB ακτινοβολία και μέρος της UVC (1)(10).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΑΝΤΗΛΙΑΚΑ

Τα αντηλιακά προϊόντα είναι σκευάσματα τα οποία περιέχουν ουσίες που απορροφούν ή προκαλούν σκέδαση ή ανάκλαση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Στόχος τους είναι η μείωση ή παρεμπόδιση των αρνητικών επιδράσεων της. Χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να επιβραδύνουν τα πρώτα σημάδια γήρανσης στον άνθρωπο, όπως είναι οι λεπτές γραμμές και οι ρυτίδες, για τις οποίες υπαίτιο είναι το φαινόμενο της φωτογήρανσης (1). Από την εισαγωγή τους στην αγορά το 1928 αποτελούν τον ακρογωνιαίο λίθο της φωτοπροστασίας του δέρματος (11). Στα προϊόντα αυτά βρίσκονται ενεργά συστατικά και ουσίες που ονομάζονται αντηλιακά φίλτρα, τα οποία μπορούν να είναι είτε ανόργανης είτε οργανικής φύσεως (1). Παλαιότερα, τα ανόργανης φύσεως φίλτρα αποκαλούνταν φυσικά, ενώ τα οργανικής φύσεως χημικά ή συνθετικά. Εντούτοις, οι τρέχουσες ονομασίες τους είναι περισσότερο ακριβείς, εφόσον και οι δύο κατηγορίες φίλτρων απαρτίζονται ουσιαστικά από χημικές ουσίες οι οποίες παρουσιάζουν διαφορές όσον αφορά τη δομή των μορίων. Αρκετές φορές η σύσταση των αντηλιακών προϊόντων χαρακτηρίζεται από ένα συνδυασμό ανόργανων και οργανικών φίλτρων, έτσι ώστε να διασφαλίζεται η προάσπιση των δερματικών ιστών σε όλο το φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας (6).

Όπως επισημάνθηκε προηγουμένως, τα αντηλιακά προϊόντα αποσκοπούν στη μείωση και την πρόληψη των βλαβερών επιδράσεων της ακτινοβολίας. Τα UV (Ultraviolet) φίλτρα λειτουργούν με δύο τρόπους. Κατά τον πρώτο, η υπεριώδης ενέργεια σκεδάζεται και ανακλάται από την επιδερμίδα. Αυτό συμβαίνει κυρίως όταν χρησιμοποιούνται αντηλιακά προϊόντα που περιέχουν ανόργανα φίλτρα. Αντίθετα, στην περίπτωση που στο καλλυντικό εντοπίζεται οργανικό αντηλιακό φίλτρο, η υπεριώδης ενέργεια απορροφάται και γίνεται μετατροπή της σε θερμική ενέργεια η οποία εκλύεται. Με τον τρόπο αυτό μειώνεται το βάθος στο οποίο εισχωρεί η επιβλαβής ακτινοβολία, και συνεπώς οι καταστρεπτικές της δυνατότητες (11).

2.1 Οργανικά αντηλιακά φίλτρα

Τα φίλτρα της εν λόγω κατηγορίας έχουν την ικανότητα να μετατρέπουν την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία σε θερμική ενέργεια. Οι αντηλιακές ιδιότητες των φίλτρων αυτών οφείλονται στην ηλεκτρονιακή διέγερση. Αναλυτικότερα, τη στιγμή που τα μόρια των οργανικών αντηλιακών φίλτρων εκτεθούν σε υπεριώδη ακτινοβολία, τα ηλεκτρόνια τους λαμβάνουν ενέργεια, άρα έχουν την τάση να διεγείρονται. Όταν πλέον βρεθούν σε θεμελιώδη κατάσταση, είναι δηλαδή ουδέτερα ηλεκτρικά, η προαναφερθείσα ενέργεια μετατρέπεται σε θερμική (1). Η θερμότητα που πολλές φορές είναι αισθητή μετά τη χρήση αντηλιακού προϊόντος με οργανικά αντηλιακά φίλτρα οφείλεται στο παραπάνω φαινόμενο (12).

Τα οργανικά αντηλιακά φίλτρα χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες βάσει των χαρακτηριστικών τους όσον αφορά την απορρόφηση ακτινοβολίας: α) φίλτρα των οποίων το μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης εντοπίζεται στην **UVA** περιοχή, και β) εκείνα με μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης στη **UVB** περιοχή (1)(11). Ονομάζονται UVA και UVB φίλτρα αντίστοιχα, και ως επί το πλείστον απαρτίζονται από ουσίες αρωματικών ενώσεων παρουσία καρβονυλομάδας. Τα ηλεκτρόνια του βενζολικού δακτυλίου είναι εκείνα που διεγείρονται και καθιστούν τις ενώσεις ικανές για να απορροφήσουν την υπεριώδη ακτινοβολία (6).

Έχει παρατηρηθεί πως τα οργανικά αντηλιακά φίλτρα παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα συγκριτικά με τα αντίστοιχα ανόργανα. Είναι πολύ ασφαλή στη χρήση τους, αρκετά σταθερά και δεν προκαλούν δερματικό ερεθισμό είτε πριν, είτε μετά την έκθεση του χρήστη τους στο φως. Παρ' όλα αυτά, συγκεκριμένα οργανικά φίλτρα φαίνεται να έχουν αρνητικά ερεθιστικά αποτελέσματα στους καταναλωτές, όπως κνησμό, ατοπική δερματίτιδα ή τοξικά (13). Ως εκ τούτου, έχει μειωθεί ή καταργηθεί η ένταξή τους σε αρκετά αντηλιακά προϊόντα. Τα εν λόγω φίλτρα είναι το π-αμινοβενζοϊκό οξύ (PABA) και τα παράγωγά του, και η βενζοφαινόνη (1) (13).

Η εξέλιξη της επιστήμης σε συνάρτηση με την αυξανόμενη επικινδυνότητα των ηλιακών ακτίνων, οδηγούν σε συνεχή αναζήτηση για τη βελτίωση των αντηλιακών προϊόντων. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η UVA ακτινοβολία είναι υπεύθυνη για το «πολυπόθητο» μαύρισμα του δέρματος, κάτι το οποίο οδήγησε στην ανάπτυξη αντηλιακών προϊόντων που ναι μεν περιόριζαν τις βλαβερές επιδράσεις της UVB,

επέτρεπαν ωστόσο στην UVA να εισχωρήσει στο δέρμα. Τα προϊόντα αυτά περιείχαν μόνο οργανικά UVB φίλτρα με πλήρη απουσία UVA φίλτρων. Τοιουτοτρόπως, ο καταναλωτής μαύριζε κατά την έκθεση στον ήλιο χωρίς να παρατηρείται ιδιαίτερο ερύθημα. Εντούτοις, δεδομένου ότι την εποχή μας η UVA ακτινοβολία έχει αποδειχθεί αρκετά επιβλαβής, τα αντηλιακά σκευάσματα οφείλουν να περιέχουν φίλτρα που στοχεύουν στην προστασία και από τα δύο είδη υπεριώδους ακτινοβολίας (1).

2.1.1 Παράγωγα του διβενζοϋλομεθανίου

Η αβοβενζόνη (Βουτυλο μεθοξυδιβενζοϋλομεθάνιο, BMDBM) είναι πάρα πολύ διαδεδομένο UVA φίλτρο, που όμως μπορεί να θεωρηθεί υπεύθυνο για δερματίτιδα εξ' επαφής, λόγω της μειωμένης φωτοσταθερότητας (3)(1). Όταν εντοπίζεται μαζί με το UVB φίλτρο 4-μεθοξυ-κινναμωμικός 2-αίθυλο-εξυλεστέρας (EHMC) αντιδρά και ελλοχεύει κίνδυνος εμφάνισης δερματικών ανωμαλιών. Λύση σε αυτό αποτελεί ο συνδυασμός του με το οκτωκρυλένιο, που είναι οργανικό UVB φίλτρο (6). Η συνύπαρξή της με παράγωγα του κινναμωμικού οξέος οδηγεί στη σταθεροποίηση της, όχι όμως σε ικανοποιητικά επίπεδα (14). Λειτουργήσε ως αντικαταστάτης του 4-ισοπρόπυλου διβενζοϋλομεθανίου, το οποίο χρησιμοποιούνταν μέχρι την απόσυρσή του το 1993, λόγω των αυξημένων πιθανοτήτων του να προκαλέσει φωτοαλλεργίες (6).

2.1.2 Παράγωγα της βενζοφαινόνης

Η οξυβενζόνη (βενζοφαινόνη-3, BP3) και η σουλιζοβενζόνη (βενζοφαινόνη-4, BP4) είναι αρωματικές κετόνες που χρησιμοποιούνται ως UVA φίλτρα, αρκετά σταθερά και αποτελεσματικά κατά του φάσματος της υπεριώδους ακτινοβολίας, γνωστά όμως για την πρόκληση φωτοαλλεργιών. Μπορούν να απορροφήσουν ακτινοβολία που παίρνει τιμές από 270 έως 350 nm (14). Παρουσιάζουν προβλήματα διαλυτότητας και είναι αναγκαία η παρουσία άλλων φίλτρων, ωστόσο χρησιμοποιούνται σε πληθώρα καλλυντικών προϊόντων (1). Έχει παρατηρηθεί πως η οξυβενζόνη μπορεί να εισχωρήσει στον οργανισμό μέσω του δέρματος (15) καθώς έχει εντοπιστεί στο μητρικό γάλα (16), στο αίμα και στα ούρα (17). Μπορεί να προκαλεί επίσης αλλαγές στα επίπεδα των ορμονών σε άνδρες. Όσον αφορά τα *in vitro* πειράματα, αποδεικνύεται πως η οξυβενζόνη ανήκει στα φίλτρα που αυξάνουν το ρυθμό πολλαπλασιασμού των MCF-7 καρκινικών κυττάρων

του μαστού (18). Έχει υπολογιστεί πως ο ρυθμός με τον οποίο ο ανθρώπινος οργανισμός απορροφά την εν λόγω ένωση είναι 1-2%, αν και άλλες μελέτες στηρίζουν πως μπορεί να φτάσει μέχρι και το 10% (19).

2.1.3 π-αμινοβενζοϊκό οξύ

Το π-αμινοβενζοϊκό οξύ (PABA) αποτελεί το πρώτο οργανικό αντηλιακό φίλτρο που χρησιμοποιήθηκε, και ως ουσία έχει κατοχυρωθεί από το 1943 (11). Είναι οργανικό UVB φίλτρο που μαζί με τα παράγωγά του έχει απαγορευτεί στην Ε.Ε., λόγω της αδυναμίας συνύπαρξης με άλλα συστατικά των αντηλιακών προϊόντων, κυρίως λόγω της ύπαρξης καρβοξυλομάδας και αμινομάδας στο μόριό του (1). Προσκολλάται στα κερατινοκύτταρα με δεσμούς υδρογόνου (14). Επίσης, το γεγονός ότι είναι υδατοδιαλυτό το καθιστά αδύναμη επιλογή ως συστατικό αντηλιακών προϊόντων. Αυτό οδήγησε στην ανάπτυξη παραγώγων του, τα οποία όμως πλέον έχουν αντικατασταθεί με άλλα φίλτρα (6) (1).

Όσον αφορά τα παράγωγά του, αξιοσημείωτοι είναι οι PABA-εστέρες, οι οποίοι ουσιαστικά δημιουργούνται με την προσθήκη υδρογονάνθρακα στο αρχικό PABA μόριο. Σπουδαία ένωση της εν λόγω κατηγορίας είναι το Padimate O (O-PABA), καθώς είναι το μοναδικό που είναι αποδεκτό για χρήση από τον Οργανισμό Τροφίμων και Φαρμάκων των Η.Π.Α. (FDA, Food and Drug Administration). Είναι UVB φίλτρο το οποίο χαρακτηρίζεται από μέγιστη τιμή απορροφούμενης ακτινοβολίας τα 311 nm. Δεν λεκιάζει εύκολα τα ρούχα και εντάσσεται στις καλλυντικές συνθέσεις χωρίς ιδιαίτερη δυσκολία. Όπως και το PABA, προσκολλάται στην επιδερμίδα, συνεπώς είναι ανθεκτικό. Πλέον όμως δεν απαντάται σε μεγάλο εύρος καλλυντικών προϊόντων, πέραν ορισμένων προϊόντων για τα μαλλιά, καθώς αποτελεί υπο-προϊόν του απαγορευμένου PABA (14).

2.1.4 Παράγωγα του κινναμωμικού οξέος

Αποτελούν UVB φίλτρα που διαλύονται στο νερό και δεν εμφανίζουν δερματικούς ερεθισμούς (14). Το πιο διαδεδομένο αυτής της κατηγορίας είναι ο 4-μεθοξυ-κινναμωμικός 2-αίθυλο-εξυλεστέρας (EHMC ή octinoxate, OMC) (1). Ο συνδυασμός του με άλλα UVB φίλτρα στοχεύουν στην επίτευξη προστασίας του δέρματος σε ένα ευρύ φάσμα (6). Είναι ικανό να απορροφήσει ακτινοβολία του εύρους

270 έως 328 nm (14). Εμφανίζει ανθεκτικότητα σε υδατικό περιβάλλον, μα δυστυχώς αποτελεί φίλτρο που έχει την τάση να εισχωρεί στον οργανισμό μέσω του δέρματος (6). Ουσιαστικά αντικατέστησε το π-αμινοβενζοϊκό οξύ, καθώς μετά την απαγόρευση αυτού, χρησιμοποιήθηκε σε μεγάλη κλίμακα (14). Τα υπόλοιπα παράγωγα του κινναμωμικού οξέος δεν χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά, καθώς παρουσιάζουν πολλά μειονεκτήματα (1).

2.1.5 Παράγωγα του σαλικυλικού οξέος

Κατηγορία UVB φίλτρων ικανών να απορροφήσουν ακτινοβολία της τάξης των 300 έως 310 nm, με πιο γνωστά τον σαλικυλικό 2-αιθυλο-εξυλεστέρα (EHS) και τον σαλικυλικό ομομενθυλεστέρα (HMS) (1)(14). Ο EHS είναι σταθερός, με ελάχιστη τάση διεύθυνσης στον οργανισμό και διαλύεται εύκολα, όχι όμως στο νερό, πράγμα που τον καθιστά εξαιρετικό για την ένταξη σε αντηλιακά προϊόντα που υπόσχονται ανθεκτικότητα στον ιδρώτα και τη θάλασσα. Στον αντίποδα, η σαλικυλική τριαιθανολαμίνη που παρουσιάζει διαλυτότητα στο νερό, χρησιμοποιείται σε καλλυντικά προϊόντα μαλλιών (6). Τα παράγωγα της εν λόγω κατηγορίας δε χρησιμοποιούνται ποτέ μόνα τους, καθώς έχουν χαμηλό μοριακό συντελεστή απορρόφησης, χαρακτηριστικό των ασθενών UV φίλτρων. Για το λόγο αυτό γίνεται χρήση τους πάντοτε σε συνδυασμό με άλλα, πιο ισχυρά (1)(14). Η υπαιτιότητά τους για δερματικές ενοχλήσεις είναι εξαιρετικά σπάνια, εφόσον δεν έχουν τη δυνατότητα να διαπεράσουν την κεράτινη στιβάδα (14).

2.1.6 Παράγωγα του οκτωκρυλένιου

Ο 3,3 διφαινυλο-2-κυανο-ακρυλικός 2-αιθυλεξυλεστέρας ή αλλιώς οκτωκρυλένιο (OCR) (1) είναι UVB φίλτρο με εξαιρετική σταθερότητα, που έχει την ικανότητα να απορροφά ενέργεια μικρότερων μηκών κύματος της UVA ακτινοβολίας. Διασφαλίζει την προστασία του ανθρώπινου δέρματος ενάντια στην υπεριώδη ακτινοβολία του εύρους των 290 έως 360 nm (14). Απαντάται σε ποικιλία καλλυντικών προϊόντων. Συνήθως χρησιμοποιείται συνδυαστικά με την αβοβενζόνη, καθώς έχει την ικανότητα να τη σταθεροποιεί (11). Είναι μη φαγεσωρογόνο, ωστόσο η χρήση του έχει συσχετιστεί με αυξημένη πιθανότητα εκδήλωσης φωτοδερματίτιδων και αλλεργιών. Το οκτωκρυλένιο

έχει την ικανότητα να απορροφά και μικρότερα μήκη κύματος της UVA ακτινοβολίας (14).

2.1.7 Τριαζόνες και Τριαζίνες

Είναι ουσίες που λειτουργούν ως UVB φίλτρα. Η πιο γνωστή τριαζόνη είναι η αιθυλοεξυλοτριαζόνη (EHT) (1), η οποία χαρακτηρίζεται από το πολύ υψηλό μοριακό της βάρος, πράγμα που καθιστά τα μόρια μη διεισδυτικά όσον αφορά το ανθρώπινο δέρμα (20). Η EHT παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα, υψηλό δείκτη απορροφητικότητας και μέγιστη τιμή απορρόφησης τα 314 nm (14). Μειονέκτημά της αποτελεί η μη επαρκής διαλυτότητά της στο νερό, ωστόσο διαλύεται σε έλαιο. Η συγγένεια που παρουσιάζει με την κερατίνη του ανθρώπινου δέρματος σε συνάρτηση με τη μη διάλυσή της σε υδατικό περιβάλλον την καθιστούν εξαιρετική επιλογή για ένταξη σε προϊόντα ανθεκτικά στο νερό (water-resistant) (21). Οι τριαζόνες χρησιμοποιούνται ως αντηλιακά φίλτρα σε πολλά είδη καλλυντικών προϊόντων (16).

Η τριαζίνη με το όνομα Tinosorb A2B (tris-biphenyl triazine) είναι αντηλιακό φίλτρο που διασπείρεται στο νερό και προστατεύει από την υπεριώδη ακτινοβολία στο εύρος των 290 έως 340 nm. Αποτελεί το μόνο αντηλιακό φίλτρο με σωματίδια μικρότερα των 100 nm του οποίου η χρήση έχει επιτραπεί στα καλλυντικά προϊόντα εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Η μέγιστη συγκέντρωση στην οποία μπορεί να βρίσκεται εντός καλλυντικού είναι 10% (6).

2.2 Ανόργανα αντηλιακά φίλτρα

Τα ανόργανα UV φίλτρα προστατεύουν το ανθρώπινο δέρμα μέσω της ανάκλασης και η σκέδασης των ηλιακών ακτίνων (6). Αξιοσημείωτη είναι η ικανότητα ορισμένων φίλτρων της κατηγορίας να απορροφούν το προσπίπτον φως εν μέρει, γεγονός που, σε συνάρτηση με τις δύο προαναφερθείσες λειτουργίες, υποδηλώνει πως τα εν λόγω φίλτρα προστατεύουν τον άνθρωπο επαρκώς από αμφότερες τις UVA και από τις UVB ακτινοβολίες (14). Η αποτελεσματικότητα της δράσης του εκάστοτε ανόργανου φίλτρου εξαρτάται από παράγοντες όπως είναι το μέγεθος των μορίων του, η διασπορά τους στο γαλάκτωμα, το πάχος του στρώματος του εφαρμοσμένου προϊόντος, και φυσικά το δείκτη διάθλασης (1).

Σημαντική είναι η παρατήρηση πως τα φίλτρα αυτού του είδους εμφανίζουν αρκετά πλεονεκτήματα, όπως το γεγονός ότι είναι αρκετά σταθερά, μη τοξικά και ασφαλή για τον άνθρωπο. Μάλιστα, είναι λιγότερο ερεθιστικά για τα δέρματα που υποφέρουν από χρόνιες παθήσεις. Παρ' όλα αυτά, πολλές φορές οι καταναλωτές δεν προτιμούν να χρησιμοποιούν προϊόντα που τα περιέχουν διότι κατά την εφαρμογή αφήνουν μια χαρακτηριστική λευκή χροιά η οποία μπορεί να λεκιάσει τα ρούχα (13).

Τα πιο γνωστά ανόργανα αντηλιακά φίλτρα είναι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), το οποίο προσφέρει υψηλή προστασία κυρίως κατά της UVB ακτινοβολίας, και το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) που λειτουργεί καλύτερα ενάντια της UVA. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν περαιτέρω φίλτρα, τα οποία είναι ο τάλκης, ο καολίνης, τα οξείδια του σιδήρου (Fe_xO_y) και ένα είδος βαζελίνης (red veterinary petrolatum), το οποίο χρησιμοποιούταν κατά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο από στρατιώτες (14)(13).

2.2.1 Διοξείδιο του τιτανίου και οξείδιο του ψευδαργύρου

Τα δύο αυτά ορυκτά αποτελούν τα πιο διαδεδομένα ανόργανα φίλτρα που εντοπίζονται στα αντηλιακά προϊόντα. Η χρήση τους ξεκίνησε τη δεκαετία του 1980 (22). Είναι οξείδια μετάλλων σε μορφή λευκής σκόνης η οποία δεν διαλύεται στο νερό (23)(24).

Το διοξείδιο του τιτανίου στη φύση εντοπίζεται υπό τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές, τον βρουκίτη, το ρουτίλιο και τον ανατάση, εκ των οποίων μόνο οι δύο τελευταίες χρησιμοποιούνται στην παραγωγή αντηλιακών προϊόντων, με κυριότερο το ρουτίλιο, καθώς ο ανατάσης μπορεί να αποβεί τοξικός για τα κύτταρα (6)(25). Προστατεύει το ανθρώπινο δέρμα από την περιοχή της UVA-II έως και τη UVB ακτινοβολία του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συγκεντρώσεις έως 25% στα αντηλιακά προϊόντα (6).

Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι εγκεκριμένο προς χρήση από τον Οργανισμό Τροφίμων και Φαρμάκων των Η.Π.Α. (FDA, Food and Drug Administration) από το 1998 και αποτελεί εξαιρετικό αντηλιακό φίλτρο. Προσφέρει σπουδαία προστασία κατά της UVA ακτινοβολίας, ενώ όχι τόσο καλή ενάντια της UVB. Εκτός από τη μη ερεθιστική του φύση, είναι σταθερό και δεν εμφανίζει ανεπιθύμητες αντιδράσεις υπό το φως. Ωστόσο, παλαιότερα είχε χαρακτηριστεί ως φαγεσωρογόνο (14). Η μέγιστη συγκέντρωση στην

οποία είναι επιτρεπτό να ενταχθεί σε καλλυντικά προϊόντα είναι 25% (6). Είναι λιγότερο αποτελεσματικό από το διοξείδιο του τιτανίου και από τα οργανικά αντηλιακά φίλτρα (14).

Οι εν λόγω ενώσεις λειτουργούν κυρίως ως ανόργανα αντηλιακά φίλτρα, χωρίς να περιορίζεται όμως η χρήση τους εκεί. Χρησιμοποιούνται και ως πιγμέντα σε χρώματα, ακόμη και σε προϊόντα προσωπικής υγιεινής όπως οδοντόκρεμες. Αρκετά ενδιαφέρουσα είναι και η βακτηριοκτόνος ικανότητά τους, ειδικότερα κατά του κολοβακτηριδίου (*Escherichia coli*), του χρυσίζοντα σταφυλόκοκκου (*Staphylococcus aureus*) και της ψευδομονάδας (*Pseudomonas aeruginosa*) (25). Όσον αφορά τις αντηλιακές τους ιδιότητες, η προστασία που παρέχουν είναι εξαιρετική, καθώς δεν περιορίζονται μόνο στη σκέδαση και την ανάκλαση των φωτονίων της υπεριώδους ακτινοβολίας, αλλά και στην απορρόφηση αυτών (16). Εάν χρησιμοποιηθούν συνδυαστικά αποτελούν ένα ισχυρά δραστικό συνδυασμό αντηλιακών φίλτρων ενάντια σε ολόκληρο το φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας που εντοπίζεται στη Γη (25). Είναι διαθέσιμα σε δύο μορφές βάσει του μεγέθους των σωματιδίων τους, την αδιαφανή και τη διαφανή (23).

2.2.2 Αδιαφανής μορφή ανόργανων αντηλιακών φίλτρων

Κατά τη χρήση των φίλτρων τα οποία βρίσκονται στην αδιαφανή μορφή, σκεδάζεται ή ανακλάται και η ορατή ακτινοβολία η οποία φθάνει στη Γη (23). Αυτό συμβαίνει διότι τα σωματίδια των ανακλαστών είναι αρκετά μεγάλα (άνω των 200 nm) και η συγκέντρωσή τους μέσα στο προϊόν αρκετά υψηλή (10-100%) (1). Σε αυτό οφείλονται τα ως επί το πλείστον λευκά ή κυανά υπολείμματα και η αστάθεια των αντηλιακών προϊόντων που αναφέρθηκε παραπάνω. Επιπροσθέτως, ο υψηλός δείκτης διάθλασης των φίλτρων αυτών είναι ένας ακόμη παράγοντας που επιφέρει την εμφάνιση της «λευκότητας» κατά την εφαρμογή των αντηλιακών προϊόντων. Η τιμή του δείκτη διάθλασης για το διοξείδιο του τιτανίου είναι $n_{TiO_2}=2,6$ ενώ του οξειδίου του ψευδαργύρου $n_{ZnO}=1,9$. Πιο συγκεκριμένα όμως, η «λευκότητα» αυτή που προκύπτει είναι στην πραγματικότητα η προσπίπτουσα ορατή ακτινοβολία που ανακλάται από τα μεγάλα μεγέθους σωματίδια των φίλτρων, την οποία το ανθρώπινο μάτι «μεταφράζει» ως λευκό χρώμα (25) (22).

2.2.3 Νανοσωματίδια

Η εξέλιξη της τεχνολογίας σε κοσμητολογικό επίπεδο είναι σπουδαία τα τελευταία χρόνια. Τα σωματίδια του διοξειδίου του τιτανίου απαντώνται σε μεγέθη από 150 έως 300 nm, ενώ εκείνα του οξειδίου του ψευδαργύρου ενδεχομένως να έχουν μέγεθος από 200 έως 400 nm. Η χρήση μικροσκοπικής μορφής σωματιδίων των δύο αυτών οξειδίων μετάλλων έχει ελαχιστοποιηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια, με αυτά να δίνουν τη θέση τους σε νανοσωματίδια (22). Από τη δεκαετία του 1990 και έπειτα, το διοξείδιο του τιτανίου και το οξείδιο του ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται κατά κόρον στα αντηλιακά υπό τη μορφή νανοσωματιδίων (14). Αυτά έχουν διάμετρο μικρότερη των 100 nm (10^{-9} m), συνεπώς δεν είναι ορατά με το μικροσκόπιο. Το τόσο μικρό τους μέγεθος συνεπάγεται τη μείωση της ανάκλασης της ορατής ακτινοβολίας. Αποτελούν μεγάλη επιστημονική πρωτοπορία λόγω του ότι καθιστούν το προϊόν περισσότερο ελκυστικό προς το κοινό, ακριβώς επειδή ανακλούν μόνο μερικώς την προσπίπτουσα ακτινοβολία του ορατού φωτός. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να βελτιώνεται σημαντικά η απόδοση των προϊόντων, εφόσον μειώνεται η εμφάνιση της αναγνωρίσιμης λευκής χροιάς στην περιοχή εφαρμογής. Συνεπώς, έτσι προσφέρεται και μια πιο ευχάριστη εμπειρία χρήσης για τον καταναλωτή (22).

Τα αρχικά νανοσωματίδια έχουν μέγεθος 5 έως 20 nm. Έχουν την τάση όμως να σχηματίζουν συσσωματώματα όταν βρίσκονται σε εναιώρημα. Τα συσσωματώματα αυτά είναι ευρέως διαδεδομένα στα αντηλιακά προϊόντα και έχουν μέγεθος από 30 έως 150 nm. Έπειτα από συγκεκριμένες διεργασίες, όπως είναι έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες και η ξήρανση, τα σωματίδια υφίστανται περαιτέρω συσσωμάτωση, της οποίας τα προϊόντα έχουν μέγεθος άνω του 1 μm (10^{-6} m), και μπορεί να φτάσουν και τα 100 μm ! Εάν γίνει χρήση των τελευταίων στα αντηλιακά προϊόντα, θα υπάρξει λευκότητα στην περιοχή εφαρμογής λόγω του σημαντικού μεγέθους τους το οποίο συνεπάγεται μεγαλύτερη ανάκλαση της ορατής ακτινοβολίας (22).

Αξίζει να σημειωθεί πως το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει την ποσότητα της ακτινοβολίας που θα απορροφηθεί από το φίλτρο. Σχετικά με το οξείδιο του ψευδαργύρου, τα νανοσωματίδιά του εμφανίζουν καλύτερες αντιμικροβιακές και αντηλιακές ιδιότητες σε σχέση με τα μικροσκοπικά σωματίδιά του. Γενικότερα, όσο τα σωματίδια των οξειδίων των μετάλλων μικραίνουν, τόσο πιο αποτελεσματικά γίνονται

στο να απορροφούν τη UVB ακτινοβολία. Όχι όμως τη UVA-I. Έτσι εμφανίζεται πρόβλημα στην καταπολέμηση των επιβλαβών ακτίνων που εντοπίζονται σε όλο το φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας. Ένας συνδυασμός όμως μικροσωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύρου (δηλαδή μικρότερα των 200 nm) με νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου θα μπορούσε ενδεχομένως να εξαλείψει το φαινόμενο αυτό (13) (26)(27).

Για την αποτελεσματική ένταξή τους στα αντηλιακά προϊόντα, τα νανοσωματίδια πρέπει να επικαλύπτονται με συγκεκριμένες ουσίες, οι οποίες μπορεί να είναι είτε οργανικής είτε ανόργανης φύσεως. Τα παράγωγα των σιλικόνων είναι τα πιο συνήθη υλικά για το ρόλο αυτό (22). Η φύση της επικάλυψης επιλέγεται με βάση το διαλύτη στον οποίο θα ενταχθούν οι αντηλιακές ουσίες. Σε περίπτωση που αυτός είναι λιπαρός, επιλέγεται υδρόφοβη επικάλυψη. Εάν όμως ο διαλύτης είναι πολικός, θα πρέπει να είναι υδρόφιλη. Η επικάλυψη των νανοσωματιδίων παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη των αντηλιακών διότι με αυτόν τον τρόπο όχι μόνο αποφεύγεται η δημιουργία μη επιθυμητών συσσωματωμάτων, αλλά επίσης διασφαλίζεται η σταθερότητα των ανόργανων φίλτρων καθ' όλη τη διάρκεια της παραγωγής. (27) Όσον αφορά το διοξείδιο του τιτανίου, τα νανοσωματίδιά του επικαλύπτονται με αλουμίνα (οξείδιο του αργιλίου, Al_2O_3), διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) ή με πολυμερή. Περαιτέρω ενώσεις που ενδέχεται να χρησιμοποιούνται για τον ίδιο σκοπό είναι το υδροξείδιο του αλουμινίου ($Al(OH)_3$) και το πολυμεθακρυλικό οξύ (22)(25)(27). Οι ενώσεις αυτές είτε εξαλείφουν, είτε αποτρέπουν το σχηματισμό ριζών καθώς λειτουργούν ως ένα «φράγμα» ανάμεσα στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων και το εξωτερικό περιβάλλον που είναι υδατικό, συνεπώς υπάρχει οξυγόνο. Η ενσωμάτωσή του TiO_2 μέσα σε ισοπρότυλο τριστεατικό τιτάνιο (ΙΤΤ) μαζί με πολυμερές παράγωγο του καπρυλοσιλανίου του προσδίδει υδρόφοβο χαρακτήρα, γεγονός που βελτιώνει τη διασπορά των σωματιδίων και το καθιστά πιο εύκολα αποδεκτό από άνυδρα κοσμητολογικά προϊόντα, ανεξαρτήτως ποσότητας. Ωστόσο, ορισμένες ουσίες εκ των προαναφερθέντων, όπως είναι το διοξείδιο του πυριτίου και η αλουμίνα, μπορεί να μειώσουν τη φωτοκαταλυτική ιδιότητα των αντηλιακών φίλτρων (27).

2.2.3.1 Ασφάλεια νανοσωματιδίων

Η ευρεία πλέον χρήση των νανοσωματιδίων είναι γεγονός. Εντούτοις, έχει τεθεί το ζήτημα του κατά πόσο αυτά είναι επιβλαβή για τον ανθρώπινο οργανισμό. Γενικότερα, η Επιστημονική Επιτροπή Ασφάλειας Καταναλωτή (Scientific Committee on Consumer Safety, SCCS) έχει χαρακτηρίσει τα νανοσωματίδια ως ασφαλή συστήματα προς χρήση στα αντηλιακά, με εξαίρεση την ενσωμάτωσή τους σε προϊόντα μορφής σπρέι (spray) διότι ελλοχεύει κίνδυνος να εισπνευσθούν και να προξενήσουν προβλήματα στο αναπνευστικό σύστημα, ή να μεταφερθούν στην αιματική κυκλοφορία μέσω αυτού (27). Παρά την αποδοχή τους από το SCCS, υπάρχουν αμφιβολίες σχετικά με την ασφάλειά τους, οι οποίες έχουν αποτελέσει έναυσμα για την περαιτέρω μελέτη τους σε πειραματικό επίπεδο. Οι αμφιβολίες αυτές κυρίως σχετίζονται με την ικανότητά των νανοσωματιδίων να διαπερνούν το δέρμα λόγω του μεγέθους τους, και με το τι επιδράσεις θα έχουν στον ανθρώπινο οργανισμό άπαξ και εισέλθουν σε αυτόν.

Γενικά, ένας τρόπος με τον οποίο τα μικρού μεγέθους σωματίδια είναι δυνατόν να διαπεράσουν την κεράτινη στιβάδα είναι μέσω της τριχοσμηγματογόνου μονάδας. Ωστόσο, σε *in vivo* πείραμα αποδείχθηκε πως τα νανοσωματίδια του οξειδίου του ψευδαργύρου συγκεντρώθηκαν σε δερματικές πτυχώσεις και στις βάσεις των τριχικών θυλάκων, όπου από εκεί ενδέχεται να απομακρυνθούν με τη βοήθεια του σμήγματος (27). Επιπροσθέτως, η διαδερμική μεταφορά μικροσκοπικών σωματιδίων στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν είναι εφικτή, καθώς τα άκρα των κερατινοκυττάρων εφάπτονται και αφήνουν κενά μεγέθους 0,5 έως 7 nm ή ακόμη και 20 έως 30 nm (26). Η συσσωμάτωση που υφίστανται τα νανοσωματίδια και αναλύθηκε σε προηγούμενη ενότητα αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα που επίσης εμποδίζει την εισχώρησή τους στο ανθρώπινο δέρμα. Με τα εν λόγω πειραματικά αποτελέσματα επιβεβαιώνεται ακόμη και η προστατευτική φύση και η πυκνότητα της κεράτινης στιβάδας του δέρματος. Σε άλλο *in vivo* πείραμα, πραγματοποιούνταν επάλειψη του δέρματος των εθελοντών με προϊόν που περιείχε νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου, 2 φορές την ημέρα για 5 συνεχόμενες ημέρες. Στο αίμα των υπό συζήτηση εθελοντών βρέθηκε λιγότερο από 0,01% της ένωσης, κάτι το οποίο μπορεί να οφείλεται και σε μικροαλλαγές στα επίπεδά της στον ανθρώπινο οργανισμό (28). Το πειραματικό αυτό εύρημα είναι αξιοσημείωτο διότι η αύξηση των αποθεμάτων του οργανισμού σε ψευδάργυρο μπορεί να αποβεί

μοιραία, καθώς οδηγεί σε ποικίλα προβλήματα μέσα στα οργανίδια των κυττάρων και σε αυτά καθαυτά, με το έσχατο να είναι ο κυτταρικός θάνατος (22)(29).

Σε επίπεδο *in vitro*, όταν τα νανοσωματίδια εκτίθενται σε υπεριώδη ακτινοβολία, απελευθερώνονται ηλεκτρόνια που ενδέχεται να είναι υπαίτια για τη δημιουργία τοξικών μορίων για τα κύτταρα, όπως υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Τα νανοσωματίδια αυτά έχουν την ικανότητα να δημιουργούν ελεύθερες ρίζες και δραστικές μορφές οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS), η οποία αυξάνεται εκθετικά στην περίπτωση του διοξειδίου του τιτανίου, όταν υπάρξει μείωση του μεγέθους τους από τα 100 nm στα 25 nm. Ωστόσο, εάν τα σωματίδια έχουν μέγεθος μικρότερο των 25 nm η δημιουργία δραστικών μορφών οξυγόνου είναι εμφανώς μειωμένη. Όσον αφορά το οξείδιο του ψευδαργύρου, η συμμετοχή του στην παραγωγή ελευθέρων ριζών στον οργανισμό απεδείχθη σχετικά επουσιώδης μετά από πειράματα (27).

Εν κατακλείδι, θετικό αποτελεί το εύρημα πως σε αμφότερα *in vivo* και *in vitro* πειράματα τα νανοσωματίδια των οξειδίων των μετάλλων απεδείχθησαν να μην εισδύουν στο χόριο ή στο κυκλοφορικό σύστημα, εφόσον είναι ικανά να διαπερνούν μόνο την επιπολής επιφάνεια της κεράτινης στιβάδας. Αυτό προέκυψε ακόμα και ύστερα από μελέτες σε ψωριασικό δέρμα, το οποίο είναι ιδιαίτερα ευάλωτο, αλλά και σε δέρμα που έχει αλλοιωθεί από την υπεριώδη ακτινοβολία (27).

2.3 Αποτελεσματικότητα αντηλιακών προϊόντων

Τα αντηλιακά φίλτρα οφείλουν να πληρούν κάποιες προϋποθέσεις έτσι ώστε να είναι αποτελεσματικά. Αρχικά, πρέπει να απορροφούν την ερυθματογόνο ακτινοβολία χωρίς να διασπώνται. Σε διαφορετική περίπτωση δεν δρουν επαρκώς και ενδεχομένως να σχηματίσουν επιβλαβείς ουσίες. Στη συνέχεια, η μοριακή τους απορροφητικότητα πρέπει να είναι μεγάλη, διότι έτσι δίνεται η δυνατότητα να μειωθεί η συγκέντρωση της αντηλιακής ουσίας που χρησιμοποιείται στο αντηλιακό προϊόν. Αναφορικά με τα χαρακτηριστικά τους, τα φίλτρα δεν πρέπει να είναι: πτητικά, τοξικά, φωτοτοξικά, ερεθιστικά (σε συγκεκριμένες ποσότητες που χρησιμοποιούνται), και υδατοδιαλυτά, για να μη μειώνεται η δράση τους όταν έρχονται σε επαφή με το υγρό στοιχείο. Ωστόσο, θα πρέπει να: είναι άοσμα, ανεκτά και σταθερά στα ορισμένα πλαίσια που υφίστανται, καθώς επίσης να παρουσιάζουν συμβατότητα με τη λοιπή σύσταση του εκάστοτε

καλλυντικού προϊόντος. Λόγω του ότι η χρήση των αντηλιακών είναι επαναλαμβανόμενη, ιδανικό είναι τα φίλτρα να μην προκαλούν ξηρότητα του δέρματος ή κακοσμία κατά την εφαρμογή. Θα πρέπει να σημειωθεί πως ενώ υπάρχουν αντηλιακές ουσίες οι οποίες χαρακτηρίζονται από πολλές εκ των παραπάνω ιδιοτήτων, η ιδανική που τις πληροί όλες δεν υφίσταται (6)(1).

Υπάρχουν τρόποι για να αξιολογηθεί στο εργαστήριο η αποτελεσματικότητα των αντηλιακών προϊόντων ενάντια στις μορφές της υπεριώδους ακτινοβολίας, UVB και UVA. Η πιο γνωστή μέθοδος που χρησιμοποιείται για αυτό το σκοπό είναι ο προσδιορισμός του SPF, δηλαδή του Δείκτη Ηλιακής Προστασίας (Sun Protection Factor, SPF) που αναγράφεται στη συσκευασία των καλλυντικών προϊόντων. Αξίζει να αναφερθεί πως υπάρχουν περαιτέρω τρόποι υπολογισμού της αποτελεσματικότητας των αντηλιακών προϊόντων.

2.3.1 Μέθοδοι αξιολόγησης της αποτελεσματικότητας των αντηλιακών κατά της UVB ακτινοβολίας

2.3.1.1 Δείκτης Ηλιακής Προστασίας (Sun Protecting Factor, SPF)

Το SPF αποτελεί ιδέα του Αυστριακού επιστήμονα Franz Greiter, με το FDA να την υιοθετεί ως μέθοδο υπολογισμού της αποτελεσματικότητας των αντηλιακών στα τέλη της δεκαετίας του 1970 (6). Για να γίνει κατανοητή η λειτουργία του SPF, αρχικά θα πρέπει να αναλυθεί η έννοια της Ελάχιστης Ερυθηματογόνου Δόσης (Minimal Erythema Dose, MED ή ΕΕΔ). Ως Ελάχιστη Ερυθηματογόνος Δόση ορίζεται η χαμηλότερη δόση υπεριώδους ακτινοβολίας η οποία οδηγεί στην παραγωγή ορατού ερυθήματος ύστερα από ένα 24ωρο (30). Εκφράζεται διαφορετικά στον κάθε άνθρωπο, καθώς εξαρτάται από το χρώμα το δέρματός του (1). Η μονάδα μέτρησής της είναι τα $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ή τα $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$. Στην περίπτωση που ως ΕΕΔ ορίζουμε τον ελάχιστο απαιτούμενο χρόνο έκθεσης υπό την υπεριώδη ακτινοβολία έτσι ώστε να υπάρξει ερύθημα ορατό μετά από 24 ώρες, μονάδα μέτρησης έχει τα δευτερόλεπτα (seconds, s) (30).

Ως Δείκτης Ηλιακής Προστασίας ορίζεται ο λόγος των Ελαχίστων Ερυθηματογόνων Δόσεων σε προστατευμένο με αντηλιακό δέρμα προς μη προστατευμένο από αντηλιακό δέρμα:

$$\text{SPF} = \frac{\text{MED του προστατευμένου από αντηλιακό δέρματος}}{\text{MED του μη προστατευμένου από αντηλιακό δέρματος}}$$

Το SPF είναι μέθοδος με την οποία αξιολογείται η προστασία των αντηλιακών προϊόντων κατά της UVB ακτινοβολίας, λόγω του ότι εκείνη είναι υπαίτια για το ερύθημα του δέρματος. Όσο υψηλότερη είναι η αριθμητική τιμή του, τόσο πιο σίγουρη είναι η προστασία του δέρματος από τις επιβλαβείς ακτίνες του ήλιου. Ο προσδιορισμός του SPF γίνεται *in vivo*, με τη βοήθεια εθελοντών. Οι δύο μέθοδοι που εφαρμόζονται είναι η μέθοδος COLIPA (Ευρωπαϊκή Ένωση Καλλυντικών και Αρωματοποιίας) και η μέθοδος FDA, οι οποίες στην πραγματικότητα δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφορές και θα αναλυθούν παρακάτω. Τα βήματα και το πρωτόκολλο της μεθόδου COLIPA έχουν ως εξής: Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιείται λάμπα ξένου (Xe), που προσπαθεί να αντικαταστήσει το ηλιακό φως. Για την γρήγορη περάτωση του πειράματος θα πρέπει η ακτινοβολία που παράγει ο λαμπτήρας να έχει υψηλότερη ένταση από την ακτινοβολία που βρίσκεται στη Γη. Τα προϊόντα αναφοράς που λαμβάνουν μέρος στη διαδικασία είναι δύο, με τα SPF τους να διαφέρουν κατά πολλές μονάδες. Όσον αφορά τους συμμετέχοντες εθελοντές, αρχικά πρέπει να καθοριστεί ο τύπος δέρματός τους και να μελετηθεί το δέρμα στην περιοχή της πλάτης για τυχόν δερματικές αλλοιώσεις ή εγκαύματα. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται ακτινοβολία μικρής περιοχής από την οποία απουσιάζει αντηλιακό προϊόν σε 7 δόσεις, και υπολογίζεται η MED ύστερα από 24 ώρες. Η κάθε δόση ακτινοβολίας πρέπει να είναι 25% μεγαλύτερη από την προηγούμενη. Με το πέρας του 24ώρου, οριοθετείται μικρή περιοχή, αντίστοιχη με την προηγούμενη και κοντά αυτής έτσι ώστε να επαλειφθεί με αντηλιακό προϊόν ποσότητας $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ή $2 \text{ ml}\cdot\text{cm}^{-2}$. Η εν λόγω περιοχή ακτινοβολείται μετά από ένα τέταρτο της ώρας σε 7 δόσεις, όπως πριν. Οι τιμές MED αξιολογούνται από ειδική συσκευή ή από εμπειρογνώμονα και προκύπτει το SPF του εκάστοτε προϊόντος. Οι διαφορές της παραπάνω διαδικασίας σε σχέση με την αντίστοιχη της FDA είναι πως ο αριθμός των εθελοντών της FDA κυμαίνεται από 20 έως 25 άτομα, και το αντηλιακό προϊόν αναφοράς είναι 1 το οποίο έχει τιμή SPF 4,2 (30).

Τα μειονεκτήματα που εμφανίζουν αυτές οι μέθοδοι είναι πως είναι αρκετά δαπανηρές σε επίπεδο χρόνου και κόστους. Επιπλέον, λόγω του ότι ανεξαρτήτως των τεχνολογικών καινοτομιών, είναι αρκετά δύσκολο να αναπαραχθεί μία τέλεια

προσομοίωση του ηλιακού φωτός, ο υπολογισμός του SPF πύπτει σε λάθη. Σπουδαία παράλειψη στον καθορισμό της τιμής του SPF είναι η αξιολόγηση της ικανότητας του αντηλιακού να προασπίζει το δέρμα κατά της UVA ακτινοβολίας. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί το ηθικό ζήτημα της καταστροφής του δέρματος των εθελοντών κατά την εφαρμογή των μεθόδων αυτών (30).

Πολλοί καταναλωτές δεν έχουν ξεκάθαρη εικόνα για το τι σημαίνει ο δείκτης ηλιακής προστασίας όσον αφορά την έκθεση αυτών στον ήλιο. Είναι πολύ σύνηθες κάποιος να θεωρεί πως το δέρμα που έχει καλυφθεί με αντηλιακό προϊόν τιμής SPF 30, προσφέρει 30 φορές περισσότερη προστασία από το δέρμα που στερείται αντηλιακού, κάτι που δεν είναι αντιπροσωπευτικό της αλήθειας. Στην πραγματικότητα, τα αντηλιακά με δείκτη προστασίας 30 απορροφά το 96,7% των επιβλαβών ακτίνων που προσπίπτουν στην περιοχή εφαρμογής. Η αντίστοιχη τιμή σε περίπτωση που έχει γίνει εφαρμογή προϊόντος με δείκτη προστασίας 60 είναι 98,6% (31).

2.3.1.2 *In vitro* αξιολόγηση του SPF

Τα προαναφερθέντα μειονεκτήματα των *in vivo* διαδικασιών αξιολόγησης του δείκτη ηλιακής προστασίας σε συνάρτηση με την τεχνολογική πρόοδο οδήγησαν στην ανάπτυξη αντίστοιχων μεθόδων εκτίμησής του στο εργαστήριο, δίχως τη συμμετοχή εθελοντών. Ο καθορισμός του SPF σε *in vitro* επίπεδο επιτυγχάνεται με τον υπολογισμό της διαπερατότητας των υπεριωδών ακτίνων μέσα από ένα δείγμα προϊόντος, το οποίο πρέπει να έχει προετοιμαστεί διεξοδικά με βάση δύο αρχές. Πρώτον, είναι φρόνιμο η εφαρμογή του δείγματος να γίνεται ακριβώς όπως στην αντίστοιχη *in vivo* μέθοδο όσον αφορά την ποσότητα του στρώματος επικάλυψης. Επιπλέον, πρέπει τα δείγματα να είναι όσο σταθερότερα γίνεται, έτσι ώστε τα αποτελέσματα των μετρήσεων να χαρακτηρίζονται από επαναληψιμότητα. Ο συνδυασμός των δύο αυτών κανόνων εξασφαλίζει την επιτυχία του *in vitro* τεστ και την αξιόπιστη εκτίμηση του SPF στην αντίστοιχη *in vivo* διαδικασία. Η ύπαρξη των *in vitro* μεθόδων δεν αναιρεί το γεγονός ότι ο καθορισμός και η αναφορά του SPF ενός αντηλιακού προϊόντος με τη χρήση *in vivo* τρόπων είναι υποχρεωτικός (32)(33).

Κατά μία *in vitro* μέθοδο χρησιμοποιείται μία συσκευή που ονομάζεται φασματοφωτόμετρο η οποία μελετά το δείγμα του αντηλιακού προϊόντος, εφόσον αυτό

έχει αναμιχθεί με αιθανόλη και έχει δεχθεί υπερηχητικά κύματα. Ένα ακόμα μηχάνημα που βοηθά στις υπό συζήτηση αξιολογήσεις αντηλιακών είναι ο αναλυτής διαπερατότητας υπεριώδους ακτινοβολίας UV 2000S (32).

2.3.2 Μέθοδοι αξιολόγησης της αποτελεσματικότητας των αντηλιακών κατά της UVA ακτινοβολίας

2.3.2.1 Μέθοδος της άμεσης μελάχρωσης

Η μέθοδος της άμεσης μελάχρωσης (Immediate Pigment Darkening, IPD) είναι *in vivo* τρόπος για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των προϊόντων κατά της UVA ακτινοβολίας. Είναι σύντομη, εφόσον όπως υποδηλώνει το όνομά της εξετάζει το παροδικό «μαύρισμα» που είναι εμφανές ακριβώς έπειτα της έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία (2 έως 24 ώρες μετά). Όμως, οι τιμές που προκύπτουν στο τέλος αυτής της μεθόδου διαφέρουν αρκετά μεταξύ τους άρα δεν είναι τόσο αξιόπιστη. Επίσης, το γεγονός ότι χρησιμοποιείται προσομοίωση της UVA ακτινοβολίας και όχι της ορατής, η οποία παίζει πολύ μεγάλο ρόλο στην παραγωγή ερυθήματος, επιβεβαιώνει την αναξιοπιστία της υπό συζήτησης μεθόδου (30).

2.3.2.2 Μέθοδος της καθυστερημένης μελάχρωσης

Κατά την εν λόγω *in vivo* διαδικασία μελετάται η καθυστερημένη μελάχρωση (Persistent Pigment Darkening, PPD) που προκαλείται από την UVA ακτινοβολία και γίνεται οπτικά αντιληπτή κάποιες ώρες ύστερα από την έκθεση σε αυτή. Για τη διεξαγωγή της οι εθελοντές φωτοβολούνται από υψηλές δόσεις UVA ακτίνων (30). Μοιάζει αρκετά με τη μέθοδο για τον προσδιορισμό του SPF. Αναπτύχθηκε στην Ιαπωνία το 1996 και το 2011 υιοθετήθηκε σε παγκόσμιο επίπεδο για την αξιολόγηση προστασίας των αντηλιακών (13). Σε πολλές περιπτώσεις φέρει την ονομασία ISO 24442 (32). Αρνητικό είναι το γεγονός ότι δεν πραγματοποιείται σε εθελοντές επιρρεπείς στα καταστροφικά αποτελέσματα της υπεριώδους ακτινοβολίας (φωτότυπος I κατά Fitzpatrick). Είναι δαπανηρή σε επίπεδο κόστους και χρόνου (30) (34).

2.3.2.3 Μέθοδος της φωτοτοξικότητας

Οι εθελοντές που συμμετέχουν στην εξέταση, πριν το πείραμα αποκτούν φωτοευαισθησία η οποία προκαλείται είτε από τη λήψη 8-μεθοξυψωραλενίου, είτε από την υπερέκθεσή τους σε UVA ακτινοβολία. Εφόσον ακτινοβοληθούν με ακτίνες UVA, υπολογίζεται το ερύθημα που προκύπτει. Εδώ πρέπει να υπογραμμισθεί το γεγονός ότι η χρήση ψωραλενίου συνδυαστικά με την ακτινοβολία με UVA (θεραπεία PUVA) έχει συσχετιστεί με την εμφάνιση μελανωμάτων ή ακανθοκυτταρικού καρκινώματος. Συνεπώς, η εφαρμογή της μεθόδου αυτής οδηγεί στο κύριο ηθικό πρόβλημα που αφορά την ασφάλεια των εθελοντών(30) (32).

2.3.2.4 Μέθοδος προσδιορισμού του δείκτη προστασίας κατά της UVA ακτινοβολίας

Αυτή η *in vivo* μέθοδος η οποία παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με εκείνη για τον προσδιορισμό του SPF, βασίζεται στον υπολογισμό της ελάχιστης ερυθματογόνου δόσης που οφείλεται στη UVA ακτινοβολία. Ο τρόπος εξέτασης αυτός πρέπει να διακατέχεται από ακρίβεια κατά τη διάρκεια του πειράματος, επαναληψιμότητα και συνέπεια όσον αφορά τα αποτελέσματα (35). Όπως στον *in vivo* προσδιορισμό του SPF, αντίστοιχα και στην παρούσα μέθοδο, ο δείκτης προστασίας κατά της UVA (UVA-PF ή PFA) ορίζεται ως εξής:

$$\text{PFA} = \frac{\text{MED του προστατευμένου από αντηλιακό δέρματος}}{\text{MED του μη προστατευμένου από αντηλιακό δέρματος}}$$

Τα τελευταία χρόνια *in vitro* τρόποι προσδιορισμού του PFA προτιμώνται σε σχέση με τους *in vivo*, καθώς είναι λιγότερο δαπανηροί και αρκετά γρηγορότεροι. Ωστόσο η επιτυχία της διεκπεραίωσης των *in vitro* μεθόδων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες που σχετίζονται με τα υπό εξέταση αντηλιακά προϊόντα (11)(34).

2.3.2.5 *In vitro* μέθοδοι αξιολόγησης

Το 1989 οι Diffey και Robson εισήγαγαν μια νέα μέθοδο αξιολόγησης της αποτελεσματικότητας των αντηλιακών. Το πρωτόκολλο που ακολούθησαν είναι αυτό της υποκατάστασης του ανθρώπινου δέρματος από ταινία πλαστικού. Μελετήθηκαν η

διαπερατότητα του υπεριώδους φάσματος και η απορροφητικότητα του αντηλιακού προϊόντος σε φασματοφωτόμετρο και έτσι υπολογίσθηκε ο δείκτης ηλιακής προστασίας. Η μέθοδος εξελίχθηκε με την αντικατάσταση της ταινίας πλαστικού από πολυμεθυλομεθακρυλικό πολυμερές (PMMA) και με την βελτίωση της προσομοίωσης της πραγματικής ηλιακής ακτινοβολίας. Οι πλάκες του προαναφερθέντος πολυμερούς προτιμώνται από άλλα υλικά όπως είναι ο χαλαζίας ή η ταινία Transpore λόγω του ότι είναι πιο οικονομικές και δεν απαιτούν προετοιμασία. Η μέθοδος αυτή πλέον χρησιμοποιείται και για τον υπολογισμό του PFA, και είναι αρκετά αξιόπιστη καθώς τα αποτελέσματά της συμπίπτουν με εκείνα της *in vivo* PPD. Προτείνεται από το COLIPA (36)(34).

Η μέθοδος κρίσιμου μήκους κύματος (Critical Wavelength) είναι ακόμη ένας *in vitro* τρόπος εξέτασης της δράσης των αντηλιακών προϊόντων κατά των ακτίνων UVA. Ως κρίσιμο μήκος κύματος ορίζεται το μήκος κύματος εκείνο στο οποίο αντιστοιχεί το 90% του εμβαδού κάτω από την καμπύλη που αντιπροσωπεύει την απορρόφηση (290-400 nm). Πιο αναλυτικά, κατά τις εργαστηριακές μετρήσεις αρχικά τοποθετείται ποσότητα του αντηλιακού προϊόντος σε ειδικό υπόστρωμα και μετράται το φάσμα απορρόφησης του στην ειδική περιοχή των 290 έως 400 nm. Η γραφική αναπαράσταση της απορρόφησης αυτής είναι καμπύλη από την οποία προκύπτει πως το 90% του εμβαδού της είναι το κρίσιμο μήκος κύματος. Ο υπολογισμός γίνεται με τη χρήση ολοκληρώματος. Η τιμή του κρίσιμου μήκους κύματος είναι ανάλογη της αποτελεσματικότητας του προϊόντος ενάντια στις ακτίνες UVA (30). Επίσης, εάν η τιμή του αντηλιακού ξεπερνά τα 370 nm τότε αυτό πληροί τις Ευρωπαϊκές προδιαγραφές έτσι ώστε να μπορεί να χαρακτηριστεί αποτελεσματικό κατά το ευρύτερο φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας (36).

Ο προσδιορισμός του SPF και η αναγραφή του στη συσκευασία των προϊόντων αποτελούν «εργαλεία» που ξεκαθαρίζουν το ζήτημα της σωστής επιλογής ενός αντηλιακού στους αγοραστές. Ο κάθε καταναλωτής θα πρέπει να επιλέγει το κατάλληλο προϊόν για εκείνον σύμφωνα με τον τρόπο ζωής του και κυρίως τις προσωπικές του προτιμήσεις σχετικά με τη σύνθεση και το αποτέλεσμα που αυτό προσφέρει. Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί πως το αγοραστικό κοινό δεν κάνει σωστή χρήση των αντηλιακών, κάτι

το οποίο έγκειται είτε στη φειδωλή ποσότητα προϊόντος που χρησιμοποιείται, είτε στο ότι δεν γίνεται συχνά ανανέωση αυτού. Οι καταναλωτές πολλές φορές αγνοούν το γεγονός ότι πρέπει να πραγματοποιούνται επαναλήψεις όσον αφορά την επάλειψη του προϊόντος, και πολλές φορές προκύπτει ερύθημα ή ακόμα και κάψιμο του δέρματος λόγω αυτού (14). Η εκ νέου εφαρμογή αντηλιακού είναι υψίστης σημασίας, καθώς αρκετές φορές η αποτελεσματικότητά αυτού μειώνεται λόγω αλλοίωσής του από τον ιδρώτα ή το νερό (16).

2.4 Καλλυντικοτεχνικές μορφές αντηλιακών προϊόντων

Τα αντηλιακά προϊόντα είναι διαθέσιμα σε ποικίλες μορφές, όπως είναι αντηλιακές λοσιόν, κρέμες, γέλες (gels), σε spray ή και σε ράβδους (sticks) (1). Ο καταναλωτής προμηθεύεται το εκάστοτε αντηλιακό που βρίσκεται σε συμφωνία με τα προσωπικά του «θέλω» και που καλύπτει τις δικές του ανάγκες. Οι κρέμες και οι λοσιόν αποτελούν τα είδη με την περισσότερη ελευθερία όσον αφορά τη σύσταση του προϊόντος, καθώς είναι και οι δύο γαλακτώματα που ανάλογα με την τιμή του ιξώδους, μπορούν να λάβουν τη μορφή είτε λάδι σε νερό (oil in water, o/w), είτε νερό σε λάδι (water in oil, w/o). Βέβαια, πλέον παράγονται και αντηλιακά της μορφής O/W/O και W/O/W. Μολονότι τα γαλακτώματα είναι προϊόντα τα οποία σταθεροποιούνται δύσκολα κατά την παραγωγή, ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες, παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα που σχετίζονται κυρίως με την σύνθεσή τους. Το ευχάριστο στρώμα που αφήνουν πάνω στην επιδερμίδα είναι ενιαίο και αδιαφανές, και ελάχιστα λιπαρό. Η σύστασή τους συνήθως επιτρέπει την ανάπτυξη υψηλού SPF χωρίς αντιδράσεις μεταξύ των ενεργών συστατικών της (13).

Οι γέλες βρίσκουν απήχηση από τους καταναλωτές που έχουν λιπαρό δέρμα ή τάση για ακμή, γιατί η υφή τους είναι λιγότερο ελαιώδης (14). Μειονέκτημά τους είναι ότι απομακρύνονται εύκολα με το νερό ή τον ιδρώτα. Διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες, τις υδατικές και τις υδροαλκοολικές γέλες, τις γέλες σε μορφή μικρογαλακτώματος, και τις ελαιώδεις/άνυδρες γέλες. Το όνομα των πρώτων υποδηλώνει πως η σύνθεσή τους αποτελείται από νερό και από διαλυτοποιητές, όπου και οφείλεται η διαφάνειά τους. Οι υδροαλκοολικές γέλες περιέχουν αιθανόλη και νερό. Η παρουσία της αλκοόλης προσδίδει στο προϊόν την ιδιότητα του να αφήνει μια ελαφριά αίσθηση δροσιάς στην

περιοχή εφαρμογής, όμως η σύσταση δεν επιτρέπει την ανάπτυξη υψηλού δείκτη προστασίας. Αντίθετα, τα gels μικρογαλακτωμάτων παρουσιάζουν υψηλές τιμές SPF, και εφαρμόζονται ευχάριστα στο δέρμα. Ωστόσο, είναι ακριβά λόγω της ποιότητας των γαλακτωματοποιητών που απαιτούνται για να προκύψει διαφανές αποτέλεσμα, οι οποίοι πολλές φορές προκαλούν ερεθισμούς. Τέλος, οι ελαιώδεις και άνυδρες γέλες, των οποίων η παραγωγή είναι όχι μόνο περίπλοκη αλλά και πολυδάπανη, προκύπτουν από το συνδυασμό διοξειδίου του πυριτίου με ορυκτέλαια (13).

Τα αντηλιακά spray είναι πολύ εύχρηστα και ευρέως διαδεδομένα, ειδικότερα όταν προορίζονται για χρήση στο σώμα. Ο κίνδυνος που διατρέχεται κατά τη χρήση των αντηλιακών σε μορφή σπρέι είναι εκείνος της εφαρμογής ανεπαρκούς ποσότητας προϊόντος, αφού το προϊόν εφαρμόζεται υπό μορφή σταγονιδίων. Αξίζει να αναφερθεί πως τα αεροζόλ (aerosol) spray δεν απαντώνται τόσο στην αγορά καθώς συνήθως η σύστασή τους είναι ελαιώδης, γεγονός που τα καθιστά ακριβά στην παραγωγή. Επίσης, είναι επιβλαβή για το περιβάλλον (13).

Όσον αφορά τα αντηλιακά σε μορφή ράβδου (stick), συνήθως προορίζονται για το πρόσωπο και για μικρές περιοχές του. Βρίσκουν απήχηση στο καταναλωτικό κοινό λόγω του μικρού τους μεγέθους το οποίο ωφελεί στην επαναλαμβανόμενη επάλειψη. Περιέχουν κεριά ή βαζελίνη που οδηγούν σε μία ελαφρώς λιπαρή αίσθηση μετά την εφαρμογή. Υπάρχουν τρία είδη αντηλιακών σε μορφή stick, τα διαφανή που αποτελούνται μόνο από οργανικά αντηλιακά φίλτρα, τα ημιδιαφανή τα οποία περιέχουν συνδυασμό ανόργανων και οργανικών φίλτρων, και τα ματ (matte) με σύνθεση που χαρακτηρίζεται μόνο από ανόργανα φίλτρα (13).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΝΤΗΛΙΑΚΩΝ

Η σωστή εφαρμογή των αντηλιακών προϊόντων είναι αποδεδειγμένα πλέον υψίστης σημασίας για την υγεία του ανθρώπινου οργανισμού. Σε αυτό το σημείο πρέπει όμως να υπογραμμισθεί και ο δυσμενής περιβαλλοντικός αντίκτυπος της χρήσης τους. Ποικίλα ενεργά συστατικά των προϊόντων αυτών αποτελούν ζημιογόνους παράγοντες των υδάτινων σωμάτων του πλανήτη και των οργανισμών όπου εντοπίζονται σε αυτά. Συμπληρωματικά, λόγω της αέναης ανακύκλωσης του νερού της Γης, το μολυσμένο από τα εν λόγω συστατικά νερό απαντάται και σε περαιτέρω οικοσυστήματα, των οποίων οι βιοκοινότητες επηρεάζονται.

Τα αρνητικά αποτελέσματα των αντηλιακών προϊόντων στο περιβάλλον δεν οφείλονται όμως αποκλειστικά στη σύστασή τους. Η συσσώρευση των πλαστικών συσκευασιών οι οποίες χρησιμοποιούνται κατά την παραγωγή είναι εξίσου επιβλαβής για τον πλανήτη και θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως «αφανής» πτυχή του εν λόγω προβλήματος.

3.1 Εντοπισμός των αντηλιακών φίλτρων στη φύση

Η επιτακτική ανάγκη των ανθρώπων να χρησιμοποιούν αντηλιακά προϊόντα όταν βρίσκονται σε παραθαλάσσιες περιοχές, ιδιαίτερα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, αποτελεί τη μεγαλύτερη αιτία μόλυνσης της θάλασσας από τα αντηλιακά φίλτρα των καλλυντικών αυτών. Οι συγκεκριμένες ουσίες φτάνουν στο υδατικό περιβάλλον είτε άμεσα, με τη συμμετοχή λουόμενων σε ψυχαγωγικές δραστηριότητες όπως είναι το κολύμπι και τα θαλάσσια σπορ, είτε έμμεσα λόγω της αποβολής των υγρών λυμάτων διαφόρων περιοχών (37).

Για την ανάλυση της άμεσης μεταφοράς αντηλιακών φίλτρων στα ύδατα, θα πρέπει πρώτα να εξεταστεί το γενικότερο φαινόμενο του τουρισμού. Ο παραθερισμός σε τοποθεσίες κοντά στη θάλασσα προτιμάται ιδιαίτερα από τους τουρίστες, γεγονός που αποδεικνύεται βάσει δεδομένων: μέσα σε διάστημα δώδεκα ετών, από το 1992 έως το 2004, ο αριθμός των τουριστών αυξήθηκε από 463 εκατομμύρια σε 763 εκατομμύρια. Επιπροσθέτως, ο παγκόσμιος πληθυσμός κατοίκων σε παραθαλάσσιες περιοχές αναμένεται να αυξηθεί δραματικά κατά τις επόμενες δεκαετίες. Το 1990 ανερχόταν στα

1,2 δισεκατομμύρια, όμως υπολογίζεται να φτάσει τα 5,2 δισεκατομμύρια μέχρι το 2080! Ακόμη, οι επισκέπτες στις παραλίες της Μεσογείου θάλασσας συγκεκριμένα αναμένεται να αγγίξουν τα 264 εκατομμύρια το έτος 2030. Ο παράκτιος τουρισμός αποτελεί το είδος που παρουσιάζει τη ταχύτερη ανάπτυξη. Προς ικανοποίηση των πολλαπλών προτιμήσεων των φιλοξενούμενων στις παραθαλάσσιες περιοχές, αναπτύσσονται συνεχώς και διατίθενται νέα είδη δραστηριοτήτων αναψυχής, όπως είναι τα ποικίλα αθλήματα στο νερό, το ψάρεμα, κ.ά. Παράλληλα με τη συνεχή ανάπτυξη των εν λόγω ασχολιών και τη μαζική εισροή των τουριστών, ανθίζει και η αγορά των καλλυντικών προϊόντων προς χρήση υπό τον ήλιο. Το αγοραστικό κοινό στη δυτική Ευρώπη παρουσιάζεται ως εκείνο με τα υψηλότερα νούμερα, ενώ όπως είναι αναμενόμενο τα αντηλιακά προϊόντα αποτελούν το είδος καλλυντικού με τη μεγαλύτερη απήχηση. Έχει παρατηρηθεί συσχέτιση μεταξύ της αύξησης των παραθεριστών στις συγκεκριμένες περιοχές και της ποσότητας επιβλαβών ουσιών που εντοπίζονται στα ύδατά τους (38)(39). Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί και το γεγονός ότι ορισμένα φίλτρα κατά της υπεριώδους ακτινοβολίας εντάσσονται και σε άλλου είδους καλλυντικά προϊόντα που δε χρησιμοποιούνται αποκλειστικά το καλοκαίρι από το κοινό, όπως τα αντηλιακά. Τα εν λόγω καλλυντικά συμβάλλουν και εκείνα στην μεταφορά φίλτρων στο περιβάλλον (40).

Σχετικά με την έμμεση μεταφορά φίλτρων στα οικοσυστήματα, αυτή οφείλεται κυρίως στην αποβολή και την επεξεργασία υγρών λυμάτων, όπως προαναφέρθηκε. Διάφορες καθημερινές συνήθειες και ανάγκες των ανθρώπων είναι υπεύθυνες για τη μόλυνση του περιβάλλοντος από αντηλιακά φίλτρα. Για παράδειγμα, με το πλύσιμο των ρούχων, την ούρηση και το μπάνιο στο ντους απελευθερώνονται υπολείμματα των αντηλιακών προϊόντων και οδηγούνται στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, από τις οποίες δεν απομακρύνονται επαρκώς, ακόμα και ύστερα από τις κατάλληλες διεργασίες. Λόγω του γεγονότος αυτού, στα μερικώς επεξεργασμένα λύματα που καταλήγουν στη θάλασσα εντοπίζονται υπολείμματα αντηλιακών φίλτρων. Πολλές φορές σχηματίζουν ιζήματα ή λάσπη, πράγμα για το οποίο είναι υπαίτια η λιπόφιλη φύση τους. Τα φίλτρα αυτά όμως δεν απαντώνται μόνο στα θαλάσσια ύδατα, αλλά και σε νερά πισίνας, υπόγεια ύδατα και δυστυχώς ακόμα και στο νερό της βρύσης (37)(38).

Γενικότερα, τα οργανικά φίλτρα αλλοιώνονται με τους εξής τρόπους: είτε κατά την επεξεργασία των υγρών λυμάτων, είτε με τη σειρά ενεργειών της φωτόλυσης, είτε στους νεφρούς όπου και ακολουθείται αποβολή με την ούρηση (38).

Σε ποικίλες επιστημονικές έρευνες γίνεται λόγος για την εύρεση όχι μόνο οργανικών, αλλά και ανόργανων αντηλιακών φίλτρα στα υδάτινα οικοσυστήματα. Ο εντοπισμός των εν λόγω ουσιών πραγματοποιείται με τη λήψη δειγμάτων από υδάτινα σώματα διαφόρων περιοχών ανά την υφήλιο. Η ποσότητα των αντηλιακών φίλτρων στα δείγματα αυτά εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η περιοχή από όπου λαμβάνονται, η ύπαρξη παραθεριστών σε αυτή, καθώς επίσης και η ώρα της ημέρας κατά την οποία γίνεται η δειγματοληψία. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι οι εξεταζόμενες ουσίες απαντώνται στο μέγιστο βαθμό, όταν η δειγματοληψία έχει πραγματοποιηθεί κατά τις μεσημεριανές ώρες, την περίοδο των καλοκαιρινών ημερών όπου η θερμοκρασία είναι η υψηλότερη του έτους (37). Τα υπολείμματα που αφήνει το εκάστοτε αντηλιακό φίλτρο στο περιβάλλον επηρεάζονται από τη φύση του προϊόντος αυτού καθαυτού, καθώς επίσης και από την επιλογή του από τον καταναλωτή. Η καλλυντικοτεχνική μορφή των προϊόντων παίζει μεγάλο ρόλο στα κατάλοιπά τους που εντοπίζονται στη φύση. Η απόσταση του σημείου δειγματοληψίας από κέντρο επεξεργασίας υγρών λυμάτων είναι ακόμα ένας κομβικός παράγοντας για την ακρίβεια των δειγμάτων. Επιπροσθέτως, οι περισσότεροι οργανικοί ανακλαστές παρουσιάζουν τάση για βιοσυσσώρευση στο βιόκοσμο των υδάτινων οικοσυστημάτων και συγκέντρωση στα θαλάσσια ιζήματα. Αυτό συμβαίνει λόγω του υψηλού συντελεστή κατανομής οκτανόλης/νερού (Kow) (41).

Όπως αναφέρθηκε, τα φίλτρα όταν βρίσκονται ελεύθερα στο περιβάλλον υπάρχει περίπτωση να δημιουργήσουν ιζήματα, ή να ενταχθούν στα ήδη υπάρχοντα του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω της υδροφοβικής φύσης των περισσότερων οργανικών αντηλιακών ανακλαστών που τους καθιστά αδιάλυτους στο νερό. Από τη στιγμή που τα μόριά τους ενώνονται με τα ιζήματα του βυθού, συνήθως σταθεροποιούνται και μένουν ακλόνητα για πολύ καιρό. Υπάρχει όμως και το ενδεχόμενο της επανένταξής τους στο υδάτινο σώμα, φαινόμενο το οποίο συμβαίνει όταν διαταράσσεται το περιβάλλον από τα κύματα, ή όταν υφίσταται μεταβολές στη θερμοκρασία. Αναφορικά με τα ανόργανα αντηλιακά φίλτρα, σχηματίζουν συσσωματώματα τα οποία συγχωνεύονται με τα θαλάσσια ιζήματα (41). Ο μηχανισμός αυτός θα αναλυθεί λεπτομερώς στο υποκεφάλαιο 3.2.

3.1.1 Αντηλιακά φίλτρα που απαντώνται στο περιβάλλον

Όπως είναι αναμενόμενο, ο οικολογικός αντίκτυπος των αντηλιακών φίλτρων είναι τέτοιος, που στο περιβάλλον πλέον απαντώνται εξίσου ανόργανες και οργανικές αντηλιακές ουσίες. Οι πιο γνωστές από αυτές που έχουν εντοπιστεί κατά τη διάρκεια ελέγχων και ερευνών σε υδάτινα οικοσυστήματα είναι παράγωγα της βενζοφαινόνης (με πιο γνωστή την οξυβενζόνη), ο EHMC, το οκτωκρυλένιο, το OD-PABA, η αβοβενζόνη και φυσικά το διοξείδιο του τιτανίου και το οξείδιο του ψευδαργύρου.

Η οξυβενζόνη (ή βενζοφαινόνη-3) χρησιμοποιείται κατά κόρον στα PCP (personal care products-προϊόντα περιποίησης). Για το λόγο αυτό απαντάται συχνά όχι μόνο σε υδάτινα οικοσυστήματα, αλλά και σε επεξεργασμένα υγρά λύματα, από τα οποία απομακρύνεται επαρκώς. Είναι λιπόφιλη και σχετικά σταθερή υπό το φως του ηλίου. Έχει παρατηρηθεί μεγαλύτερη συγκέντρωσή της σε πυκνοκατοικημένες παραθαλάσσιες περιοχές, όπως για παράδειγμα εκείνες που βρίσκονται δίπλα σε κέντρα παραθερισμού. Σε γλυκό νερό, η υψηλότερη συγκέντρωση οξυβενζόνης που έχει σημειωθεί είναι 125 ng/L, τιμή η οποία παρουσιάζει πολύ μεγάλη απόκλιση με εκείνη του εν λόγω φίλτρου σε νερό πισίνας, δηλαδή τα 620 ng/L (42). Σε δείγματα από θάλασσα, η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης της οξυβενζόνης είναι 577,5 ng/L (43). Έχει επίσης καταγραφεί συγκέντρωσή της σε επίπεδα ύψους 3.294,5 ng/L (41). Όταν βιοαποικοδομείται παρουσία οξυγόνου, προκύπτει ένα διαφορετικό παράγωγο της βενζοφαινόνης, η βενζοφαινόνη-1 (BP-1). Εκείνη δεν εμφανίζει την σταθερότητα της προαναφερθείσας ουσίας, καθώς εξαφανίζεται μετά την 24ωρη έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία (42). Έρευνες έχουν αναφέρει την παρουσία των βενζοφαινόνων BP-2, BP-3 και BP-4. Σε υγρά λύματα από την Ισπανία και κάποιες Ασιατικές χώρες, έχει εντοπισθεί το παράγωγο BP-8 (40). Η συγκέντρωσή της είναι πιο υψηλή στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, απ' ό τι στα ελεύθερα υδάτινα οικοσυστήματα (44).

Όσον αφορά τον 4-μεθοξυ-κινναμωμικό 2-αιθυλο-εξυλεστέρα (EHMC), είναι λιπόφιλο παράγωγο του κινναμωμικού οξέος. Έχει εντοπιστεί ποσότητά του σε τιμές έως και 19 μg/L, σε νερό το οποίο δεν έχει υποστεί επεξεργασία από την αντίστοιχη μονάδα. Ωστόσο, σε θαλασσινό και νερό λίμνης ή ποταμού η μέγιστη τιμή της ποσότητάς του έχει υπολογισθεί ως 390 ng/L, δηλαδή αρκετά πιο χαμηλή (45). Η συγκεκριμένη αντηλιακή ουσία αποικοδομείται με γρήγορο ρυθμό όταν βρίσκεται σε νερό κοντά στην επιφάνεια

(37). Είναι λιπόφιλη ουσία και έχει την τάση να συσσωρεύεται στον υδάτινο βιόκοσμο (46). Σε δειγματοληπτικές μελέτες ο εν λόγω ανακλαστής είναι παρών στα δείγματα σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις, γεγονός που οφείλεται στη σταθερότητά του και την ανεπαρκή απομάκρυνσή του από τις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων (47)(48). Στη Χαβάη από το έτος 2021 έχει απαγορευθεί η πώληση των αντηλιακών προϊόντων που περιέχουν το συγκεκριμένο φίλτρο, λόγω των σοβαρών επιπτώσεων που έχει στα κοράλλια και τους κοραλλιογενείς υφάλους (49).

Το οκτωκρυλένιο, ένα λιπόφιλο οργανικό αντηλιακό φίλτρο με ευρεία χρήση στα καλλυντικά προϊόντα, έχει εντοπισθεί σε επίπεδα έως και 4400 ng/L σε νερά λιμνών ή ποταμών, και χαμηλότερα ποσοστά σε νερό από τη βρύση. Η λιπόφιλη φύση του, σε συνδυασμό με την τάση του να μην υφίσταται βιοαποικοδόμηση αποτελούν αιτίες για τη συσσώρευσή του σε μονάδες του υδάτινου βιόκοσμου, η οποία θα αναλυθεί παρακάτω (50).

Το παράγωγο του π-αμινοβενζοϊκού οξέος, OD-PABA, έχει ανιχνευτεί σε πισίνες και ντους σε αρκετά μεγάλη ποσότητα, έως και 6,2 μg/L (51). Επιπροσθέτως, έχει σημειωθεί παρουσία αβοβενζόνης σε νερά της Πορτογαλίας σε επίπεδα των 2935 ng/L (40).

Σημαντικό είναι να επισημανθεί πως τα ευρήματα συγκεντρώσεων διαφέρουν ανά έρευνα. Αυτό συμβαίνει διότι εξαρτώνται από τις μονάδες επεξεργασίας υγρών λυμάτων, οι οποίες προφανώς δεν είναι πανομοιότυπες σε κάθε περιοχή από την οποία εξετάζεται το νερό. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για το «φιλτράρισμα», καθώς επίσης και ο πληθυσμός που αντιστοιχεί στην εκάστοτε μονάδα παίζουν σπουδαίο ρόλο στην έκβαση των μετρήσεων (40).

3.2 Συμπεριφορά των αντηλιακών φίλτρων στο περιβάλλον

Οι ανακλαστές των αντηλιακών φέρονται ποικιλοτρόπως, ανάλογα με το πού συναντώνται. Όταν βρίσκονται πάνω στο ανθρώπινο δέρμα είναι αναμενόμενο να ανακλούν την ακτινοβολία παραμένοντας σταθεροί υπό το φως του ήλιου. Σε υδατικό περιβάλλον όμως τα πράγματα διαφοροποιούνται. Η σύσταση των φίλτρων αλλάζει και υπάρχει περίπτωση να σχηματισθούν υπο-προϊόντα που επηρεάζουν αρνητικά τις ιδιότητές τους. Η αλλοίωση αυτή από το ηλιακό φως υπάρχει περίπτωση να συμβεί είτε

με τη διαδικασία της άμεσης φωτόλυσης, είτε με την έμμεση. Κατά την πρώτη, αφού τα αντηλιακά φίλτρα έχουν απορροφήσει την υπεριώδη ακτινοβολία, αποσυντίθενται από μόνα τους μέσω αντιδράσεων οι οποίες πυροδοτούνται λόγω της ηλιακής ενέργειας. Αντίθετα, στα αποτελέσματα της έμμεσης φωτόλυσης συμβάλλουν και περαιτέρω παράγοντες, όπως για παράδειγμα δραστικές μορφές οξυγόνου ή ακόμα και ανόργανες ενώσεις. Μάλιστα, η υπεριώδης ακτινοβολία μπορεί να συμβάλλει στην παραγωγή δραστικών μορφών οξυγόνου από ποικίλα οργανικά φίλτρα, όχι μόνο μέσα στο νερό, αλλά και στο ανθρώπινο δέρμα. Σε υδατικό περιβάλλον όπου είναι παρόν το χλώριο, λόγω χάρη το νερό της πισίνας, η έκβαση της φωτόλυσης μπορεί να αποβεί μοιραία για τον ανθρώπινο οργανισμό διότι τα αντηλιακά φίλτρα οργανικής φύσεως ενδεχομένως να συμβάλλουν στην παραγωγή χλωριούχων χημικών ενώσεων που είναι επικίνδυνες για την υγεία. Γενικότερα, τα οργανικά φίλτρα αλλοιώνονται με τους εξής τρόπους: είτε κατά την επεξεργασία των υγρών λυμάτων, είτε με τη σειρά ενεργειών της φωτόλυσης, είτε στους νεφρούς όπου και ακολουθείται αποβολή με την ούρηση (38)(41).

Όσον αφορά τα ανόργανα φίλτρα, τα προαναφερθέντα επιβλαβή μόρια οξυγόνου μπορούν να προκύψουν και κατά την αποδόμηση της επικάλυψης στο διοξείδιο του τιτανίου, εντούτοις η τοξικότητά τους για το φυτοπλαγκτόν εξαρτάται από τη δομή και τα νανοσωματίδια του εν λόγω φίλτρου, καθώς και από την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας (41). Με την είσοδό τους στα ύδατα, οι ανόργανοι ανακλαστές υφίστανται ποικίλες αλλαγές και περνάνε από πολλά στάδια, καθώς είναι αρκετά δραστικές ουσίες. Μερικά από τα στάδια αυτά μπορεί να είναι: μετατροπή βιολογικής ή χημικής (φωτόλυση) φύσεως, συσσωμάτωση, βιοσυσσώρευση, ένταξή τους στα θαλάσσια ιζήματα ή αντίδραση με την οργανική ύλη του περιβάλλοντός τους. Με την έκφραση «μετατροπή βιολογικής φύσεως», εννοείται το φαινόμενο της έμμεσης αλλαγής της αντηλιακής ουσίας για την οποία ευθύνεται ένας ζωντανός οργανισμός (52).

Ένα διαφορετικό φαινόμενο που αξίζει να αναλυθεί σε αυτό το σημείο είναι εκείνο του «θαλάσσιου χιονιού (marine snow)». Λόγω της οργανικής ύλης και των ιόντων που υφίστανται στα υδάτινα οικοσυστήματα, όταν εντοπίζονται εκεί, τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν την τάση να δημιουργούν συσσωματώματα. Όλα ξεκινούν από τα πλαγκτόν και την ικανότητά τους να παράγουν μεγάλες ποσότητες ορισμένων πολυσακχαριτών, που αποτελούν φυσικά πολυμερή και απελευθερώνονται στο περιβάλλον όπου βρίσκονται οι παραγωγοί τους. Οι συγκεκριμένες ουσίες

χαρακτηρίζονται από την κολλώδη φύση τους, λειτουργώντας ως «συνδεδεικτοί κρίκοι» ανάμεσα στα αιωρούμενα σωματίδια που εντοπίζονται στο βυθό. Με τη βοήθεια των θαλάσσιων ρευμάτων οι πολυσακχαρίτες μετακινούνται και καταλήγουν να ενώνονται με οποιουδήποτε είδους υδάτινη ύλη. Με τον τρόπο αυτό σχηματίζονται σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους από τα αρχικά, τα οποία εμφανίζουν υψηλότερη πιθανότητα προς βιοσυσσώρευση. Πέραν του πλαγκτόν, στην παραγωγή των ουσιών αυτών συμβάλλουν τα μακροάλγη, αλλά και τα κοράλλια (53)(54).

Σε γενικές γραμμές, τα νανοσωματίδια του διοξειδίου του τιτανίου εμφανίζουν μεγάλη τάση να δημιουργούν συσσωματώματα. Ένας άλλος «καλός υποψήφιος» για την ένωσή του με τα μόρια αυτά είναι τα διαφορετικά στοιχεία και τοξικές ενώσεις που ρυπαίνουν τη φύση, όπως είναι ο ψευδάργυρος, ο χαλκός κ.ά. Η σύνθεση των νέων ουσιών αποτελεί σημαντική απειλή για το περιβάλλον και το βιόκοσμο του, εφόσον ενδέχεται να είναι τοξικές για αυτόν (52).

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί το εξής: η συμπεριφορά και η μορφή των νανοσωματιδίων των ανόργανων φίλτρων εξαρτάται όχι μόνο από την επικάλυψη και δομή που φέρουν όταν βρίσκονται στο εκάστοτε αντηλιακό, αλλά και από τη «διαδρομή» που ακολουθούν έως ότου βρεθούν ελεύθερα στο περιβάλλον. Για παράδειγμα, τα νανοσωματίδια προερχόμενα από λύματα που έχουν υποστεί επεξεργασία σε αντίστοιχη μονάδα, είναι πιθανό να έχουν έρθει σε επαφή με ουσίες που λειτουργούν ως μέσα διασποράς, πράγμα το οποίο αυξάνει το χρόνο παραμονής τους στα υδάτινα σώματα (55).

3.3 Αντίκτυπος των αντηλιακών φίλτρων στο περιβάλλον

Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον ως προς τη μελέτη των αρνητικών επιδράσεων των ανακλαστών στα καλλυντικά προϊόντα. Δυστυχώς, έχουν παρατηρηθεί φαινόμενα βιοσυσσώρευσης οργανικών αντηλιακών φίλτρων σε πολλά διαφορετικά είδη θαλάσσιων οργανισμών, όπως είναι τα μύδια, τα κοράλλια, τα μαλάκια, τα ψάρια και ποικίλα αρθρόποδα, λόγω χάριν γαρίδες και καβούρια. Αξίζει επιπλέον να αναφερθεί και η εύρεσή των εν λόγω ενώσεων σε κορμοράνους στην Ελβετία, καθώς επίσης και σε αυγά πουλιών στην Ισπανία, γεγονός με το οποίο επισημαίνεται ο κίνδυνος που διατρέχουν και άλλα οικοσυστήματα, πέραν των

θαλάσσιων. Σχετικά με τα ανόργανα αντηλιακά φίλτρα, μελέτες έχουν φέρει στο προσκήνιο την επιρροή τους στα μύδια, στον αχινό και στα κοράλλια, καθώς επίσης και το οξειδωτικό στρες που προκαλούν στις αλιώτιδες, στα μαλάκια, ακόμα και στα ψάρια. Έχει παρατηρηθεί επίσης βιοσυσσώρευση τους σε άλγη. Ο κύκλος της ζωής των προαναφερθέντων έμβιων όντων επηρεάζεται με διάφορους τρόπους από τις ουσίες των αντηλιακών. Οι επιπτώσεις είναι πολύπλευρες και απαντώνται στις βασικές λειτουργίες του οργανισμού: την επιβίωση, την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή. Επιπρόσθετα, έχει επισημανθεί πως ορισμένα οργανικά φίλτρα κατά των υπεριωδών ακτινών διαταράσσουν την ενδοκρινή δραστηριότητα των ζώων (39) (46).

3.3.1 Επίδραση των αντηλιακών στον υδάτινο βιόκοσμο

Όπως επισημάνθηκε παραπάνω, οι μονάδες επεξεργασίας υγρών λυμάτων δεν είναι σε θέση να απομακρύνουν επαρκώς τους αντηλιακούς ανακλαστές από το νερό, με αποτέλεσμα να εξακολουθούν να εντοπίζονται μέσα σε αυτό. Φίλτρα όπως η οξυβενζόνη μαζί με άλλα παράγωγα της βενζοφαινόνης, το οκτωκρυλένιο, ο EHMC και άλλα οργανικής φύσεως απαντώνται όχι μόνο στο υδάτινο περιβάλλον, αλλά και σε δείγματα ιζημάτων και χώματος (48). Υπολογίζεται ότι από την ποσότητα αντηλιακού που χρησιμοποιείται, περίπου το 25% αυτής χάνεται μέσα στο νερό, γεγονός που επιβεβαιώνει την συσσώρευση των βλαβερών ουσιών στα υδάτινα οικοσυστήματα (56).

3.3.1.1 Επιπτώσεις στα κοράλλια

Τα τελευταία χρόνια έχουν έρθει στο προσκήνιο οι αρνητικές επιρροές που ασκεί ο άνθρωπος στους κοραλλιογενείς υφάλους. Η άνοδος της θερμοκρασίας του νερού, η ρύπανση των υδάτων, η αυξημένη ζήτηση του κοινού όσον αφορά το παγκόσμιο εμπόριο και τον τουρισμό, όπως επίσης δραστηριότητες σαν το ψάρεμα και τη βυθοκόρηση είναι μόνο μερικές από τις αιτίες καταστροφής τους (57). Το ποσοστό των υφάλων που βρίσκεται σε γενικότερο κίνδυνο αγγίζει το 70%. Όσον αφορά την επίδραση των καλλυντικών στα κοράλλια αυτά καθαυτά, συγκεκριμένα συστατικά των αντηλιακών προϊόντων αποτελούν καταλύτη για τον αποχρωματισμό τους. Για να αποσαφηνιστούν πλήρως οι έννοιες και οι βλάβες αυτές, θα πρέπει να παρατεθούν ορισμένες γενικές πληροφορίες για τους συγκεκριμένους οργανισμούς.

Οι κοραλλιογενείς ύφαλοι αποτελούν οικοσυστήματα που χαρακτηρίζονται από την ποικιλομορφία τους, τόσο σε δομικό όσο και σε ζωικό επίπεδο (58). Υπολογίζεται πως φιλοξενούν από 550,000 έως 1,330,000 διαφορετικά είδη οργανισμών, οι αριθμοί των οποίων αναμένεται να αυξηθούν τα επόμενα έτη (59). Μερικοί από τους οργανισμούς που εντοπίζονται στους υφάλους αυτούς είναι: διάφορα είδη αλγών (κόκκινη, καφέ, πράσινη, μπλέ άλγη), δινοφύκη, κνιδόζωα (κοράλλια, ανεμώνες), σπόγγοι, εχινόδερμα (αστερίες, ολοθούρια και αχινοί), καρκινοειδή (καβούρια, γαρίδες, караβίδες, αστακοί), μαλάκια (σουπιές, καλαμάρια, δίθυρα όπως μύδια και χτένια), και φυσικά, ψάρια (λουτιανίδες, πτερόφυλλα, λαβρίδες, πομακεντρίδες, σκάροι κ.ά.). Επιπροσθέτως, οι θαλάσσιες χελώνες, τα δελφίνια και ορισμένα θαλασσοπούλια βρίσκουν τροφή στα εν λόγω οικοσυστήματα (58). Τα δινοφύκη παίζουν χαρακτηριστικό ρόλο στη δομή των κοραλλιών και τελικά ολόκληρου του υφάλου, καθώς υφίσταται μια συμβιωτική σχέση ανάμεσα σε αυτά και τα κοράλλια, η οποία θα αναλυθεί παρακάτω.

Ένας κοραλλιογενής ύφαλος σχηματίζεται με μοναδικό τρόπο: η καταστροφή των κοραλλιών ή και του βράχου τους από εξωτερικούς παράγοντες αποτελεί κλειδί για τη δημιουργία του εν λόγω οικοσυστήματος. Πιο αναλυτικά, αλλαγές στο περιβάλλον μπορεί να επιφέρουν τη διάβρωση ή ακόμη και την πλήρη συντριβή των βράχων από τα βίαια κύματα της θάλασσας. Το φαινόμενο αυτό ενισχύεται όταν συμμετέχουν σε αυτήν οργανισμοί οι οποίοι αλλοιώνουν το βραχώδη σχηματισμό και τα ίδια τα κοράλλια, τα οποία συγκρατούνται από το ανθρακικό ασβέστιο που εκκρίνουν. Στα σημεία όπου υπάρχουν κενά λόγω διάβρωσης εισχωρούν άμμος και άλγη, ενώ υπάρχει περίπτωση να αναπτυχθούν και περισσότερα κοράλλια, έτσι ώστε να ενδυναμώσουν ολόκληρο τον ύφαλο με τη βοήθεια της εκλυόμενης ουσίας. Πρέπει να σημειωθεί πως η διαδικασία αυτή είναι αρκετά χρονοβόρα. Τα κοράλλια αναπτύσσονται με αργούς ρυθμούς και για να γίνει αυτό προαπαιτείται μια σταθερή επιφάνεια (όπως παραδείγματος χάριν ένας βράχος) η οποία φωτίζεται επαρκώς από τον ήλιο, εφόσον είναι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί. Όσο πολλαπλασιάζονται τα ασπόνδυλα αυτά ζώα, δημιουργούνται ευνοϊκές συνθήκες για την συνύπαρξή τους με διαφορετικά είδη οργανισμών (58).

Η ευαισθησία των κοραλλιογενών υφάλων έγκειται στις περιβαλλοντικές μεταβολές (60). Ένα συνονθύλευμα τέτοιων αλλαγών, για παράδειγμα μεταβολές της αλατότητας του νερού και του φωτός, με κύρια όμως εκείνη της θερμοκρασίας, μπορεί να οδηγήσει στη λεγόμενη «λευκάνση» των κοραλλιών (coral bleaching). Όπως

επισημάνθηκε παραπάνω, τα κοράλλια και τα δινοφύκη είναι μέλη μίας συμβιωτικής σχέσης: μέσα στους ιστούς των πρώτων εντοπίζονται οι ζωοξανθέλλες, οι οποίες ανήκουν στην οικογένεια των δινοφυκών. Οι προαναφερθέντες στρεσογόνοι παράγοντες υπάρχει περίπτωση να οδηγήσουν τα κοράλλια σε αποβολή των ζωοξανθελλών από το εσωτερικό τους, γεγονός το οποίο οδηγεί στον αποχρωματισμό τους. Η διαδικασία αυτή μπορεί να είναι αναστρέψιμη, ωστόσο σε περιπτώσεις όπου η έκθεση στις παραπάνω περιβαλλοντικές αλλαγές είναι παρατεταμένη, τα κοράλλια πεθαίνουν. Το φαινόμενο αυτό καταγράφηκε πρώτη φορά στις αρχές της δεκαετίας του 1980, ενώ τα τελευταία 20 χρόνια αποτελεί ζήτημα υψίστης σημαντικότητας, καθώς παρατηρείται όλο και περισσότερο (58)(61). Υπολογίζεται πως κατά προσέγγιση το 10% των κοραλλιογενών υφάλων παγκοσμίως βρίσκεται σε κίνδυνο σχετικό με τη λεύκανση των κοραλλιών (56).

Όσον αφορά την επίδραση των αντηλιακών προϊόντων στα οικοσυστήματα αυτά, αρχικά πρέπει να επισημανθεί πως υπάρχουν ορισμένα αντηλιακά φίλτρα τα οποία συμβάλλουν στη λεύκανση. Έρευνες έχουν δείξει πως το οκτωκρυλένιο, οι βενζοφαινόνες, ο EHMIC και τα παράγωγα του κινναμωμικού οξέος και της καμφοράς μπορεί να οδηγήσουν σε αποχρωματισμό των κοραλλιών ακόμα και αν απαντώνται σε μικρές ποσότητες, ενώ η επικίνδυνη διαδικασία επιταχύνεται όταν οι ποσότητες των φίλτρων είναι υψηλές. Αυτό συμβαίνει διότι οι ανακλαστές επιδρούν αρνητικά στις ζωοξανθέλλες των ιστών των κοραλλιών, αλλοιώνοντάς τις (56). Η έκθεση των κυττάρων του είδους *Stylophora pistillata* σε βενζοφαινόνη-2 υπό το φως είχε ως αποτέλεσμα τον εκ των έσω κυτταρικό θάνατο των ζωοξανθελλών, συνεπώς και την πλήρη αλλοίωση των χλωροπλαστών τους. Αντίθετα, όταν τα εκτεθειμένα στο ίδιο αντηλιακό φίλτρο κύτταρα του ίδιου είδους βρίσκονταν στο σκοτάδι, τα κύτταρά τους προτίμησαν να τραφούν από τα δινοφύκη. Και στις δύο περιπτώσεις σημειώθηκε λεύκανση (62). Η οξυβενζόνη έχει αποδειχθεί επίσης επιβλαβής για τα κοράλλια, καθώς μπορεί είτε να προκαλέσει νέκρωση στους ιστούς τους, είτε να επιδράσει αρνητικά στις ίδιες τις ζωοξανθέλλες. Εικάζεται πως ο λόγος που ο συγκεκριμένος υπεριώδης ανακλαστής είναι τοξικός για τα κοράλλια σχετίζεται με τις δραστικές μορφές οξυγόνου, οι οποίες υπάρχει περίπτωση να προκαλούν βλάβες στους φωτοσυνθετικούς μηχανισμούς των ζωοξανθελλών κατά τη διάρκεια περιβαλλοντικών αλλαγών (56)(63). Σχετικά με τον EHMIC, πειράματα έχουν δείξει πως είναι αρκετά τοξικός, τόσο διότι έχει την τάση να συσσωρεύεται στη φύση και

τους οργανισμούς, όσο και για το γεγονός ότι συμβάλλει στη λεύκανση των κοραλλιών (56) (64).

Ωστόσο, δεν ευθύνονται μόνο τα οργανικά αντηλιακά φίλτρα για τον αποχρωματισμό των κοραλλιών. Πρέπει να αναφερθούν και οι επιπτώσεις των ανόργανων ανακλαστών σχετικά με το συγκεκριμένο θέμα. Σε ανάλογες έρευνες, νανοσωματίδια του οξειδίου του ψευδαργύρου χωρίς επικάλυψη προκάλεσαν μεγάλη απώλεια ζωοξανθελλών και συνεπώς γρήγορη λεύκανση στα κύτταρα, η οποία εμφανίστηκε στο 67% της επιφάνειας του γένους *Acropora* εντός 24 ωρών. Γενικότερα, τα μη επικαλυμμένα νανοσωματίδια της ένωσης αυτής επιφέρουν θάνατο στα εσωτερικά δινοφύκη, και αυξάνουν την ποσότητα των μικροοργανισμών γύρω από τα κοράλλια (65). Παράλληλα, σε έρευνα κατά την οποία το είδος *Montastraea Faveolata* εκτέθηκε σε διοξείδιο του τιτανίου για 17 ημέρες, τα αποτελέσματα έδειξαν πως παρουσία νανοσωματιδίων της ένωσης έλαβε χώρα ελαφρύς αποχρωματισμός, με σημαντική αποβολή ζωοξανθελλών. Ωστόσο, ο συγκεκριμένος ανακλαστής εμφανίζει υψηλή τάση προς βιοσυσσώρευση στους κοραλλιογενείς υφάλους, πράγμα το οποίο είναι αρκετά ανησυχητικό. Ο τρόπος κατά τον οποίο συμβαίνει αυτό είναι ο εξής: λόγω του μεγέθους τους, τα νανοσωματίδια βυθίζονται στο νερό υπό τη μορφή συσσωματωμάτων κατευθυνόμενα προς τον πυθμένα της θάλασσας, όπου και γίνονται τελικά ένα με τα ιζήματα. Από εκείνο το σημείο οδηγούνται εντός των ιστών των κοραλλιών, μέσα από διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα σε κυτταρικό επίπεδο, και καταλήγουν να λειτουργούν ως ένα ακόμη υλικό που απαρτίζει τον ύφαλο, εμπλουτίζοντάς τον. Παρ' όλα αυτά, η μικροβιοκτόνος φύση του διοξειδίου του τιτανίου καθιστά την ύπαρξη των σωματιδίων του αρκετά επίφοβη για το οικοσύστημα, καθώς υπάρχει περίπτωση να επηρεάσουν την χλωρίδα του όσον αφορά τα βακτήρια και τους μικροοργανισμούς που είναι ωφέλιμοι για αυτό (66).

3.3.1.2 Επιπτώσεις στα φύκη

Τα φύκη (ή άλγη) αποτελούν ομάδες οργανισμών πολύ σπουδαίες για τα υδάτινα οικοσυστήματα, που υφίστανται εδώ και εκατομμύρια χρόνια στον πλανήτη μας. Χάρη σε αυτά το ηλιακό φως μετατρέπεται σε πολύ βασικά για τη ζωή μόρια. Η συμπεριφορά τους μοιάζει με εκείνη των φυτών και είναι αυτότροφοι οργανισμοί, καθώς οι

φωτοσυνθετικές ιδιότητές τους τα βοηθούν όσον αφορά την εξασφάλιση της τροφής τους. Μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης εμπλουτίζουν το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, γεγονός το οποίο είναι υψίστης σημασίας στις μέρες μας. Απαντώνται σε υδάτινα σώματα όπως θάλασσες, ωκεανοί, λίμνες, ποτάμια αλλά και σε χερσαία οικοσυστήματα. Τα φύκη εντοπίζονται σε ποικιλία μεγεθών, από 0.2 μm έως και 2.0 μm σε διάμετρο (μικροάλη), ενώ όσον αφορά το μήκος μπορεί να φτάσουν ακόμα και τα 60 m (μακροάλη) (67)(58)!

Με τον όρο «μικροάλη» ουσιαστικά εννοείται το γνωστό φυτοπλαγκτόν, το οποίο συναντάται κυρίως στο επιφανειακό νερό. Τα μικροάλη είναι ικανά να αντέξουν υπό αρκετά αντίξοες περιβαλλοντικές συνθήκες και ανέχονται τις ακραίες αλλαγές στη θερμοκρασία, την αλατότητα, την πίεση κ.α. Επιπροσθέτως, βασιζόμενα στις φωτοσυνθετικές ικανότητές τους, μπορούν να παράγουν βιομάζα από το διοξείδιο του άνθρακα με τη βοήθεια του φωτός του ήλιου. Οι εν λόγω οργανισμοί μπορεί να είναι είτε μονοκύτταροι, είτε απλοί πολυκύτταροι, και η απλότητα της κυτταρικής τους δομής είναι η αιτία της ταχείας ανάπτυξής τους. Αποτελούν τροφή για πάρα πολλά είδη οργανισμών, όπως τα μαλάκια, τα καρκινοειδή και ορισμένα σπονδυλωτά (68)(69).

Τα μακροάλη διακρίνονται σε 3 κατηγορίες βάσει των χρωστικών τους: πράσινα (Chlorophyceae), κόκκινα (Rhodophyceae) και καφέ (Phaeophyceae). Στην τελευταία κατηγορία συναντώνται μόνο πολυκύτταροι οργανισμοί και είναι εκείνη που καλλιεργείται περισσότερο. Αντιθέτως, τα πράσινα και τα κόκκινα μακροάλη μπορεί να είναι είτε μονοκύτταροι, είτε πολυκύτταροι οργανισμοί (67). Υπολογίζεται πως στη φύση υπάρχουν 1800 διαφορετικά είδη πράσινων, 6200 διαφορετικά είδη κόκκινων και 1800 διαφορετικά είδη καφέ μακροαλγών. Το χρώμα των φυκιών αυτών οφείλεται στο συνδυασμό των φωτοσυνθετικών πιγμέντων που υφίστανται μέσα στα κύτταρά τους (69).

Μια σημαντική απειλή που αντιμετωπίζει το φυτοπλαγκτόν είναι τα νανοσωματίδια. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά το διοξείδιο του τιτανίου, τα νανοσωματίδιά του όταν εκτίθενται σε υπεριώδη ακτινοβολία σχηματίζουν δραστικές μορφές οξυγόνου οι οποίες αποτελούν την αιτία του οξειδωτικού στρες των συγκεκριμένων υδάτινων μικροοργανισμών. Η προσρόφηση των νανοσωματιδίων του εν λόγω ανακλαστή στα εξωτερικά στρώματα του φυτοπλαγκτόν πυροδοτεί μια αντίδραση

που οξειδώνει τα κυτταρικά τοιχώματά του. Ας επισημανθεί σε αυτό το σημείο πως οι δραστικές μορφές οξυγόνου έχουν την ικανότητα να προκαλούν μοριακές μεταβολές σε λιπίδια κυτταρικών μεμβρανών και πρωτεΐνες. Μπορούν επίσης να επηρεάσουν τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, μειώνοντας την ποσότητα των φωτοσυνθετικών πιγμένων των κυττάρων (π.χ. της χλωροφύλλης), γεγονός που επιβεβαιώνει την επικινδυνότητά του οξειδωτικού στρες. Σε πειραματικές έρευνες σημειώθηκε τοξικότητα των νανοσωματιδίων για ορισμένα είδη φυκιών, η οποία μπορεί να οφείλεται στην παραγωγή των δραστικών μορφών οξυγόνου, σε συνδυασμό με την παρατηρούμενη αύξηση διαπερατότητας των κυτταρικών μεμβρανών (70)(71). Επιπλέον, μελέτη πάνω στο *Pseudokirchneriella subcapitata*, είδος που ανήκει στα πράσινα άλγη, έδειξε πως η έκθεση σε νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου υπό UVA και UVB ακτινοβολία λειτούργησε ως ανασταλτικός παράγοντας για την ανάπτυξη του φυκιού (72). Παρόμοια επίδραση είχε το οξείδιο του ψευδαργύρου (σε νανοσωματιδιακή και χύδην μορφή) στο είδος *Chlorella* sp., που ανήκει στην ίδια κατηγορία με το παραπάνω φύκι (73). Συμπληρωματικά, τα προερχόμενα από τα νανοσωματίδια του φίλτρου κατιόντα ψευδαργύρου (Zn^{2+}) ενδέχεται να αποβούν τοξικά για τους συγκεκριμένους οργανισμούς (72).

Αναφορικά με τα οργανικά αντηλιακά φίλτρα, το OD-PABA έχει παρατηρηθεί να έχει αρνητική επίδραση πάνω στο είδος *Isochrysis galbana* (74). Επιπλέον, αποτελέσματα έρευνας έδειξαν πως η σταδιακή αύξηση της οξυβενζόνης επηρέασε αρνητικά το ρυθμό ανάπτυξης των ειδών *Chlamydomonas reinhardtii* και *Chlorella* UMACC 401, ενώ το *Scenedesmus Quadricauda* φάνηκε ανθεκτικό στην ουσία, πέραν της αύξησης του μεγέθους των κυττάρων του (44). Η βενζοφαινόνη-3 έδειξε να βλάπτει την ανάπτυξη του *Chlamydomonas reinhardtii* όταν η συγκέντρωσή της ήταν άνω των $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Επίσης, έκθεση του μικροοργανισμού αυτού σε υψηλές συγκεντρώσεις της συγκεκριμένης ουσίας είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της παραγωγής της χλωροφύλλης-α και άλλων χρωστικών του κυττάρου, φαινόμενο αλληλένδετο με την προηγούμενη παρατήρηση (75).

3.3.1.3 Επιπτώσεις στα αρθρόποδα

Η συνομοταξία των αρθροπόδων αποτελείται από τόσα πολλά είδη ζώων, που είναι δύσκολο να καθοριστεί επακριβώς ο αριθμός τους. Οι σωζόμενοι οργανισμοί των αρθροπόδων διακρίνονται στις ομάδες των χηληκεραιωτών (π.χ. αράχνες, σκορπιοί κ.ά.), των μυριάποδων (π.χ. σαρανταποδαρούσες), των εξάποδων (π.χ. έντομα) και τέλος των καρκινοειδών. Στη συγκεκριμένη κατηγορία ζώων απαντώνται χερσαίοι και υδρόβιοι οργανισμοί, με τους τελευταίους να υπερτερούν των πρώτων. Έχουν βρεθεί απολιθώματα καρκινοειδών τα οποία επιστήμονες θεωρούν πως χρονολογούνται από την Παλαιοζωική περίοδο. Διακρίνονται στις εξής ομοταξίες: μαλακόστρακα, κεφαλοκαρίδες, ρεμίποδα, βραγχιόποδα και γναθόποδα. Οργανισμοί που ανήκουν στα μαλακόστρακα και τα γναθόποδα συναντώνται πιο συχνά στα θαλάσσια οικοσυστήματα: ειδικότερα, πάνω από τα μισά είδη καρκινοειδών ανήκουν στην ομοταξία των πρώτων (76). Τα δεκάποδα είναι τάξη τους στην οποία περιλαμβάνονται ζώα όπως είναι οι γαρίδες, οι καραβίδες, τα καβούρια και οι αστακοί (58). Από την άλλη, στα γναθόποδα εντάσσονται τα κοπήποδα, οργανισμοί μικρού μεγέθους. Υπολογίζεται πως υπάρχουν 13.000 είδη κοπήποδων, τα οποία μπορεί είτε να ζουν ελεύθερα, είτε να παρασιτούν (77).

Η επιβλαβής προς το περιβάλλον φύση των νανοσωματιδίων ανόργανων αντηλιακών φίλτρων επαληθεύεται ακόμα μια φορά: έρευνα πάνω στο κοπήποδο *Tigriopus Japonicus* έδειξε πως το οξειδίο του ψευδαργύρου σε νανοσωματιδιακή μορφή μπορεί να πυροδοτήσει οξειδωτικό στρες στα κύτταρα του καρκινοειδούς. Μάλιστα, στην πειραματική διαδικασία, κατά την τετραήμερη έκθεση του *Tigriopus Japonicus* σε περιβάλλον με νανοσωματίδια της αντηλιακής ουσίας, παρατηρήθηκε αύξηση της παραγωγής μορίων με αντιοξειδωτικές ιδιότητες από τα γονίδια του κοπήποδου (78). Σε άλλη μελέτη παρατηρήθηκε θνησιμότητα σε έμβρυα του ίδιου είδους, μετά από έκθεσή τους στο οργανικό φίλτρο 4-methylbenzylidene camphor (4-μεθυλο-βενζυλιδενο-καμφορά, 4-MBC), παράγωγο της καμφοράς. Όπως και στην προαναφερθείσα έρευνα, έτσι και σε αυτή σημειώθηκε αύξηση στην παραγωγή ενζύμων με αντιοξειδωτική ή και διορθωτική στο DNA δράση. Ο συγκεκριμένος αντηλιακός ανακλαστής υπάρχει περίπτωση να προκαλέσει οξειδωτικό στρες, γεγονός που συνεπάγεται αναπτυξιακές μεταβολές του οργανισμού, ή ακόμη και θάνατο (79). Στο έντομο *Chironomus riparius* σημειώθηκε μείωση του βάρους των ενήλικων οργανισμών μετά από έκθεσή τους στη

συγκεκριμένη ουσία, φαινόμενο που υπάρχει περίπτωση να επηρεάσει τη γονιμότητα και την αναπαραγωγή. Το ίδιο αποτέλεσμα είχε το οκτωκρυλένιο και η βενζοφαινόνη-3 στο αρθρόποδο αυτό (80). Επιπλέον, σε εμβρυικό στάδιο, η τελευταία δείχνει να πυροδοτεί τη διαδικασία έκφρασης όχι μόνο του γονιδίου Hsp70, αλλά και συγκεκριμένων άλλων γονιδίων σχετικά με το φαινόμενο έκδυσης του εν λόγω εντόμου, δηλαδή την αποβολή του εξωσκελετού του (81).

Ένα άλλο αντηλιακό φίλτρο παράγωγο της καμφοράς, το 3-βενζυλιδENO-καμφορά (3-benzylidene camphor) φαίνεται να προκαλεί αλλαγές στη συγκέντρωση της πρωτεΐνης Hsp70 στο καρκινοειδές *Gammarus fossarum*. Η αύξηση των επιπέδων της συγκεκριμένης πρωτεΐνης είναι συνυφασμένη με το οξειδωτικό στρες που προκαλεί η ουσία αυτή στο ζώο. Στην έρευνα ωστόσο, μετά από κάποιο σημείο παρατηρήθηκε δραστική μείωση στην παραγωγή της Hsp70, γεγονός που μεταφράζεται ως ανικανότητα του οργανισμού να ανταποκριθεί αναλόγως σε στρεσογόνο περιβάλλον. Ιστολογικές αλλοιώσεις σε κυτταρικό επίπεδο ήταν επίσης εμφανείς, οι οποίες ενδέχεται να επηρεάσουν την πέψη των τροφών (82).

Η βενζοφαινόνη-1 έχει αποδειχθεί τοξική για το κοπήποδο *Acartia tonsa*, ενώ μάλιστα έχει εντοπιστεί σύνδεση ανάμεσα όχι μόνο στην θερμοκρασία του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται αλλά και στην αλατότητα αυτού, σε σχέση με την τοξικότητα της ουσίας. Ο ρυθμός κατά τον οποίο λειτουργεί ο μεταβολισμός αυξάνεται σημαντικά στις υψηλότερες θερμοκρασίες, ξοδεύοντας περισσότερη ενέργεια, γεγονός που καθιστά τον οργανισμό ευάλωτο σε τοξικές ενώσεις. Σε γενικές γραμμές ωστόσο, η δράση της βενζοφαινόνης-1 πάνω στην εμβρυική ανάπτυξη του ζώου δείχνει να μην επηρεάζεται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες, εφόσον φαίνεται να την παρεμποδίζει ανεξάρτητα από την κατάστασή τους (83).

Ένα καρκινοειδές το οποίο προτιμάται να εξετάζεται στις συσχετιζόμενες με τα αντηλιακά φίλτρα έρευνες είναι το *Daphnia magna*. Η αυξημένη ευαισθησία που επιδεικνύει όταν λαμβάνουν χώρα περιβαλλοντικές μεταβολές επιτρέπει τη μελέτη των αποκρίσεών του και την εξαγωγή συμπερασμάτων βάσει αυτών (84). Λόγω αυτού, υπάρχει πληθώρα δεδομένων για τη δράση αρκετών διαφορετικών αντηλιακών ουσιών πάνω στο συγκεκριμένο είδος οργανισμού. Για παράδειγμα, έχει σημειωθεί αυξημένος ρυθμός θνησιμότητάς μετά από έκθεσή του σε αβοβενζόνη ή και σε οκτωκρυλένιο:

μάλιστα, το οκτωκρυλένιο έχει θεωρηθεί θανάσιμο ακόμα και σε συγκεντρώσεις που ταυτίζονται με εκείνες που απαντάται στη φύση. Οι δύο αυτοί ανακλαστές μπορούν ακόμα να επηρεάσουν προσωρινά το φαινόμενο του φωτοτακτισμού στον εν λόγω οργανισμό, δηλαδή την κινητική απόκρισή του στα φωτεινά ερεθίσματα. Η στατικότητα που εμφανίζει το καρκινοειδές μετά από έκθεση στα φίλτρα αυτά είναι παροδική μεν, αρκετά ανησυχητική δε, καθώς το φως αποτελεί έναυσμα για την κίνησή του, συνεπώς και την επιβίωσή του (αποφυγή απειλών, αναζήτηση τροφής κ.ά.). Υψηλές συγκεντρώσεις οξυβενζόνης έχουν επίσης χαρακτηριστεί θανατηφόρες για το *Daphnia magna*. Επιπροσθέτως, η αβοβενζόνη φαίνεται να αλλάζει το ρυθμό αναπαραγωγής του ζώου, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει την επίδραση του συγκεκριμένου αντηλιακού φίλτρου στο ενδοκρινικό σύστημα των οργανισμών. Η σωματική ανάπτυξη του *Daphnia magna* δείχνει να επηρεάζεται από το EHMC και το 4-MBC (85)(86). Η βενζοφαινόνη-3 έχει αποδειχθεί τοξική για το ζώο αυτό (87). Ωστόσο, ένα ενδιαφέρον εύρημα μελέτης είναι το εξής: η τοξικότητα του μίγματος EHMC, οκτωκρυλενίου και αβοβενζόνης δείχνει να είναι χαμηλότερη σε σχέση με εκείνη του κάθε αντηλιακού φίλτρου ξεχωριστά. Εικάζεται πως αυτό έχει να κάνει με τις αλληλεπιδράσεις των ουσιών κατά τη συνύπαρξή τους στο μίγμα και στον οργανισμό (88).

Το οκτωκρυλένιο έχει αποδειχθεί τοξικό σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις και για το αρθρόποδο *Artemia Salina*, ένα είδος γαρίδας. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις αυτές αποκλίνουν παρασάγγας από εκείνες στις οποίες βρίσκεται ο ανακλαστής ελεύθερος στο περιβάλλον (89).

3.3.1.4 Επιπτώσεις στα μαλάκια

Τα μαλάκια υπολογίζεται πως πρωτοεμφανίστηκαν στη Γη κατά τη Προκάμβρια περίοδο και θεωρούνται η δεύτερη μεγαλύτερη συνομοταξία στο ζωϊκό βασίλειο, μετά τα αρθρόποδα. Οι σωζόμενοι οργανισμοί που εντάσσονται στα μαλάκια διακρίνονται στις εξής 7 κατηγορίες: γαστερόποδα (π.χ. σαλιγκάρια, γυμνοσάλιαγκες, πεταλίδες, αλιώτιδες κ.ά.), δίθυρα (π.χ. μύδια, χτένια, στρείδια, αχιβάδες κ.ά.), κεφαλόποδα (π.χ. χταπόδια, καλαμάρια, σουπιές κ.ά.), σκαφόποδα, πολυπλακοφόρα, απλακοφόρα, μονοπλακοφόρα. Τα γαστερόποδα είναι η κατηγορία με τα περισσότερα στοιχεία, καθώς σε αυτή συναντώνται περίπου 70.000 είδη ζώων. Ακολουθούν τα δίθυρα με 20.000 είδη,

τα πολυπλακοφόρα με 1000, τα κεφαλόποδα με 900, τα σκαφόποδα με 500, τα απλακοφόρα με 320, και τέλος τα μονοπλακοφόρα με μόλις 25 είδη. Το μέγεθος ενός μαλακίου μπορεί να κυμανθεί από 0,4 mm έως και 7 m (90)! Η εμφάνιση των μαλακίων διαφέρει κατά πολύ ανά είδος. Έχουν αναπτύξει ικανότητες να κινούνται με πολλούς διαφορετικούς τρόπους, πλην εκείνου της πτήσης.

Όσον αφορά τα γαστερόποδα, χαρακτηριστικό είναι το κέλυφος που παρουσιάζουν, το οποίο όχι μόνο προστατεύει από εξωτερικούς παράγοντες και θηρευτές αλλά χρησιμεύει και ως αποθήκη ασβεστίου για το ζώο. Το κέλυφος αναπτύσσεται μαζί με τον οργανισμό που το φέρει, και αποτελείται από στρώματα ασβεστωδών ουσιών. Τα θαλάσσια γαστερόποδα εντοπίζονται σε αρκετά οικοσυστήματα, όπως για παράδειγμα εκβολές, βράχια, μαγκρόβια δάση, αλλά και στη θάλασσα ή σε ωκεανούς, σε κοραλλιογενείς υφάλους, σε φύκια στον πάτο κ.α. (91). Γενικότερα όμως, οι οργανισμοί της εν λόγω κατηγορίας έχουν χαρακτηριστεί ως «αποικιστές» του ζωικού βασιλείου, λόγω της ύπαρξής τους σε όλα τα είδη οικοσυστημάτων στη Γη (90).

Τα μαλάκια της κατηγορίας των δίθυρων είναι συμμετρικά στη «ράχη» τους, εφόσον χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη διπλού όστρακου. Για να κλείσει το όστρακο, το ζώο χρησιμοποιεί προσαγωγούς μύες. Τα δίθυρα παρατηρούνται στις παραλίες (ειδικότερα όταν έχουν προηγηθεί μεγάλα κύματα), σε βράχια, και εννοείται στο βυθό της θάλασσας (90) (91).

Σε γενικές γραμμές, στους ιστούς των δίθυρων παρατηρείται αρκετά συχνά το φαινόμενο της βιοσυσσώρευσης μετάλλων, το οποίο εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων τους. Παρατηρείται πως εντός του όστρακου εισχωρούν με σχεδόν απόλυτη επιτυχία σωματίδια μεγαλύτερα των 5 μm. Σε αυτά συμπεριλαμβάνονται και τα συσσωματώματα των νανοσωματιδίων που δημιουργούνται ενώ βρίσκονται ελεύθερα στο θαλασσινό νερό, καθώς επίσης και τα παράγωγα του φαινομένου του θαλάσσιου χιονιού που αναλύθηκε παραπάνω. Με την εισχώρησή τους στα βράγχια των μαλακίων, τα μόρια αυτά υπάρχει περίπτωση να καταποθούν και να μεταφερθούν στο πεπτικό σύστημα των ζώων (92). Στη συνέχεια, καταλήγουν στην αιμολέμφο, απ' όπου συμβαίνουν οι μεγαλύτερες αλλαγές στον οργανισμό, όπως π.χ. μεταβολές στην παραγωγή ποικίλων προϊόντων για την προστασία του. Η βιοσυσσώρευση

νανοσωματιδίων αυτή καθαυτή δεν μπορεί να θεωρηθεί υπαίτια για το θάνατο των δίθυρων, επηρεάζει όμως σε μεγάλο βαθμό σπουδαίες για την επιβίωσή τους λειτουργίες, σαν εκείνη της κατάλληλης λήψης τροφής λόγω μεταφοράς μορίων στο πεπτικό σύστημα (93).

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή του υποκεφαλαίου, τα ανόργανα αντηλιακά φίλτρα είναι ικανά να προκαλέσουν οξειδωτικό στρες στις αλιώτιδες, οι οποίες είναι γαστερόποδα. Πιο συγκεκριμένα, σε έρευνα που διεξήχθη παρατηρήθηκε σημαντική αλλαγή των επιπέδων αντιοξειδωτικών ενώσεων του είδους *Haliotis diversicolor supertexta*, ύστερα από τετραήμερη έκθεσή του σε νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου. Η περιεκτικότητα του ενζύμου της υπεροξειδικής δισμουτάσης αυξήθηκε, ενώ του τριπεπτιδίου της γλουταθειόνης μειώθηκε. Οι δύο μεταβολές αυτές υποδηλώνουν πως ο οργανισμός υπέστη οξειδωτικό στρες, ειδικά όταν το αντηλιακό φίλτρο βρισκόταν σε συγκεντρώσεις άνω του 1,0 mg/L. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από την επιπλέον παραγωγή δραστικών μορφών οξυγόνου και μονοξειδίου του αζώτου (NO) από το ζώο (94).

Αντίστοιχα, στο είδος χτενιού *Chlamys Farreri* παρατηρήθηκαν αλλαγές μετά από υποβολή του σε έρευνα για το διοξείδιο του τιτανίου. Πιο συγκεκριμένα, σημειώθηκε αύξηση της υπεροξειδικής δισμουτάσης και της καταλάσης, καθώς επίσης της μαλονδιαλδεϋδης και του ενζύμου της ακετυλοχολινεστεράσης. Η άνοδος στα επίπεδα των τριών πρώτων ουσιών προδίδει το οξειδωτικό στρες στο οποίο υποβλήθηκε ο οργανισμός, ενώ της τελευταίας τον κίνδυνο της νευροτοξικότητας η οποία εμφανίστηκε σε αυτόν. Ανατομικά, εμφανίστηκαν μεταβολές στο πεπτικό σύστημα και τα βράγχια του ζώου, ως αποτελέσματα του οξειδωτικού στρες που προαναφέρθηκε (95). Ομοίως, έκθεση της αχιβάδας *Tegillarca Granosa* σε νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου οδήγησε σε κυτταρικές αλλαγές και μείωση στην παραγωγή ουσιών που προστατεύουν το ανοσοποιητικό σύστημα του δίθυρου, επιβεβαιώνοντας την τοξικότητα του συγκεκριμένου ανακλαστή (96).

Στο είδος αχιβάδας *Ruditapes decussates* τα νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου προκάλεσαν σημαντικές μεταβολές στα επίπεδα των ενζύμων της υπεροξειδικής δισμουτάσης, της καταλάσης και της ακετυλοχολινεστεράσης. Όλα τα παραπάνω πεπτίδια παίζουν μεγάλο ρόλο για την προστασία του μαλάκιου απέναντι στην

οξειδωτική δράση διάφορων απειλών, εφόσον η σύνθεσή τους πυροδοτείται σε περίπτωση που νιώσει ο οργανισμός πως διακυβεύεται η ακεραιότητά του (97).

Ένα δίθυρο μαλάκιο το οποίο είναι οικείο στους περισσότερους από εμάς είναι το μύδι. Στη Μεσόγειο εντοπίζεται το είδος *Mytilus Galloprovincialis*, το οποίο έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης ως προς την επίδραση των αντηλιακών πάνω στους θαλάσσιους οργανισμούς. Αξιοσημείωτη είναι η ικανότητά του να παράγει συγκεκριμένες πρωτεΐνες, τις μεταλλοθειονίνες (metallothioneins), οι οποίες θωρακίζουν το ίδιο το μαλάκιο από την τοξικότητα των μετάλλων γενικότερα. Κατά την έκθεση του εν λόγω μυδιού σε περιβάλλον που περιείχε αντηλιακό με ανόργανο φίλτρο διοξειδίου του τιτανίου, οι τιμές στα επίπεδα των προαναφερθεισών πρωτεϊνών ανέβηκαν, όπως ήταν αναμενόμενο. Ανάλογα με τη συγκέντρωση του αντηλιακού υπήρχε και αντίστοιχη αύξηση των μεταλλοθειονίνων. Παρ' όλα αυτά, θα πρέπει να σημειωθεί πως εάν το διοξείδιο του τιτανίου συναντάται σε αρκετά υψηλές δόσεις, ελλοχεύει κίνδυνος πρόκλησης οξειδωτικού στρες και προβλημάτων στους ιστούς του ζώου (98).

Τα μύδια τείνουν να προσκολλώνται είτε σε επιφάνειες είτε σε άλλα μύδια για να αποκτήσουν στήριξη και περισσότερη ασφάλεια. Αυτό επιτυγχάνεται με την παραγωγή και έκκριση πρωτεϊνικών ινών από το μαλάκιο που ουσιαστικά βοηθούν στην «αγκίστρωσή» του στο εκάστοτε υπόστρωμα. Το σύνολο των εν λόγω ινών ονομάζεται βύσσος και είναι εξαιρετικά ευαίσθητο στις περιβαλλοντικές αλλαγές. Αξιοσημείωτο είναι ακόμη το γεγονός ότι η πλήρης απουσία ή μείωση έκκρισής των σχηματισμών αυτών είναι συνυφασμένες με μεγάλο κίνδυνο για το ζώο, οδηγώντας το ίσως και στο θάνατο. Παράλληλα, σε περίπτωση αδυναμίας προσκόλλησης των μυδιών μεταξύ τους, ενδέχεται να επηρεαστεί η αναπαραγωγή τους. Έχει παρατηρηθεί ελάττωση στην παραγωγή βύσσου έπειτα από έκθεση μυδιών του είδους *Mytilus Coruscus* σε νανοσωματίδια οξειδίων μετάλλων (οξειδίου του ψευδαργύρου και διοξειδίου του τιτανίου). Αυτό μπορεί να οφείλεται στην έμμεση επίδραση που έχουν οι ουσίες αυτές στις ενεργειακές αποθήκες των συγκεκριμένων οργανισμών: για να λάβουν χώρα οι μεταβολικές διαδικασίες του ζώου στο περιβάλλον με τα νανοσωματίδια απαιτούνται υψηλότερα ποσά ενέργειας απ' ό,τι συνήθως. Το φαινόμενο αυτό προκαλεί πρόωρη εξάντληση των αποθεμάτων ενέργειας του μυδιού, και έτσι ο οργανισμός δεν είναι σε θέση να παράγει τον πρωτεϊνικό σχηματισμό (99).

Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε μελετήθηκαν δείγματα των μυδιών *Mytilus Gallorprovincialis* και *Mytilus Edulis* τα οποία είχαν ληφθεί από παραλίες των γαλλικών ακτών. Τα αποτελέσματά της έδειξαν πως η βιοσυσσώρευση οργανικών αντηλιακών φίλτρων (EHMC και οκτωκρυλενίου) στα δίθυρα ήταν υψηλότερη τους καλοκαιρινούς μήνες, στο ζενίθ της τουριστικής περιόδου (100).

Αναφορικά με τα κεφαλόποδα, το διοξείδιο του τιτανίου φαίνεται να προκαλεί απόκριση του ανοσοποιητικού συστήματος του χταποδιού *Octopus Vulgaris*. Συγκεκριμένα, 4 ώρες μετά τη χορήγηση νανοσωματιδίων της ουσίας υπό ενέσιμη μορφή, τα επίπεδα του ενζύμου της λυσοζύμης αυξήθηκαν. Η παραγωγή του συγκεκριμένου πολυπεπτιδίου είναι συνυφασμένη με διάφορες «απειλές» που μπορεί να δεχθεί ο οργανισμός, όπως είναι για παράδειγμα διάφορες μολύνσεις και λοιμώξεις. Στα ίδια μαλάκια παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου στην αιμολέμφο. Θετικό είναι το γεγονός πως οι μεταβολές που υπογραμμίστηκαν είναι σαφώς προσωρινές, διότι πριν από το πέρας της ημέρας τα επίπεδα επανήλθαν στις βασικές τους τιμές (101).

3.3.1.5 Επιπτώσεις στα εχινόδερμα

Η λέξη «εχινόδερμο» κυριολεκτικά σημαίνει δέρμα με αγκάθια. Στην υπό συζήτηση κατηγορία οργανισμών αντιστοιχούν περίπου 7.000 είδη ασπόνδυλων ζώων που συναντώνται σε υδάτινα οικοσυστήματα, τα οποία μπορούν να κατανεμηθούν σε πέντε κατηγορίες: τα κρινοειδή, τα οφιοουροειδή, τα ολοθουροειδή (π.χ. αγγούρια της θάλασσας), τα αστεροειδή (π.χ. αστερίες) και τα εχινόζωα (π.χ. αχινοί). Ανατομικά, το σώμα τους παρουσιάζει συμμετρία και χαρακτηρίζεται από ακτίνες οι οποίες εντοπίζονται σε ποσότητα πολλαπλάσια του πέντε. Συγχρόνως, ο εσωτερικός «σκελετός» τους συντίθεται με τη βοήθεια του ανθρακικού ασβεστίου. Έχουν βρεθεί απολιθώματα εχινόδερμων που τοποθετούνται στη Κάμβρια περίοδο (102).

Τα εχινόδερμα έχουν αποτελέσει αντικείμενο μελέτης όσον αφορά την επίδραση των αντηλιακών φίλτρων πάνω τους. Ένα απειλητικό φαινόμενο που λαμβάνει χώρα στους οργανισμούς της εν λόγω συνομοταξίας μετά την έκθεση σε περιβάλλον με οξείδιο του ψευδαργύρου είναι η μεταβολή του ρυθμού της σωματικής ανάπτυξης. Σε σχετική έρευνα, οι αλλαγές που υπέστησαν έμβρυα του είδους *Strongylocentrotus Purpuratus*

(μωβ αχινός) υπό τις προαναφερθείσες συνθήκες ήταν διαφορετικές, όμως όλες συσχετιζόντουσαν με το σκελετό του εκάστοτε ζώου. Η σοβαρότητα των αλλαγών αυτών ήταν δόσοεξαρτώμενη, δηλαδή οι δυσπλασίες που προέκυπταν ήταν σταδιακά δριμύτερες, και ανάλογες της συγκέντρωσης του διοξειδίου του τιτανίου του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκονταν τα έμβρυα. Σημειώθηκε πως ακόμα και όταν ο ψευδάργυρος βρισκόταν σε συγκέντρωση $C=0,001$ ppm, επηρεάστηκε αρνητικά τουλάχιστον το 50% των αχινών. Αναλύοντας, οι παραμορφώσεις ποίκιλαν ως εξής: αχινοί με κοντύτερους βραχίονες ή μικρότερο μέγεθος καθολικά, αχινοί με ασυμμετρία σκελετού, έμβρυα που δεν αναπτύχθηκαν περαιτέρω, αχινοί με σχήμα που παρεκκλίνει του φυσιολογικού, χωρίς περαιτέρω σκελετική ανάπτυξη και τέλος αχινοί που δεν αναπτύχθηκαν καθόλου μορφολογικά. Οι παραπάνω μορφολογικές διαφοροποιήσεις οφείλονται στην επίδραση που έχει ο ψευδάργυρος στο ασβέστιο. Όπως σημειώθηκε παραπάνω, στο εσωτερικό των εχινόδερμων περιέχεται ανθρακικό ασβέστιο, μία ένωση που είναι υψίστης σημασίας για τη σωστή ανάπτυξή τους. Εντός του νερού, τα ιόντα ψευδαργύρου μπορούν να αντικαταστήσουν εκείνα του ασβεστίου και έτσι να αποδυναμωθεί ο εσωτερικός σκελετός των οργανισμών. Το γεγονός αυτό επιφέρει τις δυσπλασίες που υπογραμμίστηκαν προηγουμένως, οι οποίες εντοπίζονται σε διαφορετικούς βαθμούς και είναι κομβικές όσον αφορά την παρεμπόδιση της επιβίωσης των ζώων (103).

Παρόμοια τύχη είχαν σε άλλη μελέτη τα έμβρυα του είδους *Paracentrotus Lividus* (αχινός). Τα νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου φάνηκαν να οδηγούν στην ανάπτυξη δυσμορφιών κατά την ανάπτυξη των εμβρύων, ανάλογες των προαναφερθεισών. Ωστόσο, σημειώθηκε και ένα ακόμη φαινόμενο που ενδέχεται να συμβαίνει σε κυτταρικό επίπεδο, επηρεάζοντας την αναπαραγωγή και τη μετέπειτα ανάπτυξη του εχινόδερμου: τα ελεύθερα στο περιβάλλον ψευδαργυρικά ιόντα και σωματίδια ZnO μπορούν να επιδράσουν στη μεμβράνη των σπερματικών κυττάρων με τέτοιο τρόπο ώστε να εκδηλωθούν βλάβες πολύ αργότερα, κατά τις διαιρέσεις του ζυγωτού. Το τελευταίο γίνεται να επηρεαστεί ακόμα από τα ιόντα ψευδαργύρου που υπάρχει περίπτωση να εισέλθουν στα σπερματοζωάρια (104).

Σχετικά με το διοξείδιο του τιτανίου, δείχνει να έχει ανάλογη επίδραση στα έμβρυα του παραπάνω είδους. Πιο συγκεκριμένα, έκθεση των σπερμοκυττάρων του σε νερό που περιείχε νανοσωματίδια της συγκεκριμένης ένωσης οδήγησαν σε δυσπλασίες

στα αντίστοιχα έμβρυα, οι οποίες ήταν παρόμοιες με εκείνες των προηγούμενων μελετών. Παράλληλα, σημειώθηκαν αλλαγές στα επίπεδα του ενζύμου ακετυλοχολινεστεράση, η οποία αποτελεί βιοδείκτη νευροτοξικότητας και στρες για τον κάθε οργανισμό. Οι μεταβολές στη συγκέντρωση του ενζύμου αυτού και οι μορφολογικές παρεκκλίσεις των εμβρύων θεωρείται πως είναι αλληλένδετες (105). Δυστυχώς, σε άλλη έρευνα, παρατηρήθηκε μείωση του ίδιου ενζύμου σε έμβρυα του *P. lividus* ακόμα και μετά την έκθεσή τους σε αντηλιακό προϊόν που έφερε το χαρακτηρισμό «eco-friendly» (φιλικό προς το περιβάλλον) λόγω απουσίας βενζοφαινόνης-3, σαλικυλικού ομομενθυλεστέρα και νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου από τη σύστασή του (106).

3.3.1.6 Επιπτώσεις σε σπονδυλωτά

Τα θαλάσσια σπονδυλωτά που μελετώνται ως προς την απόκρισή τους μετά από αλληλεπίδραση με διάφορα αντηλιακά φίλτρα είναι τα ψάρια. Η πληθώρα των διαφορετικών ειδών τους επιτρέπει τη χρήση διαφορετικών οργανισμών ως αντικείμενα υπό έρευνα. Ωστόσο, βάσει των εν λόγω μελετών μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για ολόκληρη την οικογένεια των ψαριών. Ως επί το πλείστον, οι μελέτες αυτές είναι *in vivo* (107).

Ένα είδος ζώου το οποίο χρησιμοποιείται αρκετά στις έρευνες για τις επιπτώσεις των αντηλιακών είναι το *Danio rerio*, που ανήκει στο γένος των κυπρίνων. Η βενζοφαινόνη-3 (ή οξυβενζόνη) όταν βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις σηματοδοτεί την έκφραση του γονιδίου VTG1 (vitellogenin 1), και συνεπώς παραγωγή της αντίστοιχης πρωτεΐνης στο συκώτι του ψαριού (108). Η πρωτεΐνη VTG ούσα πρόδρομος του κρόκου αυγού παράγεται στο συκώτι των θηλυκών ψαριών. Η σύνθεσή της δεν λαμβάνει χώρα στον οργανισμό των αρσενικών, παρά μόνο στην περίπτωση που εκτεθούν σε ουσίες οιστρογονικής φύσεως. Η αυξημένη σύνθεση του συγκεκριμένου πολυπεπτιδίου συνδέεται με την αρνητική επίδραση ουσιών στο ενδοκρινικό σύστημα του οργανισμού. Υψηλά επίπεδα της VTG μπορεί να έχουν ανεπιθύμητα αποτελέσματα στα ψάρια, όπως τοξικότητα στους νεφρούς τους (109). Πέραν του συγκεκριμένου γονιδίου, το εν λόγω αντηλιακό φίλτρο έχει την ικανότητα να προκαλεί μείωση παραγωγής πρωτεϊνών από ορισμένα γονίδια στους όρχεις, γεγονός που επιβεβαιώνει τις επιπτώσεις που έχει στις

ορμόνες του οργανισμού (110). Επιπλέον, η οξυβενζόνη έχει συσχετιστεί με μείωση του αριθμού των εκκολαπτόμενων εμβρύων του είδους, λόγω δυσμορφιών που προκαλεί η ουσία στην ουρά τους (111). Ενδιαφέρον είναι επίσης το εύρημα πως η βενζοφαινόνη-3 φαίνεται να μεταβολίζεται από τα ψάρια σε βενζοφαινόνη-1. Αυτό είναι δυνατό να συμβεί μόνο από τα ενήλικα ψάρια του συγκεκριμένου είδους, καθώς τα έμβρυα δεν διαθέτουν ακόμη τα απαραίτητα ένζυμα που απαιτούνται για τη μετατροπή αυτή (110).

Στο *Oryzias latipes*, ένα είδος ψαριού που ανήκει στους ακτινοπτερούγιους, η οξυβενζόνη μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις συγκεντρώσεις της τεστοστερόνης και της οιστραδιόλης, ορμόνες εξαιρετικά σημαντικές για την αναπαραγωγή και τη διαφοροποίηση φύλου. Αυτό υπάρχει περίπτωση να οφείλεται στην μείωση της παραγωγής συγκεκριμένων ενζύμων από ορισμένα γονίδια των ψαριών, με πιο αξιοσημείωτο εκείνο της αρωματάσης, η οποία έχει τη δυνατότητα να μετατρέπει τα ανδρογόνα σε οιστρογόνα. Συνέπεια των αλλαγών των τιμών των ορμονών είναι η ελάττωση της παραγωγής αυγών στα θηλυκά. Ωστόσο, για τις μεταβολές αυτές δεν ευθύνεται αποκλειστικά η βενζοφαινόνη-3. Η βενζοφαινόνη-1 που προέρχεται από το μεταβολισμό της οξυβενζόνης από τα ψάρια ενδέχεται να είναι επίσης υπαίτια, σε συνδυασμό με άλλα παράγωγα που προκύπτουν κατά την αλληλεπίδραση των ενώσεων με τα ψάρια (112)(113).

Στην ομάδα των βενζοφαινόνων εντάσσεται και η βενζοφαινόνη-2, ένα αντηλιακό φίλτρο που επιφέρει εξίσου επιβλαβείς συνέπειες με τα προαναφερθέντα όμοιά του. Στο είδος ψαριού *Pimephales promelas*, η συγκεκριμένη ένωση παρατηρήθηκε να μειώνει το ρυθμό ωοτοκίας, ακόμα και σε σχετικά χαμηλά επίπεδα (1,2 mg/L), ενώ σε υψηλότερα έχει την ικανότητα να προκαλεί αναστολή των γεννήσεων. Η δράση της δεν περιορίζεται όμως μόνο στον τομέα αυτό, εφόσον ενδέχεται να δημιουργήσει προβλήματα στο αναπαραγωγικό σύστημα των οργανισμών σε ιστολογικό επίπεδο. Αναλυτικότερα, επιφέρει καταστολή στις διαδικασίες της γαμετογένεσης σε ψάρια και των 2 φύλων. Στα θηλυκά ειδικότερα αυτό οδηγεί στην αύξηση των φαγοκυττάρων και μονοκυττάρων στις ωοθήκες (114).

Ένα διαφορετικό είδος βενζοφαινόνης, η βενζοφαινόνη-4 έχει αποδειχθεί να προκαλεί αλλαγές σχετικές με παραγωγή ορμονών και πρωτεϊνών στα ψάρια. Συγκεκριμένα, σε έμβρυα του *Danio rerio* σημειώθηκαν μεταβολές στις τιμές των

παράγωγων γονιδίων στο μυαλό, τους όρχεις και το συκώτι. Τα γονίδια που επηρεάστηκαν από την ουσία ρυθμίζουν τη σύνθεση της VTG και της αρωματάσης, αλλά και περαιτέρω ενζύμων σπουδαίων για τη σωστή σύνθεση στεροειδών ορμονών (τεστοστερόνης, προγεστερόνης, οιστρογόνου). Κατά συνέπεια, η κατασταλτική δράση της συγκεκριμένης κατηγορίας αντηλιακών ανακλαστών όσον αφορά τη στεροειδογένεση επαληθεύεται και πάλι, γεγονός ανησυχητικό εφόσον οι ορμόνες αυτές καθορίζουν το φύλο και μετέπειτα την αναπαραγωγική ικανότητα του ψαριού (115).

Οι ορμονικές διαταραχές δεν προκαλούνται μόνο από τις βενζοφαινόνες. Δυστυχώς πληθώρα αντηλιακών ουσιών είναι επιζήμιες σε αυτόν τον τομέα. Για παράδειγμα, όσον αφορά το φίλτρο EHMC, όχι μόνο επηρεάζει την παραγωγή ορμονών και των ενζύμων που την υποβοηθούν, αλλά αποτελεί φθοροποιό παράγοντα του οργανισμού του ψαριού σε κυτταρικό επίπεδο. Αναλύοντας, σε μελέτη με αντικείμενο το μικρό ψάρι *Pimephales promelas*, ο EHMC προκάλεσε αξιοσημείωτες μεταβολές σε στεροειδείς ορμόνες, κυρίως όμως στα θηλυκά ψάρια και πιο συγκεκριμένα στο συκώτι και στις ωοθήκες αυτών. Πέραν αυτού, σε ιστολογικό επίπεδο, σημειώθηκε μειωμένος αριθμός παραγόμενων σπερμοκυττάρων και αυξημένος αριθμός ώριμων σπερματίδων στους όρχεις των αρσενικών, ενώ παράλληλα στις ωοθήκες των θηλυκών τα ωοκύτταρα ελαττώθηκαν (45). Το ίδιο αντηλιακό φίλτρο, όταν εντοπίζεται σε περιβάλλον σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις, μπορεί να έχει επιπτώσεις στην αναπτυξιακή φάση των οργανισμών οι οποίες σχετίζονται με το κυκλοφορικό σύστημα του ψαριού: μείωση των παλμών ή διαταραχές στην κυκλοφορία του αίματος (116).

Οι επιβλαβείς συνέπειες του EHMC δεν γίνονται αντιληπτές μόνο στα πλαίσια πειραματικών ερευνών, όπου οι τιμές των επιπέδων του φίλτρου είναι ελεγχόμενες και μη ρεαλιστικές σε σχέση με τις αντίστοιχες περιβαλλοντικές. Σε σχετική μελέτη πάνω στο *Danio rerio* όπου η τιμή του φίλτρου κατά την έκθεση ήταν 2,2 μg/L, υπήρξαν αλλαγές σχετικές με την έκφραση 1096 διαφορετικών γονιδίων σε διαφορετικές περιοχές του σώματος του ζώου. Τα περισσότερα από αυτά αφορούν τις εξής λειτουργίες: ανοσολογική απόκριση οργανισμού, επούλωση τραυμάτων ή ιστών και κυτταρική διαφοροποίηση. Η επίδραση του ανακλαστή στη σύνθεση στεροειδών ορμονών ήταν μεν μικρή, όμως όχι αμελητέα. Τα συγκεκριμένα ευρήματα είναι άξια αναφοράς διότι η ποσότητα του EHMC στο περιβάλλον του πειράματος (2,2 μg/L) μπορεί εύκολα να συγκριθεί με τις τιμές στις οποίες απαντάται η εν λόγω ουσία στα υδάτινα σώματα της

φύσης από όπου έχει γίνει δειγματοληπτική έρευνα (117). Όπως σημειώθηκε στο υποκεφάλαιο 3.1.1, το συγκεκριμένο αντηλιακό φίλτρο έχει εντοπιστεί σε ύδατα σε συγκέντρωση 19 µg/L, σαφώς αρκετά υψηλότερη από την προαναφερθείσα (45).

Η δράση της 3-BC, παράγωγο της καμφοράς, έχει αντίκτυπο στο αναπαραγωγικό σύστημα των ψαριών. Αρχικά, όπως όλα τα παραπάνω αντηλιακά φίλτρα, παρουσιάζει την ικανότητα να αυξάνει τους ρυθμούς μεταγραφής του γονιδίου VTG, πολλαπλασιάζοντας τη συγκέντρωση της ανάλογης πρωτεΐνης στον οργανισμό. Πέραν αυτού, υπάρχουν ενδείξεις για τη συσχέτιση της ουσίας αυτής με την καταστολή της ωοτοκίας του *Pimephales promelas*, εφόσον εάν υφίσταται σε μεγάλες συγκεντρώσεις, έχει τη δυνατότητα να σταματήσει εντελώς τη διαδικασία αυτή (δοσοεξαρτώμενη απόκριση). Επιπροσθέτως, η 3-BC είναι ακόμη μία αντηλιακή ένωση υπεύθυνη για ιστολογικές αλλοιώσεις στο αναπαραγωγικό σύστημα των ψαριών, με τις δυσπλασίες να είναι αντίστοιχες με εκείνες που προκαλεί ο EHMC. Στα αρσενικά, δημιουργούνται προβλήματα κατά τη διαδικασία της σπερματογένεσης, με την παραγωγή σπερματίδων να αυξάνεται και εκείνες να συσσωρεύονται στους σωληνίσκους. Από την άλλη, στις ωοθήκες των θηλυκών αυξάνονται τα ωογόνια και προκύπτουν σημαντικές αλλαγές στα ωοθυλάκια (118) (119).

Το οκτωκρυλένιο είναι ακόμη μια αντηλιακή ουσία η οποία μπορεί να επηρεάσει το αναπαραγωγικό σύστημα των ψαριών. Η δράση του στις ωοθήκες θηλυκών του είδους *Danio rerio* επέφερε μείωση των πρωτευόντων ωοκυττάρων και αύξηση εκείνων που βρίσκονται στο στάδιο την λεκιθογένεσης. Αναφορικά με την επίδρασή του στη μεταγραφή πρωτεϊνών, τα αποτελέσματα ποίκιλλαν. Για παράδειγμα, στην περιοχή του εγκεφάλου των θηλυκών και στους όρχεις των αρσενικών παρατηρήθηκε μείωση της παραγωγής των πρωτεϊνικών υποδοχέων των στεροειδών ορμονών. Στον αντίποδα όμως, στο συκώτι των οργανισμών παρατηρήθηκε αύξηση της παραγωγής της VTG1 πρωτεΐνης, γεγονός που επιβεβαιώνει την οιστρογονική δράση που έχει το οκτωκρυλένιο στο ήπαρ (120). Μάλιστα, σε έμβρυα του *Danio rerio* η αντηλιακή ουσία πυροδότησε την παραγωγή οιστρογόνου. Θα πρέπει να σημειωθεί επίσης πως γενικότερα έχει τη δυνατότητα να επηρεάσει την έκφραση συγκεκριμένων γονιδίων που σχετίζονται με τη σεξουαλική διαφοροποίηση (121). Από τα παραπάνω ευρήματα διαφαίνεται η ιδιότητα του φίλτρου να διαταράσσει τις διεργασίες του ενδοκρινικού συστήματος των

οργανισμών. Η έκθεση των γονάδων των ψαριών σε μία τέτοια ένωση μπορεί να αποτελέσει έναυσμα για να λάβει χώρα το φαινόμενο της αναστροφής φύλου (122).

Αναφορικά με την αρνητική επίδραση των ανόργανων αντηλιακών φίλτρων στα ψάρια, εκείνη έγκειται στην ικανότητά τους να παράγουν ελεύθερες ρίζες και ως αποτέλεσμα να προκαλούν οξειδωτικό στρες στους οργανισμούς. Συμπληρωματικά, ανησυχητικό είναι και το σενάριο της τοξικότητας των προερχόμενων από τα νανοσωματίδια μεταλλικών ιόντων. Στο θαλασσινό νερό τα νανοσωματίδια υφίστανται ως γαλακτώματα. Τα συγκεκριμένα μόρια ενδέχεται να καταλήξουν στο πεπτικό σύστημα των ψαριών μέσω της πόσης του θαλασσινού νερού, και εν συνεχεία να βλάψουν είτε εκείνο, είτε και το αναπνευστικό σύστημα. Περαιτέρω βλάβες υπάρχει περίπτωση να εντοπιστούν στις φλέβες ή στο συκώτι, όπου λαμβάνουν χώρα κυτταρικές μεταβολές συσχετιζόμενες με το σχηματισμό όγκων (123).

Σε σχετική έρευνα, το διοξείδιο του τιτανίου υπό νανοσωματιδιακή μορφή επέφερε ιστολογικές αλλαγές και αλλοιώσεις στο *Oncorhynchus mykiss*, ένα είδος πέστροφας. Αναλυτικά, ύστερα από έκθεση του ζώου στη συγκεκριμένη αντηλιακή ουσία, εντοπίστηκαν τραυματισμοί των βράγχων καθώς επίσης σημειώθηκε και αυξημένη παραγωγή βλέννας ύστερα από οίδημα στα αντίστοιχα κυττάρων των βλεννογόνων. Οι μεταβολές αυτές υποδηλώνουν δυσχέρεια όσον αφορά το κομμάτι της αναπνοής του ψαριού, η οποία ωστόσο δεν μπορεί να αποδοθεί με σιγουριά στο οξειδωτικό στρες που έλαβε χώρα στον οργανισμό. Παρ' όλα αυτά, οι φλεγμονές που παρουσιάστηκαν είναι απειλητικές για την ακεραιότητα του ζώου (124).

Στο είδος κυπρίνου *Cyprinus carpio* παρατηρήθηκαν επίσης επιπτώσεις των νανοσωματιδίων του διοξειδίου του τιτανίου. Κατά την έναρξη της μελέτης η επίδραση του συγκεκριμένου αντηλιακού ανακλαστή είχε ως αποτέλεσμα την αλλαγή στη συμπεριφορά των οργανισμών. Πιο συγκεκριμένα, σημειώθηκε άνοδος του ρυθμού της αναπνοής των ζώων. Εκτός αυτού, εμφανή ήταν και τα αυξημένα επίπεδα κινητικότητάς τους. Όσον αφορά τον αντίκτυπο στην παραγωγή αντιοξειδωτικών ενζύμων, τα αποτελέσματα ποίκιλλαν: σε περιβάλλον με συγκέντρωση νανοσωματιδίων 10 mg/L και 50 mg/L, εντοπίστηκε αύξηση της υπεροξειδικής δισμουτάσης, ενώ όταν η συγκέντρωση της ουσίας ήταν 100 mg/L και 200 mg/L, αρχικά υπήρξε αύξηση και ύστερα μείωση της δραστηριότητας του ενζύμου. Η έκθεση στις υψηλότερες συγκεντρώσεις του φίλτρου

επέφερε επίσης μείωση της δραστηριότητας της καταλάσης, η οποία είχε αυξηθεί στις συγκεντρώσεις των 10 mg/L και 50 mg/L. Οι μεταβολές αυτές επιβεβαιώνουν το οξειδωτικό στρες που υπέστη ο κυπρίνος λόγω της υπό συζήτηση αντηλιακής ουσίας. Ιστολογικά, καταγράφηκαν αλλοιώσεις στα βράγχια και στο συκώτι του ζώου σε περιβάλλον με υψηλά επίπεδα διοξειδίου του τιτανίου. Η καταστροφική επιρροή του μπορεί να λειτουργήσει ως καταλύτης για τη νέκρωση ή την απόπτωση των κυττάρων του ήπατος (125).

Αναφορικά με το οξείδιο του ψευδαργύρου, έχει σημειωθεί η αρνητική επίδρασή του υπό τη μορφή δημιουργίας ελκών στους ιστούς εμβρύων του είδους *Danio rerio*. Οι εξελκώσεις αυτές λαμβάνουν χώρα λόγω της ικανότητας των νανοσωματιδίων της εν λόγω ένωσης να διαταράσσει τη συνέχεια της κυτταρικής μεμβράνης, όταν αυτά έχουν προσκολληθεί επιφανειακά στα έμβρυα. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποβεί μοιραίο για τα ψάρια, οδηγώντας τα σε θάνατο. Πέραν των εξελκώσεων, το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι υπαίτιο και για οίδημα του περικάρδιου (126).

Τα αντηλιακά φίλτρα που βρίσκονται στα ύδατα δεν είναι επικίνδυνα μόνο για τα ψάρια όμως. Δυστυχώς έχουν εντοπιστεί συγκεντρώσεις τους στο αίμα χελωνών *Caretta caretta* και δελφινιών του είδους *Rontoporia blainvillei* (127)(128). Συμπληρωματικά, έρευνα έχει αποδείξει την ύπαρξη βενζοτριαζολών στο συκώτι σφυροκέφαλων καρχαριών σε θάλασσα της Ιαπωνίας (129). Στο αμφίβιο *Pelophylax perezi*, το οποίο εντάσσεται στους βατράχους, το φίλτρο 4-MBC, παράγωγο της καμφοράς αποτέλεσε αιτία μεταβολής της δραστηριότητας της S-τρανσφοράσης της γλουταθειόνης, μία πρωτεΐνη που χρησιμοποιείται ως βιοχημικός δείκτης του οξειδωτικού στρες που υφίστανται οι οργανισμοί. Το φαινόμενο αυτό επισημάνθηκε όταν η συγκέντρωση του ανακλαστή ήταν 0,013 mg/L και όχι υψηλότερη (130).

3.4 Βιομεγέθυνση και αντηλιακά φίλτρα

Ως «βιομεγέθυνση» ορίζεται ο τροφικός εμπλουτισμός των ρύπων εντός των τροφικών πλεγμάτων και αλυσίδων (131). Εάν και είναι διαφορετικές έννοιες, η βιομεγέθυνση είναι συνυφασμένη με τη βιοσυσσώρευση εφόσον οι ουσίες που συσσωρεύονται στους χαμηλότερους στις τροφικές αλυσίδες οργανισμούς, εντοπίζονται

μετέπειτα στους θηρευτές τους. Μαθηματικά, η βιομεγέθυνση ρυπογόνου ουσίας εκφράζεται με τον εξής συντελεστή:

$$\text{Συντελεστής Βιομεγέθυνσης} = \frac{\text{Συγκέντρωση της ουσίας στο θηρευτή}}{\text{Συγκέντρωση της ουσίας στο θήραμα}}$$

Σε περίπτωση που η τιμή του παραπάνω κλάσματος είναι πάνω από 1, τότε υποδηλώνεται βιομεγέθυνση της εν λόγω ρυπογόνου ουσίας (107).

Το φαινόμενο της βιομεγέθυνσης είναι αρκετά ανησυχητικό για την ακεραιότητα του περιβάλλοντος. Βάσει αυτού, ουσιαστικά «μεταβιβάζονται» επιβλαβείς ουσίες από οργανισμό σε οργανισμό λόγω των τροφικών σχέσεων που υφίστανται ανάμεσα στα ζώα και τις αντίστοιχες τροφικές αλυσίδες στις οποίες ανήκουν. Ένα εύρημα το οποίο επιβεβαιώνει την ύπαρξη του φαινομένου αυτού είναι ο εντοπισμός του αντηλιακού φίλτρου EHMC σε κορμοράνους ελβετικού ποταμού. Ο κορμοράνος είναι πτηνό το οποίο τρέφεται με ψάρια, τα οποία στη συγκεκριμένη περίπτωση ενδέχεται να είχαν ρυπανθεί (46). Αντίστοιχα, έχει παρατηρηθεί συσσώρευση βενζοτρίαζόλης σε παμφάγα παρυδάτια και υδρόβια πτηνά στην Ιαπωνία, αλλά και σε αρπακτικά στη Γαλλία και τη Γροιλανδία (129)(132). Ωστόσο, ακόμη πιο επίφοβο είναι το γεγονός ότι ίχνη αντηλιακών ανακλαστών έχουν σημειωθεί σε αυγά πουλιών σε καταφύγιο πτηνών στην Ισπανία (133).

Η βιομεγέθυνση ρυπογόνων ουσιών αποτελεί λόγο μεταφοράς τους όχι μόνο μέσα στο εκάστοτε τροφικό πλέγμα, αλλά και ανάμεσα σε διαφορετικά οικοσυστήματα. Η κατανάλωση θαλασσινών από τον άνθρωπο μπορεί να αποτελέσει δίοδο για τη πρόσληψη χημικών ενώσεων όπως είναι τα αντηλιακά φίλτρα (134).

3.5 Πλαστικό, αντηλιακά και περιβάλλον

Τα τελευταία χρόνια, λόγω της εμφανούς πλέον κλιματικής αλλαγής, έχει έρθει στο προσκήνιο το εξής ερώτημα: «Πόσο ζημιογόνα είναι η ύπαρξη του πλαστικού στη φύση;». Για να συνδεθεί το ερώτημα αυτό με το αντικείμενο που πραγματεύεται η παρούσα εργασία, θα πρέπει να εξεταστεί η παραγωγή και η χρήση του εν λόγω υλικού από τη βιομηχανία των καλλυντικών προϊόντων, και συγκεκριμένα στα αντηλιακά.

Για τα περισσότερα αντηλιακά προϊόντα χρησιμοποιούνται πλαστικές συσκευασίες. Οι λόγοι που συμβαίνει αυτό είναι αρκετοί: είναι φθηνό υλικό όσον αφορά την παραγωγή, είναι ελαφρύ και προστατεύει επαρκώς το προϊόν. Οι τύποι πλαστικών συσκευασιών ποικίλλουν με κάποιους από αυτούς να είναι τα μπουκάλια, τα βάζα και τα σωληνάρια. Είδη πλαστικού που απαντώνται στις συσκευασίες είναι το πολυαιθυλένιο, το πολυπροπυλένιο, το πολυστυρένιο κ.ά., με κύριο το πρώτο, το οποίο παρουσιάζει καλή χημική σταθερότητα και επιδέχεται αρκετές μετατροπές όσον αφορά την εμφάνιση (135)(136). Το 2015 εκτιμήθηκε πως το 61% του συνόλου των συσκευασιών προοριζόμενων για καλλυντικά προϊόντα ήταν από πλαστικό (137). Λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει ως υλικό, είναι δύσκολο να διακοπεί εντελώς η χρήση του στη βιομηχανία των καλλυντικών. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί πως δε συναντάται αποκλειστικά στις συσκευασίες των προϊόντων. Αρκετά προϊόντα προσωπικής φροντίδας, συμπεριλαμβανομένων και των αντηλιακών, περιέχουν στη σύνθεσή τους μικροπλαστικά συστατικά.

Ο όρος «μικροπλαστικά συστατικά» χρησιμοποιείται για εκείνα που πληρούν τις εξής προϋποθέσεις:

- Είναι συνθετικά πολυμερή ή/και συμπολυμερή
- Είναι σε στέρεα μορφή
- Είναι αδιάλυτα στο νερό και δεν αποικοδομούνται
- Έχουν μικρό μέγεθος (μικρότερο των 5 mm)

Η ένταξή τους στα καλλυντικά μπορεί να βοηθήσει σε ζητήματα σύστασης, καθώς μπορούν να ρυθμίζουν το ιξώδες και την αδιαφάνεια, να λειτουργούν ως γαλακτωματοποιητές ή απολεπιστικοί παράγοντες και μεταφορείς ενεργών ουσιών όπως είναι τα αντηλιακά φίλτρα, μεταξύ άλλων (138).

Τα μικροπλαστικά καταλήγουν στο περιβάλλον είτε άμεσα είτε έμμεσα, μέσω των υγρών αποβλήτων και των μονάδων επεξεργασίας τους. Η λάσπη των λυμάτων αυτών, η οποία είναι πλούσια στα συστατικά αυτά, πολλές φορές απορρίπτεται στη θάλασσα ή σε χωματερές (138). Έχει παρατηρηθεί συσσώρευση των συγκεκριμένων συστατικών σε ποικίλα είδη ζώων, όπως για παράδειγμα σε μαλάκια (139) (140) και αστακούς (141), σε ψάρια (142)(143), χελώνες (144), ακόμα και σε πτηνά (145).

Οι επιδράσεις που έχει η συγκέντρωση των μικροπλαστικών στους οργανισμούς είναι αρκετές και διαφέρουν. Αρχικά, η έκθεση στα συστατικά αυτά μπορεί να επηρεάσει την αναπαραγωγή των ζώων, να μειώσει το ρυθμό εκκόλαψης των νέων αυγών, ακόμα και να προκαλέσει στειρότητα (146)(147). Επίσης, ενδέχεται να σημειωθούν μεταβολές στην ποσότητα της τροφής η οποία καταναλώνεται από τα εκτεθειμένα ζώα. Αυτό συμβαίνει λόγω της ενεργειακής ισορροπίας η οποία πρέπει να διατηρηθεί, μέχρι και στην περίπτωση που υπάρχουν ίχνη μικροπλαστικών στο πεπτικό σύστημά τους (147). Η συσσώρευση των συγκεκριμένων στερεών πιθανώς να φράξει περιοχές του εντέρου και εν συνεχεία να αποτελέσει εμπόδιο στη διαδικασία της πέψης (148). Πέραν αυτού, μετά την έκθεση, υπάρχει πιθανότητα να παρατηρηθούν διάφορες αλλαγές στους ιστούς των οργανισμών, όπως φλεγμονές, σχηματισμός κενοδοσίων, ακόμη και νέκρωσή τους. Μεταβολές στη δραστηριότητα ενζύμων όπως είναι η υπεροξειδική δισμουτάση και η καταλάση μπορεί να λάβουν επίσης χώρα (149).

Το περιβάλλον και ο θαλάσσιος βιόκοσμος δεν υποφέρουν από το πλαστικό όταν αυτό συναντάται μονάχα σε μικροσκοπική κλίμακα. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ως υλικό παρουσιάζει τόσα πλεονεκτήματα έτσι ώστε να εντάσσεται στις γραμμές παραγωγής με σκοπό τη χρήση του στις συσκευασίες. Ένα μειονέκτημα που το χαρακτηρίζει είναι το γεγονός ότι διασπάται πολύ αργά όταν βρίσκεται στη φύση, τουλάχιστον σε σχέση με διαφορετικά υλικά (π.χ. ξύλο, γυαλί). Αυτό έχει ως συνέπεια τη συσσώρευσή του στο περιβάλλον. Αξίζει να αναρωτηθεί κανείς: πού καταλήγει η υπέρογκη ποσότητα πλαστικού που παράγεται ετησίως; Υπολογίζεται πως 4,8 έως 12,7 εκατομμύρια τόνοι πλαστικού καταλήγουν κάθε χρόνο στους ωκεανούς (150). Ως αποτέλεσμα, πολλά υδρόβια ζώα καταναλώνουν πλαστικά αντικείμενα διότι θεωρούν πως είναι κατάλληλα ως τροφή, οδηγώντας σε ποικίλα προβλήματα υγείας. Συμπληρωματικά, η ηλιακή ακτινοβολία σε συνάρτηση με το νερό προκαλούν διάβρωση του πλαστικού σε μικροπλαστικά στερεά, των οποίων η αλληλεπίδραση με τον θαλάσσιο βιόκοσμο και οι επιπτώσεις της αναλύθηκαν παραπάνω (150).

Τα πλαστικά απόβλητα που δεν καταλήγουν στις χωματερές ή δεν ανακυκλώνονται με οποιονδήποτε τρόπο, καίγονται. Η καύση των απορριμμάτων είναι μια διαδικασία εξαιρετικά ρυπογόνα για το περιβάλλον, διότι κατά τη διάρκειά της απελευθερώνονται πολλοί επιβλαβείς για την ατμόσφαιρα παράγοντες, όπως διοξείδιο του άνθρακα, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες και βαρέα μέταλλα. Η

ανακύκλωση και η βιοδιάσπαση αποτελούν τις ιδανικότερες μεθόδους διαχείρισης των πλαστικών απορριμμάτων, καθώς ο περιβαλλοντικός τους αντίκτυπος είναι χαμηλότερος σε σχέση με τις υπόλοιπες (151). Φυσικά για τη ρύπανση του περιβάλλοντος δεν ευθύνονται αποκλειστικά οι πλαστικές συσκευασίες των αντηλιακών προϊόντων, ωστόσο αν ληφθεί υπ' όψιν το γεγονός ότι ως επί το πλείστον οι συσκευασίες αυτές είναι μίας χρήσης, σε συνδυασμό με το μέγεθος της βιομηχανίας των συγκεκριμένων καλλυντικών και τις πωλήσεις της, τότε εξάγεται το συμπέρασμα πως συμβάλλουν εν μέρει στο δυσάρεστο αυτό φαινόμενο.

ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Συνοψίζοντας τα ανωτέρω, είναι ξεκάθαρη η αναγκαιότητα της χρήσης των αντηλιακών προϊόντων, ειδικότερα στη σύγχρονη εποχή όπου ο πλανήτης ταλανίζεται από το φαινόμενο της τρύπας του όζοντος. Στη βιομηχανία καλλυντικών συναντώνται ποικίλα αντηλιακά φίλτρα, των οποίων οι διαφορές έγκεινται στις χημικές ιδιότητες και στο είδος της ηλιακής ακτινοβολίας από την οποία προστατεύουν το δέρμα (UVA, UVB ή UVC).

Παρά το γεγονός ότι η σωστή εφαρμογή αντηλιακών εξασφαλίζει την προστασία του δέρματος από τον ήλιο, ειδικότερα τους καλοκαιρινούς μήνες, δυστυχώς ενέχει κινδύνους για το φυσικό περιβάλλον. Η μεταφορά των συγκεκριμένων καλλυντικών ουσιών στο περιβάλλον αποτελεί την αρχή καταστροφικών για αυτό διεργασιών, επιβαρύνοντας εξαιρετικά κυρίως το θαλάσσιο βιόκοσμο και όλα τα είδη υδρόβιων οργανισμών. Αξίζει να τονιστεί το φαινόμενο της επιβλαβούς συσσώρευσης των αντηλιακών ουσιών σε αρκετά ζώα, κάτι που ενδέχεται να αποτελέσει δίοδο για τη μεταφορά τους σε ανώτερα τροφικά επίπεδα και εντελώς διαφορετικά οικοσυστήματα.

Η χρήση του πλαστικού ως υλικό συσκευασιών αλλά και ως συστατικό στα αντηλιακά σε μικροσκοπική μορφή είναι ακόμη μια αιτία ρύπανσης του περιβάλλοντος. Η κατάληξη των πλαστικών απορριμμάτων στη φύση αποδεικνύει τη λάθος διαχείριση που γίνεται τόσο από τους καταναλωτές όσο και από τις υπεύθυνες μονάδες επεξεργασίας σκουπιδιών, γεγονός το οποίο θα πρέπει να αντιμετωπιστεί κατάλληλα,

για να εξασφαλιστεί ένα καλύτερο μέλλον για το περιβάλλον και την ποιότητα ζωής ζώων και ανθρώπων εξίσου.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ηλιακή ακτινοβολία, παρά τις ευεργετικές της ιδιότητες, μπορεί να γίνει εξαιρετικά ζημιογόνα. Το δέρμα, έχοντας αναπτύξει διάφορους μηχανισμούς, παρουσιάζει την ικανότητα να προστατεύει από την ηλιακή ακτινοβολία έως ένα βαθμό. Για το λόγο αυτό, η χρήση των αντηλιακών προϊόντων καθίσταται αναγκαία για τη διασφάλιση της υγείας του ανθρώπινου δέρματος. Τα φίλτρα, ή ανακλαστές, που περιέχονται στα προϊόντα αυτά, προσφέρουν προστασία από τις επιβλαβείς ακτίνες του ήλιου μέσω της απορρόφησης ή της σκέδασης/ανάκλασής της. Τα οργανικά αντηλιακά φίλτρα παρουσιάζουν μεγάλο εύρος και τα προϊόντα στα οποία συναντώνται προτιμώνται από τους καταναλωτές, διότι δεν αφήνουν λευκά υπολείμματα κατά την εφαρμογή σε αντίθεση με εκείνα που περιέχουν ανόργανα αντηλιακά φίλτρα.

Η μεταφορά αντηλιακών προϊόντων στο περιβάλλον αποτελεί απειλή για τη βιοποικιλότητα των οικοσυστημάτων. Η ανεπαρκής απομάκρυνση των ζημιογόνων φίλτρων από τις μονάδες επεξεργασίας υγρών λυμάτων δυστυχώς συμβάλλει στις καταστροφικές επιπτώσεις που έχουν αυτά στα υδάτινα σώματα και τους θαλάσσιους οργανισμούς. Τα θαλάσσια οικοσυστήματα και οι βιοκοινότητές τους δεν κινδυνεύουν μόνο από τους αντηλιακούς ανακλαστές αυτούς καθαυτούς, αλλά και από τα παράγωγα αυτών, που ενδέχεται να προκύψουν από την αποδόμησή τους. Οι ρυπογόνες ιδιότητες των αντηλιακών ανακλαστών δεν περιορίζονται αποκλειστικά στο υγρό στοιχείο, καθώς το φαινόμενο της βιομεγέθυνσης επιτρέπει τη μεταφορά τους μεταξύ οικοσυστημάτων και τροφικών επιπέδων. Λόγω αυτού, ίχνη των συγκεκριμένων ουσιών πιθανώς να καταλήξουν στον ανθρώπινο οργανισμό. Στα αντηλιακά φίλτρα αποδίδονται αρκετά προβλήματα των θαλάσσιων οργανισμών, που εντοπίζονται σε συστήματα όπως το νευρικό και το ενδοκρινικό. Ωστόσο, οι μεταβολές που λαμβάνουν χώρα δεν είναι μόνο λειτουργικές αλλά και ιστολογικές, γεγονός που διερευνάται από τους μελετητές. Το ενδοκρινικό σύστημα των οργανισμών, που εκτίθενται στα αντηλιακά προϊόντα,

προσβάλλεται συχνά, φαινόμενο που έχει αντίκτυπο στην αναπαραγωγή τους, λόγω των επιπτώσεων στις στεροειδείς ορμόνες. Θα πρέπει να πραγματοποιηθούν περαιτέρω έρευνες στις οποίες εξετάζονται ενδελεχώς οι μακροπρόθεσμες επιδράσεις της έκθεσης των ζώων στα αντηλιακά φίλτρα.

Η χρήση του πλαστικού στη βιομηχανία αντηλιακών προϊόντων ελλοχεύει κινδύνους για το περιβάλλον και τους υδρόβιους οργανισμούς. Το πλαστικό στις συσκευασίες επιβάλλεται να περιοριστεί και ιδανικά να αντικατασταθεί από υλικά των οποίων η αποικοδόμηση δεν επιβαρύνει υπερβολικά τη φύση. Συγχρόνως οι καταναλωτές πρέπει να επιμορφώνονται κατάλληλα σχετικά με τη σωστή απόρριψή τους. Αξίζει να σημειωθεί η έλλειψη μελετών συσχέτισης της συσσώρευσης πλαστικών συσκευασιών από αντηλιακά προϊόντα και της ρύπανσης του περιβάλλοντος από απορρίμματα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Τσιρίβας Ε, Βαρβαρέσου Α, Παπαγεωργίου Σ. Σημειώσεις Κοσμητολογίας ΙΙΙ. Αθήνα 2016.
2. Asplund M, Grevesse N, Sauval AJ, Scott P. The chemical composition of the sun. *Annu Rev Astron Astrophys*. 2009;47(1):481–522.
3. Swanton JR. Sun worship in the southeast. *Am Anthropol*. 1928;30(2):206–213.
4. Whitaker JC, editor. *The RF transmission systems handbook*. Boca Raton, FL: CRC Press; 2002.
5. Fu Q. Radiation (SOLAR). In: *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*. Elsevier; 2003. p. 1859–1863.
6. Stiefel C, Schwack W. Photoprotection in changing times - UV filter efficacy and safety, sensitization processes and regulatory aspects. *Int J Cosmet Sci*. 2015;37(1):2–30.
7. Pavlou P, Rallis M, Deliconstantinos G, Papaioannou G, Grando SA. In-vivo data on the influence of tobacco smoke and UV light on murine skin. *Toxicol Ind Health*. 2009;25(4–5):231–239.
8. Νικολαΐδου Η. Εισαγωγή στη Δερματολογία. Εκδόσεις Παπαζήση. Αθήνα 2006.
9. Πρωτόπαπα ΕΕ. Φυσιοπαθολογία και Θεραπευτική διαταραχών της τριχοφυΐας. Εκδόσεις Παπαζήση. Αθήνα 2004.
10. Hanson KM, Simon JD. Epidermal trans-urocanic acid and the UV-A-induced photoaging of the skin. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 1998;95(18):10576–10578.
11. Sambandan DR, Ratner D. Sunscreens: an overview and update. *J Am Acad Dermatol*. 2011;64(4):748–758.
12. Draelos ZD. Compliance and sunscreens. *Dermatol Clin*. 2006;24(1):101–104.
13. LTN Ngoc, VV Tran, J-Y Moon, M Chae, D Park, Y-C Lee. Recent trends of sunscreen cosmetic: An update review. *Cosmetics*. 2019;6(4):64
14. Palm MD, O'Donoghue MN. Update on photoprotection: Photoprotection. *Dermatol Ther*. 2007;20(5):360–376.
15. Jiang R, Roberts MS, Collins DM, Benson HA. Absorption of sunscreens across human skin: an evaluation of commercial products for children and adults: Short report. *Br J Clin Pharmacol*. 1999;48(4):635–637.

16. Pavlou P, Siamidi A, Vlachou M, Varvaresou A. UV Filters and Their Distribution on the Skin through Safe, Non-Penetrating Vehicles. *J Cosm Sci.* 2021;72:298–324
17. Janjua NR, Kongshoj B, Andersson A-M, Wulf HC. Sunscreens in human plasma and urine after repeated whole-body topical application. *J Eur Acad Dermatol Venereol.* 2008;22(4):456–461.
18. Suzuki T, Kitamura S, Khota R, Sugihara K, Fujimoto N, Ohta S. Estrogenic and antiandrogenic activities of 17 benzophenone derivatives used as UV stabilizers and sunscreens. *Toxicol Appl Pharmacol.* 2005;203(1):9–17.
19. Hayden CG, Roberts MS, Benson HA. Systemic absorption of sunscreen after topical application. *Lancet.* 1997;350(9081):863–864.
20. Baker LA, Clark SL, Habershon S, Stavros VG. Ultrafast transient absorption spectroscopy of the sunscreen constituent ethylhexyl triazone. *J Phys Chem Lett.* 2017;8(10):2113–2118.
21. Sobanska AW, Pyzowski J. Quantification of sunscreen ethylhexyl triazone in topical skin-care products by normal-phase TLC/densitometry. *Scientific World Journal.* 2012;2012:807516.
22. Schneider SL, Lim HW. A review of inorganic UV filters zinc oxide and titanium dioxide. *Photodermatol Photoimmunol Photomed.* 2019;35(6):442–446.
23. Τσιρίβας Ε, Βαρβαρέσου Α. Εργαστηριακές Ασκήσεις Εφαρμοσμένης Κοσμητολογίας ΙΙ. Αθήνα 2005.
24. Τσιρίβας Ε, Παπαγεωργίου Σ. Εργαστηριακές Ασκήσεις Κοσμητολογίας. Αθήνα 2008.
25. Manaia EB, Kaminski RCK, Corrêa MA, Chiavacci LA. Inorganic UV filters. *Braz J Pharm Sci.* 2013;49(2):201–209.
26. Smijs TG, Pavel S. Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness. *Nanotechnol Sci Appl.* 2011;4:95–112.
27. Βαρβαρέσου Α, Ιακώβου Κ. Σημειώσεις Συστημάτων Μεταφοράς Δραστικών Ουσιών. Αθήνα 2019.
28. Gulson B, McCall M, Korsch M, Gomez L, Casey P, Oytam Y, et al. Small amounts of zinc from zinc oxide particles in sunscreens applied outdoors are absorbed through human skin. *Toxicol Sci.* 2010;118(1):140–149.

29. Osmond MJ, McCall MJ. Zinc oxide nanoparticles in modern sunscreens: an analysis of potential exposure and hazard. *Nanotoxicology*. 2010;4(1):15–41.
30. Βαρβαρέσου Α. Ειδική Κοσμητολογία. Εκδόσεις Καύκας. 1^η έκδοση. Αθήνα 2011.
31. Osterwalder U, Herzog B. Sun protection factors: world wide confusion. *Br J Dermatol*. 2009;161 Suppl 3:13–24.
32. Manikrao Donglikar M, Laxman Deore S. Sunscreens: A review. *Pharmacogn j*. 2016;8(3):171–179
33. Santos Caetano JP, Abarca AP, Guerato M, Guerra L, Schalka S, Perez Simão DC, et al. SPF and UVA-PF sunscreen evaluation: are there good correlations among results obtained in vivo, in vitro and in a theoretical Sunscreen Simulator? A real-life exercise. *Int J Cosmet Sci*. 2016;38(6):576–580.
34. Hedayat K, Ahmad Nasrollahi S, Firooz A, Rastegar H, Dadgarnejad M. Comparison of UVA protection factor measurement protocols. *Clin Cosmet Investig Dermatol*. 2020;13:351–358.
35. Cole C. Multicenter evaluation of sunscreen UVA protectiveness with the protection factor test method. *J Am Acad Dermatol*. 1994;30(5):729–736.
36. Bielfeldt S, Klette E, Rohr M, Herzog B, Grumelard J, Hanay C, et al. Multicenter methodology comparison of the FDA and ISO standard for measurement of in vitro UVA protection of sunscreen products. *J Photochem Photobiol B*. 2018;189:185–192.
37. Giokas DL, Salvador A, Chisvert A. UV filters: From sunscreens to human body and the environment. *Trends Analyt Chem*. 2007;26(5):360–374.
38. Sánchez-Quiles D, Tovar-Sánchez A. Are sunscreens a new environmental risk associated with coastal tourism? *Environ Int*. 2015;83:158–170.
39. Tovar-Sánchez A, Sánchez-Quiles D, Rodríguez-Romero A. Massive coastal tourism influx to the Mediterranean Sea: The environmental risk of sunscreens. *Sci Total Environ*. 2019;656:316–321.
40. Ramos S, Homem V, Alves A, Santos L. A review of organic UV-filters in wastewater treatment plants. *Environ Int*. 2016;86:24–44.
41. Tovar-Sanchez A, Sanchez-Quiles D, Blasco J, editors. Sunscreens in coastal ecosystems: Occurrence, behavior, effect and risk. 1st ed. Cham, Switzerland: Springer Nature; 2020.

42. Kim S, Choi K. Occurrences, toxicities, and ecological risks of benzophenone-3, a common component of organic sunscreen products: a mini-review. *Environ Int.* 2014;70:143–157.
43. Li Y, Qiao X, Zhou C, Zhang Y-N, Fu Z, Chen J. Photochemical transformation of sunscreen agent benzophenone-3 and its metabolite in surface freshwater and seawater. *Chemosphere.* 2016;153:494–499.
44. Teoh M-L, Sanusi NS, Wong C-Y, Beardall J. Effects of the sunscreen ultraviolet filter, oxybenzone, on green microalgae. *Advances in Polar Science.* 2020 Jun;31(2):112-123.
45. Christen V, Zucchi S, Fent K. Effects of the UV-filter 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate (EHMC) on expression of genes involved in hormonal pathways in fathead minnows (*Pimephales promelas*) and link to vitellogenin induction and histology. *Aquat Toxicol.* 2011;102(3–4):167–176.
46. Fent K, Zenker A, Rapp M. Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland. *Environ Pollut.* 2010;158(5):1817–1824.
47. Sang Z, Leung KS-Y. Environmental occurrence and ecological risk assessment of organic UV filters in marine organisms from Hong Kong coastal waters. *Sci Total Environ.* 2016;566–567:489–498.
48. Tsui MMP, Leung HW, Lam PKS, Murphy MB. Seasonal occurrence, removal efficiencies and preliminary risk assessment of multiple classes of organic UV filters in wastewater treatment plants. *Water Res.* 2014;53:58–67.
49. Siller A, Blaszak SC, Lazar M, Olasz Harken E. Update about the effects of the sunscreen ingredients oxybenzone and octinoxate on humans and the environment. *Plast Surg Nurs.* 2018;38(4):158–161
50. Blüthgen N, Meili N, Chew G, Odermatt A, Fent K. Accumulation and effects of the UV-filter octocrylene in adult and embryonic zebrafish (*Danio rerio*). *Sci Total Environ.* 2014;476–477:207–217.
51. Amine H, Gomez E, Halwani J, Casellas C, Fenet H. UV filters, ethylhexyl methoxycinnamate, octocrylene and ethylhexyl dimethyl PABA from untreated wastewater in sediment from eastern Mediterranean river transition and coastal zones. *Mar Pollut Bull.* 2012;64(11):2435–2442.

52. Abdel-Latif HMR, Dawood MAO, Menanteau-Ledouble S, El-Matbouli M. Environmental transformation of n-TiO₂ in the aquatic systems and their ecotoxicity in bivalve mollusks: A systematic review. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2020;200(110776).
53. Li B, Ward JE, Holohan BA. Transparent exopolymer particles (TEP) from marine suspension feeders enhance particle aggregation. *Mar Ecol Prog Ser.* 2008;357:67–77.
54. Doyle JJ, Palumbo V, Huey B, Ward J. Behavior of Titanium Dioxide Nanoparticles in Three Aqueous Media Samples: Agglomeration and Implications for Benthic Deposition. *Water Air and Soil Pollution.* 2014;225:2106
55. Klaine SJ, Alvarez PJJ, Batley GE, Fernandes TF, Handy RD, Lyon DY, et al. Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects. *Environ Toxicol Chem.* 2008;27(9):1825–1851.
56. Danovaro R, Bongiorno L, Corinaldesi C, Giovannelli D, Damiani E, Astolfi P, et al. Sunscreens cause coral bleaching by promoting viral infections. *Environ Health Perspect.* 2008;116(4):441–447.
57. Williams GJ, Graham NAJ, Jouffray J-B, Norström AV, Nyström M, Gove JM, et al. Coral reef ecology in the Anthropocene. *Funct Ecol.* 2019;33(6):1014–1022.
58. Spalding MD, Green EP, Ravilious C. World atlas of coral reefs. Berkeley, CA: University of California Press; 2001.
59. Fisher R, O’Leary RA, Low-Choy S, Mengersen K, Knowlton N, Brainard RE, et al. Species richness on coral reefs and the pursuit of convergent global estimates. *Curr Biol.* 2015;25(4):500–505.
60. Raffa RB, Pergolizzi JV Jr, Taylor R Jr, Kitzen JM, NEMA Research Group. Sunscreen bans: Coral reefs and skin cancer. *J Clin Pharm Ther.* 2019;44(1):134–139.
61. Hoegh-Guldberg O, Pendleton L, Kaup A. People and the changing nature of coral reefs. *Reg Stud Mar Sci.* 2019;30(100699).
62. Downs CA, Kramarsky-Winter E, Fauth JE, Segal R, Bronstein O, Jeger R, et al. Toxicological effects of the sunscreen UV filter, benzophenone-2, on planulae and in vitro cells of the coral, *Stylophora pistillata*. *Ecotoxicology.* 2014;23(2):175–191.

63. Wijgerde T, van Ballegooijen M, Nijland R, van der Loos L, Kwadijk C, Osinga R, et al. Adding insult to injury: Effects of chronic oxybenzone exposure and elevated temperature on two reef-building corals. *Sci Total Environ.* 2020;733(139030).
64. He T, Tsui MMP, Tan CJ, Ma CY, Yiu SKF, Wang LH, et al. Toxicological effects of two organic ultraviolet filters and a related commercial sunscreen product in adult corals. *Environ Pollut.* 2019;245:462–471.
65. Corinaldesi C, Marcellini F, Nepote E, Damiani E, Danovaro R. Impact of inorganic UV filters contained in sunscreen products on tropical stony corals (*Acropora* spp.). *Sci Total Environ.* 2018;637–638:1279–1285.
66. Jovanović B, Guzmán HM. Effects of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles on caribbean reef-building coral (*Montastraea faveolata*): Effect of titanium dioxide on corals. *Environ Toxicol Chem.* 2014;33(6):1346–1353.
67. Wang H-MD, Chen C-C, Huynh P, Chang J-S. Exploring the potential of using algae in cosmetics. *Bioresour Technol.* 2015;184:355–362.
68. Christaki E, Bonos E, Giannenas I, Florou-Paneri P. Functional properties of carotenoids originating from algae: Functional properties of algal carotenoids. *J Sci Food Agric.* 2013;93(1):5–11.
69. Pereira L. Macroalgae. *Encyclopedia.* 2021;1(1):177–188.
70. Miller RJ, Bennett S, Keller AA, Pease S, Lenihan HS. TiO₂ nanoparticles are phototoxic to marine phytoplankton. *PLoS One.* 2012;7(1):e30321.
71. Dalai S, Pakrashi S, Joyce Nirmala M, Chaudhri A, Chandrasekaran N, Mandal AB, et al. Cytotoxicity of TiO₂ nanoparticles and their detoxification in a freshwater system. *Aquat Toxicol.* 2013;138–139:1–11.
72. Lee W-M, An Y-J. Effects of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles on green algae under visible, UVA, and UVB irradiations: no evidence of enhanced algal toxicity under UV pre-irradiation. *Chemosphere.* 2013;91(4):536–544.
73. Ji J, Long Z, Lin D. Toxicity of oxide nanoparticles to the green algae *Chlorella* sp. *Chem Eng J.* 2011;170(2–3):525–530.
74. Giraldo A, Montes R, Rodil R, Quintana JB, Vidal-Liñán L, Beiras R. Ecotoxicological Evaluation of the UV Filters Ethylhexyl Dimethyl p-Aminobenzoic Acid and Octocrylene Using Marine Organisms *Isochrysis galbana*, *Mytilus galloprovincialis* and *Paracentrotus lividus*. *Arch Environ Contam Toxicol.* 2017;72(4):606–611.

75. Mao F, He Y, Kushmaro A, Gin KY-H. Effects of benzophenone-3 on the green alga *Chlamydomonas reinhardtii* and the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Aquat Toxicol*. 2017;193:1–8.
76. Reaka-Kudla ML. Crustaceans. In: *Encyclopedia of Biodiversity*. Elsevier; 2001. p. 396–418.
77. Boxshall GA, Defaye D. Global diversity of copepods (Crustacea: Copepoda) in freshwater. In: *Developments in Hydrobiology*. Dordrecht: Springer Netherlands; 2008. p. 195–207.
78. Wong SWY, Zhou G-J, Leung PTY, Han J, Lee J-S, Kwok KWH, et al. Sunscreens containing zinc oxide nanoparticles can trigger oxidative stress and toxicity to the marine copepod *Tigriopus japonicus*. *Mar Pollut Bull*. 2020;154(111078).
79. Chen L, Li X, Hong H, Shi D. Multigenerational effects of 4-methylbenzylidene camphor (4-MBC) on the survival, development and reproduction of the marine copepod *Tigriopus japonicus*. *Aquat Toxicol*. 2018;194:94–102.
80. Campos D, Gravato C, Quintaneiro C, Golovko O, Žlábek V, Soares AMVM, et al. Toxicity of organic UV-filters to the aquatic midge *Chironomus riparius*. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2017;143:210–216.
81. Ozáez I, Martínez-Guitarte JL, Morcillo G. The UV filter benzophenone 3 (BP-3) activates hormonal genes mimicking the action of ecdysone and alters embryo development in the insect *Chironomus riparius* (Diptera). *Environ Pollut*. 2014;192:19–26.
82. Scheil V, Triebkorn R, Köhler H-R. Cellular and stress protein responses to the UV filter 3-benzylidene camphor in the amphipod crustacean *Gammarus fossarum* (Koch 1835). *Arch Environ Contam Toxicol*. 2008;54(4):684–689.
83. Kusk KO, Avdolli M, Wollenberger L. Effect of 2,4-dihydroxybenzophenone (BP1) on early life-stage development of the marine copepod *Acartia tonsa* at different temperatures and salinities. *Environ Toxicol Chem*. 2011;30(4):959–966.
84. Altshuler I, Demiri B, Xu S, Constantin A, Yan ND, Cristescu ME. An integrated multi-disciplinary approach for studying multiple stressors in freshwater ecosystems: *Daphnia* as a model organism. *Integr Comp Biol*. 2011;51(4):623–633.

85. Boyd A, Stewart CB, Philibert DA, How ZT, El-Din MG, Tierney KB, et al. A burning issue: The effect of organic ultraviolet filter exposure on the behaviour and physiology of *Daphnia magna*. *Sci Total Environ*. 2021;750(141707).
86. Sieratowicz A, Kaiser D, Behr M, Oetken M, Oehlmann J. Acute and chronic toxicity of four frequently used UV filter substances for *Desmodesmus subspicatus* and *Daphnia magna*. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*. 2011;46(12):1311–1319.
87. Du Y, Wang W-Q, Pei Z-T, Ahmad F, Xu R-R, Zhang Y-M, et al. Acute toxicity and ecological risk assessment of benzophenone-3 (BP-3) and benzophenone-4 (BP-4) in ultraviolet (UV)-filters. *Int J Environ Res Public Health*. 2017;14(11).
88. Park C-B, Jang J, Kim S, Kim YJ. Single- and mixture toxicity of three organic UV-filters, ethylhexyl methoxycinnamate, octocrylene, and avobenzene on *Daphnia magna*. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2017;137:57–63.
89. Thorel E, Clergeaud F, Jaugeon L, Rodrigues AMS, Lucas J, Stien D, et al. Effect of 10 UV Filters on the Brine Shrimp *Artemia salina* and the Marine Microalga *Tetraselmis* sp. *Toxics*. 2020;8(2):29.
90. Haszprunar G. Mollusca (Molluscs) [Internet]. eLS. Wiley; 2020. p. 565–571.
91. Sturm CF, Pearce TA, Valdes A. The mollusks: A guide to their study, collection, and preservation. Universal; 2006.
92. Doyle JJ, Ward JE, Mason R. An examination of the ingestion, bioaccumulation, and depuration of titanium dioxide nanoparticles by the blue mussel (*Mytilus edulis*) and the eastern oyster (*Crassostrea virginica*). *Mar Environ Res*. 2015;110:45–52.
93. Canesi L, Corsi I. Effects of nanomaterials on marine invertebrates. *Sci Total Environ*. 2016;565:933–940.
94. Zhu X, Zhou J, Cai Z. The toxicity and oxidative stress of TiO₂ nanoparticles in marine abalone (*Haliotis diversicolor supertexta*). *Mar Pollut Bull*. 2011;63(5–12):334–338.
95. Xia B, Zhu L, Han Q, Sun X, Chen B, Qu K. Effects of TiO₂ nanoparticles at predicted environmental relevant concentration on the marine scallop *Chlamys farreri*: An integrated biomarker approach. *Environ Toxicol Pharmacol*. 2017;50:128–135.

96. Zha S, Rong J, Guan X, Tang Y, Han Y, Liu G. Immunotoxicity of four nanoparticles to a marine bivalve species, *Tegillarca granosa*. *J Hazard Mater*. 2019;377:237–248.
97. Saidani W, Sellami B, Khazri A, Mezni A, Dellali M, Joubert O, et al. Metal accumulation, biochemical and behavioral responses on the Mediterranean clams *Ruditapes decussatus* exposed to two photocatalyst nanocomposites (TiO₂ NPs and AuTiO₂NPs). *Aquat Toxicol*. 2019;208:71–79.
98. Sureda A, Capó X, Busquets-Cortés C, Tejada S. Acute exposure to sunscreen containing titanium induces an adaptive response and oxidative stress in *Mytilus galloprovincialis*. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2018;149:58–63.
99. Shi W, Guan X, Sun S, Han Y, Du X, Tang Y, et al. Nanoparticles decrease the byssal attachment strength of the thick shell mussel *Mytilus coruscus*. *Chemosphere*. 2020;257(127200).
100. Bachelot M, Li Z, Munaron D, Le Gall P, Casellas C, Fenet H, et al. Organic UV filter concentrations in marine mussels from French coastal regions. *Sci Total Environ*. 2012;420:273–279.
101. Grimaldi AM, Belcari P, Pagano E, Cacialli F, Locatello L. Immune responses of *Octopus vulgaris* (Mollusca: Cephalopoda) exposed to titanium dioxide nanoparticles. *J Exp Mar Bio Ecol*. 2013;447:123–127.
102. Amemiya CT, Miyake T, Rast JP. Echinoderms. *Curr Biol*. 2005;15(23):R944-946.
103. Cunningham B, Torres-Duarte C, Cherr G, Adams N. Effects of three zinc-containing sunscreens on development of purple sea urchin (*Strongylocentrotus purpuratus*) embryos. *Aquat Toxicol*. 2020;218(105355).
104. Manzo S, Miglietta ML, Rametta G, Buono S, Di Francia G. Embryotoxicity and spermotoxicity of nanosized ZnO for Mediterranean sea urchin *Paracentrotus lividus*. *J Hazard Mater*. 2013;254–255:1–9.
105. Gambardella C, Aluigi MG, Ferrando S, Gallus L, Ramoino P, Gatti AM, et al. Developmental abnormalities and changes in cholinesterase activity in sea urchin embryos and larvae from sperm exposed to engineered nanoparticles. *Aquat Toxicol*. 2013;130–131:77–85.

106. Corinaldesi C, Damiani E, Marcellini F, Falugi C, Tiano L, Brugè F, et al. Sunscreen products impair the early developmental stages of the sea urchin *Paracentrotus lividus*. *Sci Rep*. 2017;7(1):7815.
107. Gago-Ferrero P, Díaz-Cruz MS, Barceló D. An overview of UV-absorbing compounds (organic UV filters) in aquatic biota. *Anal Bioanal Chem*. 2012;404(9):2597–2610.
108. Rodríguez-Fuentes G, Sandoval-Gío JJ, Arroyo-Silva A, Noreña-Barroso E, Escalante-Herrera KS, Olvera-Espinosa F. Evaluation of the estrogenic and oxidative stress effects of the UV filter 3-benzophenone in zebrafish (*Danio rerio*) eleuthero-embryos. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2015;115:14–18.
109. Sugawara T. Screening systems for endocrine disruptors. In: *Reproductive and Developmental Toxicology*. Elsevier; 2011. p. 893–902.
110. Blüthgen N, Zucchi S, Fent K. Effects of the UV filter benzophenone-3 (oxybenzone) at low concentrations in zebrafish (*Danio rerio*). *Toxicol Appl Pharmacol*. 2012;263(2):184–194.
111. Balázs A, Krifaton C, Orosz I, Szoboszlai S, Kovács R, Csenki Z, et al. Hormonal activity, cytotoxicity and developmental toxicity of UV filters. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2016;131:45–53.
112. Kim S, Jung D, Kho Y, Choi K. Effects of benzophenone-3 exposure on endocrine disruption and reproduction of Japanese medaka (*Oryzias latipes*)--a two generation exposure study. *Aquat Toxicol*. 2014;155:244–252.
113. Coronado M, De Haro H, Deng X, Rempel MA, Lavado R, Schlenk D. Estrogenic activity and reproductive effects of the UV-filter oxybenzone (2-hydroxy-4-methoxyphenyl-methanone) in fish. *Aquat Toxicol*. 2008;90(3):182–187.
114. Weisbrod CJ, Kunz PY, Zenker AK, Fent K. Effects of the UV filter benzophenone-2 on reproduction in fish. *Toxicol Appl Pharmacol*. 2007;225(3):255–266.
115. Zucchi S, Blüthgen N, Ieronimo A, Fent K. The UV-absorber benzophenone-4 alters transcripts of genes involved in hormonal pathways in zebrafish (*Danio rerio*) eleuthero-embryos and adult males. *Toxicol Appl Pharmacol*. 2011;250(2):137–146.

116. Kaiser D, Sieratowicz A, Zielke H, Oetken M, Hollert H, Oehlmann J. Ecotoxicological effect characterisation of widely used organic UV filters. *Environ Pollut.* 2012;163:84–90.
117. Zucchi S, Oggier DM, Fent K. Global gene expression profile induced by the UV-filter 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate (EHMC) in zebrafish (*Danio rerio*). *Environ Pollut.* 2011;159(10):3086–3096.
118. Kunz PY, Gries T, Fent K. The ultraviolet filter 3-benzylidene camphor adversely affects reproduction in fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Toxicol Sci.* 2006;93(2):311–321.
119. Kunz PY, Fent K. Multiple hormonal activities of UV filters and comparison of in vivo and in vitro estrogenic activity of ethyl-4-aminobenzoate in fish. *Aquat Toxicol.* 2006;79(4):305–324.
120. Zhang QY, Ma XY, Wang XC, Ngo HH. Assessment of multiple hormone activities of a UV-filter (octocrylene) in zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere.* 2016;159:433–441.
121. Meng Q, Yeung K, Chan KM. Toxic effects of octocrylene on zebrafish larvae and liver cell line (ZFL). *Aquat Toxicol.* 2021;236(105843).
122. Scholz S, Fischer S, Gündel U, Küster E, Luckenbach T, Voelker D. The zebrafish embryo model in environmental risk assessment--applications beyond acute toxicity testing. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2008;15(5):394–404.
123. Handy RD, Henry TB, Scown TM, Johnston BD, Tyler CR. Manufactured nanoparticles: their uptake and effects on fish--a mechanistic analysis. *Ecotoxicology.* 2008;17(5):396–409.
124. Federici G, Shaw BJ, Handy RD. Toxicity of titanium dioxide nanoparticles to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): gill injury, oxidative stress, and other physiological effects. *Aquat Toxicol.* 2007;84(4):415–430.
125. Hao L, Wang Z, Xing B. Effect of sub-acute exposure to TiO₂ nanoparticles on oxidative stress and histopathological changes in Juvenile Carp (*Cyprinus carpio*). *J Environ Sci (China).* 2009;21(10):1459–1466.
126. Zhu X, Zhu L, Duan Z, Qi R, Li Y, Lang Y. Comparative toxicity of several metal oxide nanoparticle aqueous suspensions to Zebrafish (*Danio rerio*) early

- developmental stage. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.* 2008;43(3):278–284.
127. Cocci P, Mosconi G, Palermo FA. Sunscreen active ingredients in loggerhead turtles (*Caretta caretta*) and their relation to molecular markers of inflammation, oxidative stress and hormonal activity in wild populations. *Mar Pollut Bull.* 2020;153(111012).
128. Gago-Ferrero P, Alonso MB, Bertozzi CP, Marigo J, Barbosa L, Cremer M, et al. First determination of UV filters in marine mammals. Octocrylene levels in Franciscana dolphins. *Environ Sci Technol.* 2013;47(11):5619–5625.
129. Nakata H, Murata S, Filatreau J. Occurrence and concentrations of benzotriazole UV stabilizers in marine organisms and sediments from the Ariake Sea, Japan. *Environ Sci Technol.* 2009;43(18):6920–6926.
130. Martins D, Monteiro MS, Soares AMVM, Quintaneiro C. Effects of 4-MBC and triclosan in embryos of the frog *Pelophylax perezi*. *Chemosphere.* 2017;178:325–332.
131. Drouillard KG. Biomagnification. In: *Encyclopedia of Ecology.* Elsevier; 2008. p. 441–448.
132. González-Rubio S, Vike-Jonas K, Gonzalez SV, Ballesteros-Gómez A, Sonne C, Dietz R, et al. Bioaccumulation potential of bisphenols and benzophenone UV filters: A multiresidue approach in raptor tissues. *Sci Total Environ.* 2020;741(140330).
133. Molins-Delgado D, Máñez M, Andreu A, Hiraldo F, Eljarrat E, Barceló D, et al. A potential new threat to wild life: Presence of UV filters in bird eggs from a preserved area. *Environ Sci Technol.* 2017;51(19):10983–10990.
134. Binelli A, Provini A. Risk for human health of some POPs due to fish from Lake Iseo. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2004;58(1):139–145.
135. Muralidhar P, Nagendra P, Swetha B, Bhargav E. Trends In Cosmetic Packaging: A Review. *Int Res J Pharm.* 2017;7(12):1–4.
136. Briasco B, Capra P, Mannucci B, Perugini P. Stability study of sunscreens with free and encapsulated UV filters contained in plastic packaging. *Pharmaceutics.* 2017;9(2):19.

137. Interpack.com. [cited 2021]. Available from: https://www.interpack.com/cgi-bin/md_interpack/lib/all/lob/return_download.cgi/KosmetikVerpackungen_EN_rgb_190916.pdf?ticket=g_u_e_s_t&bid=4820&no_mime_type=0
138. United Nations. Plastic in cosmetics: Are we polluting the environment through our personal care? plastic ingredients that contribute to marine microplastic litter. Genève, Switzerland: United Nations Environment Programme; 2017.
139. Leslie HA, van Velzen MJM, Vethaak AD. Microplastic survey of the Dutch environment: Novel data set of microplastics in North Sea sediments, treated wastewater effluents and marine biota. 2013.
140. Abidli S, Lahbib Y, Trigui El Menif N. Microplastics in commercial molluscs from the lagoon of Bizerte (Northern Tunisia). *Mar Pollut Bull.* 2019;142:243–252.
141. Woods MN, Hong TJ, Baughman D, Andrews G, Fields DM, Matrai PA. Accumulation and effects of microplastic fibers in American lobster larvae (*Homarus americanus*). *Mar Pollut Bull.* 2020;157(111280).
142. Jaafar N, Azfaralariff A, Musa SM, Mohamed M, Yusoff AH, Lazim AM. Occurrence, distribution and characteristics of microplastics in gastrointestinal tract and gills of commercial marine fish from Malaysia. *Sci Total Environ.* 2021;799(149457).
143. Sequeira IF, Prata JC, da Costa JP, Duarte AC, Rocha-Santos T. Worldwide contamination of fish with microplastics: A brief global overview. *Mar Pollut Bull.* 2020;160(111681).
144. Schuyler Q, Hardesty BD, Wilcox C, Townsend K. Global analysis of anthropogenic debris ingestion by sea turtles: Debris ingestion by sea turtles. *Conserv Biol.* 2014;28(1):129–139.
145. Carlin J, Craig C, Little S, Donnelly M, Fox D, Zhai L, et al. Microplastic accumulation in the gastrointestinal tracts in birds of prey in central Florida, USA. *Environ Pollut.* 2020;264(114633).
146. Cole M, Lindeque P, Fileman E, Halsband C, Galloway TS. The impact of polystyrene microplastics on feeding, function and fecundity in the marine copepod *Calanus helgolandicus*. *Environ Sci Technol.* 2015;49(2):1130–1137.

147. Sussarellu R, Suquet M, Thomas Y, Lambert C, Fabioux C, Pernet MEJ, et al. Oyster reproduction is affected by exposure to polystyrene microplastics. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 2016;113(9):2430–2435.
148. Simmonds MP. Cetaceans and marine debris: The great unknown. *J Mar Biol*. 2012;2012:1–8.
149. Lu Y, Zhang Y, Deng Y, Jiang W, Zhao Y, Geng J, et al. Uptake and accumulation of polystyrene microplastics in zebrafish (*Danio rerio*) and toxic effects in liver. *Environ Sci Technol*. 2016;50(7):4054–4060.
150. Agamuthu P, Mehran SB, Norkhairah A, Norkhairiyah A. Marine debris: A review of impacts and global initiatives. *Waste Manag Res*. 2019;37(10):987–1002.
151. Ilyas M, Ahmad W, Khan H, Yousaf S, Khan K, Nazir S. Plastic waste as a significant threat to environment - a systematic literature review. *Rev Environ Health*. 2018;33(4):383–406.
152. Aruoja V, Dubourguier H-C, Kasemets K, Kahru A. Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO₂ to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Sci Total Environ*. 2009;407(4):1461–1468.

