



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΟΞΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΣΤΗΝ ΑΓΡΟΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ
ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ

THESIS
TOXIC SUBSTANCES IN THE AGRI-FOOD CHAIN AND DETECTION
METHODS



ΚΑΝΤΑΡΗ ΒΑΣΙΛΙΚΗ-ΓΕΩΡΓΙΑ 17191

ΧΑΛΑΡΗ ΒΙΚΤΩΡΙΑ 17215

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Χούχουλα Δήμητρα

Αιγάλεω, Ιούλιος 2022



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

**<< ΤΟΞΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΣΤΗΝ ΑΓΡΟΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ
ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ >>**

**“ TOXIC SUBSTANCES IN THE AGRI-FOOD CHAIN AND
DETECTION METHODS”**

Μέλη Εξεταστικής Επιτροπής συμπεριλαμβανομένου και του Εισηγητή

Η πτυχιακή/διπλωματική εργασία εξετάστηκε επιτυχώς από την κάτωθι Εξεταστική Επιτροπή:

ΟΝΟΜΑ ΕΠΩΝΥΜΟ	ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ
Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Δήμητρα Χούχουλα	
Μέλος Επιτροπής: Αναστασία Κανέλλου	
Μέλος Επιτροπής: Διονύσιος Αντωνόπουλος	

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Οι κάτωθι υπογεγραμμένες ΚΑΝΤΑΡΗ ΒΑΣΙΛΙΚΗ-ΓΕΩΡΓΙΑ του ΓΕΩΡΓΙΟΥ, με αριθμό μητρώου 17191 και ΧΑΛΑΡΗ ΒΙΚΤΩΡΙΑ του ΠΑΝΑΓΙΩΤΗ, με αριθμό μητρώου 17215, φοιτήτριες του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Τεχνολογίας Τροφίμων του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων, δηλώνουμε υπεύθυνα ότι:

«Είμαστε συγγραφείς αυτής της πτυχιακής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχαμε για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες κάναμε 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, βεβαιώνουμε ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από εμάς αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μας, όσο και του Ιδρύματος.

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

Η Δηλούσα



Η Δηλούσα



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη σημερινή εποχή, η γεωργία και η κτηνοτροφία έχουν εντατικοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό, προκειμένου να καλυφθεί η παγκόσμια ζήτηση, αλλά και για να αυξηθεί η ποιότητα και να μειωθούν οι πιθανές απώλειες από ασθένειες των ζώων και των καλλιεργειών. Προκειμένου να επιτευχθούν αυτοί οι στόχοι, χρησιμοποιούνταν πληθώρα ουσιών οι οποίες όμως φαίνεται ότι έρχονται με αντίτιμο, και αυτό είναι οι επιβλαβείς συνέπειες στην υγεία του ανθρώπου και το περιβάλλον. Το ίδιο αποτέλεσμα μπορεί να επέλθει και μέσω έκθεσης των προϊόντων της αγροβιομηχανίας σε άλλες ουσίες που βρίσκονται στο περιβάλλον λόγω άλλων ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Παρομοίως, φαίνεται να υπάρχουν ανάλογα προβλήματα και στην παραγωγή καλλυντικών προϊόντων.

Προκειμένου να ανιχνευθούν οι τοξικές ουσίες αυτές στα διάφορα προϊόντα των βιομηχανιών αυτών, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι ανίχνευσης και υπολογισμού της συγκέντρωσης αυτών, ούτως ώστε να διασφαλίζεται η προστασία του καταναλωτή.

Η παρούσα εργασία πραγματεύεται το φαινόμενο της παρουσίας τοξικών ουσιών που διεισδύουν στην αγροδιατροφική αλυσίδα και είναι εν δυνάμει επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία. Οι ουσίες αυτές προέρχονται από μολυσμένα περιβάλλοντα (φυτοπροστατευτικά προϊόντα, μικροπλαστικά, φαρμακευτικά προϊόντα κ.ά.) και επιφέρουν σοβαρότατες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.

Στο πρώτο κεφάλαιο αναφέρονται γενικοί ορισμοί των τοξικών ρύπων, οι πηγές από τις οποίες προέρχονται καθώς και οι επιπτώσεις που έχουν στην υγεία και στο περιβάλλον.

Στο δεύτερο κεφάλαιο κατηγοριοποιούνται οι τοξικές ουσίες ανάλογα με την προέλευσή τους στην αγροδιατροφική αλυσίδα, και συγκεκριμένα χωρίζονται σε παρασιτοκτόνα, οργανοφωσφορικά, καρβαμιδικά, οργανοχλωριωμένες ενώσεις, πυρεθροειδή, βαρέα μέταλλα, μικροπλαστικά και άλλα.

Το τρίτο κεφάλαιο αναφέρει τις κατηγορίες και την προέλευση των τοξικών ουσιών που συναντώνται στα καλλυντικά, όπως τα αρώματα, τα συντηρητικά και άλλα.

Τέλος, στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στις μεθόδους με τις οποίες ανιχνεύονται οι τοξικές ουσίες (ELISA, χρωματογραφία, φασματοσκοπία κ.ά.) ενώ στο πέμπτο κεφάλαιο εξάγονται συμπεράσματα, γίνεται μια κριτική επισκόπηση και προτείνονται μέτρα για την προστασία των καταναλωτών.

ABSTRACT

In today's era, agriculture and animal husbandry have been greatly intensified, not to meet global demand, but also to increase quality and reduce potential losses from animal and crop diseases. These goals are to be achieved, a multitude of substances are being moved, but it seems that at a price, and that is the harmful effects on human health and the environment. The same effect can occur through exposure of agro-industry products to other substances found in the environment due to other anthropogenic activities. Similarly, there seem to be similar problems in the production of cosmetic products.

These toxic substances are to be detected in the various products of these industries, various methods of detection and calculation of their concentration have been developed, so as to ensure the protection of the consumer.

This paper deals with the phenomenon of the presence of toxic substances that penetrate the agri-food chain and are potentially dangerous for human health. These substances come from polluted environments (plant protection products, microplastics, pharmaceutical products, etc.) and cause very serious effects on human health.

In the first chapter, general definitions of toxic pollutants, their sources and their effects on health and the environment are given.

In the second chapter, toxic substances are categorized according to their origin in the agri-food chain, and in particular they are divided into pesticides, organophosphates, carbamates, organochlorinated compounds, pyrethroids, heavy metals, microplastics and others.

The third chapter mentions the categories and origin of toxic substances found in cosmetics, such as perfumes, preservatives and others.

Finally, in the fourth chapter reference is made to the methods by which toxic substances are detected (ELISA, chromatography, spectroscopy, etc.), while in the fifth chapter conclusions are drawn, a critical overview is carried out and actions are proposed for consumer protection.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	7
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	7
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	8
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
ABSTRACT.....	4
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΤΟΞΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ.....	10
1.1 ΟΡΙΣΜΟΣ	10
1.2 ΠΗΓΕΣ.....	10
1.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ.....	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΞΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΓΡΟΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ	19
2.1 ΠΑΡΑΣΙΤΟΚΤΟΝΑ.....	19
2.1.1 ΒΑΘΜΟΙ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ.....	21
2.1.2 ΟΡΓΑΝΟΦΩΣΦΟΡΙΚΑ	22
2.1.3 ΚΑΡΒΑΜΙΔΙΚΑ	23
2.1.4 ΟΡΓΑΝΟΧΛΩΡΙΩΜΕΝΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	24
2.1.5 ΠΥΡΕΘΡΟΕΙΔΗ.....	24
2.2 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	25
2.3 ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ.....	26
2.4 ΑΛΛΑ.....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΞΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ.....	30
3.1 ΑΡΩΜΑΤΑ.....	38
3.2 ΣΥΝΤΗΡΗΤΙΚΑ	42
3.3 ΑΛΛΑ.....	45

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ	50
4.1 ELISA	50
4.2 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ	55
4.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ	65
4.4 ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ.....	66
4.5 ΑΛΛΑ	68
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	73
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	77

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Πηγές περιβαλλοντικών ρύπων στα ανθρώπινα τρόφιμα (Thompson & Darwish, 2019)	11
--	----

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Μόλυνση τροφίμων. (Α) Μόλυνση στην παραγωγή και επεξεργασία τροφίμων. (Β) Μόλυνση λόγω περιβαλλοντικών επιδράσεων (Rather et al., 2017)	17
Εικόνα 2. Τοξικότητα από βαρέα μέταλλα και φυτοφάρμακα σε γεωργικό έδαφος και φυτά: οικολογικοί κίνδυνοι και επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία (Alengebawy et al., 2021).....	20
Εικόνα 3. Άμεση και έμμεση πρόσληψη χημικών ουσιών από καλλυντικά (Whitehead et al., 2021)	31
Εικόνα 4. Διάγραμμα ροής για συστηματική αξιολόγηση συστατικών αρωμάτων (Bickers et al., 2003).....	41
Εικόνα 5. Διάγραμμα ροής για δερματολογική αξιολόγηση συστατικών αρωμάτων (Bickers et al., 2003).....	41
Εικόνα 6. Διάγραμμα ροής για περιβαλλοντική αξιολόγηση συστατικών αρωμάτων (Bickers et al., 2003).....	42
Εικόνα 7. Τα τρία βήματα για τη μέτρηση χημικών συγκεντρώσεων σε ένα περιβαλλοντικό μέσο (αέρας, νερό, έδαφος ή φαγητό) (NRC, 2000).....	50
Εικόνα 8. Αλλαγές στην ένταση χρώματος στην πλάκα ELISA (Hidayat & Wulandari, 2021)	52
Εικόνα 9. Direct ELISA (Shah & Maghsoudlou, 2016).....	53
Εικόνα 10. Indirect ELISA (Shah & Maghsoudlou, 2016).....	54
Εικόνα 11. Sandwich ELISA (Shah & Maghsoudlou, 2016).....	54
Εικόνα 12. Competitive ELISA (Shah & Maghsoudlou, 2016).....	54
Εικόνα 13. Διαδικασία χρωματογραφίας στήλης: (α) Διάγραμμα χρωματογραφίας στήλης, (β) εκτέλεση της στήλης χρωματογραφίας (Rahardjo et al., 2018).....	57
Εικόνα 14. Τρόπος λειτουργίας της χρωματογραφίας ιοντοανταλλαγής με ανιόντα και κατιόντα (Cummins et al., 2016)	58
Εικόνα 15. Τρόπος λειτουργίας χρωματογραφίας διηθήσεως γέλης (Ma et al., 2021)	59
Εικόνα 16. Χρωματογραφία συγγένειας (microbenotes.com)	60
Εικόνα 17. Χρωματογραφία χάρτου (microbenotes.com)	61
Εικόνα 18. Χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (microbenotes.com).....	61
Εικόνα 19. Αέρια Χρωματογραφία (microbenotes.com).....	62
Εικόνα 20. Χρωματογραφία υδροφοβικής αλληλεπίδρασης (microbenotes.com).....	63
Εικόνα 21. Χρωματογραφία HPLC (microbenotes.com)	64
Εικόνα 22. Σχέδιο φασματομέτρου μάζας (Noriega et al., 2021)	66
Εικόνα 23. Μια γενική απεικόνιση ενός βιοαισθητήρα (Ribeiro et al., 2020).....	68
Εικόνα 24. Σχηματικό διάγραμμα ενός ηλεκτροφορητικού οργάνου (Gas, 2005).....	69
Εικόνα 25. Αρχή της μέτρησης του φθορισμού υπό ακτινοβολία με επίπεδο πολωμένο φως (Hendrickson et al., 2020).	71

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Ημερήσια επίπεδα έκθεσης για διαφορετικές κατηγορίες καλλυντικών προϊόντων στην Ευρώπη (SCCS, 2018)	36
.....	36
Πίνακας 2. Εκτιμώμενα επίπεδα ημερήσιας έκθεσης στην Ευρώπη για καλλυντικά προϊόντα (SCCS, 2018).....	37
.....	37
Πίνακας 3. Ταξινόμηση των συστατικών των αρωμάτων με βάση τη χημική δομή (Bickers et al., 2003).....	39
Πίνακας 4. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των διαφόρων τύπων ELISA (Shah & Maghsoudlou, 2016)	53
Πίνακας 5. Ταξινόμηση της χρωματογραφίας ανάλογα με τη σταθερή και την κινητή φάση (Scott, 2003).	56

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη σύγχρονη εποχή, η παραγωγικότητα της αγροτικής βιομηχανίας έχει φτάσει στα ύψιστα επίπεδα. Η αύξηση της παραγωγικότητας στη γεωργία επέτρεψε τα τρόφιμα να παράγονται σε μεγαλύτερες ποσότητες και να διατίθενται στον καταναλωτή φθηνότερα, ακόμη και όταν ο παγκόσμιος πληθυσμός έχει αυξηθεί πολύ σε σχέση με παλιά (USDA, n.d.).

Προκειμένου αυτό να επιτευχθεί ήταν ανάγκη να εφαρμοστούν πρακτικές που να εξασφαλίζουν την υψηλή παραγωγικότητα, όπως ο εμπλουτισμός του εδάφους με θρεπτικά στοιχεία ή η εναπόθεση αγροχημικών για την καταπολέμηση ασθενειών. Όμως, αυτό επέφερε ανησυχία σχετικά με την ασφάλεια των προϊόντων αυτών για τους καταναλωτές. Η ποιότητα ζωής σχετίζεται άμεσα με τη χρήση γεωργικών χημικών ουσιών. Αυτές οι χημικές ουσίες περιλαμβάνουν κτηνιατρικά φάρμακα, συντηρητικά τροφίμων, λιπάσματα, ρυθμιστές ανάπτυξης φυτών και χημικές ουσίες για την πρόληψη της καταστροφής των καλλιεργειών από τρωκτικά (τρωκτικοκτόνα), ακάρεα (ακαρεοκτόνα), ζιζάνια (ζιζανιοκτόνα), έντομα (εντομοκτόνα) και μύκητες (μυκητοκτόνα) (Guarnieri & Guarnieri, 1980).

Οι τοξικές ουσίες μπορεί να εισέλθουν στην αγροδιατροφική αλυσίδα σε οποιοδήποτε στάδιο, τόσο κατά την πρωτογενή παραγωγή όσο και κατά τη δευτερεύουσα επεξεργασία, μεταφορά και αποθήκευση. Η δόση της ουσίας είναι εκείνη που θα καθορίσει το βαθμό τοξικότητάς της και για το λόγο αυτό απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή όχι μόνο σε άπαξ χρήση των προϊόντων, αλλά και σε μακροχρόνια, ακόμα και αν η δόση είναι χαμηλή και δεν ξεπερνάει τα ανώτερα όρια της εκάστοτε νομοθεσίας. Ο κύριος παράγοντας που θα καθορίσει την επιβλαβή επίπτωση είναι η βιοσυσσωρευση της ουσίας στον ανθρώπινο οργανισμό και στο περιβάλλον. Διάφορες μελέτες έχουν αποδείξει ότι παρόλο που σε ορισμένες κατηγορίες τοξικών ουσιών, η έκθεση δεν υπερέβαινε το ανώτατο ασφαλές όριο, η συνεχής επαφή με τις ουσίες αυτές οδήγησαν σε διάφορες ασθένειες, μέχρι και σε θάνατο, όπως θα αναλυθεί παρακάτω.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΤΟΞΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

1.1 ΟΡΙΣΜΟΣ

Σύμφωνα με τον Παράκελσο (1493-1541 π.Χ.), «κάθε ουσία θα μπορούσε να θεωρηθεί δηλητήριο, και εκείνο που τη διαφοροποιεί από το φάρμακο είναι η δόση». Η τοξικότητα σαν ορισμός είναι η εγγενής ικανότητα μιας ουσίας να προκαλεί βλάβες στον οργανισμό, όταν δοκιμάζεται αυτούσια (Χούχουλα & Σφλώμος, 2020).

Τόσο κατά το στάδιο της πρωτογενούς παραγωγής όσο και κατά το στάδιο της μεταποίησης των τροφίμων, σχηματίζονται ή παραμένουν ως υπολείμματα των διαφόρων σταδίων ορισμένες ουσίες, οι οποίες μπορεί να συμβάλλουν αρνητικά στην ποιότητα του τροφίμου και να έχουν επιπτώσεις στην υγεία των καταναλωτών και οι οποίες χαρακτηρίζονται ως ανεπιθύμητες ή ακόμα και τοξικές (Σφλώμος, 2019).

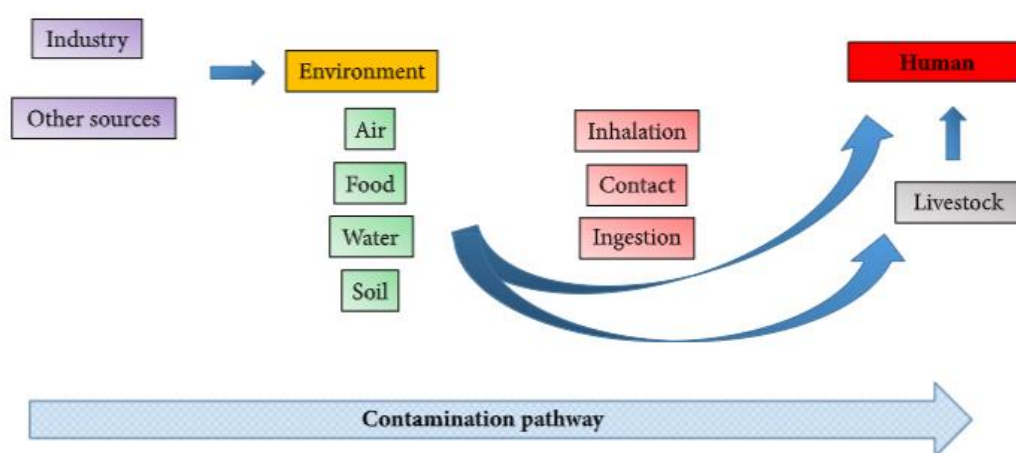
Μια τοξική ουσία είναι απλά ένα υλικό που έχει τοξικές ιδιότητες. Μπορεί να είναι μια διακριτή τοξική χημική ουσία ή ένα μείγμα τοξικών χημικών ουσιών. Για παράδειγμα, ο χρωμικός μόλυβδος, ο αμίαντος και η βενζίνη είναι όλα τοξικές ουσίες. Ο χρωμικός μόλυβδος είναι μια διακριτή τοξική χημική ουσία. Ο αμίαντος είναι ένα τοξικό υλικό που δεν αποτελείται από μια συγκεκριμένη χημική σύνθεση αλλά μια ποικιλία από ίνες και μέταλλα.

Οι τοξικές ουσίες μπορεί να είναι συστηματικές τοξίνες ή τοξίνες οργάνων. Μια συστηματική τοξίνη επηρεάζει ολόκληρο το σώμα ή πολλά όργανα και όχι μια συγκεκριμένη περιοχή. Οι τοξικές ουσίες ενδέχεται επίσης να επηρεάσουν μόνο συγκεκριμένους ιστούς ή όργανα, ενώ δεν προκαλούν βλάβη στο σώμα ως σύνολο. Αυτές οι συγκεκριμένες περιοχές είναι γνωστές ως όργανα-στόχοι ή ιστοί στόχοι (europa.eu).

1.2 ΠΗΓΕΣ

Οι τοξικές ουσίες εντοπίζονται στα διάφορα στάδια της τροφικής αλυσίδας- from the stable to the table-, δηλαδή στο έδαφος, στο περιβάλλον, στα υποπροϊόντα απολύμανσης, στα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, στον αέρα, στο νερό και στο υλικό συσκευασία. Η μόλυνση των τροφίμων, είτε τυχαία είτε εσκεμμένη, είναι μια ατυχής

πράξη που επιφέρει πολλές σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Η πρώτη επίσημα καταγεγραμμένη μόλυνση των τροφίμων στην Ιστορία έχει εμφανιστεί στη πριν από 8.000 χρόνια στη βόρεια Νορβηγία, όπου και ανιχνεύτηκαν αυξημένα επίπεδα βαρέων μετάλλων (Blankholm et al., 2020). Σήμερα ωστόσο, η αλματώδης ανάπτυξη των αγροτικών επιχειρήσεων και η παγκοσμιοποίηση έχουν επιτείνει το πρόβλημα αφού η μόλυνση μπορεί να προκληθεί σε ένα σημείο του πλανήτη αλλά να εξαπλωθεί παντού, σε όλον τον κόσμο (Rather et al., 2017).



Σχήμα 1. Πηγές περιβαλλοντικών ρύπων στα ανθρώπινα τρόφιμα (Thompson & Darwish, 2019)

Οι παράγοντες που σχετίζονται με την επικινδυνότητα και τους χημικούς κινδύνους και που θα μπορούσαν να επηρεάσουν ένα τρόφιμο διακρίνονται σε ενδογενείς και εξωγενείς. Οι ενδογενείς παράγοντες περιλαμβάνουν το pH, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό, την περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά, την περιεκτικότητα σε πρόσθετα και τη βιολογική δομή του, που σχετίζεται με τη φυσιολογική αλλοίωσή του. Οι εξωγενείς παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών, είναι η θερμοκρασία του περιβάλλοντος, η σχετική υγρασία, η παρουσία και η συγκέντρωση αερίων καθώς και η παρουσία και η δράση άλλων μικροοργανισμών (Χούχουλα & Σφλώμος, 2020).

Ορισμένες χημικές ουσίες μπορεί να υπάρχουν ήδη στα ωμά τρόφιμα κατά την έναρξη της επεξεργασίας τροφίμων λόγω μόλυνσης του περιβάλλοντος. Η βιομηχανική ανάπτυξη, η πρόοδος στη χρήση αγροχημικών ή οι αστικές δραστηριότητες μπορούν

να συμβάλουν στην παρουσία μολυσματικών ουσιών στα τρόφιμα. Σημαντικός παράγοντας των ρύπων των τροφίμων είναι η χρήση λιπασμάτων και τα γεωργικά φάρμακα, καθώς μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα υγείας, όταν καταναλώνονται από τον άνθρωπο. Σε μελέτη των Kobayashi et al. (2011) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων σε φρούτα και λαχανικά, καθώς και ορισμένα παράγωγα με επίσης δυσμενείς επιπτώσεις, όπως μεταβολίτες από οργανοχλωριούχα φυτοφάρμακα σε λιπαρά τρόφιμα. Η χρήση λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων συνδέεται επίσης με την απελευθέρωση τοξικών βαρέων μετάλλων. Βαρέα μέταλλα όπως το κάδμιο, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος και το αρσενικό, αναγνωρίζονται ως τοξικά, και μπορεί να υπάρχουν στον αέρα, το έδαφος και νερό και επομένως μπορούν να μεταφερθούν στα τρόφιμα. Η ανάλυση των βαρέων μετάλλων γίνεται σε πολλά τρόφιμα όπως στο μέλι, στο σπανάκι, στις πατάτες, στο ψάρι και στο τσάι (Nerín, Aznar & Carrizo, 2016).

Ένα άλλο ευρέως μελετημένο κατάλοιπο είναι τα υπολείμματα αντιβιοτικών. Τα αντιβιοτικά χρησιμοποιούνται ευρέως στην κτηνοτροφία, αλλά χωρίς την κατάλληλη ποιότητα ελέγχου μπορούν επίσης να υπάρχουν ως υπολείμματα σε προϊόντα διατροφής. Αυτά τα υπολείμματα μπορεί να είναι επιβλαβή για τον άνθρωπο, εάν ληφθούν σε μεγάλες ποσότητες.

Μόλυνση των τροφίμων μπορεί επίσης να συμβεί κατά τη μεταφορά των τροφίμων. Για παράδειγμα, μπορεί να προκληθεί είτε από τα καύσιμα των οχημάτων μεταφοράς ή επειδή υπάρχει διασταυρούμενη μόλυνση στο όχημα που χρησιμοποιείται για τη μεταφορά τροφίμων. Αυτή η διασταυρούμενη μόλυνση μπορεί να δημιουργήσει σοβαρό κίνδυνο για ασφάλεια των τροφίμων. Το 1999, μια σοβαρή ασθένεια στην Ευρωπαϊκή Οικονομική Κοινότητα αποδόθηκε σε παλέτες μολυσμένες με μυκητοκτόνα, που χρησιμοποιήθηκαν για τη μεταφορά και αποθήκευση υλικών συσκευασίας τροφίμων. Σε μεταφορές τροφίμων μεγάλων αποστάσεων με πλοία έχει επίσης βρεθεί αρκετές φορές μόλυνση από χημικά, που χρησιμοποιούνται για απολύμανση ή από άλλες πηγές. Το κύριο πρόβλημα είναι ότι συνήθως τα υλικά υψηλού φραγμού που χρησιμοποιούνται για την περιτύλιξη και την προστασία των τροφίμων κατά τη μακροχρόνια μεταφορά, για παράδειγμα με πλοίο, δεν ελέγχονται πάντα για τις ιδιότητες φραγμού έναντι οργανικών ενώσεων, καθώς ελέγχονται συνήθως μόνο μόνιμα αέρια, όπως το O₂, το CO₂ και η διαπερατότητα υδρατμών. Αυτές οι ιδιότητες φραγμού δεν μπορούν να επεκταθούν σε καμία οργανική ένωση (Nerín, Aznar & Carrizo, 2016).

Ο καθαρισμός και η απολύμανση κατά την επεξεργασία των τροφίμων εξαλείφουν τους πιθανούς μικροοργανισμούς και ως εκ τούτου, είναι ζωτικής σημασίας για τη μείωση της μόλυνσης των τροφίμων. Χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ως καθαριστικά ή απολυμαντικά πρέπει να είναι κατάλληλες για επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα και να εγκρίνονται από τη νομοθεσία. Προϊόντα όπως καθαριστικά τζαμιών ή ορισμένα καθαριστικά μετάλλων δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν, γιατί μπορεί να αφήνουν μη ασφαλή υπολείμματα. Η προσθήκη απολυμαντικών σε ποσότητες πολύ πάνω από τα επιτρεπόμενα επίπεδα θα μπορούσαν να αφήσουν κάποια υπολειμματική συγκέντρωση επεξεργασμένων υλικών ή τροφίμων, ακόμη και σε ελάχιστα επεξεργασμένα φρούτα και λαχανικά, και ως εκ τούτου, για τον ποσοτικό προσδιορισμό των υπολειμματικών χημικών ουσιών που υπάρχουν στα τρόφιμα είναι σημαντικό να πιστοποιηθεί ότι έχουν αφαιρεθεί εντελώς. Οι κύριες επιφανειοδραστικές ουσίες είναι ενώσεις τεταρτοταγούς αμμωνίου όπως το χλωριούχο δωδεκυλοτριμεθυλο-αμμώνιο και τα μη ιονικά τασιενεργά όπως η αιθοξυλική στεαρυλική αλκοόλη (Nerín, Aznar & Carrizo, 2016).

Τα προβλήματα που σχετίζονται με υπολείμματα - που προέρχονται από καθαριστικά και απολυμαντικά και τα οποία χρησιμοποιούνται σε επιφάνειες εξοπλισμού, χειρισμού τροφίμων και μεταφοράς - σε τρόφιμα που έχουν έρθει σε επαφή με τέτοιες επιφάνειες έχουν συζητηθεί από αρκετούς συγγραφείς. Η ανάπτυξη ασφαλών, αποτελεσματικών και περιβαλλοντικά συμβατών συνθέσεων απορρυπαντικών είναι ένα σημαντικό ζήτημα για τη βιομηχανία τροφίμων. Η χρήση τροφίμων και βρώσιμων επιφανειοδραστικών ουσιών που επιτρέπονται ορίζονται από την FDA (Food and Drug Administration) των ΗΠΑ.

Παρόλο που αναδύονται νέες τεχνολογίες όπως ηλεκτρικοί παλμοί, υψηλές πιέσεις ή βήτα και γάμμα ακτινοβολία στα τρόφιμα, ο μετασχηματισμός των θρεπτικών ουσιών και των συστατικών των τροφίμων και οι νεοσχηματισμένες ενώσεις θα πρέπει να διερευνηθούν σε βάθος (Nerín, Aznar & Carrizo, 2016).

Η θερμαντική επεξεργασία είναι μακράν η πιο διαδεδομένη μέθοδος για την διασφάλιση των τροφίμων τόσο στη βιομηχανία όσο και στο σπίτι, καθώς περίπου το 80-90% των τροφίμων που καταναλώνονται επεξεργάζονται με αυτόν τον τρόπο. Ωστόσο, η χρήση των υψηλών θερμοκρασιών μαγειρέματος σε συνδυασμό με εξωτερικούς παράγοντες, μπορούν να οδηγήσουν στον σχηματισμό τοξικών ενώσεων,

οι οποίες μπορεί να υποβιβάσουν την ποιότητα και την ασφάλεια των τροφίμων και να είναι επιβλαβείς για τους καταναλωτές. Ορισμένες τοξικές ενώσεις (π.χ. ακρυλαμίδιο, νιτροζαμίνες χλωροπροπανάλες, φουράνια ή πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες) μπορούν να σχηματιστούν σε τρόφιμα κατά την επεξεργασία τους, όπως π.χ. κατά τη διάρκεια θέρμανσης, ψησίματος, κονσερβοποίησης, υδρόλυσης ή ζύμωσης.

Μια διαδικασία αφυδάτωσης, στην οποία το λάδι λειτουργεί ως μέσο για μεταφορά θερμότητας είναι το τηγάνισμα, που θεωρείται η κύρια διαδικασία μαγειρέματος που μπορεί να επιβαρύνει τα τρόφιμα με μεγάλη ποικιλία τοξικών ενώσεων. Οι διεργασίες οξείδωσης στο τηγανέλαιο αναστέλλονται από τα τρόφιμα, ειδικά από πρωτεΐνες, άμυλο ή φαινολικές ενώσεις, ενώ μεταλλαξιογόνοι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες παράγονται κατά την αλληλεπίδραση του λίπους τηγανίσματος και της πρωτεΐνης. Τα προϊόντα οξείδωσης συνδέονται με πρωτεΐνες και άλλα συστατικά του υποστρώματος. Οι αρωματικές ουσίες παράγονται από αντιδράσεις του οξειδωμένου τηγανέλαιου με πρωτεΐνες και άλλες θειούχες και αζωτούχες ουσίες στα τρόφιμα. Διάφορες ενώσεις απελευθερώνονται από τα τρόφιμα στο λάδι τηγανίσματος, ενισχύοντας τον αποχρωματισμό ή τις δυσάρεστες γεύσεις. Χρωστικές που υπάρχουν στο τηγανέλαιο μπορούν επίσης να προσροφηθούν στην επιφάνεια του τηγανητού φαγητού (Nerín, Aznar & Carrizo, 2016).

Σήμερα, τα περισσότερα τρόφιμα πωλούνται συσκευασμένα. Η συσκευασία τροφίμων παρέχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως φυσική προστασία και επιτρέπει επίσης την καλύτερη συντήρηση των τροφίμων, που θα αυξήσει τη διάρκεια ζωής του προϊόντος. Κατά τη συσκευασία των τροφίμων, διάφορα πρόσθετα (όπως αντιοξειδωτικά, σταθεροποιητές, ολισθηροί παράγοντες ή πλαστικοποιητές μεταξύ άλλων) προστίθενται συνήθως στα πολυμερή, προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητες του υλικού. Η άμεση ή έμμεση επαφή μεταξύ των τροφίμων και του υλικού συσκευασίας μπορεί να καταλήξει σε μεταφορά αυτών των ουσιών από τη συσκευασία στο φαγητό, με ένα φαινόμενο που ονομάζεται «μετανάστευση» (migration) (Welti-Chanes, Barbosa-Cánovas & Aguilera, 2002). Οι ουσίες που μεταναστεύουν μπορεί να θέσουν σε κίνδυνο την υγεία των καταναλωτών, εάν έχουν τοξικό αποτέλεσμα. Για την προστασία των καταναλωτών, υπάρχει αυστηρή νομοθεσία στον FDA, την Ευρώπη, την Αυστραλία και την Ασία καθώς και σε πολλές χώρες για την αποφυγή της μόλυνσης από υλικά και αντικείμενα που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα. Στην

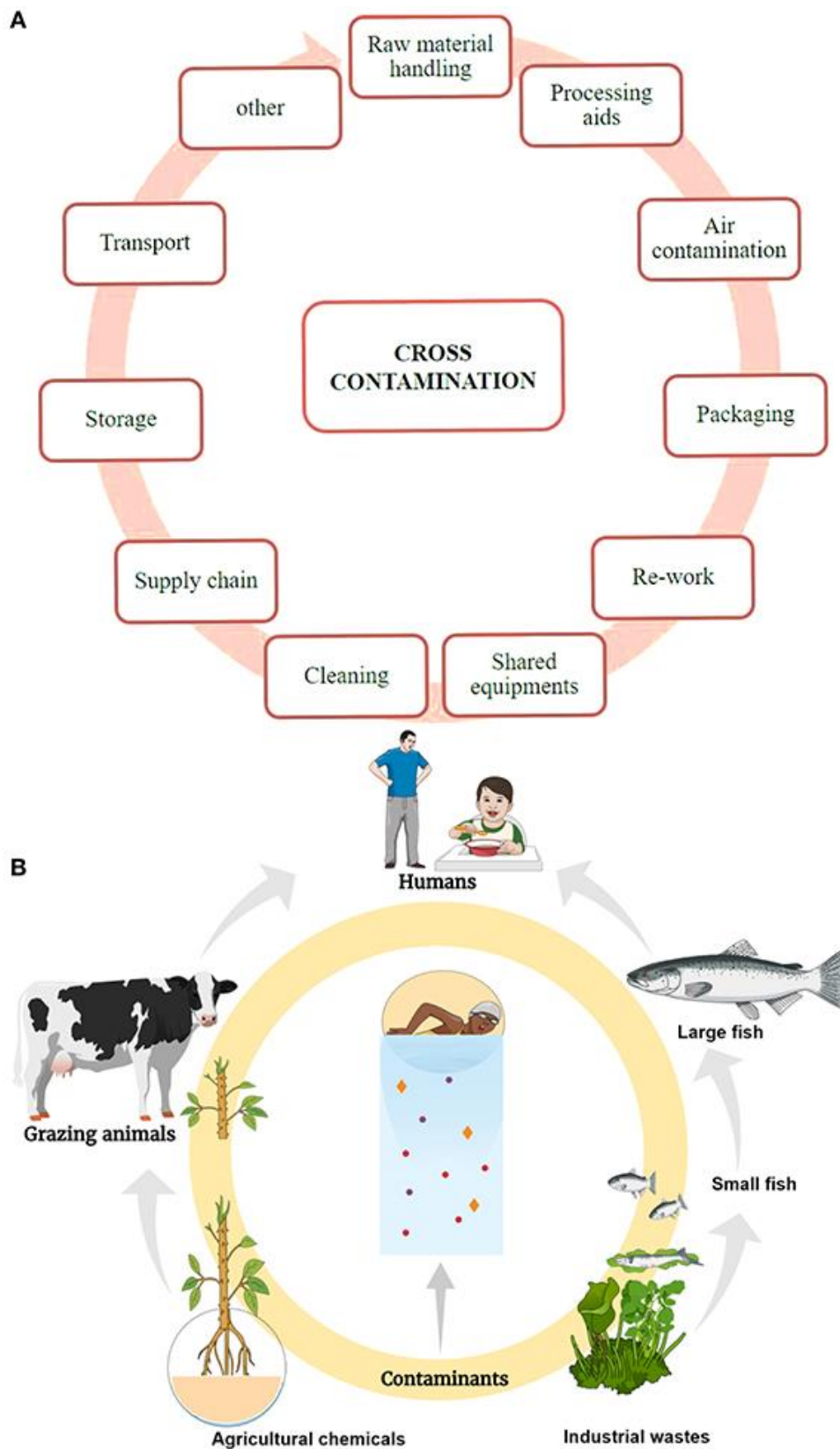
Ευρώπη, τα υλικά από τις συσκευασίες τροφίμων πρέπει να συμμορφώνονται με τον κανονισμό πλαίσιο (ΕΚ) αριθ 1935/2004 για υλικά και είδη που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα (European Commission, 2004) και με τον Κανονισμό (ΕΚ) 2023/2006 σχετικά με την ορθή παρασκευαστική πρακτική (European Commission, 2006). Επιπλέον, ανάλογα με το υλικό συσκευασίας που χρησιμοποιείται, πρέπει επίσης να συμμορφώνονται με ειδικότερους κανονισμούς. Για παράδειγμα, η μετανάστευση από πλαστικά υλικά που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα πρέπει πληρούν τον Κανονισμό EU/10/2011 της Ευρωπαϊκής Επιτροπής (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2011). Οποιαδήποτε ένωση με μοριακή μάζα μικρότερη από 1000 amu μπορεί να μεταναστεύσει και να διασχίσει το πολυμερές ή τις στρώσεις χαρτιού, να εισχωρήσει στο φαγητό και να διαλυθεί σε αυτό. Η μεταναστευτικότητα θα εξαρτηθεί από τη σύνθεση του υλικού συσκευασίας και την διαδικασία μετανάστευσης καθώς και από τις συνθήκες της έκθεσης σ' αυτό. Όταν χρησιμοποιούνται μεταλλικά κουτιά για τη συσκευασία φαγητού, τυχόν φαινόμενα διάβρωσης στη μεταλλική επιφάνεια του κουτιού θα μπορούσαν να προκαλέσουν μετανάστευση μεταλλικών ιόντων στα τρόφιμα, όπως ο σίδηρος ή ο κασσίτερος. Για αυτό λόγο, η εσωτερική πλευρά των μεταλλικών δοχείων είναι συνήθως επικαλυμμένη με βερνίκια όπως εποξειδικές ρητίνες για την προστασία τους από τη διάβρωση. Μικρών διαστάσεων υποπροϊόντα από την δομή εποξειδικών ρητινών μπορούν να μεταναστεύσουν στο φαγητό. Οι ενώσεις αυτές έχουν περιγραφεί ως «ενδοκρινικοί διαταράκτες» (Nerín, Aznar & Carrizo, 2016).

Οι συνθήκες αποθήκευσης των τροφίμων είναι βασικές παράμετροι ως προς την ποιότητα και την ασφάλεια των τροφίμων. Η σωστή αποθήκευση παρατείνει τη διάρκεια ζωής των τροφίμων, κάτι που εξαρτάται από τον τύπο των τροφίμων, τη συσκευασία και τις συνθήκες αποθήκευσης, ιδίως τη θερμοκρασία και την υγρασία. Ανάλογα με τις συνθήκες αποθήκευσης, οι ιδιότητες του υλικού συσκευασίας μπορεί να επηρεάζονται και συνεπώς τα υλικά συσκευασίας που χρησιμοποιούνται για μακροχρόνια αποθήκευση θα πρέπει να παρουσιάζουν πολύ καλές ιδιότητες φραγμού. Αυτές οι ιδιότητες όχι μόνο επηρεάζουν τα μόνιμα αέρια όπως O₂, CO₂ και υδρατμοί, αλλά και τα αρώματα και τις πτητικές οργανικές ενώσεις. Αυτές οι φυσικοχημικές διεργασίες σε μεγάλο βαθμό εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και σε μικρότερο βαθμό από την υγρασία, η οποία ελέγχει τη διάχυση αυτών των ρύπων στο τρόφιμο. Για να επιτευχθεί η ελαχιστοποίηση αυτών των ανεπιθύμητων φαινομένων, η υγρασία κατά

την αποθήκευση θα πρέπει να έχει χαμηλές τιμές. Η υγρασία μπορεί να οδηγήσει σε διάσπαση ορισμένων υλικών συσκευασίας (π.χ. αποικοδόμηση χαρτιού και σκουριά). Το βέλτιστο εύρος θερμοκρασίας είναι το ψυχρό έως μέτριο, δηλαδή μεταξύ 4 και 21° C. Το άμεσο ηλιακό φως μπορεί να επιταχύνει τη φθορά τόσο στα τρόφιμα όσο και στη συσκευασία. Η προσρόφηση ανεπιθύμητων οσμών είναι επίσης συχνό φαινόμενο στην αποθήκευση τροφίμων. Τα τρόφιμα με υψηλά λιπαρά είναι ιδιαίτερα επιρρεπή σ' αυτές. Επιπλέον, η μόλυνση των τροφίμων εξαρτάται από τον τύπο τους. Η ξηρά τροφή και τα κονσερβοποιημένα τρόφιμα έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής, αλλά το χρώμα, η γεύση και η θρεπτική αξία υποβαθμίζεται με την πάροδο του χρόνου. Η αποθήκευση σε κατάψυξη ή ψυγείο είναι απαραίτητη για κρέας, ψάρι, αυγά, γαλακτοκομικά προϊόντα κλπ. λόγω του ότι σε χαμηλή θερμοκρασία η κινητικότητα των διεργασιών είναι αργή και οι σταθερές της αντίδρασης είναι επίσης χαμηλότερες (Nerín, Aznar & Carrizo, 2016).

1.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Όταν αναπτύχθηκαν για πρώτη φορά οι κανονισμοί για τα υλικά που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα, είχε γενικά θεωρηθεί ότι οι εκθέσεις σε χημικά χαμηλής δραστηριότητας, δηλαδή οι εκθέσεις των τροφίμων σε ένα τοξικολογικά καθορισμένο επίπεδο, ενέχουν αμελητέους κινδύνους για τους καταναλωτές, εκτός βέβαια από τις καρκινογόνες ουσίες. Ωστόσο, πιο πρόσφατες επιστημονικές πληροφορίες καταδεικνύουν ότι αυτή η υπόθεση δεν είναι γενικά έγκυρη, με τα διαθέσιμα στοιχεία να δείχνουν ότι η έκθεση σε χημικές ουσίες χαμηλής επίδρασης, που όμως διαταράσσουν το ενδοκρινικό σύστημα, μπορεί να έχει δυσμενείς συνέπειες στην υγεία. Επιπλέον, τα χημικά μείγματα ενδέχεται να διαδραματίζουν επιβαρυντικό ρόλο με δυσάρεστες επιπτώσεις στην υγεία, αφού η ανθρώπινη έκθεση σε χημικά μείγματα είναι ο κανόνας και δεν λαμβάνεται υπόψη κατά την αξιολόγηση των επιπτώσεων των FCC (food contact chemicals) στην υγεία (Muncke et al., 2020).



Εικόνα 1. Μόλυνση τροφίμων. (A) Μόλυνση στην παραγωγή και επεξεργασία τροφίμων. (B) Μόλυνση λόγω περιβαλλοντικών επιδράσεων (Rather et al., 2017)

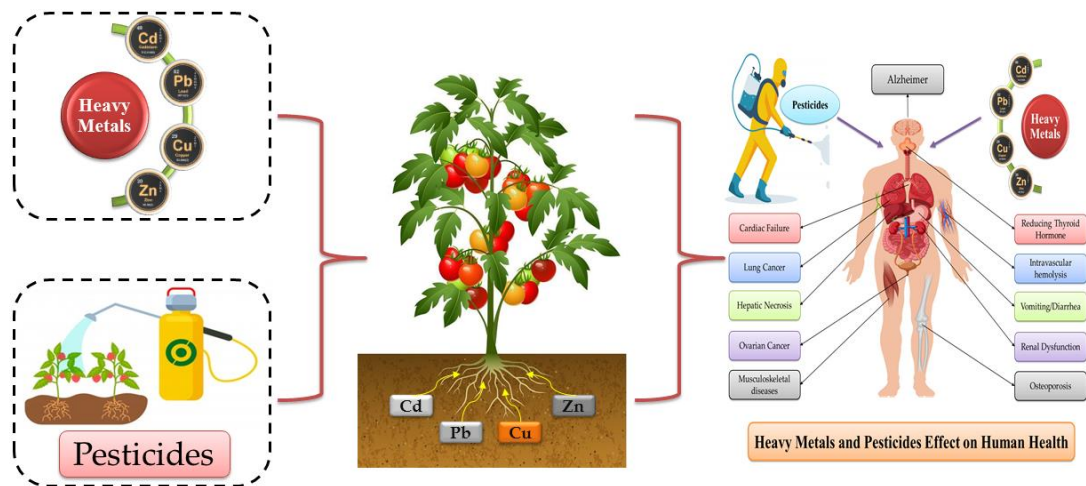
Οι τροφιμογενείς ασθένειες αριθμούν περίπου σε 48 εκατομμύρια ασθένειες ετησίως στις ΗΠΑ. Τα χημικά μολυσμένα τρόφιμα έχουν σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία των ατόμων που κυμαίνονται από μικρά γαστρικά προβλήματα έως και την πρόκληση θανάτου. Η κατανάλωση τροφής είναι η πιο πιθανή πηγή έκθεσης του ανθρώπου στα μέταλλα. Το κάδμιο και ο μόλυβδος για παράδειγμα μπορούν εύκολα να εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα. Τα βαρέα μέταλλα ενδέχεται να μειώσουν δραστικά συγκεκριμένα θρεπτικά συστατικά στο σώμα, να μειώσουν την ανοσολογική άμυνα και να προκαλέσουν ψυχοκοινωνικά προβλήματα καθώς και καθυστέρηση της ανάπτυξης. Η κατανάλωση βαρέων μετάλλων σχετίζεται επίσης με τον υποσιτισμό και αυξάνει τα ποσοστά γαστρεντερικών παθήσεων. Οι μολυντές των τροφίμων είναι επίσης η κύρια αιτία καρκινογένεσης. Η έκθεση σε πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB) λόγω μόλυνσης των τροφίμων μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τη νευρολογική ανάπτυξη των παιδιών και την ανοσολογική απόκριση. Τα φυτοφάρμακα στα τρόφιμα ως μολυντές παρουσιάζουν επίσης σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία. Τα υπερβολικά επίπεδα αυτών των χημικών ουσιών στα τρόφιμα προκαλούν νευρικές και νεφρικές βλάβες, συγγενείς αναπηρίες, αναπαραγωγικά προβλήματα και μπορεί να αποδειχθούν καρκινογόνες. Η συσσώρευση φυτοφαρμάκων στους ιστούς του σώματος μπορεί επίσης να οδηγήσει σε μεταβολική απορρύθμιση, ενώ εγκυμονεί επίσης τον κίνδυνο δημιουργίας νευροαναπτυξιακών διαταραχών όπως είναι οι διαταραχές ελλειμματικής προσοχής, ο αυτισμός, η εγκεφαλική παράλυση και η νοητική υστέρηση. Μεγάλη είναι η επιβάρυνση που προκαλείται από βιομηχανικές χημικές ουσίες όπως το αρσενικό και ο μόλυβδος τόσο στα τρόφιμα όσο και στο νερό. Η έκθεση σε τέτοιες χημικές ουσίες στα εμβρυϊκά στάδια ανάπτυξης μπορεί να προκαλέσει εγκεφαλική βλάβη και άλλες τέτοιες δια βίου αναπηρίες σε πολύ χαμηλότερες δόσεις από αυτές που μπορούν να επηρεάσουν τη λειτουργία του εγκεφάλου των ενηλίκων (Rather et al., 2017).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΡΟΦΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΓΡΟΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ

2.1 ΠΑΡΑΣΙΤΟΚΤΟΝΑ

Τα φυτοπροστατευτικά φάρμακα- παρασιτοκτόνα είναι συνθετικές ουσίες ή βιολογικοί παράγοντες, που χρησιμοποιούνται για την προσέλκυση, την καταστροφή ή τον μετριασμό οποιουδήποτε παρασίτου. Εφαρμόζονται κυρίως στη γεωργία για την προστασία των καλλιεργειών από έντομα, ζιζάνια και βακτηριακές ή μυκητιακές ασθένειες κατά την ανάπτυξη των φυτών και για την προστασία των τροφίμων κατά την αποθήκευση από αρουραίους, έντομα ή διάφορους βιολογικούς ρύπους. Ορισμένα γεωργικά φάρμακα, όπως τα ζιζανιοκτόνα, χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό ζιζανίων, δέντρων και θάμνων στην άκρη του δρόμου και συνήθως εφαρμόζονται σε λίμνες και ποτάμια για τον έλεγχο των ανεπιθύμητων υδρόβιων φυτών. Άλλα χρησιμοποιούνται για τη θανάτωση ή την αναστολή της ανάπτυξης μυκήτων ή εντόμων που παρασιτούν στις καλλιέργειες. Ως εκ τούτου, ως ετερογενής κατηγορία, τα φυτοφάρμακα κατέχουν κυρίαρχη θέση μεταξύ των συνθετικών χημικών ουσιών με τις οποίες έρχεται σε επαφή καθημερινά ο άνθρωπος (Lushchak et al., 2018).

Τα γεωργικά φάρμακα, όπως είναι γνωστό, είναι ευρέως διαδεδομένοι περιβαλλοντικοί ρύποι λόγω της βιοσυσώρευσης και της παραμονής τους μετά τη χρήση στα οικοσυστήματα. Υπολείμματα αυτών των ενώσεων έχουν ανιχνευθεί σε διαφορετικά βιολογικά μέσα ελεγχόμενων οργανισμών. Επειδή οι περισσότεροι οργανισμοί αλληλεπιδρούν μεταξύ τους στην τροφική αλυσίδα, η γνώση σχετικά με τη μετανάστευση φυτοφαρμάκων και τη βιοσυγκέντρωση από τη διατροφική έκθεση είναι σημαντική για την αξιολόγηση των πραγματικών περιβαλλοντικών επιπτώσεών τους. Η απορροή και η διάβρωση μπορεί να είναι σημαντικές οδοί εισόδου χημικών στα επιφανειακά ύδατα και έτσι, για τους υδρόβιους οργανισμούς, ανθεκτικές χημικές ουσίες μπορεί επίσης να συσσωρευτούν μέσω άλλων μηχανισμών, συμπεριλαμβανομένης της άμεσης πρόσληψης από το νερό από τα βράγχια ή το δέρμα, μέσω της πρόσληψης αιωρούμενων σωματιδίων (κατάποση) και μέσω της κατανάλωσης μολυσμένων τροφίμων. Η χερσαία άγρια ζωή μπορεί να εκτεθεί σε φυτοφάρμακα μέσω της κατανάλωσης μολυσμένων τροφίμων ή νερού.



Εικόνα 2. Τοξικότητα από βαρέα μέταλλα και φυτοφάρμακα σε γεωργικό έδαφος και φυτά: οικολογικοί κίνδυνοι και επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία (Alengebaway et al., 2021)

Ο όρος «βιοσυγκέντρωση» χρησιμοποιείται ευρέως για να περιγράψει τη διαδικασία εισόδου των φυτοφαρμάκων στους οργανισμούς. Οι τρεις κύριοι παράγοντες που καθορίζουν τις διαδικασίες βιοσυγκέντρωσης είναι:

- i. οι φυσικοχημικές ιδιότητες των επιμέρους χημικών ουσιών,
- ii. η φυσιολογική απόθεση του οργανισμού που διεισδύει
- iii. οι περιβαλλοντικές συνθήκες (Lushchak et al., 2018).

Ανάλογα με τη χημική δομή, τα πιο δημοφιλή φυτοφάρμακα μπορούν να χωριστούν στις ακόλουθες ομάδες:

- Οργανοχλωρίδια (π.χ. ενδοσουλφάνη)
- Οργανοφωσφορικά (π.χ., διαζινόνη)
- Παράγωγα καρβαμικού και θειοκαρβαμιδίου (π.χ. aldicarb)
- Καρβοξυλικά οξέα και τα παράγωγά τους (π.χ. πεντανάλη)
- Παράγωγα urea (π.χ. fenuron)
- Ετεροκυκλικές ενώσεις (π.χ. βενζιμιδαζόλη)
- Φαινόλη και παράγωγα νιτροφαινόλης (π.χ. dinocap)
- Υδρογονάνθρακες, κετόνες, αλδεΐδες και τα παράγωγά τους (π.χ. βενζόλιο, τολουόλιο)
- Ενώσεις που περιέχουν φθόριο (π.χ. κρυόλιθος)
- Ενώσεις που περιέχουν χαλκό (π.χ. macc 80)

- Μεταλλο-οργανικές ενώσεις (π.χ. mancozeb)
- Συνθετικά πυρεθροειδή και άλλα (π.χ. αλλεθρίνη).

Υπάρχουν επίσης και άλλες προσεγγίσεις που μπορεί να χρησιμεύσουν ως σημαντικά εργαλεία για την ταξινόμηση των φυτοφαρμάκων. Για παράδειγμα, η τοξικότητά τους παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον για τη σύγχρονη επιστήμη. Ωστόσο, αυτή η παράμετρος είναι πολύ μεταβλητή, για να γίνει μηχανισμός ταξινόμησης φυτοφαρμάκων. Η τοξικότητα των φυτοφαρμάκων εξαρτάται από τη θερμοκρασία, τη δόση, τον ρυθμό διείσδυσης, τον χρόνο αποδόμησης κ.λπ., συνήθως με τόσο μεγάλες διακυμάνσεις, που καθιστούν δύσκολη τη χρήση τους ως παράμετρο ταξινόμησης (Lushchak et al., 2018).

2.1.1 ΒΑΘΜΟΙ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ

Τα φυτοφάρμακα χαρακτηρίζονται από διάφορους βαθμούς τοξικότητας σε οργανισμούς στόχους και μη-στόχους. Λόγω των ιδιοτήτων συσσώρευσης πολλά φυτοφάρμακα κυκλοφορούν στα οικοσυστήματα και μπορεί να συσσωρευτούν σε πολλούς ζωντανούς οργανισμούς και ακόμη και να μεταναστεύσουν μέσω των τροφικών αλυσίδων. Τα φυτοφάρμακα μπορούν να εισέλθουν στο σώμα με διαφορετικούς τρόπους ανάλογα με το είδος, τις μεταβολικές ιδιαιτερότητες και την ευαισθησία στις τοξίνες. Ωστόσο, εάν μια χημική ουσία έχει ήδη εισέλθει σε έναν οργανισμό, αυτός πρέπει να είναι σε θέση να την αντιμετωπίσει, προκειμένου να εξουδετερώσει ή να ελαχιστοποιήσει τις επιβλαβείς επιπτώσεις της μέσω βιομετατροπής, σύζευξης, απομόνωσης ή/και απέκκρισης στο περιβάλλον ή μέσω συνδυασμού αυτών των μηχανισμών. Όλες αυτές οι προσπάθειες έχουν ως στόχο την πρόληψη ή την ελαχιστοποίηση της βλάβης στον οργανισμό (Lushchak et al., 2018).

Το πρόβλημα της τοξικότητας των φυτοφαρμάκων και άλλων σχετικών χημικών ουσιών σε οργανισμούς μη-στόχους εξακολουθεί να αποτελεί σημαντικό πρόβλημα σε όλο τον κόσμο. Δεδομένου ότι τα φυτοφάρμακα μπορεί να προκαλέσουν πολλές φυσιολογικές και βιοχημικές αλλαγές, όταν εισέρχονται στο σώμα, η αναζήτηση των μηχανισμών τοξικότητάς τους μπορεί να είναι πολύ πιο περίπλοκη από το αναμενόμενο. Ίσως ο τρόπος δράσης των φυτοφαρμάκων να είναι ένα από τα πιο αξιόπιστα εργαλεία για την αναζήτηση των μηχανισμών της τοξικότητάς τους.

Τα φυτοφάρμακα μπορούν να προκαλέσουν δυσμενείς επιπτώσεις παρεμβαίνοντας στις ορμόνες ή τους αγγελιοφόρους του σώματος, επηρεάζοντας το νευρικό σύστημα ή προκαλώντας άμεσα ή έμμεσα αλλαγές στις δραστηριότητες ορισμένων ενζύμων (Lushchak et al., 2018).

2.1.2 ΟΡΓΑΝΟΦΩΣΦΟΡΙΚΑ

Τα οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα (OP) όπως το malathion, parathion, diazinon, chlorpyrifos κ.λπ. είναι από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα φυτοφάρμακα τόσο για γεωργικές όσο και για οικιακές εφαρμογές. Περίπου 80 εκατομμύρια λίβρες φυτοφαρμάκων OP χρησιμοποιούνται ετησίως μόνο στις Ηνωμένες Πολιτείες, με το 75% της χρήσης τους στη γεωργία. Αν και αποτελούν μόνο περίπου το 10% της συνολικής χρήσης φυτοφαρμάκων στις Ηνωμένες Πολιτείες, εφαρμόζονται σε πάνω από το 65% των συνολικών γεωργικών καλλιεργειών που έχουν υποστεί επεξεργασία με εντομοκτόνα. Τα οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα μπορούν να αποικοδομηθούν γρήγορα με υδρόλυση στο ηλιακό φως, τον αέρα και το έδαφος και να βιοαποικοδομηθούν από τα βακτήρια του εδάφους, αν και μικρές ποσότητες μπορεί να παραμείνουν στα τρόφιμα και το πόσιμο νερό (Miodovnik, 2019).

Η δηλητηρίαση από οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα είναι ένα σημαντικό κλινικό πρόβλημα, ιδιαίτερα στις αγροτικές περιοχές του αναπτυσσόμενου κόσμου. Σκοτώνει περίπου 200.000 ανθρώπους κάθε χρόνο. Η οξεία δηλητηρίαση από οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο εμφανίζεται μετά από δερματική, αναπνευστική ή στοματική έκθεση. Μετά την απορρόφηση, αυτές οι ενώσεις συσσωρεύονται στο λίπος, το συκώτι, τα νεφρά και τους σιελογόνους αδένες.

Η οξεία δηλητηρίαση μπορεί να οδηγήσει σε μακροχρόνιες νευρολογικές και ψυχιατρικές επιπτώσεις, αλλά τα στοιχεία είναι ακόμα ασαφή. Υπάρχουν διαφορές μεταξύ των φυτοφαρμάκων στο κλινικό σύνδρομο που προκαλούν και στη συχνότητα και τη διάρκεια της αναπνευστικής ανεπάρκειας και του θανάτου (Vale, 2015).

2.1.3 ΚΑΡΒΑΜΙΔΙΚΑ

Τα καρβαμιδικά είναι μια κατηγορία γεωργικών φαρμάκων δομικά και μηχανιστικά παρόμοια με τα οργανοφωσφορικά (OP) φυτοφάρμακα. Τα καρβαμιδικά είναι N-μεθυλ καρβαμιδικά που προέρχονται από ένα καρβαμικό οξύ και προκαλούν καρβαμυλίωση της ακετυλοχολινεστεράσης σε νευρωνικές συνάψεις και νευρομυϊκές συνδέσεις. Ενώ διαθέτουν παρόμοιο μηχανισμό δράσης με τη μη αναστρέψιμη φωσφορυλίωση της ακετυλοχολινεστεράσης από οργανοφωσφορικά άλατα, τα καρβαμικά συνδέονται με την ακετυλοχολινεστεράση αναστρέψιμα. Στη συνέχεια, τα καρβαμιδικά έχουν παρόμοια τοξικολογική εμφάνιση με τις δηλητηριάσεις με OP με διάρκεια τοξικότητας που είναι συνήθως μικρότερη από 24 ώρες. Συνήθεις παράγοντες που οδηγούν σε τοξική έκθεση είναι το aldicarb, το carbofuran, το carbaryl, το ethinenocarb, το fenobucarb, το oxamyl, το methomyl, το pirimicarb, το propoxur και το trimethacarb.

Τοξικές εκθέσεις σε καρβαμιδικά άλατα μπορεί να προκύψουν μέσω δερματικής, εισπνεόμενης και γαστρεντερικής έκθεσης. Η ταξινόμηση των φυτοφαρμάκων του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (ΠΟΥ) προσδιορίζει πέντε ομάδες με βάση τα δεδομένα LD50 με από του στόματος χρήση σε αρουραίους. Η σοβαρότητα των συμπτωμάτων εξαρτάται από την ταξινόμηση του φυτοφαρμάκου καθώς και από τη δόση έκθεσης.

Οι περιπτώσεις δηλητηρίασης από καρβαμιδικό οξύ σχετίζονται συχνότερα με σκόπιμη από του στόματος κατάποση ή δερματική έκθεση λόγω επαγγέλματος. Στον αναπτυσσόμενο κόσμο, έχουν αναφερθεί περιπτώσεις μεγάλων εστιών από μολυσμένα τρόφιμα και καλλιέργειες. Με βάση τη φαρμακοκινητική των διάφορων καρβαμιδικών που συναντώνται, είναι δυνατή η ταχεία εμφάνιση συμπτωμάτων δευτερογενώς από την έκθεση στο δέρμα. Το πρόβλημα μπορεί να προκύψει από συνδυασμένες δερματικές και εισπνεόμενες εκθέσεις μετά από εργασία σε περιοχές που έχουν πρόσφατα ψεκαστεί με εντομοκτόνα. Έχουν αναφερθεί παιδιατρικά κρούσματα που προκλήθηκαν από παιχνίδι σε αθλητικό γήπεδο μετά από ψεκασμό με εντομοκτόνο (Silberman & Taylor, 2022).

2.1.4 ΟΡΓΑΝΟΧΛΩΡΙΩΜΕΝΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα είναι λιπόφιλες, χημικά σταθερές και ελάχιστα πτητικές ουσίες με ιδιαίτερα χαμηλή ταχύτητα βιομετατροπής, οι οποίες είναι πρακτικά αδύνατο να μετατραπούν σε μεγαλύτερης πολικότητας μεταβολίτες, οπότε και θα μπορούσαν να αποβληθούν από τον οργανισμό ευκολότερα. Παρότι οι ιδιότητες αυτές τα καθιστούν ιδιαίτερα αποτελεσματικά στην καταπολέμηση των εντόμων, ωστόσο ευθύνονται για τη βιοσυσσώρευσή τους στους οργανισμούς, την παραμονή τους στο περιβάλλον και τη βιομεγέθυνσή τους στην τροφική αλυσίδα. Υπολείμματα οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων έχουν ανιχνευτεί στο πλάσμα και στους ιστούς ανθρώπων που πιθανότατα δεν είχαν καν εκτεθεί σε αυτά (Μακρόπουλος & Ματθόπουλος, 2013).

2.1.5 ΠΥΡΕΘΡΟΕΙΔΗ

Τα πυρεθροειδή είναι συνθετικά παράγωγα φυσικών πυρεθρινών που εξάγονται από το *Chrysanthemum cinerariaefolium*. Είναι 2250 φορές πιο τοξικά για τα έντομα παρά για τα σπονδυλωτά, λόγω του μικρότερου μεγέθους των εντόμων, της χαμηλότερης θερμοκρασίας του σώματος και της ευαισθησίας νατρίου. Συγκεκριμένα, τρεις πυρεθροειδείς ενώσεις, δηλαδή η δελταμεθρίνη, η περμεθρίνη και η άλφα-κυπερμεθρίνη, χρησιμοποιούνται συνήθως ως εντομοκτόνα και συνιστώνται για καταπολέμηση των εντόμων στο σπίτι, επειδή θεωρούνται σχετικά μη τοξικές για τον άνθρωπο σε όλα τα στάδια της ζωής. Ωστόσο, πρόσφατα δεδομένα δείχνουν ότι δεν είναι εντελώς ακίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία, καθώς μπορεί να εισέλθουν στο σώμα μέσω της επαφής με το δέρμα, με εισπνοή, με νερό ή τροφή, όπου το επίπεδο απορρόφησης τους ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο τροφής. Η περμεθρίνη φαίνεται να έχει δυσμενή επίδραση στη γονιμότητα, στο ανοσοποιητικό σύστημα, στον καρδιαγγειακό και ηπατικό μεταβολισμό καθώς και στην ενζυματική δραστηριότητα. Η δελταμεθρίνη προκαλεί φλεγμονή, νεφρο- και ηπατοτοξικότητα και επηρεάζει τη δραστηριότητα των αντιοξειδωτικών ενζύμων στους ιστούς. Η άλφα-κυπερμεθρίνη

μπορεί να βλάψει το ανοσοποιητικό και να δράσει αυξάνοντας τα επίπεδα γλυκόζης και λιπιδίων στο αίμα (Chrustek et al., 2018).

2.2 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Ως βαρέα μέταλλα ορίζονται τα μεταλλικά στοιχεία που έχουν σχετικά υψηλή πυκνότητα σε σύγκριση με αυτά που υπάρχουν στο νερό. Με την προϋπόθεση ότι η βαρύτητα και η τοξικότητα συνδέονται μεταξύ τους, στα βαρέα μέταλλα περιλαμβάνονται επίσης τα μεταλλοειδή, όπως το αρσενικό, που είναι ικανά να προκαλέσουν τοξικότητα ακόμα και όταν η έκθεση σ' αυτά είναι σχετικά μικρή. Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει μια αυξανόμενη οικολογική και παγκόσμια ανησυχία για τη δημόσια υγεία, που σχετίζεται με τη μόλυνση του περιβάλλοντος από αυτά τα μέταλλα. Επίσης, η ανθρώπινη έκθεση έχει αυξηθεί δραματικά ως αποτέλεσμα της εκθετικής αύξησης της χρήσης τους σε αρκετές βιομηχανικές, γεωργικές, οικιακές και τεχνολογικές εφαρμογές. Οι αναφερόμενες πηγές βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον περιλαμβάνουν γεωγενείς, βιομηχανικές, γεωργικές, φαρμακευτικές, οικιακές εκροές και ατμοσφαιρικές πηγές. Η περιβαλλοντική ρύπανση είναι πολύ εμφανής σε περιοχές σημειακών πηγών όπως τα ορυχεία, τα χυτήρια, τα μεταλλουργεία και άλλους βιομηχανικούς χώρους εργασίας με βάση τα μέταλλα (Tchounwou et al., 2012).

Μια πηγή υδραργύρου και μόλυβδου είναι η βιοτεχνική εξόρυξη χρυσού. Για παράδειγμα, στην περιοχή εξόρυξης χρυσού Tongguan, Shaanxi, στην Κίνα, οι συγκεντρώσεις αυτών των μετάλλων σε τοπικά παραγόμενα δημητριακά και λαχανικά ξεπέρασαν τα επίσημα όρια ανοχής και αποτελούσαν πιθανό κίνδυνο για την υγεία των ανθρώπων που τα καταλάωναν. Μόλυβδος και κάδμιο από ένα ορυχείο σιδήρου στο Μαρόκο ανιχνεύτηκαν σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα όργανα των ζώων της περιοχής, πολύ υψηλότερες από τα αποδεκτά όρια. Ομοίως, στην Ισπανία, τα πρόβατα κοντά σε ορυχείο βρέθηκαν να έχουν μολυνθεί από μόλυβδο, με επίπεδα σε δείγματα ήπατος 87,5% πάνω από τα μέγιστα επιτρεπόμενα επίπεδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Στις βιομηχανικές περιοχές υπάρχει συχνά εκτεταμένη περιβαλλοντική μόλυνση από μέταλλα. Στη Ρουμανία, οι καλλιέργειες μολύνθηκαν με μόλυβδο, κάδμιο, χαλκό και

ψευδάργυρο, υπερβαίνοντας τα μέγιστα αποδεκτά επίπεδα σε ορισμένα δείγματα (Thompson & Darwish, 2019).

Αν και τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά στοιχεία που βρίσκονται σε όλο τον φλοιό της γης, η μεγαλύτερη περιβαλλοντική μόλυνση και η ανθρώπινη έκθεση σ' αυτήν προκύπτουν από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως η εξόρυξη και η τήξη, η βιομηχανική παραγωγή και χρήση, και η οικιακή και γεωργική χρήση μετάλλων και ενώσεων που περιέχουν μέταλλα. Η μόλυνση του περιβάλλοντος μπορεί επίσης να προκληθεί μέσω της διάβρωσης μετάλλων, της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, της διάβρωσης του εδάφους με μεταλλικά ιόντα και της έκπλυσης βαρέων μετάλλων, της εκ νέου εναιώρησης των ιζημάτων και της εξάτμισης μετάλλων τόσο από τους υδάτινους πόρους στο έδαφος όσο και τα υπόγεια ύδατα. Φυσικά αίτια επίσης όπως καιρικά φαινόμενα και ηφαιστειακές εκρήξεις έχουν αναφερθεί ότι συμβάλλουν σημαντικά στη ρύπανση από βαρέα μέταλλα. Οι βιομηχανικές πηγές αφορούν την επεξεργασία μετάλλων σε διωλιστήρια, την καύση άνθρακα σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής, την καύση πετρελαίου, τους πυρηνικούς σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής και τις γραμμές υψηλής τάσης, τα πλαστικά, τα υφάσματα, την μικροηλεκτρονική, τη συντήρηση ξύλου και τις μονάδες επεξεργασίας χαρτιού (Tchounwou et al., 2012).

2.3 ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ

Το πλαστικό είναι ένα εξαιρετικά χρήσιμο υλικό στις σύγχρονες κοινωνίες που έχει βελτιώσει σημαντικά την ποιότητα ζωής των ανθρώπων. Η ποσότητα των πλαστικών απορριμμάτων που παράγονται, η οποία αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, αναμένεται να υπερδιπλασιαστεί έως το 2050. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια της πανδημίας COVID-19, η χρήση πλαστικών μιας χρήσης αυξήθηκε και επομένως αυτές οι προβλέψεις πιθανότατα θα αποδειχτούν ακόμα πιο δυσοίωνες. Η αφθονία της πλαστικής ρύπανσης έχει οδηγήσει σε μεγάλη συσσώρευση δευτερογενών μικροπλαστικών (MPs) εντός του θαλάσσιου περιβάλλοντος, ως αποτέλεσμα τόσο της υποβάθμισης όσο και του κατακερματισμού αυτών των μεγαλύτερων πλαστικών. Τα MPs εισάγονται στο θαλάσσιο περιβάλλον από μια ποικιλία διαφορετικών πηγών και οδών. Οι πηγές MP από τη γη περιλαμβάνουν τον αγροτικό τομέα, τον τουρισμό, τα

προϊόντα προσωπικής φροντίδας, τα οικιακά απόβλητα και τις μεταφορές αλλά μπορεί επίσης να προέρχεται από θαλάσσιες πηγές όπως η αλιεία και η ναυτιλία.

Τα MPs είναι πανταχού παρόντα και έχουν εντοπιστεί σε κάθε οικοσύστημα που έχει διερευνηθεί μέχρι σήμερα, συμπεριλαμβανομένων των διαπαλιρροιακών και υποπαλιρροϊκών ιζημάτων, του θαλασσινού νερού, της Αρκτικής και των περιοχών της Ανταρκτικής. Έχουν καταγραφεί MPs από την κορυφή του Έβερεστ μέχρι και στην τάφρο των Μαριαννών, όπου εντοπίστηκε μια πλαστική σακούλα μιας χρήσης σε βάθος περίπου 10.900 m (Joyce et al., 2022).

Τα MPs θεωρούνται δυνητικά επικίνδυνα λόγω της φυσικής και χημικής τους σύνθεσης και της ανθεκτικής φύσης τους, έχοντας την ικανότητα να επηρεάζουν τόσο το υδρόβιο οικοσύστημα όσο και τους οργανισμούς. Τα MPs έχουν καταποθεί από πολλούς οργανισμούς όπως τα ψάρια, τα θαλασσοπούλια, τα γαστερόποδα και τα καρκινοειδή δεκάποδα. Οι επιπτώσεις της έκθεσης σε MPs τόσο των ανθρώπων όσο και των θαλάσσιων οργανισμών θεωρούνται βασικά ερευνητικά θέματα τα τελευταία χρόνια (Joyce et al., 2022).

2.4 ΑΛΛΑ

Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες: Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH- polycyclic aromatic hydrocarbon) εμφανίζονται κυρίως μετά από ατελή καύση ή πυρόλυση της οργανικής ύλης ή από βιομηχανικές διεργασίες. Η μόλυνση των τροφίμων προέρχεται από το περιβάλλον, τη βιομηχανία ή το μαγείρεμα στο σπίτι (όπως όταν χρησιμοποιούνται καύσιμα βιομάζας). Αυτές οι ενώσεις φαίνεται να είναι γονιδιοτοξικές και καρκινογόνες. Οι πετρελαιοκηλίδες από πλοία μεταφοράς στον ωκεανό είναι πολύ συχνές και θα οδηγήσουν σε μόλυνση των θαλασσινών τροφίμων. Εκτός από τις ενώσεις πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH) που σχετίζονται με το πετρέλαιο, συχνά χρησιμοποιούνται χημικά διασκορπιστικά για τον μετριασμό των επιδράσεων του πετρελαίου στον ωκεανό. Μετά την πετρελαιοκηλίδα της BP Deepwater Horizon στη Λουιζιάνα των Η.Π.Α., το 2010, η ομοσπονδιακή κυβέρνηση ανταποκρίθηκε στις ανησυχίες για την ασφάλεια των θαλασσινών, υποκινώντας πρωτόκολλα για δειγματοληψία και ανάλυση τροφίμων για τον προσδιορισμό της ασφαλούς κατανάλωσης τους (Thompson & Darwish, 2019).

Βιομηχανικά Χημικά: Οι επίμονοι οργανικοί ρύποι (persistent organic pollutants-POPs) είναι συνθετικές οργανικές χημικές ουσίες. Μερικά χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία, άλλα ως φυτοφάρμακα και άλλα είναι υποπροϊόντα από τη βιομηχανία ή την καύση. Περιλαμβάνουν φυτοφάρμακα όπως το αλδρίνη, το χλωρδάνιο και το DDT (Dichlorodiphenyltrichloroethane), βιομηχανικές χημικές ουσίες όπως τα PCB (polychlorinated biphenyls) και τα HCB (hexachlorobenzene), και ανεπιθύμητα παραπροϊόντα όπως οι διβενζοδιοξίνες και τα διβενζοφουράνια. Δεν διαλύονται στο περιβάλλον, κατανέμονται παγκοσμίως στα εναέρια και ωκεάνια ρεύματα και συσσωρεύονται στα ζώα μέσω της τροφικής αλυσίδας (συμπεριλαμβανομένων των ανθρώπων). Οι παρενέργειές τους εξαρτώνται από το είδος της χημικής ουσίας και το είδος της μόλυνσης. Για παράδειγμα, μπορεί να έχουν επιπτώσεις στο αναπαραγωγικό ή ανοσοποιητικό σύστημα ή να αυξάνουν τον κίνδυνο καρκίνου (Thompson & Darwish, 2019).

Φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας: Ο όρος φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας (Pharmaceutical and personal care products-PPCPs) περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα ουσιών, που μπορεί να εισέλθουν στο περιβάλλον και από εκεί σε πηγές τροφίμων ή νερού. Τα αντιμικροβιακά και άλλα φάρμακα μπορεί να προέρχονται από τη χρήση τόσο σε ανθρώπους όσο και σε ζώα. Για παράδειγμα, τα απόβλητα χοίρων, που περιέχουν αντιμικροβιακά, μπορεί να μολύνουν τόσο το νερό όσο και τα τρόφιμα. Εκτός από την πολύ πραγματική απειλή της αυξημένης μικροβιακής αντοχής μέσω της έκθεσης σε εξωτερικές πηγές αυτών των χημικών ουσιών, έχει επίσης αποδειχθεί ότι πολλά φάρμακα έχουν και άλλες παρενέργειες, συμπεριλαμβανομένης της ενδοκρινικής διαταραχής. Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα ίδια τα φαρμακευτικά προϊόντα μπορεί να είναι μολυσμένα, όπως για παράδειγμα, πολλά φυτικά προϊόντα (Thompson & Darwish, 2019).

Ραδιενεργά στοιχεία: Τα περισσότερα ραδιενεργά στοιχεία δεν υπήρχαν στη φύση και η μόλυνση του εδάφους με τέτοια υλικά έχει γίνει πρόβλημα από τότε που αναπτύχθηκαν πυρηνικά όπλα και αντιδραστήρες.

Μετά τη ζημιά από το τσουνάμι που επηρέασε το πυρηνικό εργοστάσιο της Φουκουσίμα στην Ιαπωνία το 2011, η παρατήρηση των δειγμάτων τροφίμων και νερού εντόπισε μόλυνση πάνω από τις επιτρεπόμενες τιμές προσωρινής ρύθμισης και τέθηκαν ορισμένοι περιορισμοί. Ραδιονουκλεοτίδια έχουν επίσης ανιχνευθεί σε θαλασσινά στην

Ινδία, σε διάφορα τρόφιμα στα Βαλκάνια και σε τρόφιμα και στο πόσιμο νερό στην Ελβετία. Διενεργούνται αξιολογήσεις επικινδυνότητας, για να διασφαλιστεί ότι τα επίπεδα παραμένουν εντός των αποδεκτών ορίων. Στις ΗΠΑ, υπάρχει κανόνας της FDA σχετικά με τη ραδιενέργεια ουρανίου, ραδίου, σωματιδίων άλφα, σωματιδίων βήτα και φωτονίων στο εμφιαλωμένο νερό (Thompson & Darwish, 2019).

Ηλεκτρονικά Απόβλητα: Η σύγχρονη κοινωνία έχει επιβαρυνθεί με πολλές ηλεκτρικές συσκευές και τα ηλεκτρονικά απόβλητα (ή τα ηλεκτρικά απόβλητα) έχουν γίνει μείζον πρόβλημα. Η ακατάλληλη επεξεργασία, για παράδειγμα, η ατελής καύση τέτοιων προϊόντων απελευθερώνει μια ποικιλία ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των PBDE, διοξινών/φουρανίων (PCDD/Fs), PAH, PCB και μετάλλων/μεταλλοειδών. Επιπλέον, η μόλυνση από τέτοιες συσκευές μπορεί να εισέλθει στο πόσιμο νερό και στα τρόφιμα (Thompson & Darwish, 2019).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΞΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ

Το καλλυντικό ορίζεται ως κάθε ουσία ή παρασκεύασμα το οποίο προορίζεται για να έλθει σε επαφή με το ανθρώπινο σώμα εξωτερικά, δηλαδή με το δέρμα, τα νύχια, τα χείλη κ.ά. όπως επίσης και με τη στοματική κοιλότητα. Ο κύριος στόχος των καλλυντικών είναι ο καθαρισμός, ο αρωματισμός, η προστασία, η βελτίωση της εμφάνισης, η διατήρηση σε καλή κατάσταση ή η εξουδετέρωση των σωματικών οσμών (Χούχουλα & Σφλώμος, 2020).

Ανάλογα με τη χρήση τους, τα καλλυντικά ταξινομούνται ως:

1. Καλλυντικά για ατομικό καθαρισμό, όπως σαπούνια, αποσμητικά
2. Διορθωτικά καλλυντικά, όπως μάσκες ομορφιάς, βαφές μαλλιών
3. Προστατευτικά καλλυντικά (αντιηλιακά, αντιρυτιδικά προϊόντα)
4. Καλλωπιστικά καλλυντικά (αρώματα, κραγιόν)
5. Καλλυντικά συντήρησης (ενυδατικές κρέμες, κρέμες ξυρίσματος)
6. Καλλυντικά για την περιποίηση του δέρματος και των μαλλιών
7. Ενεργά καλλυντικά, όπως φθοριωμένες οδοντόπαστες και αντισηπτικά (Χούχουλα & Σφλώμος, 2020).

Σύμφωνα με την οδηγία 76/768/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 27ης Ιουλίου 1976, «ένα καλλυντικό προϊόν που διατίθεται στην αγορά εντός της Κοινότητας δεν πρέπει να προκαλεί βλάβη στην ανθρώπινη υγεία, όταν εφαρμόζεται υπό κανονικές ή ευλόγως προβλέψιμες συνθήκες χρήσης». Τα καλλυντικά προϊόντα έχουν ιστορία που καλύπτει χιλιάδες χρόνια, με τη χρήση πολλών συστατικών από φυτικές, ζωικές και ορυκτές πηγές. Η παρούσα τεχνολογία έχει ως αποτέλεσμα τη χρήση πολλών συνθετικών χημικών ως συστατικών σε καλλυντικά προϊόντα. Η σημερινή τους χρήση, ιδιαίτερα ως είδη για την υγιεινή του σώματος, είναι εκτεταμένη και επηρεάζει τις περισσότερες ομάδες πληθυσμού, αν και ο βαθμός και η φύση μπορεί να διαφέρουν από χώρα σε χώρα.

Στην πράξη, τα καλλυντικά προϊόντα δεν έχουν συσχετιστεί συχνά με σοβαρούς κινδύνους για την υγεία. Ωστόσο, αυτό δεν σημαίνει ότι είναι πάντα ασφαλή στη χρήση, ειδικά όσον αφορά σε πιθανές μακροπρόθεσμες επιπτώσεις. Επειδή τα προϊόντα

αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλο βαθμό και για ένα μεγάλο μέρος της ανθρώπινης ζωής, έχει δημιουργηθεί η ανάγκη να εξασφαλιστεί, στο μέτρο του δυνατού, η ασφάλειά τους κατά τη χρήση μέσω συστηματικών ελέγχων της περιεκτικότητας των συστατικών και της τοξικότητάς τους (europa.eu).

Στην παραγωγή καλλυντικών χρησιμοποιούνται αρκετές χημικές ουσίες κάποιες από αυτές έχει εξακριβωθεί ότι είναι επιβλαβείς, με αποτέλεσμα η χρήση τους να εγκυμονεί κινδύνους για την υγεία των καταναλωτών. Στις ουσίες αυτές περιλαμβάνονται βαρέα μέταλλα, στεροειδή, υδροκινόνη, φαινόλες, νιτροζαμίνες και άλλα (Nduka, Kelle & Odiba, 2019).

Στην εικόνα 3 φαίνεται τόσο η άμεση πρόσληψη των ουσιών που βρίσκονται στα καλλυντικά, όσο και ο έμμεσος τρόπος, μέσω της απόρριψής τους και στη συνέχεια μέσω της διάχυσής τους στο περιβάλλον.



Εικόνα 3. Άμεση και έμμεση πρόσληψη χημικών ουσιών από καλλυντικά (Whitehead et al., 2021)

Η κυρίαρχη αντίληψη μέχρι τη δεκαετία του 60 για τα καλλυντικά ήταν ότι η επίδραση τους αφορά μόνο τα σημεία εκείνα της επιφάνειας του δέρματος στα οποία εφαρμόζονταν. Αυτή η αντίληψη όμως αποδείχθηκε ψευδής. Για παράδειγμα από τα κλασικά χρόνια μέχρι και το μεσαίωνα και ακόμα και στις αρχές του 20ου αιώνα οι βαφές που χρησιμοποιούνταν για μακιγιάζ αποδείχθηκε ότι υπήρχαν βαρέα τοξικά μέταλλα όπως οξείδιο του μολύβδου, του υδράργυρου και του καδμίου. Τη δεκαετία

του 1930 τα προϊόντα αποτρίχωσης εμπεριείχαν θάλλιο, και το οποίο προκάλεσε πολύ σοβαρά περιστατικά θανατηφόρων δηλητηριάσεων στους καταναλωτές. Το διάστημα 1958-59 ξέσπασε μία επιδημία φωτοαλλεργικών αντιδράσεων στην Αγγλία και αλλού εξαιτίας των αλογόνων καλλυντικών που περιείχαν σαλικυλανιλίδια. Επίσης, τη δεκαετία του 1950-60 οι φλεγμονώδεις λοιμώξεις και δερματικές αντιδράσεις σε Ευρώπη και Ηνωμένες Πολιτείες πήραν τη μορφή επιδημίας εξαιτίας της χρήσης αποσμητικών που περιείχαν ζιρκόνιο (Nohynek et al., 2010).

Εξαιτίας των προβλημάτων που δημιουργήθηκαν από τη χρήση επικίνδυνων συστατικών ουσιών στα καλλυντικά παρουσιάστηκε επιτακτική η ανάγκη από τη δεκαετία 60 και μετά, να δημιουργηθούν εργαλεία που να αξιολογούν την ασφάλεια των καλλυντικών όπως οι δοκιμές ευαισθητοποίησης, φωτοτοξικότητας, φωτοευαισθησίας καθώς και κλινικές μελέτες. Πλέον εδώ και μερικές δεκαετίες γνωρίζουμε ότι κάποιες ουσίες οι οποίες εφαρμόζονται τοπικά μπορούν να διεισδύσουν ή να μεταναστεύσουν διαμέσου του δέρματος στον οργανισμό και να προκαλέσουν σημαντικές βλάβες. Αυτή η διαπίστωση οδήγησε στη δημιουργία δοκιμών ως προς τη δυναμική της διαδερμικής διείσδυσης των διαφόρων στοιχείων που περιλαμβάνονται στα καλλυντικά καθώς και διερεύνηση της συστηματικής τοξικότητας τους (Bocca, Pino, Alimonti & Forte, 2014).

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θέσει μία σειρά από κριτήρια, για να εξασφαλιστεί ότι το τελικό προϊόν θα είναι ασφαλές. Αρχικά δεν απαιτείται άδεια κυκλοφορίας των καλλυντικών προϊόντων, προτού διοχετευτούν στην αγορά ενώ κύριος υπεύθυνος για την ασφάλεια των καλλυντικών και των συστατικών τους είναι ο κατασκευαστής. Εν τούτοις τα φίλτρα UV, τα συντηρητικά, οι χρωστικές και οι βαφές μαλλιών είναι κάποια από τα προϊόντα, ή συστατικά, που απαιτούν έγκριση της ασφαλείας προτού κυκλοφορήσουν στην αγορά. Υπάρχει ένα Παράρτημα II της οδηγίας 76 /768/ ΕΟΚ, στην οποία απαριθμούνται τα απαγορευμένα συστατικά. Οι ουσίες περιορισμένης συγκέντρωσης αναφέρονται και αυτές στο Παράρτημα III της οδηγίας. Για να εγκριθεί ένα προϊόν, υποβάλλεται ένας φάκελος ασφαλείας στην επιστημονική επιτροπή καταναλωτικών προϊόντων ασφαλείας της Ευρωπαϊκής Ένωσης (SCCP, πρώην SCC, SCCNFP που πρόσφατα ονομάστηκε SCCS) και το οποίο εκδίδει Γνώμες αναφορικά με την ασφάλεια των συστατικών. Τελική απόφαση όμως για το αν ένα συστατικό τηρεί τους κανόνες ασφαλείας και άρα μπορεί να συμπεριληφθεί στο αντίστοιχο Παράρτημα

λαμβάνεται από μία συγκεκριμένη ομάδα εργασίας, στην οποία έχουν συμμετοχή όλα τα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Nohynek, Antignac, Re & Toutain, 2010).

Στις "Σημειώσεις καθοδήγησης για τη δοκιμή συστατικών καλλυντικών και την αξιολόγηση της ασφάλειάς τους" (SCCP 2006) καταγράφονται οι απαιτήσεις ασφαλείας για τα συστατικά των καλλυντικών. Σε γενικές γραμμές ο έλεγχος για τα συστατικά των καλλυντικών (παραδείγματος χάριν τα φίλτρα UV και οι βαφές μαλλιών) περιλαμβάνει τα παρακάτω:

- Χρήση και φυσικά/χημικά δεδομένα
- Οξεία τοξικότητα
- Δερματική απορρόφηση/διείσδυση
- Δερματικός ερεθισμός
- Ερεθισμός του βλεννογόνου
- Ευαισθησία του δέρματος
- Υποχρόνια τοξικότητα
- Γενετική τοξικότητα
- Φωτοτοξικότητα και φωτογονοτοξικότητα
- Ανθρώπινα δεδομένα

Στις περιπτώσεις εκείνες στις οποίες αναμένουμε μία αξιολογητή λήψη από το στόμα ή μέσω της δερματικής διείσδυσης τότε λαμβάνονται υπόψη το τοξικολογικό προφίλ της ουσίας και η χημική της δομή και ίσως να απαιτούνται και τα παρακάτω:

- Τοξικοκινητική
- Τερατογένεση, αναπαραγωγική τοξικότητα, καρκινογένεση και πρόσθετη γονοτοξικότητα (Nohynek, Antignac, Re & Toutain, 2010).

Οι δοκιμές σε ζώα για τα καλλυντικά είναι ένα θέμα που απασχολεί πολύ τη διεθνή κοινότητα και την κοινή γνώμη. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση γίνεται μία προσπάθεια να σταματήσουν οι δοκιμές σε ζώα για μια ποικιλία προϊόντων, όπως καλλυντικών, ειδών υγιεινής και προϊόντων οικιακής χρήσης. Η οδηγία της ευρωπαϊκής ένωσης, μετά το 2002, για τα καλλυντικά στόχο έχει να απαγορευτεί η χρήση πειραματόζωων στην τελική δοκιμή των καλλυντικών προϊόντων. Προς το παρόν βρίσκονται σε ισχύ οι εθνικές απαγορεύσεις στην Αγγλία, τη Γερμανία, την Αυστρία, τις Κάτω χώρες . Στις ΗΠΑ είναι υποχρεωτική η δοκιμή σε ζώα για ορισμένους τύπους τελικών προϊόντων. Οι διαθέσιμες ρυθμιστικές δοκιμές *in vitro* προς το παρόν μέσα σε αυτό το Πλαίσιο συμπεριλαμβάνουν μεθόδους για θέματα όπως ο ερεθισμός των ματιών, η διαβρωτικότητα του δέρματος, ή γονοτοξικότητα, η δερματική διείσδυση και ο φωτοερεθισμός. Ο Οργανισμός Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης σε σχέδιο ενημέρωσης των κατευθυντήριων γραμμών του ως προς τον ερεθισμό των ματιών και του δέρματος υποστηρίζει τη χρήση μεθόδων *in vitro* ή *ex vitro*, προτού αρχίσουν οι μελέτες σε ζώα. Προς το παρόν οι δοκιμές για αυτά τα τελικά σημεία δεν μπορούν να ολοκληρωθούν *in vitro* αλλά τα εν δυνάμει διαβρωτικά συστατικά και προϊόντα μπορούν να ταξινομηθούν, χωρίς να απαιτείται να γίνουν πειράματα σε ζώα. Οι ρυθμιστικές δοκιμές γονοτοξικότητας δύνανται να ολοκληρωθούν μόνο με τη χρήση μεθόδων *in vitro*, φτάνει να λαμβάνεται ένα σαφές αρνητικό αποτέλεσμα για κάθε δοκιμή. Τα δεδομένα που προέκυψαν από τις μελέτες δερματικής διείσδυσης που υλοποιήθηκαν μέχρι τώρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να βελτιωθούν οι αξιολογήσεις κινδύνου. Τα νέα δεδομένα και οι εξελίξεις σε τομείς όπως της ευαισθητοποίησης του δέρματος και του ερεθισμού του, δημιουργούν αισιοδοξία ότι στο εγγύς μέλλον αυτές οι πληροφορίες μπορούν να αντληθούν χωρίς να χρησιμοποιούνται πειραματόζωα (Indans, 2002).

Το τυπικό της διαδικασίας αξιολόγησης ασφάλειας των προϊόντων περιλαμβάνει τα παρακάτω στοιχεία(SCCS, 2018):

1. Προσδιορισμός επικινδυνότητας. Γίνονται έλεγχοι για τυχόν εγγενείς τοξικολογικές ιδιότητες της ουσίας, αν δηλαδή υπάρχει περίπτωση να βλάψει τα άτομα που την χρησιμοποιούν. Στηρίζεται στα αποτελέσματα από τις δοκιμές που έχουν γίνει *in vivo*, *ex vivo in vitro*, σε μεθόδους *silico*, κλινικές μελέτες, σε αναφορές περιπτώσεων, επιδημιολογικές μελέτες και δεδομένα από την επιτήρηση μετά την κυκλοφορία (*post-*

marketing surveillance- PMS). Λαμβάνονται επίσης υπόψη μία σειρά από εγγενείς φυσικές ή χημικές ιδιότητες της ουσίας αυτής.

2. Εκτίμηση έκθεσης. Η έκθεση σε ανθρώπους εκτιμάται με βάση τις δηλωμένες λειτουργίες και χρήσεις της ουσίας που χρησιμοποιείται ως συστατικό των καλλυντικών, την ποσότητα της στις ανάλογες κατηγορίες των καλλυντικών προϊόντων καθώς και τη συχνότητα χρήσης της. Η έκθεση ενός προϊόντος αναφέρεται σε ένα συστατικό των καλλυντικών από μία κατηγορία προϊόντων μέσω μιας συγκεκριμένης διαδρομής. Η τελική έκθεση μέσα στο πλαίσιο του NoG προκύπτει από το άθροισμα όλων των εκθέσεων των μεμονωμένων προϊόντων, ούτως ώστε να γίνεται αναφορά σε όλες τις κατηγορίες προϊόντων που χρησιμοποιούν το συστατικό του καλλυντικού καθώς και στις αντίστοιχες οδούς της έκθεσης. Όπου κρίνεται απαραίτητο, η έκθεση ευάλωτων ομάδων ανάμεσα στους καταναλωτές μπορεί να αξιολογηθεί χωριστά (παιδιά, έγκυες κλπ).

Στους πίνακες 1 και 2 υπολογίστηκε η μέση ημερήσια έκθεση για διάφορα καλλυντικά προϊόντα στην Ευρώπη (SCCS, 2018).

Πίνακας 1. Ημερήσια επίπεδα έκθεσης για διαφορετικές κατηγορίες καλλυντικών προϊόντων στην Ευρώπη (SCCS, 2018)

<i>Product type</i>	<i>Estimated daily amount applied</i> q_x (g/d)	<i>Relative daily amount applied</i> ¹ q_x (mg/kg bw/d)	<i>Retention factor</i> ² F_{ret}	<i>Calculated daily exposure</i> $E_{product}$ (g/d)	<i>Calculated relative daily exposure</i> ² $E_{product}$ (mg/kg bw/d)
<i>Bathing, showering</i>					
Shower gel	18.67	279.20	0.01	0.19	2.79
<i>Hair care</i>					
Shampoo	10.46	150.49	0.01	0.11	1.51
Hair styling products	4.00	57.40	0.10	0.40	5.74
<i>Skin care</i>					
Body lotion	7.82	123.20	1.00	7.82	123.20
Face cream	1.54	24.14	1.00	1.54	24.14
Hand cream	2.16	32.70	1.00	2.16	32.70
<i>Make-up</i>					
Liquid foundation	0.51	7.90	1.00	0.51	7.90
Lipstick, lip salve	0.057	0.90	1.00	0.057	0.90
<i>Deodorant</i>					
Deodorant non-spray	1.50	22.08	1.00	1.50	22.08
Deodorant spray	0.69	10.00	1.00	0.69	10.00
<i>Oral hygiene</i>					
Toothpaste (adult)	2.75	43.29	0.05	0.138	2.16
Mouthwash	21.62	325.40	0.10	2.16	32.54

1 The specific body weight of the persons involved in the study is used and not the default value of 60 kg.

2 The retention factor (F_{ret}) was introduced by the SCCNFP to take into account rinsing off and dilution of finished products by application on wet skin or hair (e.g. shower gels, shampoos) (SCCNFP/0321/00); F_{ret} has no units.

Πίνακας 2. Εκτιμώμενα επίπεδα ημερήσιας έκθεσης στην Ευρώπη για καλλυντικά προϊόντα (SCCS, 2018)

<i>Product type</i>	<i>Estimated daily amount applied</i> Q_x (g/d)	<i>Relative daily amount applied</i> Q_x (mg/kg bw/d)	<i>Retention factor</i> ¹ F_{ret}	<i>Calculated daily exposure</i> E_{product} (g/d)	<i>Calculated relative daily exposure</i> E_{product} (mg/kg bw/d)
Hair care					
Hair conditioner ²	3.92	-	0.01	0.04	0.67
Semi-permanent hair dyes (and lotions) ²	35 ml (per application)	-	0.01	Not calculated³	-
Oxidative/permanent hair dyes ²	100 ml (per application)	-	0.01	Not calculated³	-
Make-up					
Make-up remover ²	5.00	-	0.10	0.50	8.33
Eye shadow ²	0.02	-	1.00	0.02	0.33
Mascara ²	0.025	-	1.00	0.025	0.42
Eyeliner ²	0.005	-	1.00	0.005	0.08
Deodorant					
Deodorant aerosol spray (ethanol-based) ⁴	1.43	20.63	1.00	1.43	20.63

1 The retention factor (F_{ret}) was introduced by the SCCNFP to take into account rinsing off and dilution of finished products by application on wet skin or hair (e.g. shower gels, shampoos, ...) (SCCNFP/0321/00). F_{ret} has no units.

2 Product categories not covered by Hall *et al.*, 2005, 2011: existing daily application amounts are divided by the mean human body weight of 60 kg.

3 Daily exposure value not calculated due to the low frequency of exposure.

3. Εκτίμηση δόσης απόκρισης. Για να συσχετιστεί η έκθεση και η τοξική απόκριση καθορίζεται ένα σημείο αναχώρησης Point Of Departure (POD). Το POD είναι το σημείο δόσης -απόκρισης που σηματοδοτεί την έναρξη μιας παρέκτασης μικρής δόσης.

4. Χαρακτηρισμός κινδύνου. Για να χαρακτηριστεί το επίπεδο επικινδυνότητας μιας ουσίας η προϊόντος, γίνεται εστίαση στις συστηματικές επιδράσεις. Το περιθώριο ασφαλείας MoS, στην περίπτωση της "επίδρασης κατώφλιού", υπολογίζεται κατά κύριο λόγο από μελέτες σχετικές με τη στοματική τοξικότητα, σε περίπτωση που δεν υπάρχουν αξιόπιστα δεδομένα για τη δερματική τοξικότητα. Για να μετρηθεί η τοξικότητα από το στόμα χρησιμοποιείται η εξίσωση $MoS = POD_{sys} / SED$ Το POD_{sys} περιγράφει τη δόση της συστηματικής έκθεσης σε μία ουσία και υπολογίζεται από την από το στόμα POD χρησιμοποιώντας την αναλογία της ουσίας που απορροφάται συστηματικά. Το SED αντιπροσωπεύει τη Δόση Συστημικής Έκθεσης. Για επιδράσεις χωρίς κατώφλι- όπως το καρκινογόνο αποτέλεσμα χωρίς κατώφλι - ο κίνδυνος εφ όρου ζωής δίνεται συχνά με βάση το bmd 10 (απόκριση δόσης αναφοράς για απόκριση 10%)

(SCCS, 2018). Είναι πολύ σημαντικό να γνωρίζουμε τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των ουσιών, γιατί αυτές μπορεί να κρύβουν πολλούς κινδύνους για την υγεία. Για παράδειγμα, μία υδρόφοβη ένωση χαμηλού μοριακού βάρους (MW) υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να διεισδύσει μέσα στο δέρμα πολύ πιο εύκολα από μία υδρόφιλη ένωση υψηλού MW. Οι ιδιότητες που προαναφέρθηκαν προσδιορίζουν ταυτόχρονα τους φυσικούς κινδύνους που εμπεριέχονται στην ίδια την ουσία (όπως η διαβρωτικότητα όπως διαφαίνεται από το pH του υδατικού διαλύματος, η κτητικότητα, η εκρηκτικότητα, η ευφλεκτότητα). Τέλος κάποια προγράμματα QSAR και κάποια εμπειρικά μοντέλα χρειάζονται τις τιμές των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των ουσιών ως εισροές, για να εκτιμηθούν *in silico* οι ιδιότητες και οι πιθανές βιολογικές επιδράσεις. Οι κυριότερες ελάχιστες προδιαγραφές για οποιαδήποτε ουσία εμπεριέχεται σε καλλυντικά και χρήζει αξιολόγησης είναι:

- 1) Χημική ταυτότητα
- 2) Φυσική μορφή
- 3) MW
- 4) Χαρακτηρισμός και καθαρότητα της χημικής ουσίας, συμπεριλαμβανομένης της σύνθεσης ισομερών
- 5) Χαρακτηρισμός των ρύπων ή των συνοδευτικών μολυσματικών ουσιών
- 6) Διαλυτότητα
- 7) Συντελεστής κατανομής (Log Pow)
- 8) Πίεση ατμών (πτητικά υγρά)
- 9) Ομοιογένεια και σταθερότητα
- 10) Περαιτέρω φυσικές και χημικές ιδιότητες εάν είναι σχετικές για την αξιολόγηση της ασφάλειας (SCCS, 2018).

3.1 ΑΡΩΜΑΤΑ

Τα αρωματικά υλικά χρησιμοποιούνται σε μεγάλη γκάμα καταναλωτικών προϊόντων, που κυμαίνονται από αρώματα μέχρι προϊόντα για το δέρμα όπως κρέμες, λοσιόν, απορρυπαντικά και διάφορα άλλα ατομικής υγιεινής και περιποίησης καθώς και προϊόντα για το σπίτι. Η πιθανότητα έκθεσης σε αυτά τα υλικά είναι πολύ υψηλή, ιδιαίτερα για εκείνα τα προϊόντα που έρχονται σε άμεση επαφή με το δέρμα. Πιθανές δερματικές παθήσεις που συνδέονται με τη χρήση αρωμάτων περιλαμβάνουν την ερεθιστική δερματίτιδα, τη δυσχρωμία, την αλλεργική δερματίτιδα εξ επαφής και τη φωτοευαισθησία (φωτοτοξικότητα και φωτοαλλεργία) που σχετίζονται με αρώματα. Ένα συγκεκριμένο προϊόν αρώματος μπορεί να περιέχει 50–300 διαφορετικά συστατικά (Bickers et al., 2003).

Για να πραγματοποιηθεί μια επαρκής αξιολόγηση ασφάλειας των αρωματικών υλικών απαιτείται να καθοριστούν τα χαρακτηριστικά της βασικής χημικής τους δομής. Η χημική δομή βοηθά στην πρόβλεψη της διαδερμικής απορρόφησης, του μεταβολισμού και της διάθεσης και των λειτουργικών ομάδων που μπορούν να επηρεάσουν την τοξικότητα.

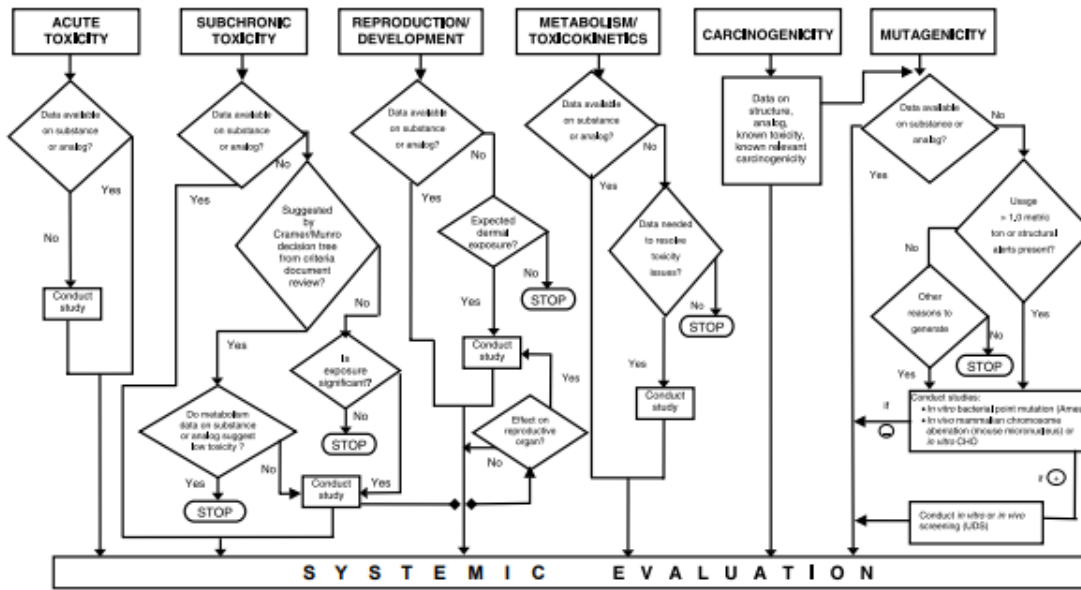
Παρά το γεγονός ότι περιλαμβάνουν περισσότερες από 2600 διακριτές χημικές ουσίες, τα αρωματικά υλικά μπορούν να ταξινομηθούν σε περίπου 23 βασικές δομικές ομάδες (Πίν.3) (Bickers et al., 2003).

Πίνακας 3. Ταξινόμηση των συστατικών των αρωμάτων με βάση τη χημική δομή (Bickers et al., 2003)

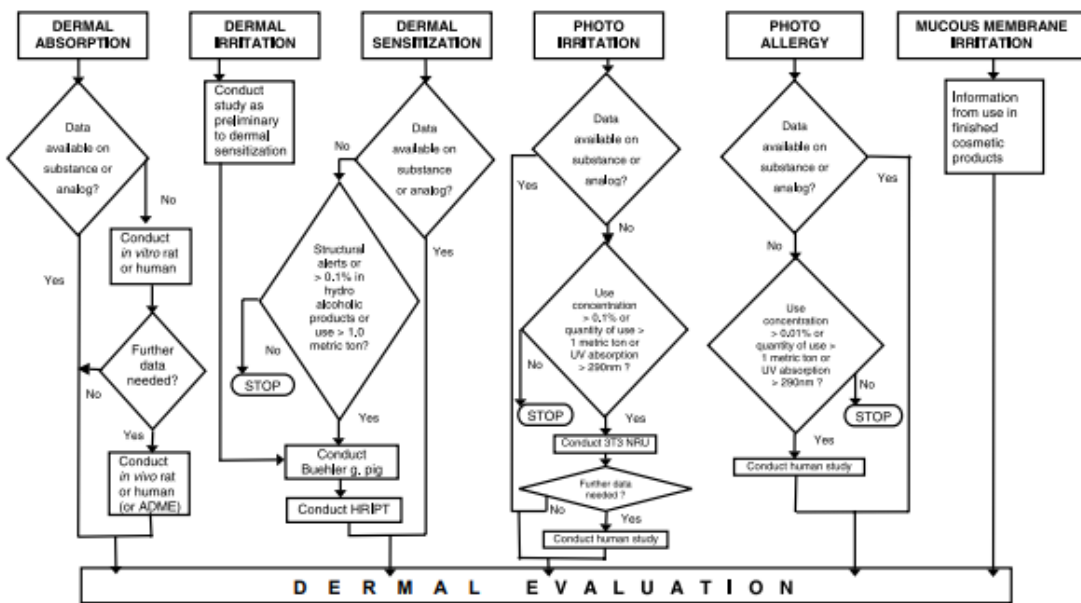
Δομική ομάδα	Αρ. χημικών
Εστέρες	707
Αλκοόλες	302
Κετόνες	259
Αλδεΐδες	207
Αιθέρες	100
Υδρογονάνθρακες	82
Ακετάλες	63
Λακτόνες	61

Καρβοξυλικά οξέα	42
Φαινόλες	40
Νιτρίλια	39
Διοξάνες	31
Πυράνια	27
Διάφορα	27
Βάσεις του Schiff (ιμίνες)	26
Ετεροκυκλικά	25
Εποξιδικά	25
Θειούχα	24
Πυραζίνες	22
Αμίνες/αμίδια	18
Κινολίνες	14
Musks	10
Κουμαρίνες	4

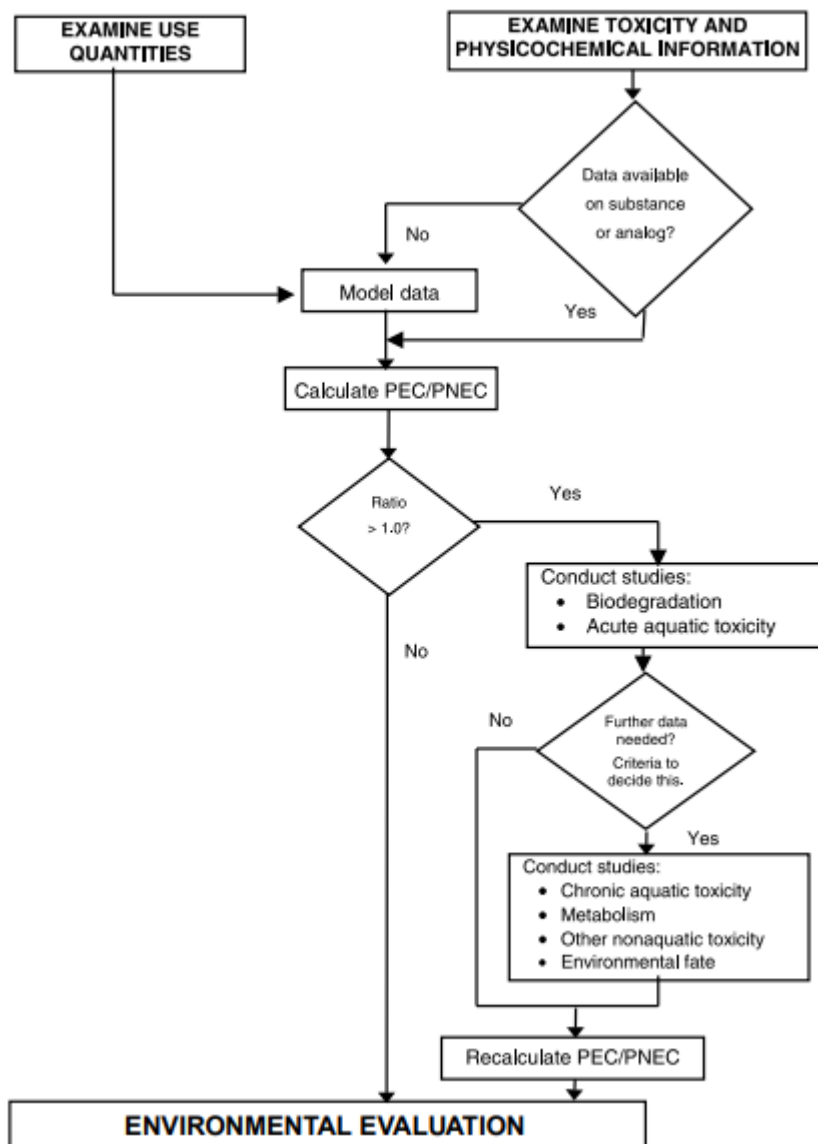
Η αξιολόγηση των χημικών αρωματικών ουσιών για συστηματικές επιδράσεις (Εικ. 4), δερματολογικές επιδράσεις (Εικ. 5) και περιβαλλοντικές επιπτώσεις (Εικ. 6) φαίνονται στις παρακάτω εικόνες. Αυτά τα γραφήματα ροής χρησιμοποιούν ένα ρομβικό πλαίσιο, για να υποδείξουν μία ερώτηση και ένα τετράγωνο ή ορθογώνιο πλαίσιο για την ένδειξη πληροφοριών. Όπως φαίνεται, ορισμένα δεδομένα θεωρούνται θεμελιώδη, ενώ άλλα είναι βοηθητικά. Επίσης, μερικά μονοπάτια φτάνουν σε ένα τέλος, όπου είτε λαμβάνεται απόφαση είτε δεν υπάρχουν άλλα δεδομένα. Θα πρέπει να τονιστεί, ωστόσο, ότι η προσέγγιση του «δέντρου» αποφάσεων χρησιμοποιείται μόνο ως ένα σύνολο κατευθυντήριων γραμμών και κάθε χημική ουσία εξετάζεται κατά περίπτωση στο πλαίσιο της δομικής της τάξης (Bickers et al., 2003).



Εικόνα 4. Διάγραμμα ροής για συστηματική αξιολόγηση συστατικών αρωμάτων (Bickers et al., 2003)



Εικόνα 5. Διάγραμμα ροής για δερματολογική αξιολόγηση συστατικών αρωμάτων (Bickers et al., 2003)



Εικόνα 6. Διάγραμμα ροής για περιβαλλοντική αξιολόγηση συστατικών αρωμάτων (Bickers et al., 2003)

3.2 ΣΥΝΤΗΡΗΤΙΚΑ

Ο βαθμός μικροβιακής επικινδυνότητας επηρεάζεται από τη φυσική κατάσταση του προϊόντος. Τα υδατικά διαλύματα και τα γαλακτώματα λαδιού σε νερό είναι πολύ ευαίσθητα σε μικροβιακή μόλυνση. Τα γαλακτώματα νερού σε λιπαρή βάση είναι λιγότερο ευαίσθητα λόγω της συνεχούς φάσης ελαίου η οποία δρα ως φραγμός στη διείσδυση μικροοργανισμών στην υδατική φάση και επίσης εμποδίζει την εξάπλωση της ανάπτυξης τους μέσω του συστήματος. Αν, όμως, λαμβάνει χώρα διαχωρισμός, η διαχωρισμένη υδατική φάση είναι πολύ ευάλωτη. Τα γαλακτώματα νερού σε λάδι, αν

και λιγότερο επιρρεπή σε μικροβιακή μόλυνση είναι γενικά πιο δύσκολο να διατηρηθούν.

Το νερό, η πρώτη ύλη που είναι κοινή σε πολλά καλλυντικά και είδη υγιεινής, μπορεί συχνά να είναι η κύρια πηγή μόλυνσης. Οι πιο συχνά αναφερόμενοι ρύποι τα τελευταία χρόνια ανήκαν σε γένη όπως *Pseudomonas*, *Klebsiella*, *Achromobacter* και *Alcaligenes*. Αυτά τα βακτήρια βρίσκονται συνήθως στο νερό και είναι πλέον ευρέως γνωστό ότι το νερό που χρησιμοποιείται για την παρασκευή προϊόντων υγιεινής είναι η πιθανή πηγή τους.

Ένας καταναλωτής είναι απίθανο να χρησιμοποιήσει ένα χαλασμένο προϊόν, αλλά θα μπορούσε εν αγνοία του να χρησιμοποιήσει ένα μολυσμένο καλλυντικό ή προϊόν περιποίησης. Ο πιθανός κίνδυνος για την υγεία είναι άμεσα εμφανής, δεδομένου ότι αυτά τα προϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε βρέφη, ηλικιωμένους και ασθενείς (Croshaw, 1976).

Ισοθειαζολινόνη

Μελέτη των de Groot & Herxheimer (1989) εξέτασε την αλλεργική επίδραση του συντηρητικού ισοθειαζολινόνη στο δέρμα 119 ασθενών με το 28% να παρουσιάζει αλλεργική αντίδραση στο συστατικό αυτό. Συγκεκριμένα, τα καλλυντικά που προκάλεσαν αλλεργική αντίδραση ήταν κατά κύριο λόγο «leave-on» προϊόντα σε σχέση με τα «wash-off», που προκάλεσαν μεν, αλλά σε πολύ μικρότερο βαθμό.

Triclosan (TCS)

Οι Lee et al. (2019) σε έρευνα που διεξήγαγαν, αξιολόγησαν τον κίνδυνο του συντηρητικού triclosan, ενός αντιμικροβιακού παρασκευάσματος που χρησιμοποιείται στην καλλυντική βιομηχανία για πάνω από 40 χρόνια. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται ευρέως σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας ως μη ιοντικός αντιμικροβιακός παράγοντας όπως π.χ σε μπάρα ή υγρό σαπούνι, σε αποσμητικά, σε προϊόντα περιποίησης δέρματος, σε προϊόντα περιποίησης ποδιών, σε προϊόντα στοματικής φροντίδας και σε προϊόντα μακιγιάζ. Τα περιθώρια ασφαλείας MoS (margins of safety) έδειξαν ότι η έκθεση σε TCS μπορεί να είναι ανησυχητική με συνδυασμένη χρήση συγκεκριμένων τύπων καλλυντικών και στοματικών προϊόντων περιποίησης και υγιεινής.

BAC, BA, CG, EG, CP, DHA, SDH, IPBC, MCI/MIT, PE, PS, SB

Σε έρευνα των Canavez et al. (2021), με αντικείμενο την εκτίμηση επικινδυνότητας και την αξιολόγηση ως προς την επικινδυνότητα των συντηρητικών μελετήθηκαν τα : χλωριούχο βενζαλκονίο (BAC), βενζυλική αλκοόλη (BA), καπρυλυλική γλυκόλη (CG), αιθυλεξυλγλυκερίνη (EG), χλωροφενεσίνη (CP), αφυδροοξικό οξύ (DHA), αφυδροοξικό νάτριο (SDH), ιωδοπροπυνύλιο καρβαμικός βουτυλεστέρας (IPBC), μεθυλοχλωροϊσοθειαζολινόνη και μεθυλισοθειαζολινόνη (MCI/MIT), φαινοξαιθανόλη (PE), σορβικό κάλιο (PS) και βενζοϊκό νάτριο (SB). Η εκτίμηση επικινδυνότητας αποτελείται από το επίπεδο τοξικότητας, που ορίζεται ως χαμηλό (L), μέτριο (M) ή υψηλό (H) και την τοπική ή συστηματική έκθεση, λαμβάνοντας υπόψη τα τελικά σημεία της ευαισθησίας του δέρματος, του ερεθισμού του δέρματος, τον ερεθισμό των ματιών, τη φωτοτοξικότητα, την οξεία στοματική τοξικότητα, την καρκινογένεση, τη μεταλλαξιογένεση/γονιδιοτοξικότητα και την ενδοκρινική δραστηριότητα. Σε μια προσέγγιση εκτίμησης κινδύνου, τα περισσότερα συντηρητικά είχαν περιθώριο ασφαλείας (MoS) πάνω από 100, εκτός από τα DHA, SDH και EG, λαμβάνοντας υπόψη το χειρότερο σενάριο (100% δερματική απορρόφηση). Ωστόσο, απομονωμένα δεδομένα δεν ορίζουν αξιολόγηση ασφαλείας.

Η επιλογή των συντηρητικών βασίστηκε στη συχνότητα χρήσης στη βιομηχανία καλλυντικών από στοιχεία της Δανικής Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος (2015). Τα συντηρητικά έχουν κατηγορηθεί εδώ και καιρό ως επιβλαβές συστατικό, ωστόσο εξυπηρετούν έναν κρίσιμο σκοπό. Τα πλούσια σε υγρασία περιβάλλοντα που παρέχονται από πολλά προϊόντα υποστηρίζουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Ως εκ τούτου, τα συντηρητικά προστίθενται όχι μόνο για την προστασία του προϊόντος από αλλοίωση και ακούσια μόλυνση αλλά και για την προστασία του καταναλωτή. Η εμφάνιση νέων παθογόνων, ιογενών ή βακτηριακών, πάντα αποτελούσαν σοβαρές προκλήσεις στη δημόσια υγεία σε όλο τον κόσμο. Επί του παρόντος, με αυξημένες συνήθειες υγιεινής, η επιλογή των συντηρητικών μπορεί να επηρεαστεί από την επιλογή των καταναλωτών για ασφαλή προϊόντα (Canavez et al., 2021).

Πριν από τον COVID-19, οι καταναλωτές απέφευγαν τέτοια συστατικά ως συντηρητικά και τεχνητά συστατικά στα προϊόντα ομορφιάς τους, λόγω αντιληπτών κινδύνων για την υγεία. Έχοντας αυξημένη ανησυχία σχετικά με την υγιεινή σε όλες τις κατηγορίες καταναλωτικών συσκευασμένων προϊόντων, οι καταναλωτές είναι πιο

πρόθυμοι να δεχτούν αυτά τα συστατικά, εάν παρέχονται στοιχεία αποτελεσματικότητας και ασφάλειας, τόσο από την προοπτική της υγείας όσο και από περιβαλλοντική σκοπιά. Η άφιξη του νέου κορωνοϊού έχει ωθήσει περαιτέρω την αντίληψη ότι το φυσικό δεν είναι πάντα καλύτερο, ειδικά όταν πρόκειται για την ασφάλεια των συστατικών και τη διάρκεια ζωής (Canavez et al., 2021).

Parabens

Μεταξύ των συντηρητικών, τα parabens θεωρούνται ως υπεύθυνα ενδοκρινικών διαταραχών, ιδιαίτερα το propylparaben και το butylparaben. Από πολλές μελέτες παρατηρήθηκε ότι τα parabens είχαν την ικανότητα να μιμούνται χημικά την οιστρογονική δραστηριότητα, με δυσμενή αποτελέσματα για την υγεία (Howdeshell et al., 2016· Orton et al., 2014). Επιπλέον, τα parabens φαίνεται να παίζουν ρόλο στην ανάπτυξη καρκίνου του μαστού, των ωοθηκών και των όρχεων. Για αυτούς τους λόγους, πολλές χώρες έχουν απαγορεύσει τη χρήση ορισμένων parabens σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας, που προορίζονται για νεογέννητα και παιδιά (Panico et al., 2019).

3.3 ΑΛΛΑ

Φορμαλδεΰδη

Η φορμαλδεΰδη χρησιμοποιείται ως δραστικό συστατικό, με σκοπό τη σκλήρυνση των νυχιών, καθώς μπορεί να συνδέεται με την κερατίνη. Επίσης, χρησιμοποιείται σε «θεραπείες κερατίνης» για τα μαλλιά. Έχει συνδεθεί με φαινόμενα τριχόπτωσης, εξανθήματα, ρινορραγίες, αιμορραγικά ούλα και απώλεια γεύσης και οσμής. Από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε ζώα, η φορμαλδεΰδη ταξινομείται ως καρκινογόνος και μεταλλαξιογόνος ουσία. Η μέγιστη συγκέντρωση φορμαλδεΰδης σε προϊόντα σκλήρυνσης νυχιών με βάση τον Κανονισμό της ΕΕ 1223/2009 είναι 5% (Χούχουλα & Σφλώμος, 2020).

1,4-διοξάνιο

Το 1,4-διοξάνιο, μία καρκινογόνος ουσία που συνδέεται με οργανοτοξικότητα, μπορεί να βρεθεί σε ποσοστό έως και 22 % σε περισσότερα από 25.000 καλλυντικά προϊόντα

στη βάση δεδομένων Skin Deep. Δεν φέρει σήμανση στις ετικέτες των συστατικών, επειδή είναι ρύπος που παράγεται κατά την παρασκευή. Συγκεκριμένα, παράγεται μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται αιθοξυλίωση, και έρευνες δείχνουν ότι διεισδύει εύκολα στο δέρμα. Εντοπίζεται σε προϊόντα που δημιουργούν αφρό όπως σαμπουάν, υγρά σαπούνια, αφρόλουτρα, hair relaxers (Petric, 2021).

Ακρυλικά

Οι ακρυλικοί εστέρες (ακρυλικός αιθυλεστέρας, μεθακρυλικός αιθυλεστέρας και μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) είναι συστατικά που βρίσκονται τόσο σε προϊόντα τεχνητών νυχιών (ακρυλικά νύχια, βερνίκια ενίσχυσης νυχιών) όπως επίσης και σε διάφορες εφαρμογές στην οδοντιατρική (επισκευή οδοντοστοιχίας, αφαιρούμενες ορθοδοντικές συσκευές κ.ά.). Οι δύο κύριες οδοί έκθεσης είναι μέσω της εισπνοής και της επαφής με το δέρμα. Παρά τις ενδείξεις για ανεπιθύμητες αντιδράσεις στο δέρμα, τα μάτια και το λαιμό σε αυτές τις χημικές ουσίες, συνεχίζουν να χρησιμοποιούνται (Petric, 2021). Σε ανασκόπηση των Tomenson et al. (2005) εξήχθη το συμπέρασμα ότι εργαζόμενοι σε κατασκευές φύλλων από ακρυλικό που εκτίθενται τόσο σε υψηλά όσο και σε χαμηλά επίπεδα μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) διέτρεχαν αυξημένο κίνδυνο καρκίνου του παχέος εντέρου. Δύο μελέτες έδειξαν ότι η επαγγελματική έκθεση στο MMA, συγκεκριμένα σε επαγγελματίες τεχνητών νυχιών και οδοντοτεχνίτες, μπορεί να προκαλέσει συμπτώματα γενικευμένης και περιφερικής νευρικής βλάβης (Slodownik, Williams & Tate, 2007· Sadoh, Sharief & Howard, 1999). Τα ακρυλικά είναι ερεθιστικά του δέρματος, των ματιών και της αναπνευστικής οδού και μπορούν να προκαλέσουν άσθμα (επαγγελματική έκθεση) και αλλεργική δερματίτιδα εξ επαφής.

Βενζοφαινόνη

Η βενζοφαινόνη χρησιμοποιείται σε προϊόντα προσωπικής περιποίησης όπως το lip balm και το βερνίκι νυχιών, για την προστασία των προϊόντων από την υπερύλιδη ακτινοβολία. Τα παράγωγα της βενζοφαινόνης, όπως η βενζοφαινόνη-2 (BP2) και η οξυβενζόνη (βενζοφαινόνη-3 ή BP3) είναι κοινά συστατικά του αντηλιακού. Η βενζοφαινόνη είναι βιοσυσσωρευτική και τοξική και θεωρείται ότι είναι πιθανός καρκινογόνος παράγοντας για τον άνθρωπο και πιθανός ενδοκρινικός διαταράκτης (Petric, 2021). Η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA, 2009)

ταξινομεί τις βενζοφαινόνες ως γνωστό τοξικό επειδή μπορεί να προκαλέσει υπερτροφία ήπατος στον αρουραίο σε χαμηλότερες δόσεις.

Υπερφθοροαλκυλιωμένες χημικές ουσίες (PFAS)

Οι ουσίες PFAS περιλαμβάνουν μια κατηγορία περισσότερων από 4700 χημικών ενώσεων στις οποίες το χαρακτηριστικό τμήμα υπερφθοριωμένου άνθρακα προσδίδει υδρόφοβες χημικές ιδιότητες και περιβαλλοντική ανθεκτικότητα. Από τη δεκαετία του 1950, αυτές οι ενώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε βιομηχανικά προϊόντα όπως οι αφροί πυρόσβεσης και καταναλωτικά προϊόντα, όπως τα επικαλυμμένα υφάσματα, τα χαλιά, τα μαγειρικά σκεύη και άλλες συσκευασίες τροφίμων και πολλά άλλα. Το PFAS στα καλλυντικά μπορεί να θέσει σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία μέσω άμεσης και έμμεσης έκθεσης, ενώ παράλληλα αποτελεί και κίνδυνο για την υγεία του οικοσυστήματος καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής αυτών των προϊόντων. Τα PFAS χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά λόγω των ιδιοτήτων τους, όπως η υδροφοβικότητα και η ικανότητα σχηματισμού φιλμ, που πιστεύεται ότι αυξάνουν τη φθορά του προϊόντος, την ανθεκτικότητα και την ικανότητα απλώματος. Πρόσθετα οφέλη είναι η αυξημένη απορρόφηση του προϊόντος από το δέρμα και οι βελτιώσεις στην εμφάνιση ή την υφή του δέρματος (Whitehead et al., 2021).

Μαύρος άνθρακας

Ο μαύρος άνθρακας είναι μια σκούρα μαύρη πούδρα που χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία σε καλλυντικά όπως eyeliner, μάσκαρα, κραγιόν, βερνίκι νυχιών, σκιά ματιών, πινέλο φρυδιών κ.ά.. Το IARC (International Agency for Research on Cancer) ταξινομεί το μαύρο άνθρακα ως πιθανό καρκινογόνο για τον άνθρωπο. Αρκετές μελέτες σε ανθρώπους υποδεικνύουν ότι η έκθεση σε μαύρο άνθρακα μπορεί να αυξήσει τον κίνδυνο πνευμονικής νόσου. Τα δεδομένα από τη μελέτη σε αρουραίους που διεξήχθη από τους Kim et al. (2012) έδειξαν ότι η έκθεση στον μαύρο άνθρακα ενίσχυσε τον καρδιαγγειακό κίνδυνο προκαλώντας υπερομοκυστεϊναιμία και υπερδραστηριότητα των αιμοπεταλίων, αν και αυτές οι επιδράσεις μπορεί να ποικίλλουν ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων και τη διάρκεια έκθεσης (Petric, 2021).

Διοξείδιο του τιτανίου

Το διοξείδιο του τιτανίου χρησιμοποιείται σε μια ποικιλία προϊόντων προσωπικής φροντίδας, συμπεριλαμβανομένων των αντηλιακών, των συμπιεσμένων σκονών και των χαλαρών σκονών, ως φίλτρο UV ή ως λευκαντικό (Petric, 2021). Το εισπνεόμενο διοξείδιο του τιτανίου (μικροσωματίδια) θεωρείται πιθανά καρκινογόνο για τον άνθρωπο από το IARC (2010).

Ταλκ

Το ταλκ χρησιμοποιείται σε βρεφικές πούδρες, προϊόντα σώματος και ντους, λοσιόν, προϊόντα γυναικείας υγιεινής, σκιές ματιών, foundation, κραγιόν, αποσμητικά και μάσκες προσώπου. Σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να περιέχει αμιάντο, γνωστό καρκινογόνο που μπορεί να προκαλέσει μεσοθηλίωμα. Η χρήση του ταλκ στο περίνεο έχει ταξινομηθεί από το IARC (2010) ως πιθανά καρκινογόνο (μπορεί να σχετίζεται με καρκίνο του ενδομητρίου και των ωοθηκών) (Petric, 2021).

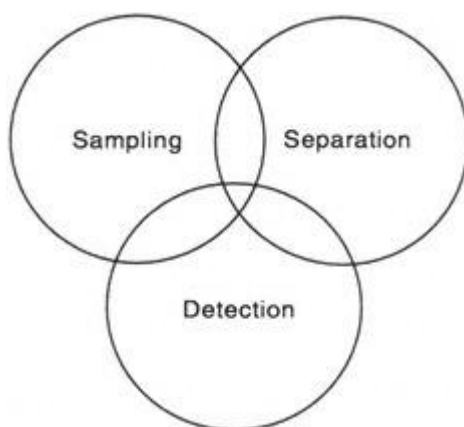
Βαρέα μέταλλα (HM)

Βαρέα μέταλλα, όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το κάδμιο, το αρσενικό και το νικέλιο, απαντώνται συχνά σε διάφορους τύπους καλλυντικών. Αυτά τα HM γίνονται σκόπιμα μέρος του καλλυντικού προϊόντος με τη μορφή χρωστικών, συντηρητικών, φίλτρων UV καθώς και αντιδρωτικών, αντιμυκητιασικών και αντιβακτηριακών παραγόντων. Τα βαρέα μέταλλα προστίθενται επίσης κατά λάθος ως ρύποι σε διάφορα στάδια της παραγωγής καλλυντικών. Ως το είδος της πρώτης ύλης που χρησιμοποιείται στη διαδικασία της παραγωγής, ιδιαίτερα η προσθήκη προσθέτων και ανόργανων ουσιών προκαλεί μόλυνση. Το νερό που χρησιμοποιείται για την παρασκευή τους μπορεί επίσης να περιέχει μεταλλικούς ρύπους. Επιπλέον, η χρήση διαφορετικών οργάνων στις βιομηχανίες καλλυντικών κατά τη διάρκεια των διαδικασιών διαλογής, κατασκευής και συσκευασίας μπορεί να προκαλέσει μόλυνση με HM (Arshad et al., 2020). Μέσω της απορρόφησής τους από το σώμα, μπορεί να συσσωρευτούν και να ασκήσουν τοξικές επιδράσεις σε διάφορα όργανα. Έχουν αναφερθεί περιπτώσεις εμφάνισης αλλεργικής δερματίτιδας, λόγω της έκθεσης σε μέταλλα που υπάρχουν στα καλλυντικά. Η αυξημένη έκθεση στα βαρέα μέταλλα μπορεί επίσης να οδηγήσει σε πολλά προβλήματα υγείας, σοβαρή ερυθρότητα, πρήξιμο/έλκη του δέρματος, κυτταρικό θάνατο, βλάβη του DNA, οξειδωτικό στρες, νευροτοξικότητα, απώλεια μνήμης, αναπαραγωγική ανεπάρκεια και καρκινογένεση. Ο υδράργυρος, ο οποίος

χρησιμοποιείται ως συστατικό λεύκανσης του δέρματος, θεωρείται ένα από τα πιο τοξικά στοιχεία και λόγω της μαζικής διανομής προϊόντων που περιέχουν υδράργυρο, μπορεί να θεωρηθεί παγκόσμιο ζήτημα δημόσιας υγείας. Το όριο που ορίζει η FDA σε περιεκτικότητα σε κρέμες είναι <1 ppm (Χούχουλα & Σφλώμος, 2020). Το κάδμιο και το εξασθενημένο χρώμιο χρησιμεύουν ως χρώμα στο lip gloss και στη σκιά ματιών. Το αρσενικό είναι ο ρύπος σε καλλυντικές ενώσεις όπως σαμπουάν, λοσιόν προσώπου και foundation. Σύμφωνα με το NTP, το Prop 65 και το IARC το αρσενικό, το κάδμιο και το χρώμιο χαρακτηρίζονται ως καρκινογόνα για τον άνθρωπο (Sharma et al., 2021).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Οι μέθοδοι με τις οποίες ανιχνεύονται οι τοξικές ουσίες ακολουθούν τα τρία βήματα, όπως απεικονίζονται στην παρακάτω εικόνα: δειγματοληψία, διαχωρισμός και ανίχνευση. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται και θα αναλυθούν παρακάτω είναι: ELISA, χρωματογραφικές μέθοδοι, φασματοσκοπία, βιοαισθητήρες κ.ά.



Εικόνα 7. Τα τρία βήματα για τη μέτρηση χημικών συγκεντρώσεων σε ένα περιβαλλοντικό μέσο (αέρας, νερό, έδαφος ή φαγητό) (NRC, 2000)

4.1 ELISA

Το 1960 οι ερευνητές Yalow και Berson περιέγραψαν μία τεχνική ανίχνευσης με μεσολάβηση αντισώματος συνδεδεμένη με ένα ραδιενεργό σήμα (ραδιοανοσοπροσδιορισμός), εξαιτίας όμως των κινδύνων για την υγεία, δεν διαδόθηκαν και έπρεπε να αναζητηθούν άλλοι τρόποι που να μην περιλαμβάνουν τη ραδιενέργεια. Το περιβάλλον στην ανοσοανίχνευση άλλαξε όταν ανακαλύφθηκε πως κάποιοι συνδυασμοί ενζύμου υποστρώματος παρήγαγαν μετρήσιμες χρωματικές αλλαγές. Δημιουργήθηκαν συνδυασμοί ένζυμο υποστρώματος που συνδέονταν με αντισώματα τα οποία στη συνέχεια μπορούσαν να ανιχνεύσουν ειδικούς αναλύτες (Shah & Maghsoudlou, 2016). Η ELISA χρησιμοποιεί πλάκες πολυστυρενίου συνήθως 96 θέσεων, στις οποίες διεξάγεται η διαδικασία δέσμευσης αντισωμάτων με πρωτεΐνη (Εικ. 8) η όλη διαδικασία εξέτασης ELISA αρχίζει με την επικάλυψη του αντιγόνου ή /και του αντισώματος στην επιφάνεια της πλάκας. Το στάδιο αποκλεισμού (μπλοκάρισμα) δεσμού μεταξύ αντιγόνου και αντισώματος επιτυγχάνεται στη μη ειδική θέση με ένα παράγοντα αποκλεισμού. Αφού γίνει η επώαση και η πλύση, οι πλάκες επωάζονται με αντισώματα που έχουν συνδεθεί με ένζυμα. Κατόπιν οι πλάκες

πλένονται και προστίθεται το υπόστρωμα, για να διαβαστούν με την ειδική συσκευή ανάγνωσης έλυσια, η αλλαγή του χρώματος και η τιμή OD (οπτικής πυκνότητας). Το στάδιο της πλύσης είναι σημαντικό για να αφαιρεθούν τα αντισώματα που δεν συνδέονται με αντιγόνα. Επίσης δεν πρέπει να υπάρχει υπόλειμμα υγρού πλυσίματος στην πλάκα, για να μην επηρεαστεί το επόμενο στάδιο της όλης διαδικασίας (Hidayat et al., 2021). Ανάλογα με τον τύπο της ELISA, η δοκιμή απαιτεί πρωτογενές και/η δευτερογενές αντίσωμα αντίχενυσης, αναλυτή/αντιγόνο, αντίσωμα/αντιγόνο επικάλυψης, ρυθμιστικό διάλυμα, έκπλυση και υπόστρωμα/χρωμογόνο. Το πρωτεύον αντίσωμα αντίχενυσης είναι ένα ειδικό αντίσωμα που ενώνεται μόνο με την πρωτεΐνη ενδιαφέροντος ενώ ένα δευτερεύον αντίσωμα αντίχενυσης είναι ένα δεύτερο συζευγμένο με ένζυμο αντίσωμα που δεσμεύει ένα πρωτεύον αντίσωμα το οποίο δεν είναι συζευγμένο με ένζυμο (Alhajj & Farhana, 2022).

Οι μέθοδοι ELISA χωρίζονται σε διαφορετικές κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο δέσμευσης και αντίχενυσης του αντιγόνου. Ο Πίνακας 4 παραθέτει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των διαφορετικών τύπων ELISA.

- a. Άμεση ELISA. Σ' αυτόν τον τύπο το αντιγόνο συνδέεται στο πάτο της πλάκας και στη συνέχεια ανιχνεύεται μέσω του αντισώματος που είναι δεσμευμένος το ένζυμο (Εικ. 9). Τα μειονεκτήματα της άμεσης ELISA είναι: α) η ενίσχυση του σήματος που προκύπτει είναι αδύναμη β) παρατηρείται έλλειψη ευελιξίας στην επιλογή των πρωτογενών αντισωμάτων επισημασμένων με ένζυμο γ) ενδέχεται να υπάρχουν αντιδράσεις μεταξύ των πρωτογενών αντισωμάτων και των ενζύμων που συνδέονται με αυτά τα πρωτεύοντα αντισώματα. Β.
- b. Έμμεση ELISA. Σε αυτή τη μέθοδο το αντιγόνο συνδέεται στη βάση της πλάκας όπου εισάγεται το πρωτογενές αντίσωμα, το οποίο δεν είναι επισημασμένο με το ένζυμο. Κατόπιν επανατοποθετείται το δευτερεύον αντίσωμα με την ένδειξη του ενζύμου το οποίο θα συνδεθεί με το πρωτεύον αντίσωμα (Εικ. 10). Το πλεονέκτημα της έμμεσης ELISA είναι ότι η ευαισθησία της εξέτασης αυξάνεται με τη χρήση πρωτογενών και δευτερογενών αντισωμάτων. Τα μειονεκτήματα είναι: α) μπορούν να εμφανιστούν διασταυρούμενες αντιδράσεις με δευτερεύοντα αντισώματα που θα οδηγήσουν σε ένα μη ειδικό σήμα, β) απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος επώασης και γ) το απαιτούμενο κόστος είναι μεγαλύτερο σε σχέση με την άμεση μέθοδο.

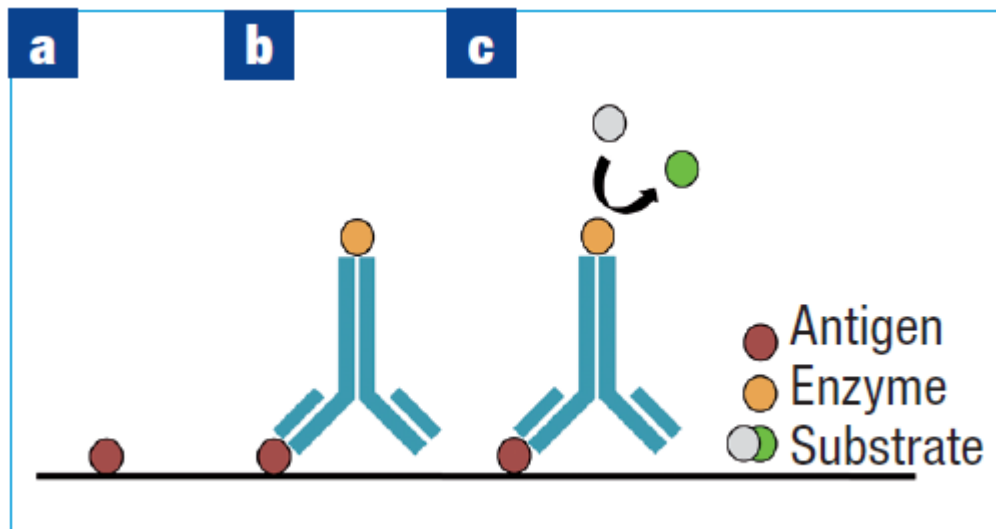
- c. Σάντουιτς ELISA. Σε αυτή τη μέθοδο, το αντίσωμα συνδέεται πρώτα στη βάση της πλάκας. Στη συνέχεια, το δείγμα δοκιμής (αντιγόνο) εισάγεται στη θέση της πλάκας και στη συνέχεια εισάγεται ένα δευτερεύον αντίσωμα συνδεδεμένο με το ένζυμο (Εικ.11). Πλεονεκτήματα: α) έχει υψηλή ειδικότητα, β) είναι κατάλληλο για χρήση με λιγότερο καθαρά δείγματα. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι το κόστος είναι αρκετά μεγάλο λόγω της χρήσης δύο αντισωμάτων
- d. Ανταγωνιστική ELISA. Η ανταγωνιστική ELISA είναι μια μέθοδος εξέτασης ELISA όπου υπάρχει μια ανταγωνιστική αντίδραση μεταξύ του αντιγόνου δείγματος και του δεσμού αντιγόνου που είναι προσκολλημένος στον πάτο της θέσης της πλάκας με το πρωτεύον αντίσωμα (Εικ.12). Σε αυτή τη μέθοδο, το αντιγόνο χωρίς δείγμα συνδέεται στον πάτο της πλάκας. Στη συνέχεια, το αντιγόνο δείγματος και το πρωτογενές αντίσωμα εισάγονται στη θέση. Στη συνέχεια, εισέρχονται τα δευτερεύοντα αντισώματα που είναι συνδεδεμένα με το ένζυμο στην πλάκα.



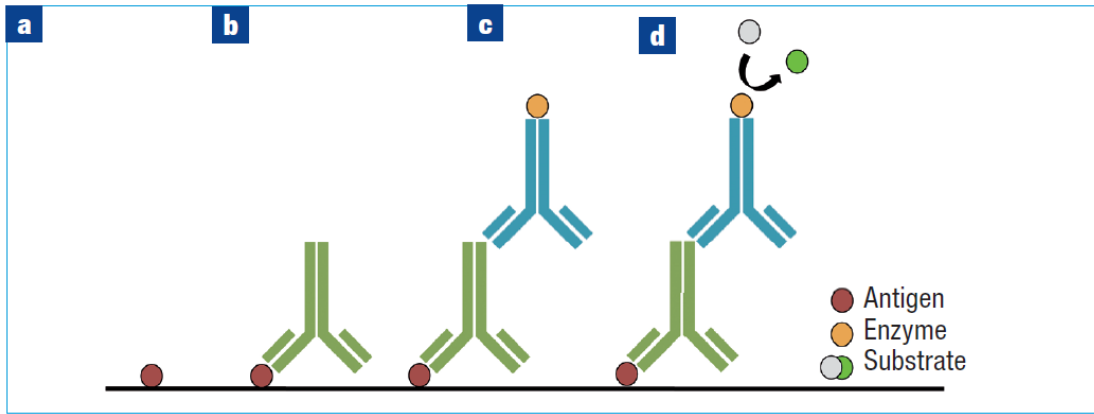
Εικόνα 8. Αλλαγές στην ένταση χρώματος στην πλάκα ELISA (Hidayat & Wulandari, 2021)

Πίνακας 4. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των διαφόρων τύπων ELISA (Shah & Maghsoudlou, 2016)

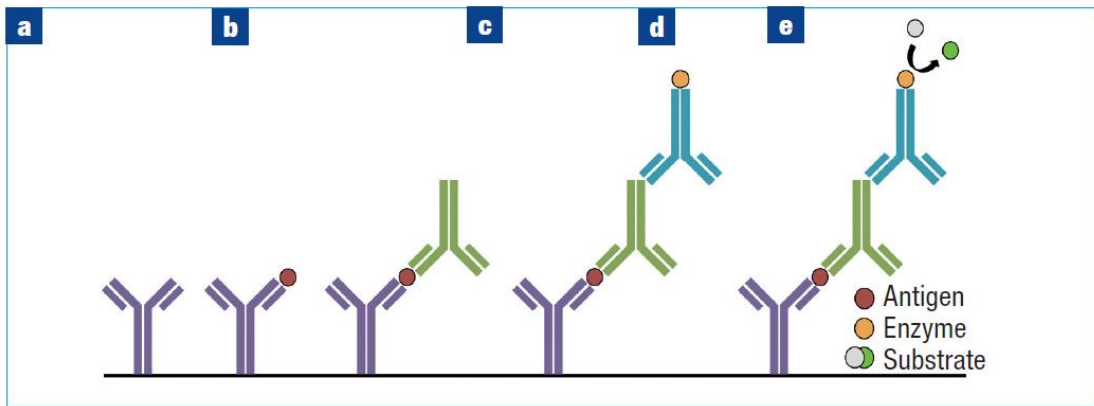
	Advantages	Disadvantages
Direct ELISA	<ul style="list-style-type: none"> ■ Rapid ■ Secondary antibody cross-reactivity eliminated 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Low sensitivity ■ Specific antibody for each ELISA; time-consuming and expensive
Indirect ELISA	<ul style="list-style-type: none"> ■ High sensitivity ■ Cost-saving ■ Flexible; can use many primary antibodies 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Risk of cross-reactivity between secondary antibodies
Sandwich ELISA	<ul style="list-style-type: none"> ■ Minimal sample purification needed ■ High sensitivity and specificity 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Must use 'matched pair' primary and secondary antibodies ■ Time consuming and expensive
Competitive ELISA	<ul style="list-style-type: none"> ■ Minimal sample purification needed ■ Used to measure large range of antigens in a sample ■ Used for small antigens ■ Low variability 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Low specificity so cannot be used in dilute samples



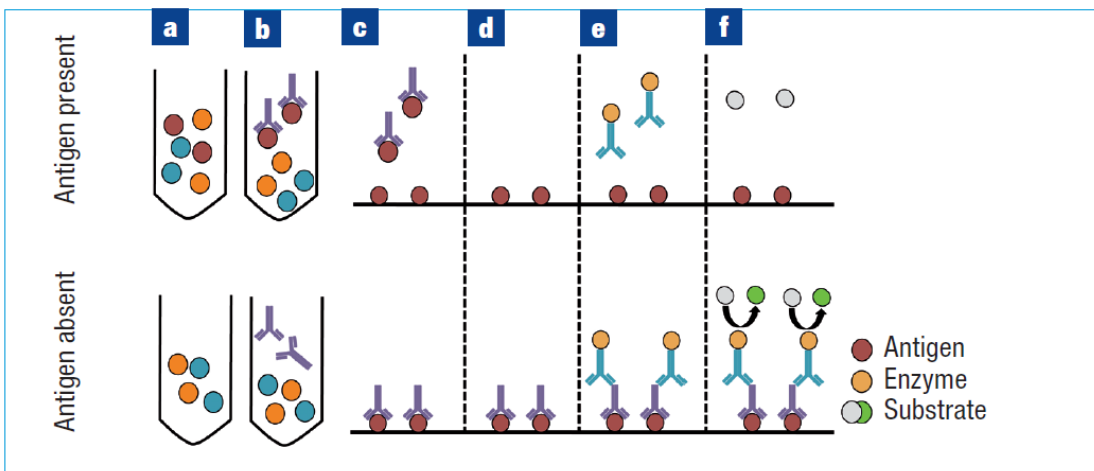
Εικόνα 9. Direct ELISA (Shah & Maghsoudlou, 2016)



Εικόνα 10. Indirect ELISA (Shah & Maghsoudlou, 2016)



Εικόνα 11. Sandwich ELISA (Shah & Maghsoudlou, 2016)



Εικόνα 12. Competitive ELISA (Shah & Maghsoudlou, 2016)

Η ενζυμική ανοσοπροσοφορική δοκιμασία ELISA είναι μία επισημασμένη ανοσοδοκιμασία που θεωρείται κορυφαία. Το ανοσολογικό αυτό τεστ είναι πάρα πολύ ευαίσθητο και χρησιμοποιείται για να ανιχνευτούν και να προσδιοριστούν ποσοτικά συστατικά όπως αντισώματα, αντιγόνα, πρωτεΐνες, λίπη, γλυκοπρωτεΐνες και ορμόνες. Η ανίχνευση αυτών των στοιχείων γίνεται εφικτή με την συμπλοκοποίηση αντισωμάτων και αντιγόνων για την παραγωγή μετρήσιμων αποτελεσμάτων. Αντίσωμα είναι ένας τύπος πρωτεΐνης, ο οποίος δημιουργείται στο ανοσοποιητικό σύστημα του οργανισμού. Αυτός ο τύπος πρωτεΐνης έχει συγκεκριμένες περιοχές που συνδέονται με αντιγόνα. Το αντιγόνο είναι μία πρωτεΐνη που ενδέχεται να προέρχεται από κάποια εξωτερική πηγή και που, όταν συνδέεται με ένα αντίσωμα, προκαλεί μία σειρά από "γεγονότα" μέσω του ανοσοποιητικού συστήματος του σώματος. Αυτή η αλληλεπίδραση χρησιμοποιείται στη δοκιμή ELISA και μας επιτρέπει να ταυτοποιήσουμε συγκεκριμένα πρωτεϊνικά αντισώματα και αντιγόνα, με ελάχιστα μόνο δείγματα δοκιμής. Η εξέταση ELISA χρησιμοποιείται εκτός των άλλων και στη διάγνωση της λοίμωξης από τον ιό HIV, στα τεστ εγκυμοσύνης και στον προσδιορισμό της ομάδας αίματος (Alhajj & Farhana, 2022).

4.2 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

Μία πολύ σημαντική βιοφυσική τεχνική διαχωρισμού, ταυτοποίησης, καθαρισμού των συστατικών ενός μείγματος για περαιτέρω ποιοτική και ποσοτική ανάλυση είναι η χρωματοθεραπεία. Τα μόρια που βρίσκονται σε ένα μείγμα διαχωρίζονται μεταξύ τους καθώς κινούνται μέσω μιας στερεάς ή ρευστής της στατικής φάσης με τη βοήθεια μιας κινητής φάσης. Οι παράγοντες που συντελούν στην αποτελεσματικότητα αυτής της διαδικασίας διαχωρισμού εμπεριέχουν μοριακά χαρακτηριστικά που συσχετίζονται με την προσρόφηση (υγρό στερεό) την κατανομή (υγρό στερεό) και τις ομοιότητες ή τις διαφορές μεταξύ των μοριακών βαρών τους. Εξαιτίας αυτών των διαφορών κάποια συστατικά του μίγματος παραμένουν για περισσότερο χρόνο στη στατική φάση και κινούνται αργά στο σύστημα χρωματογραφίας ενώ άλλα περνούν γρήγορα στην κινητή φάση και φεύγουν από το σύστημα.

Με βάση αυτή την προσέγγιση τρία συστατικά αποτελούν τη βάση της τεχνικής της χρωματογραφίας.

- Στατική φάση: Αυτή η φάση αποτελείται πάντα από μια «στερεή» φάση ή «ένα στρώμα υγρού που προσροφάται στην επιφάνεια ένα στερεό στήριγμα».
- Κινητή φάση: Αυτή η φάση αποτελείται πάντα από «υγρό» ή «αέριο συστατικό».
- Διαχωρισμένα μόρια (Coskun, 2016).

Πίνακας 5. Ταξινόμηση της χρωματογραφίας ανάλογα με τη σταθερή και την κινητή φάση (Scott, 2003).

MOBILE PHASE	STATIONARY PHASE
GAS Gas Chromatography (GC)	LIQUID Gas-Liquid Chromatography (GLC)
	SOLID Gas-Solid Chromatography (GSC)
LIQUID Liquid Chromatography (LC)	LIQUID Liquid-Liquid Chromatography (LLC)
	SOLID Liquid-Solid Chromatography (LSC)

Οι τύποι χρωματογραφίας χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

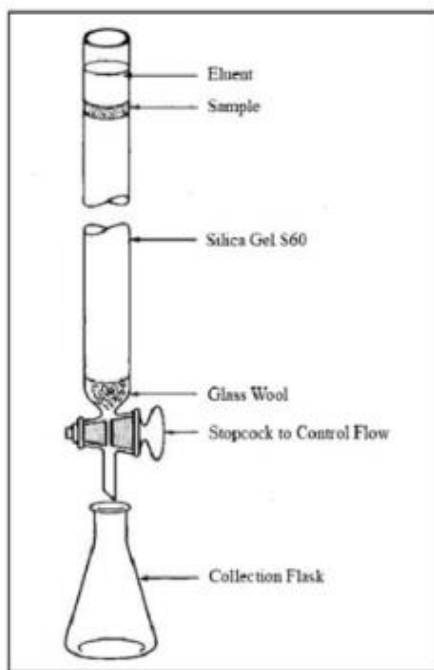
- 1) Χρωματογραφία στήλης
- 2) Χρωματογραφία ανταλλαγής ιόντων
- 3) Χρωματογραφία διηθήσεως γέλης (μοριακό κόσκινο)
- 4) Χρωματογραφία συγγένειας
- 5) Χρωματογραφία χαρτιού
- 6) Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας
- 7) Αέρια χρωματογραφία
- 8) Χρωματογραφία χρωστικής-συνδέτη
- 9) Χρωματογραφία υδροφοβικής αλληλεπίδρασης

10) Χρωματογραφία ψευδοσυνάφειας

11) Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC) (Coskun, 2016).

Χρωματογραφία στήλης

Από τις αναλυτικές μεθόδους, συχνότερα χρησιμοποιείται η χρωματογραφία στήλης. Σε μια στήλη (στάσιμη φάση) εφαρμόζεται αρχικά το δείγμα που θέλουμε να διαχωριστεί και κατόπιν εφαρμόζεται ρυθμιστικό διάλυμα πλύσης (κινητή φάση) (Εικ. 13). Αφού διασφαλιστεί η ροή τους μέσα από το εσωτερικό υλικό στήλης που τοποθετείται σε στήριγμα από υαλοβάμβακα, τα δείγματα συσσωρεύονται στο κατώτερο τμήμα της συσκευής, ανάλογα με τον χρόνο και τον όγκο του δείγματος (Coskun, 2016).



(a)

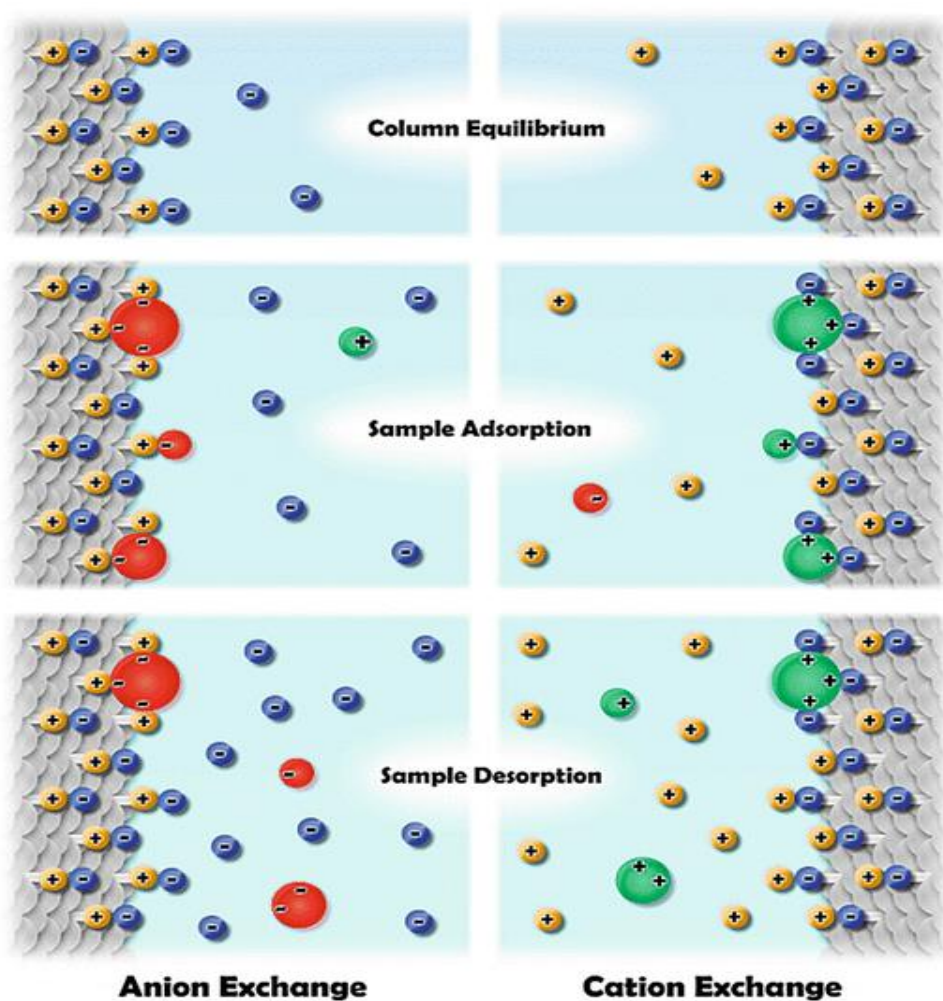


(b)

Εικόνα 13. Διαδικασία χρωματογραφίας στήλης: (α) Διάγραμμα χρωματογραφίας στήλης, (β) εκτέλεση της στήλης χρωματογραφίας (Rahardjo et al., 2018)

Χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής

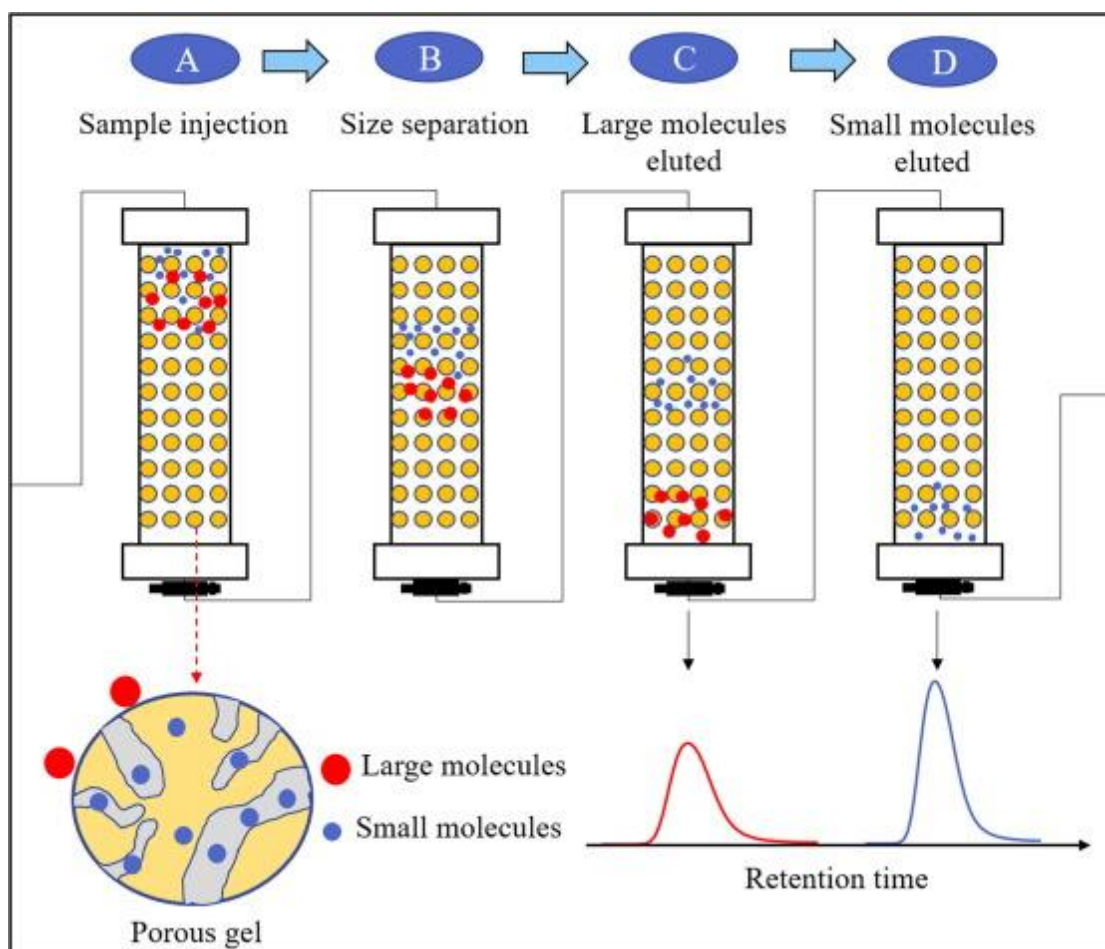
Η ιοντοανταλλακτική χρωματογραφία βασίζεται σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε φορτισμένα συστατικά και στερεό υλικό υποστήριξης (μήτρα). Η μήτρα εμπεριέχει φορτίο ιόντων αντίθετο από εκείνο της ουσίας το οποίο πρόκειται να διαχωριστεί και η συγγένεια της ουσίας με τη στήλη επιτυγχάνεται με ιοντικούς δεσμούς. Οι ουσίες διαχωρίζονται από τη στήλη είτε με μεταβολή του pH, τη συγκέντρωση των ιόντων αλάτων ή την ιοντική ισχύ του ρυθμιστικού διαλύματος. Οι θετικά φορτισμένες μήτρες ανταλλαγής ιόντων λέγονται μήτρες ανταλλαγής ανιόντων και προσροφούν αρνητικά φορτισμένα συστατικά, ενώ οι μήτρες που συνδέονται με αρνητικά φορτισμένες ομάδες ονομάζονται μήτρες ανταλλαγής κατιόντων και προσροφούν αντίστοιχα θετικά φορτισμένες ουσίες (Coskun, 2016).



Εικόνα 14. Τρόπος λειτουργίας της χρωματογραφίας ιοντοανταλλαγής με ανιόντα και κατιόντα (Cummins et al., 2016)

Χρωματογραφία διηθήσεως γέλης (μοριακό κόσκινο).

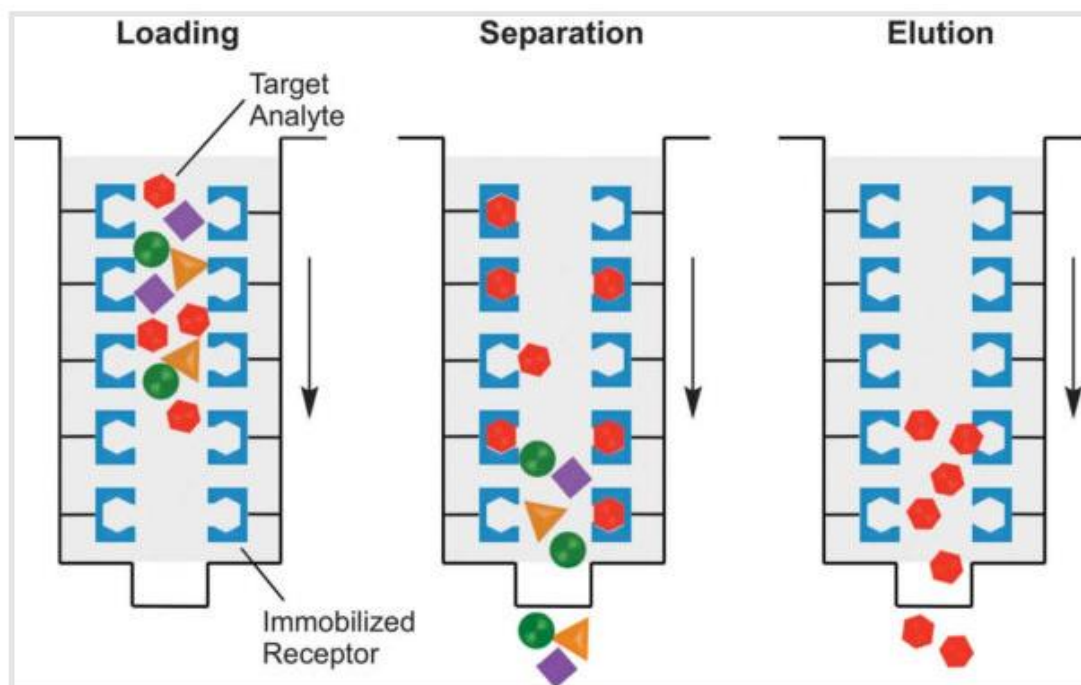
Η κύρια αρχή αυτής της μεθόδου είναι ο διαχωρισμός των μακρομορίων με βάση τις διαφορετικότητες των μοριακών μεγεθών. Σε μια στήλη διηθήσεως γέλης, η στατική φάση αποτελείται από αδρανή μόρια με μικρούς πόρους. Το διάλυμα που περιέχει μόρια διαφορετικών διαστάσεων διέρχεται ασταμάτητα με σταθερό ρυθμό ροής μέσω της στήλης. Μόρια μεγαλύτερα από τους πόρους δεν δύνανται να διεισδύσουν στα σωματίδια γέλης και συγκρατούνται μεταξύ των σωματιδίων σε μια περιορισμένη περιοχή. Μεγαλύτερα μόρια διέρχονται μέσα από χώρους μεταξύ των πορωδών σωματιδίων και κινούνται με γρήγορους ρυθμούς μέσα στη στήλη. Μόρια μικρότερα από τους πόρους διαχέονται στους πόρους και καθώς τα μόρια μικραίνουν, απομακρύνονται από τη στήλη με αναλογικά μεγαλύτερους χρόνους συγκράτησης (Εικόνα 15) (Coskun, 2016).



Εικόνα 15. Τρόπος λειτουργίας χρωματογραφίας διηθήσεως γέλης (Ma et al., 2021)

Χρωματογραφία συγγένειας

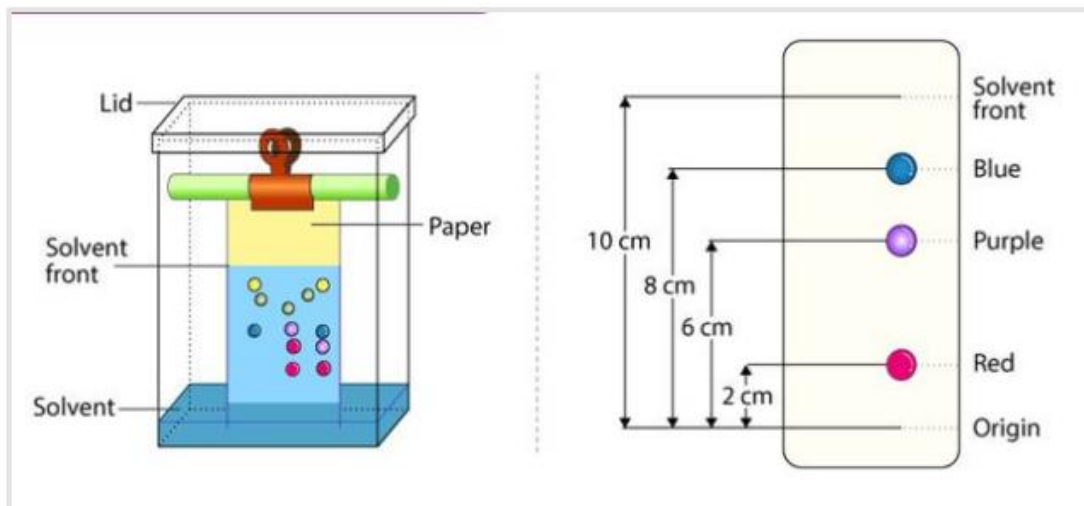
Η τεχνική αυτή χρωματογραφίας χρησιμοποιείται για να καθαριστούν ένζυμα, ορμόνες, αντισώματα, νουκλεϊκά οξέα και ειδικές πρωτεΐνες. Ένας συνδέτης που μπορεί να κάνει μια σύζευξη με μία ουσία δεσμεύει το υλικό πλήρωσης της στήλης. Η ουσία που δημιουργεί το σύμπλεγμα με τον συνδέτη συνδέεται με το στερεό υπόστρωμα (μήτρα) και διατηρείται στη στήλη, ενώ οι υπόλοιπες ουσίες απομακρύνονται από τη στήλη. Κατόπιν η δεσμευμένη ουσία φεύγει από τη στήλη μέσω αλλαγής της ιοντικής της ισχύος με μεταβολή του pH ή προσθήκη διαλύματος άλατος (Coskun, 2016).



Εικόνα 16. Χρωματογραφία συγγένειας (microbenotes.com)

Χρωματογραφία χαρτιού

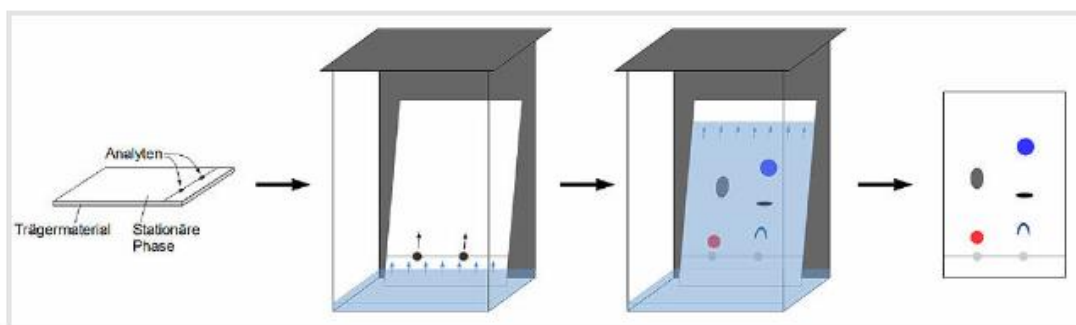
Στη χρωματογραφία χαρτιού το υλικό υποστήριξης αποτελείται από ένα στρώμα κυτταρίνης που έχει κορεστεί με νερό. Σε αυτή τη μέθοδο, ένα παχύ διηθητικό χαρτί είναι το στήριγμα και οι σταγόνες νερού που επικάθονται στους πόρους του αποτελούν τη στατική «υγρή φάση». Η κινητή φάση αποτελείται από ένα κατάλληλο υγρό το οποίο τοποθετείται σε μια δεξαμενή. Η χρωματογραφία χαρτιού ανήκει στην κατηγορία «υγρού-υγρού» (Coskun, 2016).



Εικόνα 17. Χρωματογραφία χάρτου (microbenotes.com)

Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

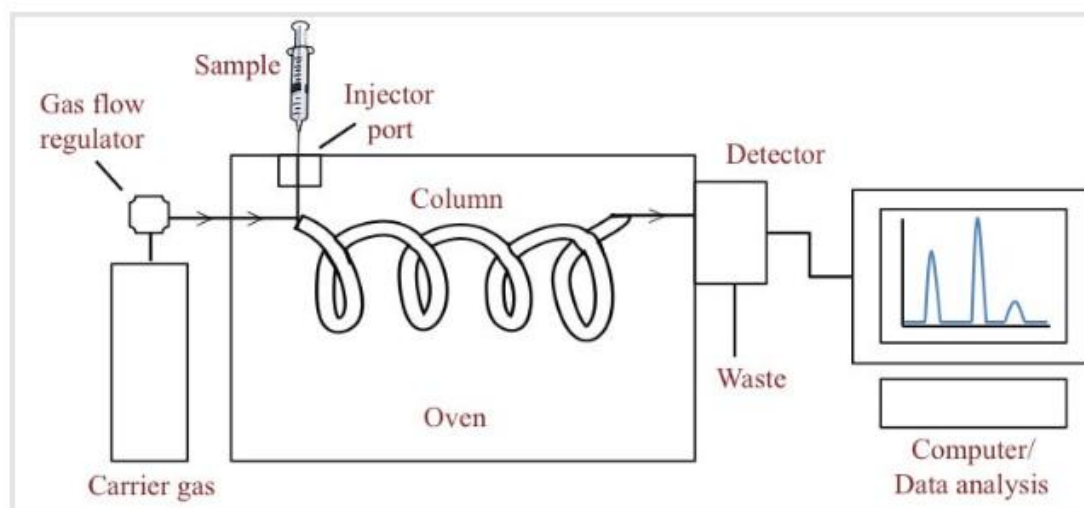
Η χρωματογραφία λεπτής στιβάδας ανήκει στην κατηγορία χρωματογραφικών μεθόδων προσρόφησης στερεού-υγρού. Σε αυτή τη μέθοδο η στατική φάση είναι μια στερεή προσροφητική ουσία επικαλυμμένη σε γυάλινες πλάκες. Ως προσροφητικό υλικό χρησιμοποιούνται στερεές ουσίες (αλουμίνα, silica gel, κυτταρίνη). Σε αυτή τη μέθοδο, η κινητή φάση αναδύεται μέσω της στατικής φάσης. Ο διαλύτης κινείται προς τα πάνω στη λεπτή πλάκα που έχει εμποτιστεί με τον διαλύτη μέσω τριχοειδούς δράσης. Ενώ εξελίσσεται η διαδικασία, το μείγμα που έχει πέσει πριν στα κατώτερα μέρη της πλάκας οδηγείται με μια πιπέτα προς τα πάνω με διαφορετικό ρυθμό ροής. Έτσι εξασφαλίζεται ο διαχωρισμός του μίγματος. Αυτός ο ανοδικός ρυθμός μετακίνησης εξαρτάται από την πολικότητα του υλικού, της στερεάς φάσης και του διαλύτη (Coskun, 2016).



Εικόνα 18. Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (microbenotes.com)

Αέρια χρωματογραφία

Η αέρια χρωματογραφία είναι μια χρωματογραφία αερίου-υγρού. Σε αυτή τη μέθοδο η στατική φάση είναι μια στήλη που τοποθετείται στη συσκευή και εμπεριέχει μια υγρή στατική φάση που προσροφάται στην επιφάνεια ενός αδρανούς στερεού. Η φέρουσα φάση του αποτελείται από αέρια ως He ή N₂. Η κινητή φάση, που είναι ένα αδρανές αέριο, διαπερνά μια στήλη υπό υψηλή πίεση. Το προς ανάλυση δείγμα εξατμίζεται και εισέρχεται σε φάση αέριας κινητής φάσης. Οι ουσίες που εμπεριέχονται στο δείγμα διασκορπίζονται μεταξύ της κινητής φάσης και της στατικής φάσης στο στερεό υπόστρωμα. Η αέρια χρωματογραφία είναι μια απλή, πολύπλευρη, εξαιρετικά ευαίσθητη και ταχέως εφαρμοσμένη τεχνική που χρησιμοποιείται για να επιτευχθεί ο αποτελεσματικός διαχωρισμός πολύ μικρών μορίων (Coskun, 2016).



Εικόνα 19. Αέρια Χρωματογραφία (microbenotes.com)

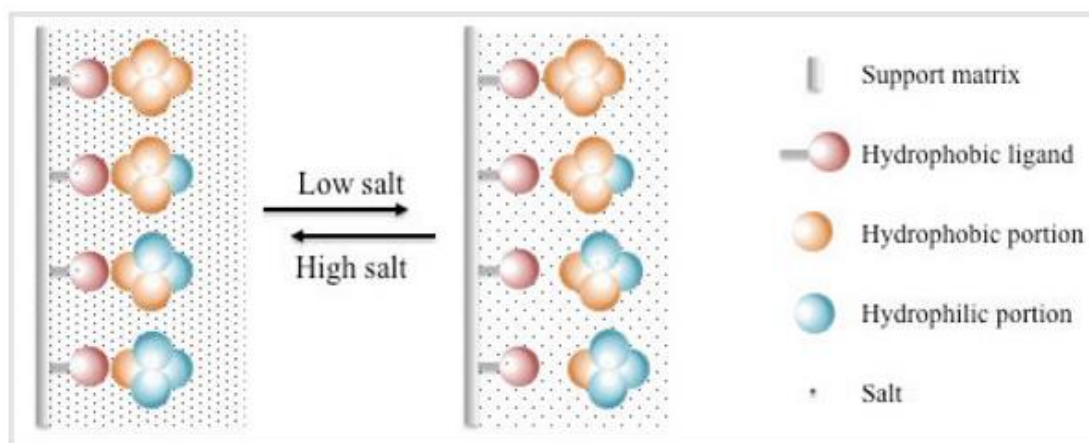
Χρωματογραφία χρωστικής ρίζας

Η εφαρμογή αυτής της τεχνικής βασίζεται στην ικανότητα πολλών ενζύμων να δεσμεύουν νουκλεοτίδια πουρίνης για τη βαφή Cibacron Blue F3GA. Η δομή του επίπεδου δακτυλίου με αρνητικά φορτισμένες ομάδες είναι αντίστοιχη με τη δομή του NAD. Αυτή η αναλογία έχει επιβεβαιωθεί με την επίδειξη της δέσμευσης της χρωστικής Cibacron Blue F3GA σε θέσεις δέσμευσης αδενίνης, ριβόζης του NAD. Η βαφή συμπεριφέρεται ως ανάλογο της ADP-ριβόζης. Η ικανότητα δέσμευσης αυτού

του τύπου προσροφητικών είναι 10-20 φορές ισχυρότερη από αυτή της συγγένειας άλλων προσροφητικών. Σε κατάλληλες συνθήκες pH, με έκλυση με διαλύματα υψηλής ιοντικής ισχύος και εφαρμόζοντας την ιοντοανταλλακτική ιδιότητα του προσροφητικού μέσου, οι προσροφημένες πρωτεΐνες διαχωρίζονται από τη στήλη (Coskun, 2016).

Χρωματογραφία υδροφοβικής αλληλεπίδρασης (HIC)

Αυτή η μέθοδος βασίζεται σε υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ πλευρικών αλυσίδων που συνδέονται με τη μήτρα χρωματογραφίας και τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται παρασκευάζονται ως υλικό στήλης για τη σύνδεση του συνδέτη σε χρωματογραφία συγγένειας (Coskun, 2016).



Εικόνα 20. Χρωματογραφία υδροφοβικής αλληλεπίδρασης (microbenotes.com)

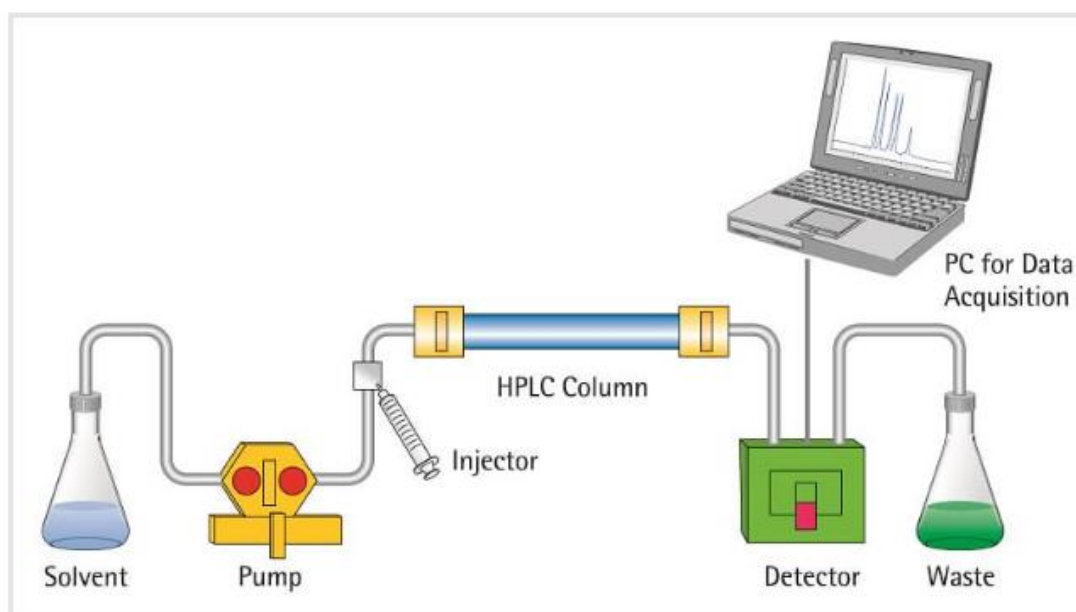
Χρωματογραφία ψευδοσυνάφειας

Κάποιες ενώσεις ως βαφές ανθρακινόνης και αζωχρώματα δύνανται να χρησιμοποιηθούν ως συνδέτες εξαιτίας της συγγένειάς τους ιδιαίτερα για αφυδρογονάσες, κινάσες, τρανσφεράσες και αναγωγάσες. Ο πιο γνωστός τύπος αυτού του είδους χρωματογραφίας είναι η χρωματογραφία συγγένειας ακινητοποιημένου μετάλλου (IMAC) (Coskun, 2016).

Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC)

Σε αυτήν την τεχνική χρωματογραφίας μπορεί να εφαρμοστεί δομική και λειτουργική ανάλυση και καθαρισμός πολλών μορίων σε μικρό χρονικό διάστημα. Αυτή η τεχνική αποφέρει τέλεια αποτελέσματα στον διαχωρισμό και την ταυτοποίηση συστατικών όπως τα αμινοξέα, οι υδατάνθρακες, τα λιπίδια, τα νουκλεϊκά οξέα, οι πρωτεΐνες, τα στεροειδή και άλλα βιολογικά ενεργά μόρια. Στην HPLC, η κινητή φάση διέρχεται από στήλες με ατμοσφαιρική πίεση 10–400 και με υψηλό ρυθμό ροής (0,1–5 cm/sec). Σε αυτή την τεχνική, η χρήση μικρών σωματιδίων και η εφαρμογή υψηλής πίεσης στον ρυθμό ροής του διαλύτη ενισχύει την ισχύ διαχωρισμού της HPLC και η ανάλυση επιτυγχάνεται σε μικρό χρονικό διάστημα.

Τα βασικά συστατικά στοιχεία μιας συσκευής HPLC είναι το δοχείο διαλυτών, η αντλία υψηλής πίεσης, η χρωματογραφική στήλη, ο ανιχνευτής και ο καταγραφέας. Η διάρκεια του διαχωρισμού προσμετράται με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού συστήματος (Coskun, 2016).



Εικόνα 21. Χρωματογραφία HPLC (microbenotes.com)

4.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

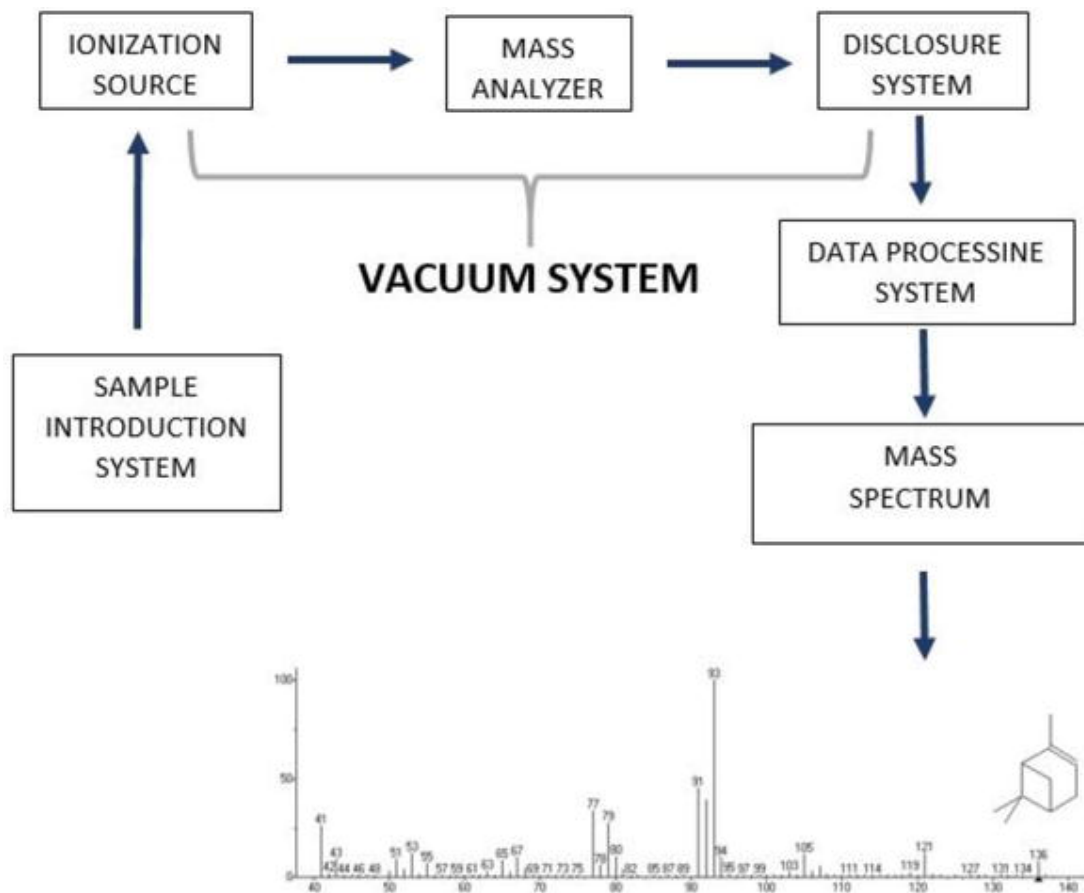
Η φασματοσκοπία ή φασματομετρία μάζας είναι μια αναλυτική τεχνική, με την οποία επιτυγχάνουμε την ανακάλυψη νέων μορίων, τον προσδιορισμό των ποσοτήτων γνωστών συστατικών και τον προσδιορισμό των δομικών και χημικών ιδιοτήτων ενός μορίου.

Η δυνατότητα ανίχνευσης στη φασματομετρία μάζας είναι ελάχιστη, περίπου 10 –12 γραμμάρια και το πεδίο εφαρμογής της είναι πολύπλευρο ενώ χρησιμοποιείται σε βιομηχανίες (χημική, φαρμακευτική, βιοτεχνολογία, τρόφιμα, κ.α.)

Το φασματόμετρο μάζας είναι ένα όργανο που έχει την ικανότητα να μετράει τη μάζα ενός μορίου μετά τον ιονισμό του. Εξαιτίας της εξαιρετικά μικρής μάζας ενός μορίου που εκφράζεται σε γραμμάρια ή κιλά, είναι πιο εύκολο να μετρηθεί η μοριακή του μάζα, εκφρασμένη σε mol., ή εάν είναι επιθυμητό σε Daltons, λαμβάνοντας υπόψη ότι αυτή η μονάδα είναι ισοδύναμη με το 1/12 της μάζας ενός ισοτόπου άνθρακα ⁻¹² Για παράδειγμα, η μάζα ενός ατόμου υδρογόνου είναι $1,66 \times 10^{-24}$ γραμμάρια, αλλά το mol του είναι περίπου 1 γραμμάριο (Noriega et al., 2021)

Η φασματομετρία δεν προσμετρά άμεσα τη μάζα ενός ισοτόπου, αλλά μάλλον την αναλογία μάζας προς το φορτίο των ιόντων που δημιουργούνται (m/z), όπου z είναι το φορτίο. Τα περισσότερα από τα ιόντα που σχηματίζονται στη φασματομετρία μάζας έχουν τιμή $z = 1$.

Τα φασματόμετρα μάζας συναρτίζονται από διάφορα στοιχεία. Πιο συγκεκριμένα: 1) το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, 2) η πηγή ιονισμού, 3) ο αναλυτής μάζας, 4) το σύστημα ανίχνευσης και 5) το σύστημα ανάλυσης δεδομένων. Τα εξαρτήματα 2, 3 και 4 πρέπει απαραίτητα να υπόκεινται σε σύστημα κενού. Ένα συνοπτικό σχήμα του οργάνου δύναται να φανεί στην εικόνα 22 (Noriega et al., 2021).



Εικόνα 22. Σχέδιο φασματομέτρου μάζας (Noriega et al., 2021)

4.4 ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ

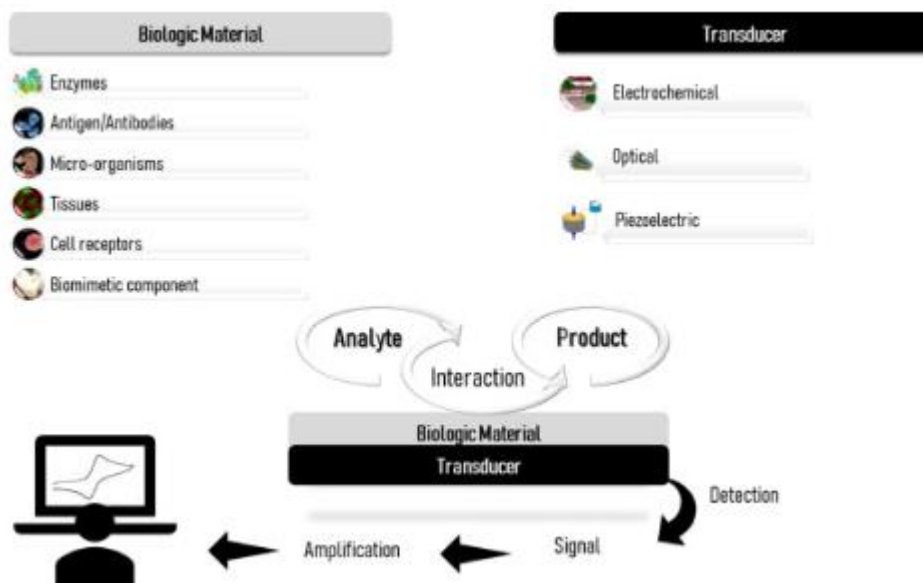
Οι συμβατικές αναλυτικές τεχνικές όπως η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC), η αέρια χρωματογραφία (GC), η φασματοσκοπία μάζας (MS) και η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS) μπορεί μεν να είναι ακριβείς, ευαίσθητες και αξιόπιστες, ωστόσο, απαιτούν ογκώδη και ακριβά όργανα, χρονοβόρα προετοιμασία δειγμάτων και ειδικά εκπαιδευμένους χειριστές και δεν είναι κατάλληλα για επιτόπιες μετρήσεις, καθώς απαιτούν μεταφορά δειγμάτων στο εργαστήριο για ανάλυση. Ακόμη, οι μέθοδοι αυτοί δεν μπορούν να αξιολογήσουν τη σωρευτική τοξικότητα πολλαπλών τοξικών ουσιών σε ένα δείγμα για την παρακολούθηση της περιβαλλοντικής ρύπανσης.

Για την αντιμετώπιση αυτών των μειονεκτημάτων, όλο και περισσότεροι ερευνητές έχουν αναπτύξει ηλεκτροχημικούς βιοαισθητήρες για εφαρμογές περιβαλλοντικής

ανίχνευσης τοξικών ουσιών. Τα πλεονεκτήματα που προσφέρουν οι βιοαισθητήρες σε σχέση με τις συμβατικές αναλυτικές τεχνικές είναι μεταξύ άλλων η φορητότητα, το χαμηλό κόστος, η απλότητα, η επιλεκτικότητα, η ευαισθησία και στην περίπτωση βιοαισθητήρων ολικής κυψέλης η ικανότητα αξιολόγησης της τοξικότητας του μολυσμένου νερού (O Hara & Singh, 2021).

Η ιδέα των βιοαισθητήρων αντιμετωπίστηκε για πρώτη φορά από τους Clark και Lyons στο 1962 όταν ανέπτυξαν ένα ηλεκτρόδιο ενζύμου οξειδάσης για την ανίχνευση γλυκόζης. Έκτοτε, η νανοτεχνολογική ανάπτυξη έχει προωθήσει την εξέλιξη και την εξειδίκευση των βιοαισθητήρων για διαφορετικούς σκοπούς (Castillo-Henriquez et al., 2020).

Οι βιοαισθητήρες είναι αναλυτικές συσκευές που μετασχηματίζουν τις βιολογικές αντιδράσεις σε μετρήσιμα σήματα. Το βιολογικό υλικό ένζυμων, ιστών μικροοργανισμών, αντισωμάτων, κυτταρικών υποδοχέων ή ενός βιομιμητικού συστατικού, ακινητοποιείται πάνω από έναν μορφοτροπέα και αλληλεπιδρά με την αναλυόμενη ουσία στο διάλυμα, παράγοντας μια βιοχημική απόκριση. Ο μορφοτροπέας, στη συνέχεια, μετατρέπει αυτή τη βιοχημική απόκριση σε ένα μετρήσιμο σήμα που προσμετράται από τη μονάδα ψηφιακού ανιχνευτή. Οι βασικοί τύποι βιοαισθητήρων είναι οι ηλεκτροχημικοί, οι οπτικοί και οι πιεζοηλεκτρικοί. Οι ηλεκτροχημικοί βιοαισθητήρες παρακολουθούν τις μετατροπές στην κατανομή φορτίου στην επιφάνεια του μορφοτροπέα, με βάση τις ποτενσιομετρικές, αμπερομετρικές ή αμεσομετρικές αρχές μεταγωγής. Οι οπτικοί βιοαισθητήρες θεωρούνται ευέλικτα εργαλεία για αναλυτικούς σκοπούς, επειδή παρέχουν πολυπλεκτική ανίχνευση σε μία μονάχα συσκευή. Αυτές οι συσκευές εστιάζουν στη μέτρηση των οπτικών ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών της επιφάνειας του μορφοτροπέα όταν λαμβάνει χώρα η αλληλεπίδραση της αναλυόμενης ουσίας με το στοιχείο αναγνώρισης. Οι πιεζοηλεκτρικοί βιοαισθητήρες χρησιμοποιούν μετατροπείς που αντηχούν, όταν εφαρμόζεται ένα εξωτερικό εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Στηρίζονται στη μέτρηση των αλλαγών στη συχνότητα συντονισμού που προξενούνται από τη μάζα του κρυστάλλου και το ακινητοποιημένο βιολογικό υλικό. Σύμφωνα με την αντίστοιχη διακύμανση του ηλεκτρικού σήματος κατά την επαφή με την αναλυόμενη ουσία, είναι δυνατόν να εκτιμηθεί η διαφορά στη μάζα. Μεταξύ των πολλών εφαρμογών, αυτοί οι βιοαισθητήρες έχουν χρησιμοποιηθεί πολύ, ιδιαίτερα στην ιατρική για την ανίχνευση στόχων σε βιολογικά συστήματα (Ribeiro et al., 2020).



Εικόνα 23. Μια γενική απεικόνιση ενός βιοαισθητήρα (Ribeiro et al., 2020)

4.5 ΑΛΛΑ

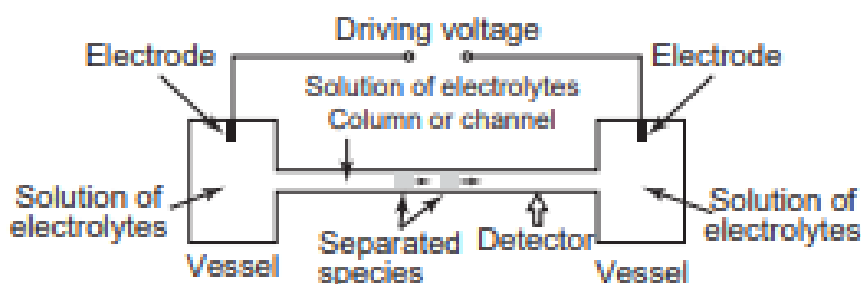
Ηλεκτροφόρηση

Η ηλεκτροφόρηση αποτελεί μια τεχνική διαχωρισμού, χαρακτηρισμού και ανάλυσης βιομορίων και βασισμένη στο ότι μακρομόρια όπως το DNA, RNA και πρωτεΐνες φέρουν ηλεκτρικά φορτία προσδίδοντάς τους την ικανότητα να κινούνται μέσα σε ηλεκτρικό πεδίο (Βύνιος, 2019).

Η ικανότητα της ηλεκτροφόρησης να διαχωρίζει φορτισμένα είδη κυμαίνεται από μικρά ανόργανα ή οργανικά ιόντα έως φορτισμένα βιοπολυμερή (όπως DNA ή πρωτεΐνες), ή ακόμα και χρωμοσώματα, μικροοργανισμούς ή ολόκληρα κύτταρα. Η ηλεκτροφόρηση αποτελεί μία σημαντική τεχνική σήμερα, παρόλο που καθιερώθηκε πριν από πάνω από έναν αιώνα. Η ηλεκτροφόρηση γέλης είναι από τρεις ελάχιστες τεχνικές που χρησιμοποιείται για την επίλυση περίπλοκων εργασιών διαχωρισμού στη γονιδιωματική και την πρωτεϊνική, όπου πρέπει να διαχωριστούν χιλιάδες είδη. Επιπλέον, τις τελευταίες δύο δεκαετίες οι ηλεκτροφορητικές τεχνικές σε τριχοειδή αγγεία ή μικροτσίπ είχαν ραγδαία ανάπτυξη (Gas, 2005).

Το υποστηρικτικό μέσο όπου γίνεται η ηλεκτροφόρηση ονομάζεται ηλεκτροφορητικό σύστημα ή σύστημα διαχωρισμού. Τα συστήματα διαχωρισμού είναι διαλύματα ηλεκτρολυτών που γεμίζονται σε μια στήλη διαχωρισμού ή ένα κανάλι διαχωρισμού. Και τα δύο άκρα της στήλης συνδέονται με αγγεία, τα οποία επίσης γεμίζουν με το διάλυμα ηλεκτρολυτών και χρησιμεύουν ως απόθεμα του διαλύματος. Η ηλεκτρική τάση (500- 30000 V), η οποία ονομάζεται τάση οδήγησης, παρέχεται από δύο ηλεκτρόδια στα δύο δοχεία και ανεβάζει το ηλεκτρικό πεδίο. Τα αναλυόμενα είδη (αναλυόμενες ουσίες) εισάγονται μέσω ενός στενού βύσματος, το οποίο στη συνέχεια μεταναστεύει κατά μήκος του διαμήκους άξονα της στήλης στο υγρό, οι αρνητικά φορτισμένοι αναλυτές (ανιόντα) προς την κατεύθυνση της ανόδου και οι θετικά φορτισμένοι (κατιόντα) προς την κατεύθυνση της καθόδου. Καθώς διάφορα είδη έχουν διαφορετικά ταχύτητες στο ηλεκτρικό πεδίο, χωρίζονται χωρικά μεταξύ τους και ανιχνεύονται από έναν κατάλληλο ανιχνευτή, ο οποίος βρίσκεται σε μια ορισμένη θέση της στήλης ή, μερικές φορές, στο τέλος της. Η στήλη διαχωρισμού είναι συχνά ένας πολύ λεπτός σωλήνας, με εσωτερική διάμετρο 10–500 mm, που ονομάζεται τριχοειδής. Οι ηλεκτροφορητικές μέθοδοι που χρησιμοποιούν ένα τέτοιο τριχοειδές ονομάζονται τριχοειδείς ηλεκτροφορητικές μέθοδοι.

Η στήλη διαχωρισμού μπορεί επίσης να σχηματιστεί από ένα κανάλι σε διάφορα υλικά (γυαλί, πλαστικό, πυρίτιο, κ.λπ.), το οποίο κατασκευάζεται μέσω τεχνολογιών που χρησιμοποιούνται συνήθως για την παραγωγή ηλεκτρονικών μικροτσιπ. Αυτή η μέθοδος ηλεκτροφόρησης που χρησιμοποιεί αυτή την προσέγγιση ονομάζεται ηλεκτροφόρηση τσιπ ή μικροτσιπ (Gas, 2005).



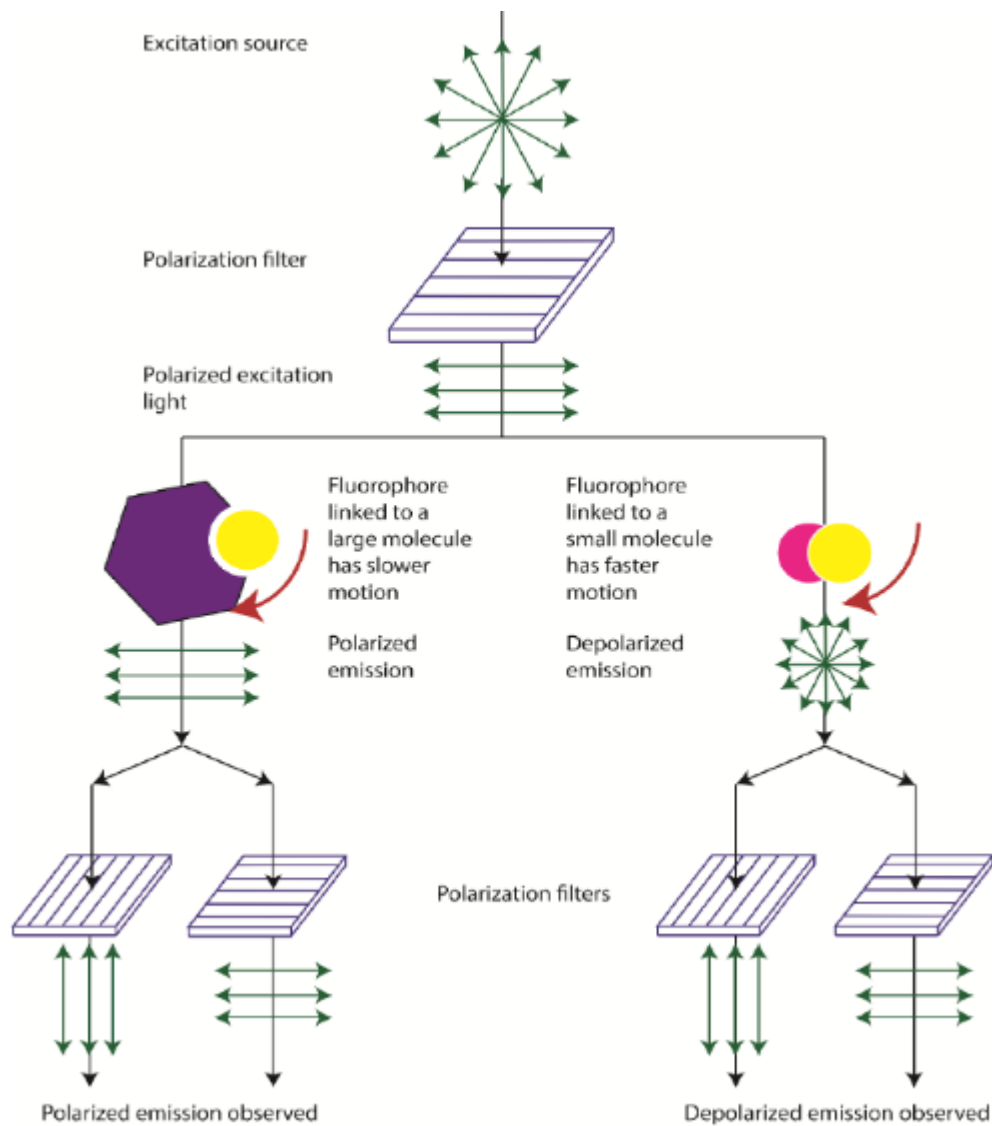
Εικόνα 24. Σχηματικό διάγραμμα ενός ηλεκτροφορητικού οργάνου (Gas, 2005)

Φυγοκέντρηση

Η φυγοκέντρωση είναι μια φυσική μέθοδος διαχωρισμού που βασίζεται στη δημιουργία μιας φυγόκεντρης δύναμης που έχει ακτινική δράση και επιταχύνει την κίνηση και το διαχωρισμό των σωματιδίων με βάση τη διαφορά πυκνότητας μεταξύ του σωματιδίου και του μέσου που το περιβάλλει. Σε αυτή την περίπτωση, το πυκνότερο σωματίδιο θα κινηθεί προς τα έξω ενώ τα λιγότερο πυκνά σωματίδια θα κινηθούν προς τα μέσα. Η φυγοκέντρωση είναι αξιόπιστη στον διαχωρισμό πολύ αραιωμένων διαλυμάτων χρησιμοποιώντας κατάλληλες ταχύτητες περιστροφής (Najjar & Abu-Shamleh, 2020).

Μέθοδος πόλωσης φθορισμού (FPIA)

Η αρχή της ανοσοδοκιμασίας πόλωσης φθορισμού (FPIA) εφαρμόζεται με επιτυχία σε πολλά αναλυτικά προβλήματα. Η αναλυτική χρήση του FP βασίζεται στην ακτινοβόληση ενός μείγματος αντίδρασης που περιέχει επισημασμένο με φθοροφόρα μόρια αντιγόνο με επίπεδο πολωμένο φως και την καταγραφή του φθορισμού που προκαλεί αυτή η ακτινοβολία. Σε ένα διάλυμα διαταραγμένων μορίων, το πολωμένο φως θα απορροφηθεί κατά προτίμηση από εκείνα των οποίων οι ταλαντωτές απορρόφησης είναι παράλληλοι με το επίπεδο πόλωσης. Αν το διεγερμένο μόριο δεν αλλάξει τον προσανατολισμό του στο διάστημα πριν από την εκπομπή, η εκπομπή φθορισμού θα είναι επίσης πολωμένη (Εικόνα 25) (Hendrickson et al., 2020).



Εικόνα 25. Αρχή της μέτρησης του φθορισμού υπό ακτινοβολία με επίπεδο πολωμένο φως (Hendrickson et al., 2020).

Η μέθοδος της FPIA έχει πολλά πλεονεκτήματα που απαιτούνται στις ανοσοχημικές μεθόδους, όπως για παράδειγμα, ευελιξία για τον προσδιορισμό ουσιών χαμηλού μοριακού βάρους ή την ικανότητα προσδιορισμού είτε μεμονωμένων ενώσεων είτε μιας ομάδας των ενώσεων ανάλογα με την ειδικότητα των αντισωμάτων που χρησιμοποιούνται. Επιπλέον, το FPIA έχει τα εξής μοναδικά χαρακτηριστικά:

- Είναι μια απλή ομοιογενής μέθοδος που δεν απαιτεί διαδικασίες όπως πλύσιμο και διαχωρισμό

- Ο χρόνος ανάλυσης περιορίζεται μόνο από την πιπέτα επειδή η κινητική σταθερά δέσμευσης των μικρών μορίων αναλυόμενης ουσίας σε αντισώματα σε διάλυμα ποικίλλουν συνήθως από 107 έως 1081 / M • s
- Η τιμή P είναι μια σχετική και αδιάστατη παράμετρος που εξομαλύνει τις διακυμάνσεις στις μετρήσεις των οργάνων και οδηγεί σε πολύ υψηλή αναπαραγωγιμότητα των αποτελεσμάτων. Ο συντελεστής διακύμανσης συνήθως δεν υπερβαίνει το 3-5%.
- Οι φθορίζουσες ετικέτες είναι εύκολο να συντεθούν και να παραμείνουν σταθερές κατά την αποθήκευση για πολλά χρόνια.

Τα μειονεκτήματα της μεθόδου FPIA είναι τα εξής:

- Η ανάλυση συνήθως χρειάζεται μεγάλη συγκέντρωση αντιδρώντων για τη λήψη αξιόπιστων μετρήσεων του FP, πράγμα που σημαίνει ότι είναι λιγότερο ευαίσθητη μέθοδος σε σύγκριση με άλλες ανοσοαναλυτικές τεχνικές
- Ορισμένες ενώσεις της μήτρας ενδέχεται να απορροφήσουν τη διέγερση και το εκπεμπόμενο φως, καθώς και να εμφανίσουν το δικό τους φθορισμό στην ίδια φασματική περιοχή με το χρησιμοποιούμενο φθοροφόρο, με αποτέλεσμα, τα μετρούμενα αποτελέσματα να αλλοιώνονται
- Η τεχνική εφαρμόζεται μόνο για την ανίχνευση ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους, καθώς επίσης βασίζεται στη σημαντική διαφορά των μοριακών βαρών για το επισημασμένο με φθοροφόρο αντιγόνο και σύμπλοκο με αντίσωμα (Hendrickson et al., 2020).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη των ουσιών που ενδέχεται να είναι επιβλαβείς για την υγεία σε προϊόντα της αγροδιατροφικής αλυσίδας που χρησιμοποιούνται ευρύτατα και η διερεύνηση των ενεργειών που πρέπει να γίνουν, έτσι ώστε να διασφαλιστεί ότι το τελικό προϊόν θα είναι ασφαλές, όταν φτάνει στα χέρια του καταναλωτή.

Τόσο κατά το στάδιο της πρωτογενούς παραγωγής όσο και κατά τα στάδια της μεταποίησης, μεταφοράς και συσκευασίας, σχηματίζονται ή παραμένουν ως υπολείμματα των διαφόρων σταδίων ορισμένες ουσίες, οι οποίες μπορεί να συμβάλλουν αρνητικά στην ποιότητα των τροφίμων και να έχουν ανεπιθύμητες έως και τοξικές επιπτώσεις στην υγεία των καταναλωτών και γενικότερα των έμβιων όντων. Συγκεκριμένα, οι τοξικές ουσίες μπορούν να εντοπιστούν στο έδαφος, στο περιβάλλον, στα υποπροϊόντα απολύμανσης, στα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, στον αέρα, στο νερό και στα υλικά συσκευασίας.

Αντίστοιχοι κίνδυνοι εμφανίζονται στην παραγωγή καλλυντικών, όπου τα προϊόντα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλο βαθμό και για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα από τους καταναλωτές, με αποτέλεσμα να θεωρείται ζωτικής σημασίας η ανάγκη να διασφαλιστεί, στο μέτρο του δυνατού, η καταλληλότητά τους κατά τη χρήση. Η διασφάλιση αυτή πραγματοποιείται μέσω συστηματικών ελέγχων της περιεκτικότητας των συστατικών τους και της ενδεχόμενης τοξικότητάς τους.

Η αλματώδης ανάπτυξη της αγροβιομηχανίας και η παγκοσμιοποίηση έχουν επιτείνει το πρόβλημα, αφού η μόλυνση μπορεί να προκληθεί σε ένα σημείο του πλανήτη αλλά να εξαπλωθεί παντού, σε όλον τον κόσμο. Οι κανονισμοί που διέπουν το νομικό πλαίσιο σε κάθε κράτος είναι διαφορετικοί, ο βασικός όμως στόχος παγκοσμίως είναι η κατά το δυνατόν εκμηδένιση των επιβλαβών επιπτώσεων από τη χρήση των προϊόντων αυτών. Στην Ευρώπη, τα υλικά από τις συσκευασίες τροφίμων και η ορθή παρασκευαστική πρακτική καθορίζονται από συγκεκριμένους κανονισμούς, οι οποίοι διαφέρουν από τις υπόλοιπες ηπείρους με αποτέλεσμα μία ουσία η οποία χαρακτηρίζεται ως τοξική ευρωπαϊκά, να μην ταξινομείται ως τοξική π.χ. στις ΗΠΑ. Ενώ υπάρχουν κανονισμοί σε όλες τις χώρες που καθορίζουν τις μέγιστες περιεκτικότητες των ουσιών αυτών, πρόσφατες μελέτες αποδεικνύουν ότι το

νομοθετικό πλαίσιο είναι ασαφές και δεν καλύπτει όλες τις περιπτώσεις έκθεσης στις βλαβερές ουσίες που αναφέρουν.

Για το λόγο αυτό, είναι σημαντική αρχικά η επαναξιολόγηση των ουσιών που ταξινομούνται ως τοξικές, και να λαμβάνεται υπόψη η μακροχρόνια έκθεση του καταναλωτή σε αυτές, έστω και αν αυτές βρίσκονται σε χαμηλές δόσεις.

Οι αναλυτικές μέθοδοι ανίχνευσης των τοξικών ουσιών που έχουν αναπτυχθεί και αναπτύσσονται μέχρι σήμερα έχουν δώσει τη δυνατότητα επισημάνσης πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων και σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Η κάθε μέθοδος έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα και ανάλογα με το είδος και την κατάσταση, επιλέγεται κάθε φορά η ιδανική αναλυτική διαδικασία. Τα τελευταία χρόνια, έχει αναπτυχθεί η μέθοδος ανάλυσης με βιοαισθητήρες, η οποία φαίνεται να προσφέρει περισσότερα πλεονεκτήματα, όπως η φορητότητα (η δυνατότητα δηλαδή της μεταφοράς τους), το χαμηλό κόστος, η απλότητα, η επιλεκτικότητα, η ευαισθησία κ.ά., σε σχέση με τις προγενέστερες μεθόδους, όπως η χρωματογραφία και η φασματοσκοπία μάζας, οι οποίες έχουν το μειονέκτημα πως δεν δίνουν τη δυνατότητα επιτόπιων μετρήσεων, απαιτούν ογκώδη εξοπλισμό και εξειδικευμένους χειριστές.

Επίσης, θα πρέπει να επαναξιολογηθούν τα ανώτατα όρια συγκεντρώσεων που αφορούν στις ουσίες αυτές. Η λύση για την ασφάλεια των καταναλωτών είναι η καθιέρωση παγκόσμιων κανονισμών όσον αφορά τα προϊόντα της αγροδιατροφικής αλυσίδας και η εντατικοποίηση των ελέγχων για τη διασφάλιση της συνεχούς ποιότητας των προϊόντων. Ένα πολύ μεγάλο μέρος των προϊόντων είναι τα αυτά που προέρχονται από την αγροτική παραγωγή, τα οποία εμπεριέχουν παρασιτοκτόνα και άλλα χημικά φυτοπροστατευτικά. Το μείζον αυτό πρόβλημα δεν φαίνεται να αντιμετωπίζεται αποτελεσματικά, καθώς οι έλεγχοι των ποσοτήτων και της σωστής εφαρμογής τους δεν πραγματοποιούνται εντατικά και με αυστηρότητα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η επιβλαβής τους δράση να επηρεάζει αρνητικά την ανθρώπινη υγεία αλλά και στο περιβάλλον, το υπόγειο νερό, το έδαφος.

Πρέπει να τονιστεί επίσης ότι κατά την παρασκευή των καλλυντικών, για την αποφυγή της αλλοίωσης των προϊόντων, χρησιμοποιούνται συντηρητικά, τα οποία εν μέρει προστατεύουν το προϊόν, έχουν ωστόσο επιβλαβείς συνέπειες - ανάλογα με την βαθμό της έκθεσης του σ' αυτά. Οι δοκιμές σε ζώα χρησιμοποιήθηκαν - και συνεχίζουν, αν και πιο περιορισμένα, να χρησιμοποιούνται - επί σειρά ετών επιτυχώς ως δικλείδα

ασφαλείας, πριν τα προϊόντα προωθηθούν στην αγορά. Επειδή όμως καταπατώνται βασικά δικαιώματα των ζώων, επείγει να βρεθεί εναλλακτικός τρόπος δοκιμής, που να εγγυάται την ασφαλή χρήση των τελικών προϊόντων.

Είναι σημαντικό επομένως, να επικαιροποιηθεί αλλά και να μετατραπεί ή να αυστηροποιηθεί η νομοθεσία για την άδεια κυκλοφορίας των προϊόντων, πριν από την προώθησή τους στην αγορά, και να δεσμευτούν οι εταιρίες ότι θα πειθαρχήσουν σε μια σειρά από βασικές αρχές ασφαλείας.

Τέλος, για να ευαισθητοποιηθεί το κοινό και να διεκδικήσει την παραγωγή ασφαλέστερων προϊόντων θα μπορούσε να δημιουργηθεί μια παγκόσμια καμπάνια, η οποία θα συνέβαλε στην ενημέρωση των καταναλωτών, ώστε να ενδιαφέρονται περισσότερο για την ποιότητα των προϊόντων που χρησιμοποιούν, να έχουν επίγνωση των κινδύνων που μπορεί να ενέχουν για να επιλέγουν προϊόντα από εταιρίες που τηρούν τους κανόνες ασφαλείας. Η χρήση πλαστικών για παράδειγμα, η οποία συμβάλλει στη ρύπανση από μικροπλαστικά, τα οποία καταλήγουν στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της τροφικής αλυσίδας, με βαρύτερες συνέπειες για την υγεία, όπως αρχίζει πλέον να διαφαίνεται, χρήζει αντιμετώπισης όχι μόνο με την επιβολή νόμων, αλλά και με την ενεργοποίηση της ατομικής ευθύνης των καταναλωτών.

Η προσωπική μου άποψη είναι ότι ο μεγαλύτερος κίνδυνος προέρχεται από την άγνοια των καταναλωτών σχετικά με τις επικίνδυνες ή δυνητικά επικίνδυνες ουσίες που μπορεί να περιέχονται στα προϊόντα που χρησιμοποιούν. Βλέποντας ότι οι εταιρίες και τα κράτη ακολουθούν μεν κανονισμούς αλλά πολλές φορές ο αντίκτυπος στην υγεία των καταναλωτών της χρήσης ορισμένων ουσιών δεν έχει επαρκώς μελετηθεί, ώστε να περιοριστεί η χρήση ή ακόμα και να ανακληθούν τα προϊόντα από την αγορά, οι καταναλωτές δεν μπορούν να γνωρίζουν τις επιπτώσεις χρήσης τους. Πέρα από την ορθή χρήση και αποθήκευση των προϊόντων, για την αποφυγή ανάπτυξης μικροοργανισμών, οι καταναλωτές βασίζονται στις νομοθεσίες για την ασφάλειά τους και την προστασία του περιβάλλοντος, οι οποίες θα καθορίσουν τον κίνδυνο, τις νόμιμες συνθήκες παραγωγής και αποθήκευσης κλπ. Οι νομοθεσίες των κρατών, από την άλλη, καθορίζονται πολλές φορές από τα συμφέροντα των εταιριών, με αποτέλεσμα οι αποφάσεις να είναι μεροληπτικές και συνήθως εις βάρος των καταναλωτών.

Η ενημέρωση των πολιτών σχετικά με τους κινδύνους φαίνεται να μην μπορεί να εφαρμοστεί καθολικά, παρόλο που γίνονται αξιόλογες προσπάθειες από μικρές οργανώσεις που έχουν ως στόχο τόσο την αφύπνιση των καταναλωτών, όσο και την προστασία του περιβάλλοντος μέσω δράσεων και διαμαρτυριών.

Βλέπουμε λοιπόν ότι η διαφάνεια στις δραστηριότητες των εταιριών και η αμεροληψία από μεριάς των κρατών και των εκάστοτε κυβερνήσεων είναι ζωτικής σημασίας για την ασφάλεια των καταναλωτών και του περιβάλλοντος. Οι διάφοροι φορείς ελέγχων θα πρέπει να απαρτίζονται από άτομα που μοναδικό στόχο έχουν την προστασία της ανθρώπινης υγείας και τη συμμόρφωση όλων με ένα αυστηρό νομοθετικό πλαίσιο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Alengebawy, A., Abdelkhalek, S.T., Qureshi, S.R. & Wang, M.Q. (2021). Heavy Metals and Pesticides Toxicity in Agricultural Soil and Plants: Ecological Risks and Human Health Implications. *Toxics*, 9(3), 42. <https://doi.org/10.3390/toxics9030042>
- Alhaji M. & Farhana A. (2022). Enzyme Linked Immunosorbent Assay. *In: StatPearls* [Internet]. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing. Διαθέσιμο στο: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK555922/#_NBK555922_pubdet (πρόσβαση στις 26 Μαΐου 2022)
- Arshad, H., Mehmood, M.Z., Shah, M.H. & Abbasi, A.M. (2020). Evaluation of heavy metals in cosmetic products and their health risk assessment. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 28(7), 779-790. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2020.05.006>
- Bickers, D.R., Calow, P., Greim, H.A., Hanifin, J.M., Rogers, A.E., Saurat, J.H., Sipes, I.G., Smith, R.L. & Tagami, H. (2003). The safety assessment of fragrance materials. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 37, 218–273. doi:10.1016/S0273-2300(03)00003-5
- Blankholm, H.P., Lidén, K., Kovačević, N. & Angerbjörn, K. (2020). Dangerous food. Climate change induced elevated heavy metal levels in Younger Stone Age seafood in northern Norway. *Quaternary International*, 549, 74-83. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2020.01.019>
- Bocca, B., Pino, A., Alimonti, A. & Forte, G. (2014). Toxic metals contained in cosmetics: A status report. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 68(3), 447-467. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2014.02.003>
- Canavez, A.D.P.M., Corrêa, G.D.O.P., Isaac, V.L.B., Schuck, D.C. & Lorencini, M. (2021). Integrated approaches to testing and assessment as a tool for the hazard assessment and risk characterization of cosmetic preservatives. *J Appl Toxicol.*, 1–13. doi: 10.1002/jat.4156

- Castillo-Henríquez, L., Brenes-Acuña, M., Castro-Rojas, A., Cordero-Salmerón, R., Lopretti-Correa, M., & Vega-Baudrit, J. R. (2020). Biosensors for the Detection of Bacterial and Viral Clinical Pathogens. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 20(23), 6926. <https://doi.org/10.3390/s20236926>
- Chrustek, A., Holyńska-Iwan, I., Dziembowska, I., Bogusiewicz, J., Wróblewski, M., Cwynar, A. & Olszewska-Slonina, D. (2018). Current Research on the Safety of Pyrethroids Used as Insecticides. *Medicina (Kaunas, Lithuania)*, 54(4), 61. <https://doi.org/10.3390/medicina54040061>
- Clark, L.C. & Lyons, C. (1962). Electrode Systems For Continuous Monitoring In Cardiovascular Surgery. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 102(1), 29-45. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1962.tb13623.x>
- Coskun O. (2016). Separation techniques: Chromatography. *Northern clinics of Istanbul*, 3(2), 156–160. <https://doi.org/10.14744/nci.2016.32757>
- Croshaw, B. (1976). Preservatives for cosmetics and toiletries. Symposium on Microbiological Safety in Cosmetic and Toilet products, Birmingham. Διαθέσιμο στο: http://lib3.dss.go.th/fulltext/scan_ebook/j.of_society_1977_v28_n1.pdf#page=12 (πρόσβαση στις 20 Απριλίου 2022)
- Cummins, P.M., Rochfort, K.D. & O'Connor, B.F.(2016). Ion-Exchange Chromatography: Basic Principles and Application. In: Walls, D., Loughran, S. (eds) Protein Chromatography. *Methods in Molecular Biology*, vol 1485. Humana Press, New York, NY. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6412-3_11
- De Groot, A.C. & Herxheimer, A. (1989). Isothiazolinone Preservative: Cause Of A Continuing Epidemic Of Cosmetic Dermatitis. *The Lancet*, 314-316.
- European Food Safety Authority (2009). Toxicological evaluation of benzophenone. *The EFSA Journal*, 1104, 1-30. Διαθέσιμο στο: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2009.1104> (πρόσβαση στις 30 Απριλίου 2022)
- Gas, B. (2005). Electrophoresis| Principles. *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, 363-370. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00121-7>

- Hendrickson, O.D., Taranova, N.A., Zherdev, A.V. & Dzantiev, B.B. (2020). Fluorescence Polarization-Based Bioassays: New Horizons. *Sensors*, 20(24), 7132. doi:10.3390/s20247132
- Hidayat, R. & Wulandari, P. (2021). Enzyme Linked Immunosorbent Assay (ELISA) Technique Guideline. *Bioscientia Medicina: Journal of Biomedicine & Translational Research*, 5(5), 447-453. <https://doi.org/10.32539/bsm.v5i5.228>
- Howdeshell, K.L., Hotchkiss, A.K. & Gray, L.E., Jr (2016). Cumulative effects of antiandrogenic chemical mixtures and their relevance to human health risk assessment. *Int J Hyg Environ Health*, 220(2 pt A), 179-88. doi: 10.1016/j.ijheh.2016.11.007
- IARC (2010). Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Carbon Black, Titanium Dioxide and Talc. 93. Διαθέσιμο στο: <https://monographs.iarc.who.int/wp-content/uploads/2018/06/mono93.pdf> (πρόσβαση στις 29 Απριλίου 2022)
- Indans, I. (2002). The use and interpretation of in vitro data in regulatory toxicology: cosmetics, toiletries and household products. *Toxicology Letters*, 127(1-3), 177-182. [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(01\)00498-2](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(01)00498-2)
- Joyce, H., Frias, J., Kavanagh, F., Lynch, R., Pagter, E., White, J. & Nash, R. (2022). Plastics, prawns, and patterns: Microplastic loadings in *Nephrops norvegicus* and surrounding habitat in the North East Atlantic. *Science of The Total Environment*, 826, 154036. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154036>
- Kim, H., Oh, S. J., Kwak, H. C., Kim, J. K., Lim, C. H., Yang, J. S., Park, K., Kim, S. K., & Lee, M. Y. (2012). The impact of intratracheally instilled carbon black on the cardiovascular system of rats: elevation of blood homocysteine and hyperactivity of platelets. *Journal of toxicology and environmental health. Part A*, 75(24), 1471-1483. <https://doi.org/10.1080/15287394.2012.722519>
- Kobayashi, M., Otsuka, K., Tamura, Y., Tomizawa, S., Kamijo, K., Iwakoshi, K.,...Takano, I. (2011). Study on Rapid Analysis Method of Pesticide Contamination in Processed Foods by GC-MS and GC-FPD. *Food hygiene magazine*, 52(4), 226-236. <https://doi.org/10.3358/shokueishi.52.226>

- Lee, J.D., Lee, J.Y., Kwack, S.J., Shin, C.Y., Jang, H.J., Kim, H.Y., Kim, M.K., Seo, D.W., Lee, B.M. & Kim, K.B. (2019). Risk Assessment of Triclosan, a Cosmetic Preservative. *Toxicol. Res.*, 35(2), 137-154. <https://doi.org/10.5487/TR.2019.35.2.137>
- Lushchak, V.I., Matviishyn, T.M., Husak, V.V., Storey, J.M. & Storey, K.B. (2018). Pesticide toxicity: a mechanistic approach. *EXCLI journal*, 17, 1101–1136. <https://doi.org/10.17179/excli2018-1710>
- Ma, J., Sun, G., Sun, D., Yu, F., Hu, M. & Lu, T. (2021). Application of gel permeation chromatography technology in asphalt materials: A review. *Construction and Building Materials*, 278, 122386. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122386>
- Miodovnik, A. (2019). Prenatal Exposure to Industrial Chemicals and Pesticides and Effects on Neurodevelopment. *Encyclopedia of Environmental Health (Second Edition)*, 342-352. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11008-5>
- Muncke, J., Andersson, A.M., Backhaus, T., Boucher, J.M., Almroth, B.C., Castillo, A.C.,...Scheringer, M. (2020). Impacts of food contact chemicals on human health: a consensus statement. *Environ Health*, 19, 25. <https://doi.org/10.1186/s12940-020-0572-5>
- Najjar, Y.S.H. & Abu-Shamleh, A. (2020). Harvesting of microalgae by centrifugation for biodiesel production: A review. *Algal Research*, 51, 102046. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.102046>
- National Research Council (US) Commission on Engineering and Technical Systems, National Research Council (US) Commission on Life Sciences, McKone, T.E., Huey, B.M., Downing, E., et al. (2000). Strategies to Protect the Health of Deployed U.S. Forces: Detecting, Characterizing, and Documenting Exposures. Washington (DC): National Academies Press (US). Διαθέσιμο στο: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK225345/?report=reader> (πρόσβαση στις 20 Μαΐου 2022)
- Nduka, J. K., Kelle, H. I., & Odiba, I. O. (2019). Review of Health Hazards and Toxicological Effects of Constituents of Cosmetics. In O. Karcioğlu, & B.

- Arslan (Eds.), *Poisoning in the Modern World - New Tricks for an Old Dog?*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.84590>
- Nerín, C., Aznar, M. & Carrizo, D. (2016). Food contamination during food process. *Trends in Food Science & Technology*, 48, 63- 68. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2015.12.004>
- Noriega, P., Gortaire, G., & Osorio, E. (2021). Mass Spectrometry and Its Importance for the Analysis and Discovery of Active Molecules in Natural Products. In (Ed.), *Natural Drugs from Plants*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.97733>
- O Hara, T. & Singh, B. (2021). Electrochemical Biosensors for Detection of Pesticides and Heavy Metal Toxicants in Water: Recent Trends and Progress. *ACS EST Water*, 1(3), 462–478. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.0c00125>
- Orton, F., Ermler, S., Kugathas, S., Rosivatz, E., Scholze, M. & Kortenkamp, A. (2014). Mixture effects at very low doses with combinations of anti-androgenic pesticides, antioxidants, industrial pollutant and chemicals used in personal care products. *Toxicol Appl Pharmacol*, 278(3), 201-8. doi: 10.1016/j.taap.2013.09.008
- Panico, A., Serio, F., Bagordo, F., Grassi, T., Idolo, A., DE Giorgi, M., Guido, M., Congedo, M., & DE Donno, A. (2019). Skin safety and health prevention: an overview of chemicals in cosmetic products. *Journal of preventive medicine and hygiene*, 60(1), E50–E57. <https://doi.org/10.15167/2421-4248/jpmh2019.60.1.1080>
- Petric, D. (2021). Review of Toxic Chemicals in Cosmetics. *ScienceOpen Preprints*. doi: 10.14293/S2199-1006.1.SOR-.PPKO7OD.v1
- Rahardjo, A.P., Fauzantoro, A. & Gozan, M. (2018). Fractionation and characterization of semi polar and polar compounds from leaf extract *Nicotiana tabaccum* L. reflux ethanol extraction results. *AIP Conference Proceedings*, 1933(1), 030022. doi:10.1063/1.5023969

- Rather, I.A., Koh, W.Y., Paek, W.K. & Lim, J. (2017). The Sources of Chemical Contaminants in Food and Their Health Implications. *Front. Pharmacol.*, 8, 830. doi: 10.3389/fphar.2017.00830
- Ribeiro, B.V., Cordeiro, T.A.R., Freitas, G.R.O., Ferreira, L.F. & Franco, D.L. (2020). Biosensors for the detection of respiratory viruses: A review. *Talanta Open*, 2, 100007. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2020.100007>
- Sadoh, D. R., Sharief, M. K., & Howard, R. S. (1999). Occupational exposure to methyl methacrylate monomer induces generalised neuropathy in a dental technician. *British dental journal*, 186(8), 380–381. <https://doi.org/10.1038/sj.bdj.4800117>
- SCCS (2018). The SCCS Notes Of Guidance For The Testing Of Cosmetic Ingredients And Their Safety Evaluation 10th Revision. Διαθέσιμο στο: https://ec.europa.eu/health/system/files/2019-02/sccs_o_224_0.pdf (πρόσβαση στις 27 Απριλίου 2022)
- Scott, R.P.W. (2003). Principles And Practice Of Chromatography. Διαθέσιμο στο: https://www.academia.edu/40280802/Chrom-Ed_Book_Series_PRINCIPLES_AND_PRACTICE_OF_CHROMATOGRAPHY (πρόσβαση στις 30 Μαΐου 2022)
- Shah, K. & Maghsoudlou, P. (2016). Enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA): the basics. *British Journal of Hospital Medicine*, 77(7), C98-C101.
- Sharma, A., Kulshrestha, S., Goel, A. & Singh, S. (2021). An Insight into Chemicals Toxicity in Cosmetics and Their Health-Related Perceptions. *Annals of R.S.C.B.*, 25(3), 1773 – 1794. Διαθέσιμο στο: https://www.researchgate.net/publication/352522862_An_Insight_into_Chemicals_Toxicity_in_Cosmetics_and_Their_Health-Related_Perceptions (πρόσβαση στις 20 Απριλίου 2022)
- Silberman J. & Taylor A. (2022). Carbamate Toxicity. In: *StatPearls* [Internet]. Treasure Island (FL): StatPearls. Διαθέσιμο στο: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK482183/> (πρόσβαση στις 15 Μαρτίου 2022)

- Slodownik, D., Williams, J.D. & Tate, B.J. (2007). Prolonged paresthesia due to sculptured acrylic nails. *Contact Dermatitis*, 56(5), 298-299. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0536.2006.01042.x>
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K. & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. *Experientia supplementum* (2012), 101, 133–164. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- Thompson, L.A. & Darwish, W.S. (2019). Environmental Chemical Contaminants in Food: Review of a Global Problem. *Journal of Toxicology*, 2019, 2345283. <https://doi.org/10.1155/2019/2345283>
- Tomenson, J.A., Carpenter, A.V. & Pemberton, M.A. (2005). Critical review of the epidemiology literature on the potential cancer risks of methyl methacrylate. *Int Arch Occup Environ Health* 78, 603–612. <https://doi.org/10.1007/s00420-005-0624-8>
- Vale A. (2015). Organophosphorus insecticide poisoning. *BMJ clinical evidence*, 2015, 2102.
- Welti-Chanes, J., Barbosa-Cánovas, G.V. & Aguilera, J.M. (Eds.). (2002). *Engineering and Food for the 21st Century* (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420010169>
- Whitehead, H.D., Venier, M., Wu, Y., Eastman, E., Urbanik, S., Diamond, M.L., Shalin, A., Schwartz-Narbonne, H., Bruton, T.A., Blum, A., Wang, Z., Green, M., Tighe, M., Wilkinson, J.T., McGuinness, S. & Peaslee, G.F. (2021). Fluorinated Compounds in North American Cosmetics. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 8(7), 538–544. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.1c00240>
- Yalow, R. S., & Berson, S. A. (1960). Immunoassay of endogenous plasma insulin in man. *The Journal of clinical investigation*, 39(7), 1157–1175. <https://doi.org/10.1172/JCI104130>

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Μακρόπουλος, Β. & Ματθόπουλος, Δ. (2013). *Δημόσια Υγεία και Φυτοπροστατευτικά Προϊόντα*. Ελληνικό Ινστιτούτο Υγιεινής και Ασφάλειας της Εργασίας, Αθήνα.

Διαθέσιμο στο: <https://www.elinyae.gr/sites/default/files/2019-07/Fytoprostatia.1384864363546.pdf> (πρόσβαση στις 11 Μαρτίου 2022)

Σφλώμος, Κ. (2019). *Χημεία Τροφίμων*. Αθήνα: Εκδόσεις Τσότρας.

Χούχουλα, Δ. & Σφλώμος Κ. (2020). *Ασφάλεια και Τοξικότητα στην Αγροδιατροφική Αλυσίδα*. Αθήνα: Εκδόσεις Τσότρας.

ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32004R1935&from=EN>

<https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2006/2023/oj>

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=celex%3A32011R0010>

https://ec.europa.eu/health/archive/ph_risk/committees/sccp/documents/out130_en.pdf

https://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_sccp/docs/sccp_o_03j.pdf

https://ec.europa.eu/health/ph_projects/2003/action3/docs/2003_3_09_a21_en.pdf

<https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/BIO286/Vynios/%CE%9C%CE%B5%3F%CE%B8%CE%BF%CE%B4%CE%BF%CE%B9%20%CE%95%CE%BD%CE%BF%3F%CF%81%CE%B3%CE%B1%CE%BD%CE%B7%CF%82%20%CE%91%CE%BD%CE%B1%3F%CE%BB%CF%85%CF%83%CE%B7%CF%82%20%CE%92%CE%B9%CE%BF%CE%BC%CE%BF%CF%81%CE%B9%3F%CF%89%CE%BD.pdf>

<https://microbenotes.com/types-of-chromatography/>