



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ
ΚΑΙ ΠΡΟΝΟΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

**«Προχωρημένη Αισθητική και Κοσμητολογία: Ανάπτυξη, Ποιοτικός Έλεγχος
και Ασφάλεια νέων καλλυντικών προϊόντων»**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Ανάπτυξη Φυσικών Αντηλιακών Προϊόντων χωρίς συντηρητικά

Της

ΔΑΜΙΑΝΟΥ ΗΛΙΑΝΑΣ

A.M 212213

Παρουσιάστηκε για τη μερική εκπλήρωση των υποχρεώσεων για την απονομή του
Μεταπτυχιακού Τίτλου Σπουδών στο Τμήμα Βιοϊατρικών Επιστημών του Πανεπιστημίου
Δυτικής Αττικής

Επιβλέπων Καθηγητής: Παπαγεωργίου Σπύρος, Επίκουρος Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ, 2024



**UNIVERSITY OF WEST ATTICA SCHOOL OF HEALTH AND CARE
SCIENCES DEPARTMENT OF BIOMEDICAL SCIENCES**

**Master of Science in Advanced Aesthetics and Cosmetic Science: Development-
Quality Control and Safety of new cosmetic products**

Master Thesis

**Development of Natural Sunscreen Products with alternative
preservatives**

By

DAMIANOU ILIANA

Registration Number of Student in the Program 212213

Presented for the partial fulfillment of the obligations for the award of the Master's
Degree in the Department of Biomedical Sciences of the University of West Attica

Supervisor: Papageorgiou Spyridon, Assistant Professor

Athens, 2024



**Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
«Προχωρημένη Αισθητική και Κοσμητολογία: Ανάπτυξη, Ποιοτικός
Έλεγχος και Ασφάλεια νέων καλλυντικών προϊόντων»**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Ανάπτυξη Φυσικών Αντηλιακών Προϊόντων χωρίς συντηρητικά

Η μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία εξετάστηκε επιτυχώς από την κάτωθι εξεταστική επιτροπή:

A/A	ΟΝΟΜΑ ΕΠΩΝΥΜΟ	ΒΑΘΜΙΑΔΑ/ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ
1	Αθανασία Βαρβαρέσου	Καθηγήτρια Τμήματος Βιοϊατρικών Επιστημών	
2	Σπυρίδων Παπαγεωργίου	Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Βιοϊατρικών Επιστημών	
3	Απόστολος Παπαδόπουλος	Λέκτορας Τμήματος Βιοϊατρικών Επιστημών	

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογεγραμμένη ΔΑΜΙΑΝΟΥ ΗΛΙΑΝΑ του ΠΕΤΡΟΥ, με αριθμό μητρώου 212213 φοιτήτρια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Προχωρημένη Αισθητική και Κοσμητολογία: Ανάπτυξη, Ποιοτικός Έλεγχος και Ασφάλεια νέων καλλυντικών προϊόντων» του Τμήματος Βιοϊατρικών Επιστημών της Σχολής Επιστημών Υγείας και Πρόνοιας του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, δηλώνω ότι:

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

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

Η Δηλούσα

Δαμιανού Ηλιάννα

Χημικός



Ψηφιακή Υπογραφή Επιβλέποντα

Πνευματική ιδιοκτησία © 2024 Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής
Όλα τα δικαιώματα διατηρούνται

Copyright © 2024 University of West Attica
All rights reserved

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ανάπτυξη Φυσικών Αντηλιακών Προϊόντων χωρίς συντηρητικά

Δαμιανού Ηλιάνα

Τμήμα Βιοϊατρικών Επιστημών

Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής, 2024

Είναι γνωστό πως η ηλιακή ακτινοβολία είναι απαραίτητη για τη ζωή, όμως περιέχει την υπεριώδη ακτινοβολία (UV), η οποία έχει αποδειχθεί πως έχει σοβαρές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία. Μπορεί να προκαλέσει εγκαύματα και καρκίνο του δέρματος, μέσω της δημιουργίας ελευθέρων ριζών (ROS). Για την προστασία από την UV ακτινοβολία χρησιμοποιούνται αντηλιακά προϊόντα, τα οποία περιέχουν φίλτρα που απορροφούν, ανακλούν ή σκεδάζουν την υπεριώδη ακτινοβολία. Τα αντηλιακά φίλτρα διακρίνονται σε οργανικά (χημικά) και ανόργανα (φυσικά). Ορισμένα οργανικά φίλτρα έχουν κατηγορηθεί για πρόκληση ανεπιθύμητων ενεργειών και δεν χρησιμοποιούνται στα φυσικά πιστοποιημένα αντηλιακά προϊόντα. Από την άλλη τα ανόργανα φίλτρα, διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) και οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) είναι πιο ασφαλή, αλλά δεν τα προτιμούν οι καταναλωτές λόγω της αδιαφάνειας και της λιπαρότητας που αφήνουν στο δέρμα. Η προσθήκη ουσιών που χαρακτηρίζονται ως ενισχυτές του SPF (Sun Protection Factor-Αντηλιακός Δείκτης), δίνει τη δυνατότητα να μειωθεί η συγκέντρωση των ανόργανων φίλτρων, περιορίζοντας τις αισθητικές ατέλειες του προϊόντος. Στην παρούσα εργασία προκειμένου να παρασκευαστούν φυσικά αντηλιακά με μικρό ποσοστό φίλτρων, χρησιμοποιήθηκαν δυο ενισχυτές του SPF, το εκχύλισμα πρόπολης και το SunBoost ATB Natural (Argania Spinosa Kernel Oil / Tocopheryl Acetate /Bisabolol) και μελετήθηκε η επίδραση που είχαν στους δείκτες προστασίας. Ταυτόχρονα, παρασκευάστηκε και ένα προϊόν το οποίο δεν περιείχε χημικά συντηρητικά. Για να εξασφαλιστεί η μικροβιακή ανθεκτικότητα του προϊόντος, προστέθηκαν φυσικές ουσίες που χαρακτηρίζονται ως εναλλακτικά συντηρητικά και παρέχουν αντιμικροβιακή δράση. Καταλήξαμε πως είναι εφικτή η μείωση της συγκέντρωσης των ανόργανων φίλτρων με την προσθήκη ενισχυτών SPF, χωρίς να επηρεάζεται η αποτελεσματικότητα του προϊόντος, σύμφωνα με τις in vitro μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν. Τέλος, το προϊόν που δεν περιείχε χημικά συντηρητικά αποδείχθηκε επίσης σταθερό και οργανοληπτικά, φυσικοχημικά και μικροβιολογικά αποδεκτό.

Λέξεις κλειδιά: φυσικό αντηλιακό, ενισχυτές SPF, εναλλακτικά συντηρητικά

ABSTRACT

Development of Natural Sunscreen products with alternatives preservatives

Damianou Iliana

Department of Biomedical Sciences University of West Attica, 2024

It is known that solar radiation is necessary for life, but it includes ultraviolet radiation (UV), which has serious effects on human health. It can cause sunburns and skin cancer, through the production of reactive oxygen species (ROS). Sunscreen products are used to protect against UV radiation, they contain filters that absorb, reflect, or scatter ultraviolet radiation. Moreover, sunscreen filters are divided into organic (chemical) and inorganic (natural). Some organic filters have been accused of causing side effects and they are not used in natural sunscreen products. On the other hand, inorganic filters, titanium dioxide (TiO₂) and zinc oxide (ZnO) are safer, but consumers do not prefer them due to the opacity and greasiness they leave on the skin. Also, substances called SPF (Sun Protection Factor) Boosters are added, to reduce the concentration of inorganic filters and eliminate the aesthetic imperfections of the product. In this work we tried to develop natural sunscreens, in order to reduce the percentage of UV filters, we used two SPF Boosters, propolis extract and SunBoost ATB Natural (Argania Spinosa Kernel Oil / Tocopheryl Acetate /Bisabolol) and we saw the effects they had on sun protection factors. At the same time, we present the making of a product with alternative preservatives, to ensure its microbial resistance. In conclusion, we proved that SPF boosters adding is possible to reduce the concentration of inorganic filters, without affecting the efficacy of the product, according to the in vitro test we carried out. Finally, we proved that the product with the alternative preservatives is stable and organoleptically, physicochemically and microbiologically acceptable.

Keywords: natural sunscreens, SPF boosters, alternative preservatives

Αφιέρωση

Στην οικογένεια και στους φίλους μου.

Ευχαριστίες

Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή, κο Παπαγεωργίου Σπύρο, για την βοήθεια και τις συμβουλές που μου έδωσε από την ημέρα της ανάθεσης μέχρι και σήμερα, αλλά και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε. Καθώς επίσης, να τον ευχαριστήσω για την προμήθεια με τις απαιτούμενες πρώτες ύλες και για την συμβολή του στον σχεδιασμό του πειράματος. Ακόμη, ευχαριστώ την Διευθύντρια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος κα Βαρβαρέσου Αθανασία για την γενικότερη στήριξη κατά την διάρκεια του Μεταπτυχιακού. Τέλος, ευχαριστώ όσους με στήριξαν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Βιβλιογραφικό CV

Δαμιανού Ηλιάννα

Μεταπτυχιακός Τίτλος Σπουδών

«Προχωρημένη Αισθητική και Κοσμητολογία: Ανάπτυξη, Ποιοτικός Έλεγχος και Ασφάλεια νέων καλλυντικών προϊόντων»

Τίτλος: Ανάπτυξη Φυσικών Αντηλιακών Προϊόντων χωρίς συντηρητικά

Επιστημονικό Πεδίο: Προχωρημένη Αισθητική και Κοσμητολογία

Βιογραφικά Στοιχεία: Χημικός

Προσωπικά Στοιχεία: Ελεύθερη

Εκπαίδευση: Πτυχίο Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών (2021)

Εκπλήρωσε τις απαιτήσεις για το Μεταπτυχιακό Τίτλο Σπουδών «Προχωρημένη Αισθητική και Κοσμητολογία: Ανάπτυξη, Ποιοτικός Έλεγχος και Ασφάλεια νέων καλλυντικών προϊόντων» στο Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής, Σχολή Επιστημών Υγείας και Πρόνοιας, Τμήμα Βιοϊατρικών Επιστημών, το Μάρτιο, 2024.

ΕΓΚΡΙΣΗ ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΟΣ: Παπαγεωργίου Σπύρος

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	vi
ABSTRACT.....	vii
<i>Αφιέρωση</i>	<i>viii</i>
<i>Ευχαριστίες</i>	<i>ix</i>
Βιβλιογραφικό CV.....	x
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	xiii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	xiii
ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ	xiv
ΟΡΟΛΟΓΙΑ	xiv
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΚΑΙ ΦΙΛΤΡΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ	4
2.1 ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ	4
2.1.1 <i>Ορατό φως (400-760nm)</i>	4
2.1.2 <i>Ορατό φως υψηλής ενέργειας (High Energy Visible, HEV)</i>	5
2.1.3 <i>Υπέρυθρη ακτινοβολία, IR (760nm-1mm)</i>	6
2.1.4 <i>Υπεριώδης ακτινοβολία (UVR)</i>	7
2.1.5 <i>Επιδράσεις της υπεριώδους ακτινοβολίας</i>	9
2.2 ΦΙΛΤΡΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ	12
2.2.1 <i>Ορισμός</i>	12
2.2.2 <i>Οργανικά φίλτρα υπεριώδους ακτινοβολίας</i>	12
2.2.3 <i>Μειονεκτήματα οργανικών φίλτρων</i>	15
2.2.4 <i>Ανόργανα φίλτρα υπεριώδους ακτινοβολίας</i>	16
2.2.5 <i>Σύγκριση φίλτρων</i>	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΝΤΗΛΙΑΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ	22
3.1 ΟΡΙΣΜΟΣ	22
3.2 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΓΙΑ ΤΑ ΑΝΤΗΛΙΑΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ	22
3.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΝΤΗΛΙΑΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	23
3.4 ΕΙΔΗ ΑΝΤΗΛΙΑΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	24
3.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΝΤΗΛΙΑΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	26
3.6 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΝΤΗΛΙΑΚΩΝ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΦΙΛΤΡΑ	27
3.7 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΝΤΗΛΙΑΚΩΝ ΜΕ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΦΙΛΤΡΑ	28
3.8 ΑΝΤΗΛΙΑΚΑ ΜΕ ΑΥΞΗΜΕΝΗ ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΝΕΡΟ	28
3.9 ΔΕΙΚΤΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ – SUN PROTECTION FACTOR (SPF)	30

3.9.1 Ορισμός	30
3.9.2 Προσδιορισμός παράγοντα προστασίας έναντι της UVB (SPF: Sun Protection Factor).....	30
3.9.3 Προσδιορισμός παράγοντα προστασίας έναντι στην UVA (UVAPF).....	33
3.9.4 <i>In silico</i> μέθοδοι.....	35
3.10 ΕΝΙΣΧΥΤΕΣ ΤΟΥ SPF (SPF BOOSTERS).....	35
3.10.1 Μικροσφαίρες και πολυμερή ως SPF Boosters.....	36
3.10.2 Φυσικά συστατικά ως SPF Boosters	37
3.10.2.1. Πρόπολη.....	37
3.10.2.2. SunBoost ATB Natural (Company: Kobo Products, Inc.).....	39
3.11 ΣΥΝΤΗΡΗΤΙΚΑ	39
3.11.1 Χημικά Συντηρητικά.....	39
3.11.2 Ήπια Συντηρητικά.....	41
3.11.3 Εναλλακτικά συντηρητικά	42
3.12 ΕΤΙΚΕΤΕΣ ΑΘΛΙΑΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΦΥΣΙΚΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ	45
4.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΦΥΣΙΚΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ.....	45
4.1.1 Φυσικά Καλλυντικά	45
4.1.2 Νομοθετικό πλαίσιο Ευρωπαϊκών Οργανισμών Πιστοποίησης.....	46
4.1.3 Μη αποδεκτά συστατικά στα φυσικά καλλυντικά	48
4.1.4 Φυσικά αντηλιακά	50
4.2 ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ – ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ.....	50
4.2.1 Νομοθετικό πλαίσιο Ευρωπαϊκών Οργανισμών Πιστοποίησης.....	50
4.3 ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΓΙΑ ΒΡΕΦΗ ΚΑΙ ΜΙΚΡΑ ΠΑΙΔΙΑ.....	53
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	54
Σκοπός Πειραματικής Μελέτης.....	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	56
5.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΣΚΕΥΗ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ.....	56
5.1.1 Υλικά.....	56
5.1.2 Σκεύη εργαστηρίου	58
5.1.3 Όργανα.....	58
5.2 ΜΕΘΟΔΟΙ.....	59
5.2.1 Παρασκευή αντηλιακών προϊόντων.....	59
5.3 ΜΕΛΕΤΕΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ	73
5.3.1 ΜΕΛΕΤΕΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ.....	73
5.3.2 ΜΕΛΕΤΕΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ.....	75
5.3.2.1 <i>In vitro</i> μέτρηση SPF των δειγμάτων.....	75

5.3.2.2 Αποτελέσματα μέτρηση <i>in vitro</i> SPF	77
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	88
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	89
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	90

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1: Ορισμένα οργανικά φίλτρα, οι ονομασίες τους η μέγιστη δόση τους στην ΕΕ και η μέγιστη απορρόφησή τους. 14

Πίνακας 3.1: Ταξινόμηση αντηλιακών με βάση την τιμή SPF..... **30**

Πίνακας 3.2 : Χαρακτηριστικά γνωρίσματα Fitzpatrick φωτοτύπων και απόκρισή τους στην ηλιακή ακτινοβολία. 32

Πίνακας 3.3: Triplet- Triplet Quenchers (TTQ) και οι δράσεις τους. 36

Πίνακας 3.4: Ορισμένες δραστικές ουσίες της πρόπολης, ο συντακτικός τους τύπος και η βιολογική τους δράση. (27) 37

Πίνακας 5.1: Πρώτες ύλες για την παρασκευή των συνθέσεων 1 και 2. 56

Πίνακας 5.2: Πρώτες ύλες για την παρασκευή των συνθέσεων 3-8. 57

Πίνακας 5.3: Σύνθεση 1. 61

Πίνακας 5.4: Σύνθεση 2. 62

Πίνακας 5.5: Σύνθεση 3. 66

Πίνακας 5.6: Σύνθεση 4. 67

Πίνακας 5.7: Σύνθεση 5..... 68

Πίνακας 5.8: Σύνθεση 6. 70

Πίνακας 5.9: Σύνθεση 7. 71

Πίνακας 5.10: Σύνθεση 8. 72

Πίνακας 6. 1: Σύνοψη αποτελεσμάτων των πέντε αντηλιακών συνθέσεων..... 88

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1 : Το φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. 4

Εικόνα 2.2 : Σχηματική αναπαράσταση του βαθμού διεύδυσης στο δέρμα για τις ακτινοβολίες IRA, IRB και IRC. 6

Εικόνα 2.3 : Επίδραση της IRA στα μιτοχόνδρια για επαγωγή της σύνθεσης κολλαγόνου και ελαστίνης. (2)..... 7

Εικόνα 2.4 : Ο βαθμός διεύδυσης της UVA και UVB ακτινοβολίας στο δέρμα. 8

Εικόνα 2.5 : Σχηματική αναπαράσταση τομής του δέρματος σε τρεις φάσεις. 10

Εικόνα 2.6 : Μηχανισμός μετατροπής της ιστιδίνης σε *cis* ουροκανικό οξύ με απαμίνωση και απορρόφηση ακτινοβολίας. 11

Εικόνα 2.7: Ο μηχανισμός απορρόφησης της UVB ακτινοβολίας στο PABA. 13

Εικόνα 2.8: Ποσοστό προστασίας έναντι στο ορατό φως υψηλής ενέργειας από αντηλιακά που περιέχουν οξειδία του σιδήρου σε αυξανόμενες ποσότητες (19) 18

Εικόνα 2.9 : Μηχανισμός δράσης οργανικών και ανόργανων φίλτρων. 20

Εικόνα 3.1: Πλήρωση αερολύματος Bag on Valve..... 25

Εικόνα 3.2: Φωτότυποι κατά Fitzpatrick..... 31

Εικόνα 3.3 : Φάσμα απορρόφησης αιθανολικού εκχυλίσματος πρόπολης,(26)	Error!
Bookmark not defined.	
Εικόνα 3.4 : Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες ισοθιαζολινόνες	40
Εικόνα 5.0: Ομογενοποιητής IKA T25 digital Ultra-turrax	
Εικόνα 5.1: Το W/O γαλάκτωμα της σύνθεσης 1 έπειτα από φυγοκέντρηση.	62
Εικόνα 5.2: Συνθέσεις 3, 4 και 5.....	69
Εικόνα 5.3: Τα σταγονίδια της σύνθεσης 1 στο μικροσκόπιο.	74
Εικόνα 5.4: Τα σταγονίδια της σύνθεσης 3 στο μικροσκόπιο.	74
Εικόνα 5.5: Το γαλάκτωμα της σύνθεσης 3 έπειτα από φυγοκέντρηση.....	74
Εικόνα 5.6: Πληροφορίες μετρήσεων σύνθεσης 3.....	77
Εικόνα 5.7: Μετρήσεις παραμέτρων συνθέσεων 3-7.....	77
Εικόνα 5.8: Αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα σύνθεσης 3.....	78
Εικόνα 5.9: Φάσμα απορρόφησης και μέτρηση in-vitro SPF για τη Σύνθεση 3 (control I). ..	78
Εικόνα 5.10 : Αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα σύνθεσης 4.	80
Εικόνα 5.11: Φάσμα απορρόφησης και μέτρηση in-vitro SPF για τη Σύνθεση 4, που περιείχε επιπλέον έλαιο πρόπολης 5%, σε σχέση με το control (I).	80
Εικόνα 5.12: Αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα σύνθεσης 5.	82
Εικόνα 5.13: Φάσμα απορρόφησης και μέτρηση in-vitro SPF για τη Σύνθεση 5, που περιείχε επιπλέον Sunboost ATB Natural 5%, σε σχέση με το control (I).	82
Εικόνα 5.14: Αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα σύνθεσης 6.	84
Εικόνα 5.15: Φάσμα απορρόφησης και μέτρηση in-vitro SPF για τη Σύνθεση 6 (control II).	84
Εικόνα 5.16: Αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα σύνθεσης 7.	86
Εικόνα 5.17: Φάσμα απορρόφησης και μέτρηση in-vitro SPF για τη Σύνθεση 7, που περιείχε επιπλέον έλαιο πρόπολης 5% και Sunboost ATB Natural 5%, σε σχέση με το control (II)....	86

ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ

UVR : Ultraviolet Radiation

ROS : Reactive Oxygen Species

HEV : High-energy visible light

FDA: Food and Drug Administration

COLIPA : The European Cosmetic Toiletry and Perfumery Association

OTC: Over The Counter

SPF: Sun Protection Factor

MED : Minimum Erythematol Dose

IPD : Immediate Pigment Darkening

PPD :Persistent Pigment Darkening

APF: Erythematol UVA-Protection Factor

PPF : Phototoxic Protection Factor

INCI :International Nomenclature of Cosmetic Ingredients

TLC : Thin Layer Chromatography

MPF : Monochromatic Protection Factor

IPF :Immune Protection Factor

ΟΡΟΛΟΓΙΑ

W/O : Water in Oil γαλακτώματα τύπου «νερό σε λάδι»

O/W : Oil in Water γαλάκτωμα τύπου «λάδι σε νερό »

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία είναι γνωστό ότι έχει επιβλαβείς συνέπειες στο δέρμα, όπως ηλιακά εγκαύματα, φωτογήρανση και αυξημένο κίνδυνο καρκίνου του δέρματος. Συγκεκριμένα, η ηλιακή ακτινοβολία αποτελείται από το ορατό φως, την υπέρυθη (IR) και υπεριώδη (UV) ακτινοβολία. Η τελευταία διακρίνεται σε UVA και UVB και αναγνωρίζεται ευρέως ως σημαντικός παράγοντας δερματικών παθήσεων ακόμη και βλαβών του DNA, ωθώντας τους ρυθμιστικούς φορείς να θεσπίσουν πρότυπα και πρωτόκολλα δοκιμών ειδικά για την προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία. Ο κυριότερος τρόπος προστασίας είναι η χρήση αντηλιακών προϊόντων.

Ωστόσο, έχουν αναφερθεί αρνητικές συνέπειες για την ορατή ακτινοβολία υψηλής ενέργειας (HEV) και την υπέρυθη (IR), γνωστές και ως «μπλε φως» και «ακτινοβολία θερμότητας», αντίστοιχα. Αναλυτικότερα, η ακτινοβολία HEV, που εκπέμπεται από ηλεκτρονικές συσκευές και το φυσικό φως του ήλιου, έχει συνδεθεί με την παραγωγή δραστικών ριζών οξυγόνου (ROS) και την πρόκληση φλεγμονής στο δέρμα, ενώ η ακτινοβολία IR μπορεί να διεισδύσει βαθύτερα στο δέρμα, προκαλώντας θερμική βλάβη και επιδείνωση της φωτογήρανσης. Όμως, η ανάπτυξη αποτελεσματικών προϊόντων που θα προστατεύουν από τις HEV και IR, χωρίς να επηρεάζεται η προστασία έναντι στην UV ακτινοβολία, καθίσταται ιδιαίτερα δύσκολη.

Ως εκ τούτου, η προστασία του δέρματος από την υπεριώδη ακτινοβολία επιτυγχάνεται σε μεγάλο βαθμό με την χρήση αντηλιακών προϊόντων. Αυτά περιέχουν ενεργά συστατικά, τα UV φίλτρα, τα οποία απορροφούν, ανακλούν ή σκεδιάζουν την υπεριώδη ακτινοβολία, μειώνοντας έτσι τη διείσδυσή της στο δέρμα και ελαχιστοποιώντας τον κίνδυνο ηλιακού εγκαύματος, πρόωρης γήρανσης και καρκίνου του δέρματος. Ειδικότερα, υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες φίλτρων υπεριώδους ακτινοβολίας, τα χημικά (ή οργανικά) και τα φυσικά (ή ανόργανα) φίλτρα. Είναι δυνατός ο συνδυασμός των φίλτρων, για να επιτευχθεί προστασία ευρέος φάσματος, έναντι στην UVA και την UVB ακτινοβολία.

Τα οργανικά φίλτρα απορροφούν την UV ακτινοβολία και τη μετατρέπουν σε θερμική ενέργεια. Για το λόγο αυτό, οφείλουν να είναι φωτοσταθερά. Παρά την χρησιμότητα των χημικών φίλτρων, έχουν εκφραστεί ορισμένες ανησυχίες σχετικά με την διείσδυσή τους στο δέρμα και κατ' επέκταση την ασφάλειά τους για τον ανθρώπινο οργανισμό. Έτσι, προωθείται η ανάπτυξη αντηλιακών σκευασμάτων που περιέχουν ανόργανα φίλτρα, τα οποία λειτουργούν ως φυσικό εμπόδιο ανακλώντας και σκεδιάζοντας την UV ακτινοβολία και θεωρούνται πιο ασφαλή για τους καταναλωτές.

Η χρήση των αντηλιακών προϊόντων είναι απαραίτητη καθημερινά. Συνεπώς, οι απαιτήσεις των καταναλωτών για αποτελεσματικότητα, ασφάλεια και δημιουργία ευχάριστης αίσθησης κατά την εφαρμογή, είναι υψηλές. Για αυτό, η ανάπτυξη αντηλιακών προϊόντων εμφανίζει ορισμένες προκλήσεις. Βασική ανάγκη είναι η προστασία από την UVR, η οποία αξιολογείται με μετρήσεις των δεικτών προστασίας UVAPF και SPF, έναντι στις UVA και UVB ακτινοβολίες, αντίστοιχα. Ο προσδιορισμός των δύο αυτών παραγόντων γίνεται είτε με *in vivo*, είτε με *in vitro* μελέτες.

Τα τελευταία χρόνια προστίθενται στα αντηλιακά, συστατικά που ενισχύουν την προστασία έναντι στην υπεριώδη ακτινοβολία, γνωστά και ως SPF Boosters. Οι ουσίες αυτές έχει αποδειχθεί πως δρουν συνεργιστικά με τα UV φίλτρα και μπορούν να προστατεύσουν τόσο από την UVA όσο και από την UVB ακτινοβολία. Επίσης, μπορούν να βελτιώσουν την σταθερότητα του αντηλιακού σκευάσματος και να προσφέρουν οφέλη στο δέρμα λόγω της αντιοξειδωτικής και ενυδατικής τους δράσης. Συνεπώς, η χρήση ενισχυτών του SPF μπορεί να συμβάλει στην μείωση της συγκέντρωσης των αντηλιακών φίλτρων.

Επίσης, στην παρούσα μελέτη αναφέρονται τα είδη των συντηρητικών που χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά προϊόντα. Ορισμένα από αυτά έχουν κατηγορηθεί για βλαβερές συνέπειες στον ανθρώπινο οργανισμό, έτσι η χρήση τους έχει περιοριστεί. Όμως, το σύστημα συντήρησης σε ένα καλλυντικό προϊόν είναι απαραίτητο και γίνονται μελέτες για να αντικατασταθούν τα χημικά συντηρητικά από άλλες φυσικές ουσίες, που έχουν παρόμοια δράση.

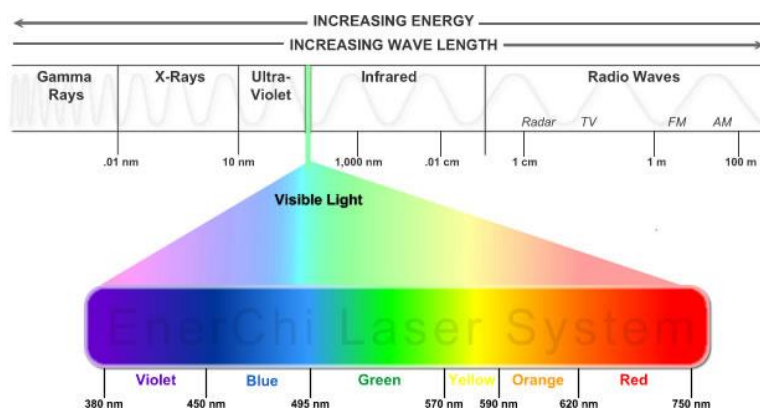
Πλέον οι καταναλωτές γνωρίζουν τους πιθανούς κινδύνους που εγκυμονεί η χρήση των χημικών φίλτρων και των συντηρητικών για αυτό έχουν στραφεί προς τα φυσικά προϊόντα. Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία παρασκευάσαμε φυσικά αντηλιακά, που περιέχουν δηλαδή ανόργανα φίλτρα (TiO_2 και ZnO), με μειούμενη συγκέντρωση. Προκειμένου να επιτύχουμε μια ικανοποιητική προστασία προσθέσαμε SPF Boosters, καθώς ελαττώναμε την συγκέντρωση των φίλτρων, ώστε να μην μεταβληθεί η αντηλιακή προστασία. Τέλος, παρασκευάσαμε και ένα προϊόν που δεν περιείχε καθόλου χημικά συντηρητικά, παρά μόνο ορισμένες φυσικές ουσίες που δρουν ως εναλλακτικά συντηρητικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΚΑΙ ΦΙΛΤΡΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

2.1 ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

Ο ήλιος εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος. Το στρώμα του όζοντος που βρίσκεται στην στρατόσφαιρα εμποδίζει τη διείσδυση ενός μεγάλου μέρους αυτών των μηκών κύματος. Τα μήκη κύματος που τελικά διαπερνούν το στρώμα του όζοντος αποτελούν την υπεριώδη ακτινοβολία (UVA 320–400 nm, UVB 280–320 nm, UVC 100–280nm), το ορατό φως (Visible light 400–760 nm) και η υπέρυθρη ακτινοβολία (IR 760 nm–1 mm). (1)

Ωστόσο, η εξέλιξη της τεχνολογίας έχει συνδράμει στην ανάπτυξη διάφορων τεχνητών πηγών ακτινοβολίας, με μήκη κύματος που βρίσκονται εντός του φάσματος της ηλιακής. Κάποιες από αυτές τις πηγές στις οποίες το ανθρώπινο δέρμα εκτίθεται καθημερινά είναι οι ηλεκτρονικές συσκευές, όπως τα κινητά τηλέφωνα, οι τηλεοράσεις και οι οθόνες του υπολογιστή, αλλά και ορισμένοι λαμπτήρες.



Εικόνα 2. 1 Το φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Όπως φαίνεται από την Εικόνα 2.1, όσο μικρότερο το μήκος κύματος τόσο υψηλότερη η ενέργεια της ακτινοβολίας.

2.1.1 Ορατό φως (400-760nm)

Το ορατό φως είναι το μοναδικό τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που γίνεται αντιληπτό από το ανθρώπινο μάτι. Κάθε μήκος κύματός του αντιστοιχεί σε μια διαφορετική απόχρωση. Στην Εικόνα 2.1 φαίνεται η σταδιακή μεταβολή των

αποχρώσεων του ορατού φάσματος σε συνάρτηση με το μήκος κύματος. Συγκεκριμένα, εκτείνεται από το ιώδες χρώμα με μήκος κύματος περίπου 400nm, το οποίο έχει την υψηλότερη ενέργεια στο φάσμα του ορατού φωτός, έως το κόκκινο χρώμα με μήκος κύματος 700nm. Το ορατό φως είναι ικανό να διαπεράσει την επιδερμίδα και να φτάσει στα βαθύτερα στρώματα του χορίου. Συνεπώς, μπορεί να προκαλέσει αύξηση της θερμοκρασίας του δέρματος και κατ' επέκταση παραγωγή ελευθέρων ριζών (ROS) ή να προκαλέσει μελάγχρωση. Φαίνεται πως το ορατό φως ενεργοποιεί παρόμοιους μηχανισμούς μελάγχρωσης με αυτούς της UV ακτινοβολίας, αλλά σε πολύ μικρότερο βαθμό. Εντούτοις, η εφαρμογή συγκεκριμένων μηκών κύματος στην επιδερμίδα δύναται να είναι επωφελής σε ασθενείς με έκζεμα ή/και ατοπική δερματίτιδα, λόγω της απορρόφησής τους από τα χρωμοφόρα του δέρματος, χωρίς να προκαλούν βλάβη στο DNA.

Τα αντηλιακά του εμπορίου εστιάζουν στην κάλυψη κυρίως της UV ακτινοβολίας, λόγω της έλλειψης διαθέσιμων φίλτρων έναντι στο ορατό φως. Για αυτόν τον λόγο, προστίθενται στα αντηλιακά προϊόντα ορισμένες αντιοξειδωτικές ουσίες, ώστε να περιοριστούν οι αρνητικές επιδράσεις των παραχθέντων ελευθέρων ριζών.

2.1.2 Ορατό φως υψηλής ενέργειας (High Energy Visible, HEV)

Το ορατό φως υψηλής ενέργειας (HEV), γνωστό και ως Blue Light, αντιστοιχεί στα χαμηλότερα μήκη κύματος (500-400nm) του φάσματος του ορατού και θεωρείται η πιο επικίνδυνη περιοχή του. Οι άνθρωποι καθημερινά εκτίθενται στο μπλε φως τόσο από φυσικές όσο και από τεχνητές πηγές, τα LEDs (Light Emitting Diodes). Τα τελευταία, συναντώνται στις ηλεκτρονικές συσκευές, όπως οι τηλεοράσεις, οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές, τα κινητά τηλέφωνα, αλλά και σε λαμπτήρες, που συνδυάζουν υψηλή αποδοτικότητα με χαμηλή κατανάλωση ενέργειας.

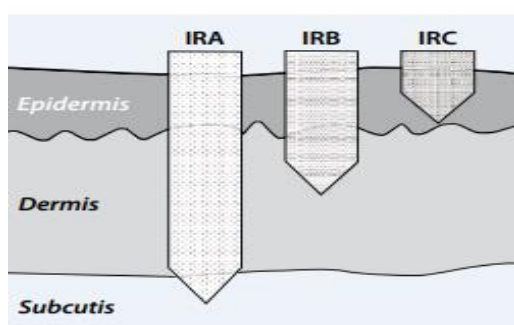
Το μπλε φως έχει εγείρει κάποιες ανησυχίες σχετικά με τις επιδράσεις που έχει στο δέρμα και στους οφθαλμούς. Φαίνεται να προκαλεί κυτταρικές βλάβες, παρόμοιες με την UV ακτινοβολία, μέσω της παραγωγής ελευθέρων ριζών, των ROS, οι οποίες είναι ικανές να καταστρέφουν μακρομόρια (DNA, πρωτεΐνες, λιπίδια). Ακόμη, μπορεί να προκαλέσει πρόωγη γήρανση, λόγω της μείωσης του κολλαγόνου και της αλλοίωσης των ινοβλαστών, καθώς επίσης και υπερμελάγχρωση, που διαρκεί ακόμα

και για τρεις μήνες μετά την έκθεση. Άλλες βλάβες που αφορούν τους οφθαλμούς είναι ο τοπικός ερεθισμός, η συσσώρευση βλαβερών συστατικών στον αμφιβληστροειδή και σπανιότερα ο εκφυλισμός ωχράς κηλίδας. Συνεπώς, είναι απαραίτητη η χρήση προϊόντων που προστατεύουν τον ανθρώπινο οργανισμό από το ορατό φως υψηλής ενέργειας(2).

2.1.3 Υπέρυθρη ακτινοβολία, IR (760nm-1mm)

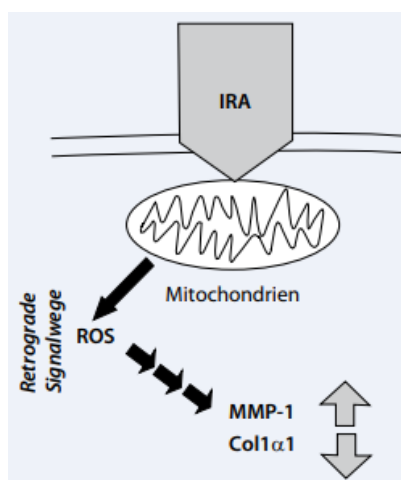
Από την ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στην επιφάνεια της γης, το 40% είναι η υπέρυθρη. Η υπέρυθρη ακτινοβολία (IR) διακρίνεται σε τρεις επιμέρους κατηγορίες, τις IRA, IRB και IRC ακτινοβολίες. Η πρώτη, η IRA, αντιστοιχεί σε μήκη κύματος από 760 έως 1400nm, διεισδύει μέχρι τα κατώτερα στρώματα του δέρματος. Οι IRB(1400-3000nm) και IRC(3000nm-1mm) προκαλούν ένα αίσθημα θερμότητας όταν προσπίπτουν στην επιδερμίδα. Αυτή η αύξηση της θερμοκρασίας που επιφέρουν μπορεί να πυροδοτήσει βιοχημικές αντιδράσεις με αυξημένη ταχύτητα, δηλαδή να δράσει καταλυτικά.

Συμπερασματικά, η παρατεταμένη έκθεση στην IR ακτινοβολία έχει αρνητικές συνέπειες για το δέρμα, παρόμοιες με την έκθεση στη θερμότητα. Μπορεί να επηρεάσει την παραγωγή κολλαγόνου, γιατί επιδρά στην μεταλλοπρωτεϊνάση μήτρας 1 (MMP 1), μέσω των μιτοχονδρίων και να επάγει την παραγωγή ελευθέρων ριζών, ή να προκαλέσει βλάβες στο DNA.



Εικόνα 2. 2: Σχηματική αναπαράσταση του βαθμού διείσδυσης στο δέρμα για τις ακτινοβολίες IRA, IRB και IRC.

Ωστόσο, έχουν αναφερθεί και ορισμένες ευεργετικές δράσεις της IR ακτινοβολίας, υπό την έκθεση συγκεκριμένων μηκών κύματος και χρόνου. Συγκεκριμένα, η IRA χρησιμοποιείται ως θεραπεία για παθήσεις των αρθρώσεων, στην φωτοδυναμική θεραπεία όγκων (PDT) και στην απεικόνιση παραμέτρων που αφορούν λειτουργίες του ανθρώπινου οργανισμού. Επιπλέον, οι λαμπτήρες κόκκινου φωτός ορισμένης συχνότητας, είναι ικανοί να διεγείρουν την παραγωγή κολλαγόνου και ελαστίνης, προσφέροντας μια θεραπεία για τις ρυτίδες.



Εικόνα 2. 3 Επίδραση της IRA στα μιτοχόνδρια για επαγωγή της σύνθεσης κολλαγόνου και ελαστίνης. (3)

2.1.4 Υπεριώδης ακτινοβολία (UVR)

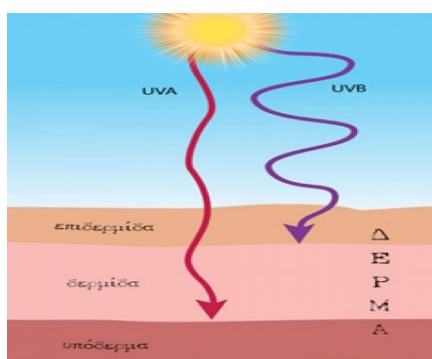
Όπως προαναφέρθηκε η υπεριώδης ακτινοβολία διακρίνεται σε τρεις επιμέρους κατηγορίες, τις UVA, UVB και UVC. Η ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας εξαρτάται από κάποιες παραμέτρους, όπως για παράδειγμα, από την ώρα της ημέρας. Σαφέστερα, αυξάνεται από την αρχή της ημέρας, κορυφώνεται το μεσημέρι και στη συνέχεια μειώνεται. Επίσης, επηρεάζεται από το γεωγραφικό πλάτος. Όσο πιο κοντά είναι ένα μέρος στον Ισημερινό, τόσο μεγαλύτερη δόση ακτινοβολίας δέχεται. Τέλος, να σημειωθεί πως οι ακτίνες UVA διαπερνούν το γυαλί, ενώ οι UVB απορροφώνται σε ένα πολύ μεγάλο ποσοστό. (4)

2.1.4.1 UVA (320-400nm)

Από την υπεριώδη ακτινοβολία που φτάνει στην επιφάνεια της γης, το 95% είναι UVA. Όταν προσπίπτει στο δέρμα είναι ικανή να φτάσει στα βαθύτερα στρώματα του χορίου, με αποτέλεσμα να αποτελεί τη βασική αιτία της φωτογήρανσης και της καρκινογένεσης. Προκαλεί οξειδωτικό στρες και αυτό με τη σειρά του μελάγχρωση, ρυτίδες, ξηρότητα και χαλαρότητα. Επιπλέον, οι ανοιχτόχρωμες επιδερμίδες έχουν μεγαλύτερη ευαισθησία και περισσότερες πιθανότητες να εμφανίσουν κυτταρικές βλάβες και βαθιές αλλοιώσεις στους δερματικούς συνδετικούς ιστούς. (4)

2.1.4.2 UVB (280-320nm)

Από την ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στο επίπεδο του εδάφους, η UVB ακτινοβολία εμφανίζεται σε ποσοστό 0,5%. Όταν συναντά την ανθρώπινη επιδερμίδα, το μεγαλύτερο μέρος της απορροφάται από την κεράτινη στιβάδα. (4) Ωστόσο, η παρατεταμένη έκθεση σε αυτήν μπορεί να προκαλέσει έγκαυμα και μελάγχρωση. (5)



Εικόνα 2. 4 Ο βαθμός διείσδυσης της UVA και UVB ακτινοβολίας στο δέρμα.

2.1.4.3 UVC (100-280nm)

Η UVC ακτινοβολία, είναι η υπεριώδης ακτινοβολία χαμηλότερου μήκους κύματος αλλά υψηλότερης ενέργειας. Η στιβάδα του όζοντος που βρίσκεται στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας απορροφά την UVC ακτινοβολία με αποτέλεσμα να μην φθάνει στην επιφάνεια της Γης. Ωστόσο, εκπέμπεται από τεχνητές πηγές, κυρίως σε νοσοκομεία, λόγω της μικροβιοκτόνου δράσης της.

Σαφέστερα, η ακτινοβολία μήκους κύματος 254nm είναι αποτελεσματικό απολυμαντικό, όμως το ανθρώπινο δέρμα δεν πρέπει να εκτίθεται σε αυτήν, καθώς μπορεί να προκαλέσει ερύθημα ή κάποια σοβαρότερη βλάβη. Νεότερα δεδομένα παρουσιάζουν την ακτινοβολία μήκους κύματος 222nm, να δρα επίσης ενάντια σε ανθεκτικά νοσοκομειακά βακτήρια, χωρίς να προκαλεί βλάβες στον ανθρώπινο δερματικό ιστό, γεγονός που ενθαρρύνει τους επιστήμονες για τον περιορισμό των ενδονοσοκομειακών λοιμώξεων.(6)

2.1.5 Επιδράσεις της υπεριώδους ακτινοβολίας.

Η υπεριώδης ακτινοβολία έχει ορισμένα θετικά αποτελέσματα στον ανθρώπινο οργανισμό, αλλά και πολλές σοβαρές επιπτώσεις όταν η έκθεσή του σε αυτήν είναι παρατεταμένη και με υψηλή ένταση. Η κυριότερη θετική επίδραση της UVB ακτινοβολίας είναι πως προάγει την σύνθεση της βιταμίνης D, η οποία είναι απαραίτητη για την απορρόφηση του ασβεστίου που λαμβάνεται από την διατροφή(7). Έλλειψη της βιταμίνης D μπορεί να προκαλέσει επιβραδυμένη ανάπτυξη στα οστά των παιδιών, ραχίτιδα, οστεοπενία, ακόμη και οστεοπόρωση στους ενήλικες (8).

Επίσης, το φως του ηλίου είναι πιθανόν να συμβάλει στην υγεία του καρδιαγγειακού συστήματος, μειώνοντας την αρτηριακή πίεση και προλαμβάνοντας καρδιακές παθήσεις, λόγω της διέγερσης της κυκλοφορίας του αίματος στο χόριο(9). Άλλα θετικά αποτελέσματα που προκύπτουν έμμεσα, από την μελανογένεση, είναι η ρύθμιση της ομοιόστασης(10) και η πάχυνση της κεράτινης στιβάδας ώστε να προστατεύεται το δέρμα από ηλιακά εγκαύματα. Τέλος, η υπεριώδης ακτινοβολία έχει αντιμικροβιακή δράση, κυρίως η UVB και η UVC,(11) και συνεισφέρει ευρύτερα στην συναισθηματική και σωματική υγεία.

Παρόλα τα οφέλη που αναφέρθηκαν, επακολουθούν και διάφορες αρνητικές συνέπειες από την υπερβολική έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία. Οι επιπτώσεις αυτές μπορεί να είναι είτε άμεσες, όπως για παράδειγμα ερυθρότητα και πόνος, είτε μακροχρόνιες, όπως φωτογήρανση και καρκίνος του δέρματος. Το ηλιακό έγκαυμα, η ξηρότητα και οι φωτοαλλεργίες είναι οι πιο κοινές αντιδράσεις του δέρματος, ιδιαίτερα τους καλοκαιρινούς μήνες. Το ερύθημα που προκαλείται από τις ηλιακές

ακτίνες, λόγω διαστολής των αιμοφόρων τριχοειδών αγγείων, εντός λίγων ημερών μετατρέπεται σε μαύρισμα, που είναι ένας από τους προστατευτικούς μηχανισμούς του δέρματος για να περιορίσει τις επιβλαβείς συνέπειες της ηλιακής ακτινοβολίας.

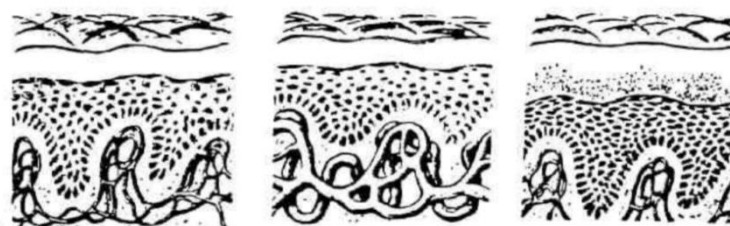
Παράλληλα όμως, με την επίδραση της UV ακτινοβολίας παράγονται ελεύθερες ρίζες οξυγόνου (ROS), οι οποίες αντιδρούν και καταστρέφουν τόσο τα νουκλεοτίδια που βρίσκονται στο DNA και το RNA, αλλά και κάποια μεγαλομόρια, όπως πρωτεΐνες και λιπίδια. Ακόμη, η UVB ακτινοβολία μπορεί να προκαλεί μεταλλάξεις στο DNA, δημιουργώντας διμερή θυμίνης. Στατιστικές έρευνες έχουν δείξει πως οι ασθενείς με καρκίνο του δέρματος αυξάνονται δραματικά τα τελευταία χρόνια. Σημαντικό μερίδιο ευθύνης φέρουν οι χώροι τεχνητού μαυρίσματος (solarium), στους οποίους η ένταση της ακτινοβολίας μπορεί να είναι έως και δέκα φορές πιο ισχυρή από αυτήν του ηλίου. Τέλος, να σημειωθεί πως η πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου του δέρματος εξαρτάται σε υψηλό βαθμό από την ποσότητα και τον τύπο της μελανίνης που περιέχεται στο δέρμα του κάθε ανθρώπου(12).

Αναλυτικότερα, η μελανίνη διακρίνεται σε δύο χημικές ενώσεις, την ευμελανίνη και την φαιομελανίνη. Η πρώτη είναι μια σκουρόχρωμη χρωστική που εμποδίζει τη UV ακτινοβολία να διαπεράσει το δέρμα και συναντάται σε πιο σκούρες επιδερμίδες. Η φαιομελανίνη βρίσκεται περίπου στην ίδια ποσότητα σε όλους τους τύπους επιδερμίδας, όμως διαπερνάται από την UV ακτινοβολία, επιτρέποντάς της να προκαλέσει διάφορες σοβαρές επιπτώσεις. Συνεπώς, οι ανοιχτόχρωμες επιδερμίδες φέρουν μεγαλύτερο κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου του δέρματος, λόγω της απουσίας της ευμελανίνης (9). Επιπλέον, πιθανολογείται πως η φαιομελανίνη μπορεί να προάγει την σύνθεση ελευθέρων ριζών, οι οποίες προκαλούν βλάβες στο DNA και εμφάνιση μελανώματος, ακόμη και απουσίας της UV ακτινοβολίας (13).

(α)

(β)

(γ)



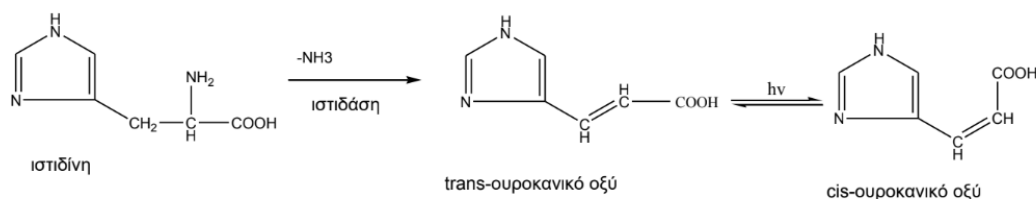
Εικόνα 2. 5 : Σχηματική αναπαράσταση τομής του δέρματος σε τρεις φάσεις.

- (α) πριν την έκθεση στο ηλιακό φως
- (β) μετά την έκθεση και την ανάπτυξη ερυθήματος
- (γ) μετά την έκθεση, την πάχυνση της κεράτινης στιβάδας και την σύνθεση της μελανίνης.

2.1.5.1 Προστατευτικοί μηχανισμοί του δέρματος

Προκειμένου να προστατευθεί το ανθρώπινο δέρμα από την υπεριώδη ακτινοβολία έχει αναπτύξει ορισμένους μηχανισμούς. Ο πρώτος μηχανισμός είναι η διαδικασία πάχυνσης της κεράτινης στιβάδας. Στην ουσία, με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας αυξάνεται ο ρυθμός παραγωγής των κυττάρων της βασικής στιβάδας του δέρματος, τα οποία στη συνέχεια μεταφέρονται στην επιφάνειά του, αυξάνοντας το πάχος της επιδερμίδας. Έτσι μειώνεται η ένταση και η ποσότητα της ακτινοβολίας που φθάνει στα βαθύτερα και πιο ευπαθή στρώματα του δέρματος.

Ο δεύτερος μηχανισμός προστασίας είναι το μαύρισμα του δέρματος, που προκαλείται από την παραγωγή της μελανίνης. Η μελανίνη είναι μια χρωστική, η οποία παράγεται από τα μελανοκύτταρα και απορροφά μέρος την UV ακτινοβολίας, εμποδίζοντάς την να διεισδύσει στο δέρμα. Ο τρίτος και τελευταίος μηχανισμός του δέρματος είναι ο σχηματισμός του ουροκανικού οξέος. Υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας ενεργοποιείται το ένζυμο ιστιδάση και η ιστιδίνη που υπάρχει στην επιδερμίδα μετατρέπεται σε trans-ουροκανικό οξύ. Το τελευταίο απορροφά μέρος της UVB ακτινοβολίας και μετατρέπεται στην cis μορφή του, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.6 και με αυτόν τον τρόπο προστατεύει σε έναν βαθμό το δέρμα.



Εικόνα 2. 6 : Μηχανισμός μετατροπής της ιστιδίνης σε cis ουροκανικό οξύ με απαμίνωση και απορρόφηση ακτινοβολίας.

2.2 ΦΙΛΤΡΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

2.2.1 Ορισμός

Τα φίλτρα υπεριώδους ακτινοβολίας είναι χημικές ουσίες που βρίσκονται στα καλλυντικά για να προστατεύσουν το δέρμα από το φως του ηλίου. Είναι ικανά να εμποδίσουν την διείσδυση της ακτινοβολίας στο δέρμα με τρεις τρόπους, με απορρόφηση, με σκέδαση και με ανάκλαση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Τα φίλτρα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τα οργανικά και τα ανόργανα (14).

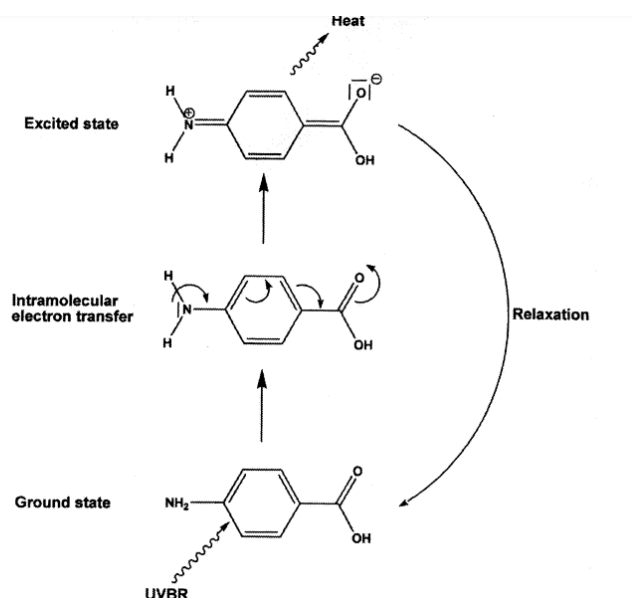
2.2.2 Οργανικά φίλτρα υπεριώδους ακτινοβολίας

Τα οργανικά φίλτρα είναι συνήθως αρωματικές ενώσεις, τα οποία απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία. Οι ενώσεις αυτές συνήθως φέρουν υποκαταστάτες που είναι δότες ηλεκτρονίων, όπως αμινομάδες ή μεθόξυ ομάδες, καθώς επίσης και κάποια καρβοξυλομάδα, η οποία αυξάνει τις δομές συντονισμού τους. Κατά την απορρόφηση της UV ακτινοβολίας διεγείρεται κάποιο ηλεκτρόνιο του μορίου και ύστερα από την διαδικασία του συντονισμού αποδιεγείρεται εκπέμποντας ακτινοβολία υψηλότερου μήκος κύματος (400-760nm) και θερμότητα. Η νέα ακτινοβολία που εκπέμπεται έχει χαμηλότερη ενέργεια (IR) και δεν είναι τόσο επιβλαβής. Αυτό δεν σημαίνει, πως όλα τα οργανικά μόρια που έχουν δομές συντονισμού, είναι ταυτόχρονα κατάλληλα για να χρησιμοποιηθούν ως αντηλιακά φίλτρα.

Ορισμένα οργανικά μόρια είναι ασταθή υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας και διασπώνται σε μικρότερα μόρια τα οποία δεν απορροφούν την UVR. Γενικά, τα φίλτρα πρέπει να είναι φωτοσταθερά ώστε η ανωτέρω διαδικασία να επαναλαμβάνεται, χωρίς να παράγονται ανεπιθύμητα προϊόντα. Συνεπώς, απαιτούνται επιπλέον έλεγχοι για την ασφάλεια, την σταθερότητα και την συμβατότητα των φίλτρων με τα επιμέρους συστατικά του καλλυντικού προϊόντος στο οποίο θα προστεθούν.

Στην Εικόνα 2.7 φαίνεται η επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας σε ένα οργανικό φίλτρο, το 4-αμινοβενζοϊκό οξύ (PABA). Συγκεκριμένα, με την απορρόφηση της UVB ακτινοβολίας το ηλεκτρόνιο μεταφέρεται από την αμινομάδα στην καρβοξυλομάδα μέσω δομών συντονισμού, όπου το πλέον διεγερμένο μόριο,

αποδιεγείρεται εκλύοντας θερμότητα και εκπέμποντας ακτινοβολία υψηλότερου μήκους κύματος. Το μειονέκτημα του PABA είναι πως οι δραστικές, μη υποκατεστημένες ομάδες (αμινομάδα $-NH_2$ και καρβοξυλομάδα $-COOH$) αντιδρούν με τα υπόλοιπα συστατικά του προϊόντος, δημιουργώντας ερεθιστικά για το δέρμα παραπροϊόντα.



Εικόνα 2. 7: Ο μηχανισμός απορρόφησης της UVB ακτινοβολίας στο PABA.

Το μέγεθος των οργανικών φίλτρων είναι σχετικά μικρό και μπορούν να διακριθούν σε λιπόφιλα ή υδρόφιλα. Επίσης, προκειμένου να καλύπτεται ένα ευρύτερο φάσμα προστασίας από την UV ακτινοβολία χρησιμοποιούνται συνδυασμοί οργανικών φίλτρων.

Τα οργανικά φίλτρα διακρίνονται σε UVA (UVA I, UVA II), UVB και σε UVA&UVB. Κάποια από αυτά φαίνονται παρακάτω:

UVA φίλτρα:

- Παράγωγα διβενζοϋλομεθανίου
- Δινάτριος φαινυλδιβενζιμιδαζόλη
- Ανθρανιλικός μενθυλεστέρας

UVB φίλτρα:

- Παράγωγα π- αμινοβενζοϊκού οξέος (PABA)
- Παράγωγα σαλικυλικού οξέος

- Παράγωγα οκτοκρυλενίου
- Παράγωγα κινναμωμικού οξέος
- Παράγωγα βενζιμιδαζολίου
- Παράγωγα τριαζίνης και τριαζόνης

UVA & UVB φίλτρα:

- Παράγωγα βενζοτριαζολίου
- Οξυβενζόνη
- Σουλισοβενζόνη

Πίνακας 2. 1: Ορισμένα οργανικά φίλτρα, οι ονομασίες τους η μέγιστη δόση τους στην ΕΕ και η μέγιστη απορρόφησή τους.

UVA φίλτρα	IUPAC όνομα	Εμπορική ονομασία	Μέγιστη δόση στην ΕΕ	Μέγιστη απορρόφηση (nm)
Butyl Methoxy-Dibenzoylmethane (=Avobenzone)	1-(4-tetr. Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan1,3-dion	Eusolex 9020	5%	356
Diethylamino Hydroxy- benzoyl Hexyl Benzoate Methyl anthranilate		Univyl A Plus	10%	330
UVB φίλτρα	IUPAC όνομα	Εμπορική ονομασία	Μέγιστη δόση στην Ε.Ε.	Μέγιστη απορρόφηση (nm)
PABA	4-aminobenzoic acid	PABA	5%	283
isoamyl p-methoxycinnamate	3-Methylbutyl 3-(4-methoxyphenyl)prop-2-enoate	Neo Heliopan E1000	10%	289
Polyacryl-Amidomethyl-Benzylidene Camphor	N-[2(and 4)-(2-oxoborn-3-ylidenemethyl)-benzyl]-acrylamide polymer	Mexoryl SW	6%	295
Dimethicodiethyl-benzalmalonate	Benzylidene malonate polysiloxane	Parsol SLX	10%	311
UVA & UVB φίλτρα	IUPAC όνομα	Εμπορική ονομασία	Μέγιστη δόση στην Ε.Ε.	Μέγιστη απορρόφηση (nm)
Benzophenone-3 (= Oxybenzone)	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenone	Escalol 567	10%	288
Drometrizole Trisiloxane	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-methyl-3(1,3,3,3-	Mexoryl XL	15%	303

	tetramethyl-1-(trimethylsilyloxy)-disiloxanyl-propyl-phenol			
--	---	--	--	--

Επιπλέον, διατίθενται οργανικά φίλτρα και σε νάνο μορφή, δηλαδή με μέγεθος σωματιδίων από 1 έως 100nm. Η δράση τους έναντι στην ηλιακή ακτινοβολία επιτυγχάνεται μέσω απορρόφησης, ανάκλασης ακόμη και σκέδασης του φωτός, λόγω της μοριακής τους δομής. Κάποια οργανικά νάνο φίλτρα που έχουν ελεγχθεί για την ασφάλειά τους, σχετικά με την συστηματική απορρόφηση από το δέρμα είναι το MMBT Tinosorb M και το TBPT Tinosorb και θεωρούνται ασφαλή όταν χρησιμοποιούνται σε ποσοστό μικρότερο από 10%.

2.2.3 Μειονεκτήματα οργανικών φίλτρων

Οι άνθρωποι εκτίθενται άμεσα στα οργανικά φίλτρα που περιέχονται σε διάφορα προϊόντα και στη συνέχεια εναποτίθενται στο φυσικό περιβάλλον. Η εκτεταμένη ανάγκη για προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία έχει οδηγήσει στην χρήση οργανικών φίλτρων όχι μόνο στα αντηλιακά αλλά και σε διάφορα άλλα προϊόντα περιποίησης, ακόμη και σε συσκευασίες τροφίμων(15). Κατά συνέπεια έχει αυξηθεί η απελευθέρωσή τους στο υδάτινο περιβάλλον και δημιουργήθηκαν ανησυχίες σχετικά με τη βιοσυσσωρευση και τις τοξικολογικές επιδράσεις τους. Με την βιοσυσσωρευση βλάπτονται οι υδρόβιοι οργανισμοί, όπως ψάρια και κοράλλια(16), αλλά μέσω της τροφικής αλυσίδας τα οργανικά φίλτρα δύναται να μεταφερθούν σε χερσαίους οργανισμούς και στο έδαφος, ενώ δεν αποκλείεται να καταναλώνονται από τους ανθρώπους από μολυσμένο νερό.

Ακόμη, είναι πιθανή η εισπνοή των φίλτρων, λόγω της εναπόθεσής τους σε αιωρήματα σκόνης που περιέχονται στον αέρα. In vivo μελέτες σε ψάρια έδειξαν πως η συσσωρευση εντοπίζεται κυρίως σε λιπώδεις ιστούς και όχι στους μύες. Όσον αφορά την τοξικότητα, ενοχοποιούνται για ενδοκρινικές διαταραχές, μέσω προσβολής του θυρεοειδούς αδένου. Επίσης, είναι πιθανόν να επηρεάζουν την ανδρική γονιμότητα, το σύνδρομο των πολυκυστικών ωοθηκών και να ενισχύουν τα καρκινικά κύτταρα του πνεύμονα(17). Ορισμένα από τα οργανικά φίλτρα που κατηγορούνται

για τις ανωτέρω αρνητικές συνέπειες είναι η βενζοφαινόνη-3 (BP-3), η αβοβενζόνη (AVB) και τα ομοσαλικό (HS), οκτισαλικό (OS) και οκτοκρυλένιο (OC).

Άλλες επιπτώσεις που έχουν αναφερθεί για τα οργανικά φίλτρα αφορούν τις αλλεργικές και τις φωτοαλλεργικές αντιδράσεις που προκαλούν στο δέρμα. Συγκεκριμένα, η οξυβενζόνη (BP-3), που ήταν εγκεκριμένη από τον FDA και είχε ευρεία χρήση στα αντηλιακά προϊόντα λόγω της δράσης της έναντι στην UVA και UVB ακτινοβολία, αποτελεί μια αλλεργιογόνο ουσία. Αυτό συμβαίνει διότι δεν έχει αυξημένη φωτοσταθερότητα και κατά την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας δημιουργούνται παράγωγα, τα οποία προκαλούν συχνά δερματικές αλλεργίες(18).

Πλέον η οξυβενζόνη καθώς και διάφορα άλλα οργανικά φίλτρα, όπως η διοξυβενζόνη, το ομοσαλικό, το οκτοκρυλένιο και η αβοβενζόνη, χαρακτηρίζονται από τον FDA ως «μη ασφαλή και αποτελεσματικά : not GRASE (generally recognized as safe and effective)», διότι δεν επαρκούν τα δεδομένα για να χαρακτηριστούν ασφαλή προς τον καταναλωτή και το φυσικό περιβάλλον(39).

Συμπερασματικά, η χρήση των οργανικών φίλτρων εγείρει ορισμένες ανησυχίες και έτσι το ενδιαφέρον στρέφεται προς την αξιοποίηση των διαθέσιμων ανόργανων φίλτρων ή την εύρεση νέων φίλτρων που δεν θα είναι ύποπτα για αυτές τις σοβαρές επιπτώσεις.

2.2.4 Ανόργανα φίλτρα υπεριώδους ακτινοβολίας

Τα ανόργανα φίλτρα δρουν κυρίως ανακλώντας ή σκεδάζοντας την ηλιακή ακτινοβολία. Σε αυτήν την κατηγορία υπάγονται ο τάλκης, ο καολίνης, η κόκκινη βαζελίνη, καθώς και τα οξείδια των σιδήρου, ψευδαργύρου και τιτανίου. Από αυτά μόνο το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) και το οξείδιο του τιτανίου (TiO₂) είναι εγκεκριμένα από τον FDA και χρησιμοποιούνται στα αντηλιακά προϊόντα.

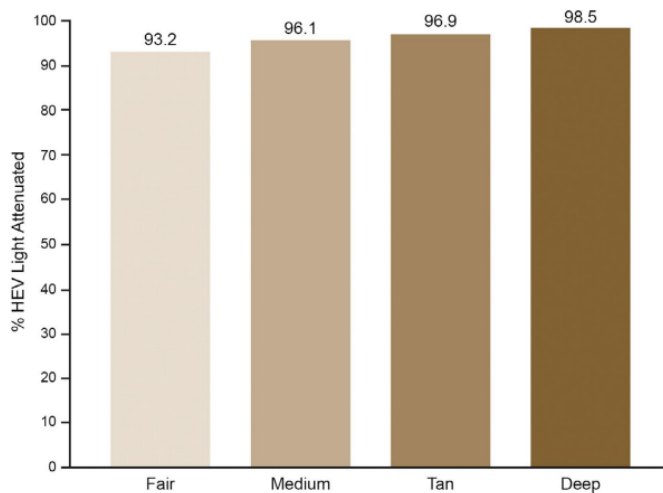
Προστατεύουν τόσο από την UVA όσο και από την UVB ακτινοβολία, είναι φωτοσταθερά και δεν αντιδρούν με οργανικά φίλτρα, δίνοντάς τους την δυνατότητα να συνδυαστούν. Ακόμη, είναι κατάλληλα για παιδικά προϊόντα και για πιο ευαίσθητα δέρματα, αφού εμφανίζουν χαμηλό κίνδυνο εμφάνισης ερυθρότητας ή κάποιας αλλεργικής αντίδρασης. Για αυτόν τον λόγο χαρακτηρίζονται και ως φυσικά αντηλιακά φίλτρα.

Το μέγεθος των σωματιδίων των ZnO και TiO₂ στα φίλτρα είναι 200-400nm. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ανακλούν και μέρος του ορατού φάσματος, το οποίο εκλαμβάνεται από τους οφθαλμούς ως λευκό χρώμα. Η λευκότητα που αφήνουν στο δέρμα συνήθως δεν είναι επιθυμητή από τους καταναλωτές και έτσι, δημιουργήθηκε η ανάγκη να παρασκευαστούν νανο μορφές των συγκεκριμένων οξειδίων. Επομένως, μειώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων, μειώνεται η ανάκλαση στην ορατή περιοχή και έτσι περιορίζεται η αδιαφάνεια του προϊόντος πάνω στην επιδερμίδα.

Όμως, όπως έχει ήδη αναφερθεί το ορατό φως υψηλής ενέργειας (HEV), γνωστό και ως Blue Light, είναι ικανό να προκαλέσει κυτταρικές βλάβες και πρόωρη γήρανση του δέρματος (βλ. κεφάλαιο 2.1.2). Συνεπώς, η ανάγκη να παρέχεται προστασία και από το ορατό φως, χωρίς να μένει η λευκότητα του προϊόντος στο δέρμα, είναι μεγάλη. Ένας εφευρετικός τρόπος να ικανοποιηθούν ταυτόχρονα αυτές οι δύο απαιτήσεις, είναι η παρασκευή αντηλιακών προϊόντων με χρώμα. Ο συνδυασμός των ZnO και TiO₂ με τα οξείδια του σιδήρου μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία αντηλιακών προϊόντων διαφορετικών αποχρώσεων, τα οποία εμποδίζουν την UVR αλλά και το HEV.

Τα οξείδια του σιδήρου ανάλογα με την οξειδωτική βαθμίδα του σιδήρου μπορεί να έχουν χρώμα κίτρινο, κόκκινο ή μαύρο. Με τον συνδυασμό των παραπάνω οξειδίων μπορούν να δημιουργηθούν προϊόντα σε αποχρώσεις που καλύπτουν όλους τους φωτότυπους δέρματος, ενώ παράλληλα προστατεύουν από το ορατό φως υψηλής ενέργειας (19). Εντυπωσιακά ήταν τα αποτελέσματα από την *in vitro* μελέτη που διεξήχθη με τέσσερα αντηλιακά που περιείχαν αυξανόμενη ποσότητα οξειδίων του σιδήρου. Κατ' επέκταση είχαν διαφορετική απόχρωση, από το πιο ανοιχτό στο πιο σκούρο χρώμα (fair, medium, tan, and deep), αντίστοιχα, προκειμένου να εξεταστεί η προστασία έναντι στο HEV.(20) Στην Εικόνα 2.8 φαίνονται τα αποτελέσματα.

Συγκεκριμένα, φαίνεται πως όλες οι αποχρώσεις εμποδίζουν τη διείσδυση του ορατού φωτός υψηλής ενέργειας σε πολύ μεγάλο ποσοστό. Ταυτόχρονα, παρατηρείται πως σταδιακά αυξάνεται η προστασία, όσο αυξάνεται η ποσότητα οξειδίων του σιδήρου, που σημαίνει ότι δρουν με μεγάλη αποτελεσματικότητα και παράλληλα επιλύουν το αισθητικό πρόβλημα της λευκότητας.



Εικόνα 2. 8: Ποσοστό προστασίας έναντι στο ορατό φως υψηλής ενέργειας από αντηλιακά που περιέχουν οξείδια του σιδήρου σε αυξανόμενες ποσότητες (20)

Οι μελέτες έχουν στραφεί προς την αναζήτηση νέων ανόργανων φίλτρων που θα προσφέρουν αυτά τα οφέλη που αναφέρθηκαν, περιορίζοντας παράλληλα τις αισθητικές ατέλειες. Κάποια από αυτά είναι ο υδροξυαπατίτης ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), το διοξείδιο του δημητρίου (CeO_2) και ο υδροταλκίτης (21).

2.2.4.1 Νανο μορφές ZnO και TiO₂

Τα νανοσωματιδία έχουν μέγεθος μικρότερο από 100nm. Τα ανόργανα φίλτρα σε νανο μορφές είτε ανακλούν είτε απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία και η μείωση αυτή του μεγέθους τους περιορίζει την λιπαρότητα και την λευκότητα του τελικού προϊόντος. Όσον αφορά την παραγωγική διαδικασία των nano-TiO₂ και nano-ZnO εμφανίζονται κάποιες προκλήσεις.

Αρχικά, το κάθε φίλτρο μπορεί να ενσωματωθεί έως 25% στο προϊόν και υπάρχει κίνδυνος σχηματισμού συσσωματωμάτων λόγω ελλιπούς διασποράς ή με την πάροδο του χρόνου. Τα συσσωματώματα μπορεί να είναι μικρότερα (aggregates) ή μεγαλύτερα (agglomerates) σε μέγεθος, αλλά σε κάθε περίπτωση επηρεάζουν την προστασία από την ηλιακή ακτινοβολία. Για να περιοριστεί η εμφάνιση συσσωματωμάτων, επιλέγεται προσεκτικά το μέσο διασποράς που θα χρησιμοποιηθεί. Υπάρχουν υδατικές (PVA, Acetylactone, Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide, Polyacrylic Acid), αλκοολικές και ελαιώδεις (Oleic acid, αλκυλαμίνες) διασπορές, οι οποίες μπορεί να εμφανίσουν και ηλεκτροστατικές

επιδράσεις. Ακόμη, η επικάλυψη των νανοσωματιδίων εμποδίζει τη δημιουργία συσσωματωμάτων, επειδή βελτιώνει την διασπορά των φίλτρων στο προϊόν.

Ωστόσο, υπάρχουν ανησυχίες σχετικά με την ασφάλεια αυτών των νανοσωματιδίων, όσον αφορά την διαπερατότητα τους από κάποια ασυνέχεια του δέρματος, την απορρόφησή τους από την επιδερμίδα και την βιοσυσσώρευση. Επίσης, με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας οι νανο μορφές των οξειδίων επάγουν φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις οργανικών μορίων, με αποτέλεσμα να παράγουν ελεύθερες ρίζες ή άλλες δραστικές ουσίες. Η καταλυτική δράση των ανόργανων φίλτρων αυξάνεται με την μείωση του μεγέθους τους. Συνεπώς, απαιτούνται περαιτέρω μελέτες και βελτιώσεις των νανοσωματιδίων για να παρασκευαστεί ένα ασφαλές προϊόν, τόσο για τον ανθρώπινο οργανισμό, όσο και για το περιβάλλον.

2.2.4.2 MicNo-ZnO

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί τα σωματίδια MicNo (Micron & nano), τα οποία συνδυάζουν τα νανοσωματίδια, που έχουν μέγεθος μικρότερο από 10^{-7} m, με τα micron, τα οποία έχουν σχήμα αιμοπεταλίου και μέγεθος μεγαλύτερο από 10^{-6} m. Αυτός ο καινοτόμος σχεδιασμός εκμεταλλεύεται τα πλεονεκτήματα που προσφέρουν τα νανοσωματίδια, καταργώντας τις ανησυχίες για τα θέματα ασφαλείας τους.

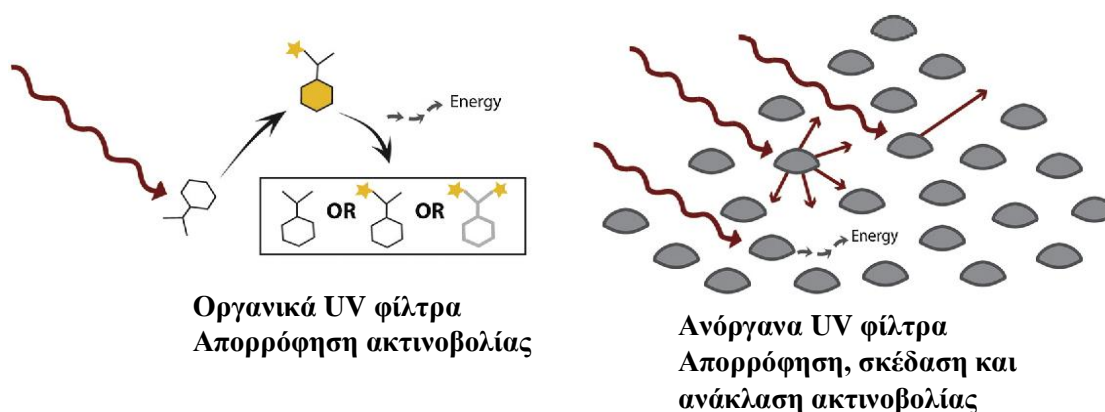
Η τεχνολογία MicNo έχει ήδη εφαρμοστεί στα ανόργανα φίλτρα υπεριώδους ακτινοβολίας και συγκεκριμένα στο οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO). Όπως έχει αναφερθεί, λόγω του μεγάλου μεγέθους τους, τα σωματίδια του ZnO ανακλούν μέρος του φάσματος του ορατού φωτός, με αποτέλεσμα να αφήνουν μια λευκότητα στο δέρμα. Από την άλλη οι νανο μορφές του δεν έχουν χαρακτηριστεί ως απόλυτα ασφαλείς, λόγω του πολύ μικρού μεγέθους των σωματιδίων. Όμως το ενδιάμεσο μέγεθος που έχουν τα MicNo είναι ιδανικό ώστε να μην ανακλάται το ορατό φως, απαλείφοντας την αδιαφάνεια των προϊόντων, ενώ παράλληλα in vitro μελέτες έχουν δείξει πως εμφανίζουν υψηλότερη βιοσυμβατότητα από τα νανοσωματίδια.

Επιπλέον, τα MicNo-ZnO παρουσιάζουν σημαντικά μικρότερη κυτταροτοξικότητα, γονοτοξικότητα και φωτοτοξικότητα στα ανθρώπινα επιδερμικά κερατινοκύτταρα, σε σχέση με τα nano-ZnO και έτσι πληρούν τις προδιαγραφές για να χρησιμοποιούνται σε φυσικά καλλυντικά, εγκεκριμένα από τον Οργανισμό COSMOS. Συμπερασματικά,

τα MicNo-ZnO θεωρούνται μια εξίσου αποτελεσματική λύση, έναντι στην UV ακτινοβολία, αλλά ασφαλέστερη σε σχέση με τα nano-ZnO και δύναται να χρησιμοποιηθούν ευρέως για να καλύψουν τις ανάγκες των καταναλωτών, προστατεύοντας παράλληλα και το φυσικό περιβάλλον. (22)

2.2.5 Σύγκριση φίλτρων

Τα οργανικά και τα ανόργανα φίλτρα παρουσιάζουν κάποιες σημαντικές διαφορές. Αναλυτικότερα, όσον αφορά τον μηχανισμό δράσης τους, τα πρώτα απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία ενώ τα ανόργανα φίλτρα κυρίως την ανακλούν ή την σκεδάζουν. Ακόμη, τα ανόργανα φίλτρα καλύπτουν αποτελεσματικά όλο το φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας, σε αντίθεση με τα οργανικά, τα οποία προστατεύουν από ορισμένα μήκη κύματος της UVA ή της UVB ακτινοβολίας. Για αυτόν τον λόγο συνήθως χρησιμοποιείται συνδυασμός οργανικών φίλτρων σε ένα προϊόν, ώστε να καλύπτεται ένα ευρύτερο φάσμα προστασίας. Επίσης, τα ανόργανα φίλτρα είναι φωτοσταθερά, για αυτό συναντώνται σε προϊόντα που απευθύνονται σε παιδιά ή σε άτομα με ευαίσθητη επιδερμίδα. Τέλος, διαφέρουν ως προς την αίσθηση που αφήνουν στην επιδερμίδα μετά την εφαρμογή. Όπως προαναφέρθηκε, τα ανόργανα φίλτρα προσδίδουν μια λευκότητα στο δέρμα, που δεν προτιμάται από τους καταναλωτές για αισθητικούς λόγους.



Εικόνα 2. 9 : Μηχανισμός δράσης οργανικών και ανόργανων φίλτρων.

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί η οικολογική συνείδηση των καταναλωτών και των εταιρειών παρασκευής αντηλιακών προϊόντων, με αποτέλεσμα να λαμβάνεται

σοβαρά υπόψιν το περιβαλλοντικό αποτύπωμα των UV- φίλτρων. Εφόσον αυτά τα φίλτρα εκπλένονται από την επιδερμίδα των καταναλωτών και καταλήγουν στους διάφορους υδροβιότοπους είναι καλό να εξετάζονται ορισμένες παράμετροι. Για παράδειγμα, η βιοαποικοδόμηση, η οποία αφορά την ικανότητα αποσύνθεσης ουσιών από βιολογικούς οργανισμούς, όπως βακτήρια και φύκη, προκειμένου να μειωθεί η περιβαλλοντική ρύπανση. Άλλες παράμετροι που εξετάζονται είναι η οξύτητα και η χρόνια υδάτινη τοξικότητα των φίλτρων, ώστε να αποφευχθεί η συσσώρευση επιβλαβών συστατικών στο φυσικό υδάτινο περιβάλλον και να προστατευθούν οι υδρόβιοι οργανισμοί. Τέλος, λαμβάνονται υπόψιν η βιοσυσσώρευση και οι ενδοκρινικές επιπτώσεις, που πιθανώς να έχουν τα φίλτρα στους βιολογικούς οργανισμούς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΝΤΗΛΙΑΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ

3.1 ΟΡΙΣΜΟΣ

Ως «αντηλιακό προϊόν» νοείται κάθε καλλυντικό παρασκεύασμα (όπως κρέμα, έλαιο, γαλάκτωμα, πήκτωμα, ραβδίο ή σπρέι) που προορίζεται να έρθει σε επαφή με το ανθρώπινο δέρμα, με αποκλειστικό ή κύριο σκοπό να εμποδίσει την διείσδυση της UV ακτινοβολίας μέσω απορρόφησης, διασποράς ή αντανάκλασής της, προστατεύοντάς το από τις βλαβερές άμεσες (ερύθημα, φωτοαλλεργία) και χρόνιες επιπτώσεις του ήλιου (φωτογήρανση, καρκίνος του δέρματος)(40).

3.2 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΓΙΑ ΤΑ ΑΝΤΗΛΙΑΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ

Στην Ευρώπη τα αντηλιακά προϊόντα είναι καλλυντικά (EC 1223/2009 ANNEX VI). Όσον αφορά τη μέγιστη συγκέντρωση των οργανικών φίλτρων στα αντηλιακά, φαίνεται στον Πίνακα 2.1, σύμφωνα με τον Κανονισμό 1223/2009 της 30^{ης} Νοεμβρίου 2009. Επίσης, τα ανόργανα φίλτρα, οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) και διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) μπορούν να θεωρηθούν μη τοξικές ουσίες και επιτρέπονται σε συγκεντρώσεις έως 25%. Σύμφωνα με την τροποποίηση 2016/621/16 Απριλίου, επιτρέπονται και οι νανομορφές των ανόργανων φίλτρων, με μέγιστη συγκέντρωση 25%, εφόσον δεν χρησιμοποιούνται σε προϊόντα ψεκασμού (σπρέι), διότι υπάρχει ανησυχία για την έκθεση των πνευμόνων του καταναλωτή, μέσω της εισπνοής. Ακόμη, οι νανομορφές των ανόργανων φίλτρων επιτρέπονται χωρίς επικάλυψη ή με επικαλύψεις όπως διμεθικόνη και τριαιθοξυκαπρυλυλοσιλάνιο και πρέπει να έχουν υδατοδιαλυτότητα μικρότερη από 50mg/L (41).

Η αξιολόγηση της προστασίας έναντι στην υπεριώδη ακτινοβολία απαιτεί *in vitro* και *in vivo* δοκιμές, για τον προσδιορισμό του παράγοντα προστασίας έναντι στην UVB (SPF) και στην UVA (UVAPF) ακτινοβολία. Με την προϋπόθεση πως ο UVAPF αποτελεί το 1/3 του συνολικού SPF. Επιπλέον, πρέπει να προσδιορίζεται η ανθεκτικότητά τους στο νερό για να μπορούν να χαρακτηρισθούν ως «water resistance» ή «very water resistance», σύμφωνα με τη σύσταση της Cosmetics Europe. Τέλος, πρέπει τα αντηλιακά φίλτρα να ελέγχονται με ενόργανη ανάλυση ποιοτικά και ποσοτικά κατά την παραλαβή τους, δηλαδή πριν χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες, αλλά και στα τελικά προϊόντα να γίνεται ο ποσοτικός τους

προσδιορισμός. Φυσικά, μελετάται η σταθερότητα των αντηλιακών προϊόντων, με την μέθοδο HPLC ή Φασματοφωτομετρικά, ώστε να ελεγχθεί η ακεραιότητα όλων των συστατικών που χρησιμοποιήθηκαν στο τελικό προϊόν.

Από την άλλη, στην Αμερική τα αντηλιακά προϊόντα θεωρούνται φάρμακα – over the counter (OTC)- σύμφωνα με το Federal Regulation 21 CFR Parts 201,310352. Αυτό έχει ως συνέπεια οι δοκιμές να παρουσιάζουν ομοιότητες με αυτές που ακολουθούνται για τα φάρμακα. Οι κοσμητολόγοι δεν είχαν μεγάλη ποικιλία αντηλιακών συστατικών, διότι το τελευταίο αντηλιακό προϊόν για τις ΗΠΑ εγκρίθηκε το 1999. Ωστόσο, με μια τροποποίηση που έγινε το 2014 στο Federal Food, Drug and Cosmetic Act, το οποίο είναι κλάδος του FDA, καθιστά τον FDA πιο ευέλικτο στην έγκριση των OTC αντηλιακών φίλτρων. Πλέον, το νομοθετικό πλαίσιο της Αμερικής εμφανίζει κοινές προδιαγραφές με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα.

3.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΝΤΗΛΙΑΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Ένα αντηλιακό προϊόν οφείλει να είναι αποτελεσματικό για την προστασία έναντι της ηλιακής ακτινοβολίας, παράλληλα όμως πρέπει να είναι αρεστό από τους καταναλωτές και η χρήση του να μην βλάπτει το φυσικό περιβάλλον. Συνεπώς, είναι καλό να πληροί κάποιες προϋποθέσεις. Αναλυτικότερα, τα αντηλιακά έχουν ένα μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης στην UVA ή στην UVB περιοχή, ενώ δεν αποκλείεται μια ουσία να έχει δύο μήκη κύματος μέγιστης απορρόφησης. Επιπλέον, για να μειωθεί η συγκέντρωση του αντηλιακού φίλτρου, χωρίς να μειώνεται η αποτελεσματικότητα του προϊόντος, πρέπει ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης (ϵ) να έχει υψηλή τιμή.

Μια άλλη ιδιότητα των αντηλιακών φίλτρων είναι η διαλυτότητα, υπάρχουν υδατοδιαλυτές ουσίες, οι οποίες δεν είναι ανθεκτικές στον ιδρώτα και στο νερό, κάτι που μπορεί να θεωρηθεί ως μειονέκτημα. Υπάρχουν όμως και λιποδιαλυτές αντηλιακές ουσίες, οι οποίες είναι μεν ανθεκτικές στο νερό αλλά δεν προτιμώνται τόσο από τους καταναλωτές λόγω της λιπαρότητας που αφήνουν στο δέρμα. Ακόμη, οι αντηλιακές ουσίες δεν πρέπει να απορροφώνται από το δέρμα, να μην είναι ερεθιστικές ή τοξικές, αλλά και να μην δημιουργούν βλαβερά παράγωγα υπό την επίδραση της UV ακτινοβολίας ή από τον συνδυασμό τους με άλλα συστατικά του αντηλιακού προϊόντος. Οι καταναλωτές επιθυμούν να αφήνουν ευχάριστη αίσθηση

στο δέρμα, να μην το ξηραίνουν, να έχουν ευχάριστη οσμή και να μην αφήνουν λεκέδες στα ρούχα. Συνεπώς, τα αντηλιακά οφείλουν να είναι σταθερά προϊόντα και να ελέγχεται το περιβαλλοντικό αποτύπωμα που αφήνουν τόσο κατά την παρασκευή τους, όσο και κατά την χρήση τους.

3.4 ΕΙΔΗ ΑΝΤΗΛΙΑΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Τα αντηλιακά προϊόντα διατίθενται στο εμπόριο με διάφορες καλλυντικοτεχνικές μορφές, οι οποίες είναι:

❖ Γαλακτώματα O/W

Είναι η επικρατέστερη μορφή, διότι έχουν ελαφριά υφή και προτιμώνται από τους καταναλωτές. Η σύνθεσή τους παρουσιάζει ορισμένες δυσκολίες, προκειμένου να είναι αποτελεσματικά έναντι στην UV ακτινοβολία και ταυτόχρονα ανθεκτικά στο νερό. Η κατάλληλη επιλογή γαλακτωματοποιητών θα λύσει αυτά τα προβλήματα και θα προσφέρει το επιθυμητό ιξώδες, pH και σταθερότητα στο τελικό προϊόν, συνδυαστικά και με τα άλλα συστατικά, όπως τα μαλακτικά.

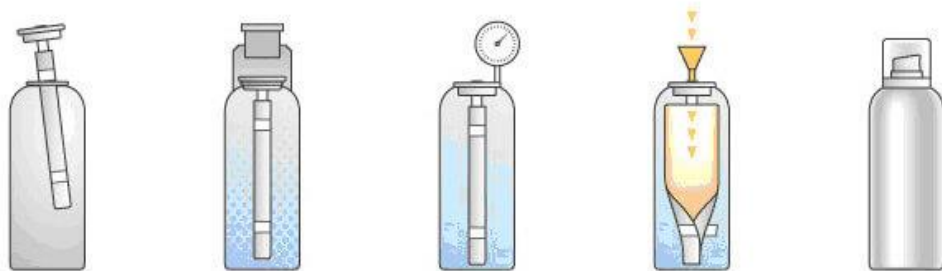
❖ Γαλακτώματα W/O

Έχουν υψηλή ανθεκτικότητα στο νερό και χρειάζονται χαμηλότερη ποσότητα συντηρητικών, επειδή δεν μολύνονται τόσο εύκολα όσο τα O/W γαλακτώματα που έχουν εξωτερική φάση την υδατική. Όμως έχουν μικρότερη αποδοχή από τους καταναλωτές, λόγω του ότι προσκολλώνται ισχυρότερα στο δέρμα, ασπρίζουν και γυαλίζουν.

❖ Ραβδία

Χρησιμοποιούνται για μικρές επιφάνειες όπως το πρόσωπο και τα χείλη. Αποτελούνται από κεριά, στα οποία διαλύονται είτε οργανικά είτε ανόργανα φίλτρα και επιτυγχάνονται υψηλές τιμές SPF και μεγάλη ανθεκτικότητα στο νερό, λόγω της φύσης των κεριών, που είναι λιπαρά. Η επιλογή των γαλακτωματοποιητών πρέπει να γίνει με προσοχή, διότι υπάρχει κίνδυνος να μειωθεί το σημείο τήξης των κεριών άρα και η σταθερότητα του τελικού προϊόντος σε υψηλές θερμοκρασίες.

- ❖ **Μονοφασικά σπρέι**
Προκύπτουν από την ανάμειξη λαδιών και αιθανόλης, η οποία ως πολικός διαλύτης εμφανίζει σημαντική προσκολλητικότητα στο δέρμα.
- ❖ **Αντηλιακά Mists**
Είναι σε μορφή σπρέι, αλλά δεν φέρουν προωθητικό αέριο. Περιέχουν συμπιεσμένο ή όχι αέρα και έλαια που αφήνουν μικρή λιπαρότητα στο δέρμα.
- ❖ **Πηκτώματα (Gels)**
Διακρίνονται σε λιπαρά και σε υδατικά. Τα λιπαρά πηκτώματα έχουν χαμηλό ιξώδες και σχηματίζουν ένα ισχυρά συνδεδεμένο υμένιο στο δέρμα, γεγονός που ενισχύει τον SPF. Από την άλλη στα υδατικά χρησιμοποιούνται υδατοδιαλυτά φίλτρα, με αποτέλεσμα το προϊόν να έχει χαμηλό SPF και χαμηλή προστασία από την UVA ακτινοβολία.
- ❖ **Αερολύματα**
Μέσα στο δοχείο της συσκευασίας περιέχεται ένα υγροποιημένο, λόγω της υψηλής πίεσης, προωθητικό αέριο, το οποίο συμπαρασύρει το αντηλιακό προϊόν όταν ο καταναλωτής πιέζει το καπάκι. Στα κλασικά αερολύματα το προωθητικό αέριο είναι μη πολικό, με αποτέλεσμα η διαλυτότητα των οργανικών φίλτρων να ελαττώνεται. Επίσης, είναι δυσχερής και η χρήση των ανόργανων φίλτρων, επειδή συναντώνται σε στερεή μορφή, σκόνης. Για αυτόν τον λόγο, έχουν σχεδιαστεί τα Bag on Valve αερολύματα, στα οποία το αντηλιακό προϊόν εισάγεται μέσα σε έναν σάκο και έξω από αυτόν τοποθετείται συμπιεσμένος αέρας, εντός του δοχείου της συσκευασίας. Έτσι το αντηλιακό δεν έρχεται σε επαφή με κάποιο προωθητικό αέριο. Γενικά, τα αερολύματα είναι βολικά για τους καταναλωτές διότι καλύπτουν μεγάλη επιφάνεια σώματος σε σύντομο χρονικό διάστημα, όμως υπάρχει κίνδυνος να μην εναποτίθεται επαρκής ποσότητα προϊόντος στο δέρμα.



Εικόνα 3. 1: Πλήρωση αερολύματος Bag on Valve.

3.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΝΤΗΛΙΑΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Προτού κυκλοφορήσει ένα αντηλιακό προϊόν στην αγορά ελέγχεται και αξιολογείται η αποτελεσματικότητά του. Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που την επηρεάζουν και καθορίζει την προστασία που προσφέρει τελικά το προϊόν έναντι της επιβλαβούς ηλιακής ακτινοβολίας.

Αρχικά, σημαντικός παράγοντας είναι η προσκολλητικότητα των φίλτρων πάνω στην κεράτινη στιβάδα και το στρώμα που μένει στο δέρμα μετά την εφαρμογή, χωρίς όμως να γίνεται απορρόφηση των συστατικών. Συνεπώς, είναι επιθυμητό ο βαθμός απορρόφησης να είναι μικρός, έτσι ώστε τα φίλτρα να εμμένουν στην επιφάνεια του δέρματος απορροφώντας, ανακλώντας ή σκεδάζοντας την UVR, με την ασφάλεια πως δεν θα εμφανίσουν ανεπιθύμητες ενέργειες στους καταναλωτές, εξαιτίας της απορρόφησης.

Επίσης, το ιξώδες του προϊόντος επηρεάζει σε μεγάλο ποσοστό την αποτελεσματικότητά του, διότι καθορίζει το πάχος του στρώματος που εγκαθίσταται στην επιδερμίδα μετά την εφαρμογή, καθώς επίσης και την ομοιογένειά του, συνδυαστικά με την ικανότητα επάλειψής του. Ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας αποτελεσματικότητας αντηλιακού προϊόντος αφορά την χημική σταθερότητα των φίλτρων του. Είναι γνωστό πως η ηλιακή ακτινοβολία επάγει χημικές αντιδράσεις. Η απορρόφησή της από τα οργανικά φίλτρα δρα προστατευτικά, εφόσον το οργανικό μόριο επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση και δεν δημιουργεί παραπροϊόντα. Ακόμη, τα φίλτρα πρέπει να είναι αδρανή σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά του προϊόντος. Το pH του προϊόντος οφείλει να είναι συμβατό με την ανθρώπινη επιδερμίδα και να μην αλλοιώνει τα συστατικά του.

Επιπλέον, η διαμόρφωση της αποτελεσματικότητας του αντηλιακού συντελείται από τα έκδοχα, που είναι τα συστατικά τα οποία προστίθενται για να βελτιώσουν κάποιες ιδιότητες του τελικού προϊόντος, όπως η διάλυση των φίλτρων, η οσμή και η όψη. Τέλος, η ανθεκτικότητα στο νερό επηρεάζει την αποτελεσματική δράση του αντηλιακού, για να μην απομακρύνεται με τον ιδρώτα ή την εμβάπτιση στην θάλασσα.

3.6 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΝΤΗΛΙΑΚΩΝ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΦΙΛΤΡΑ

Ανάλογα με την πολικότητα και την διαλυτότητα των οργανικών φίλτρων αναπτύσσονται O/W ή W/O αντηλιακά γαλακτώματα. Τα πρώτα είναι πιο διαδεδομένα στο καταναλωτικό κοινό, λόγω της πιο ευχάριστης αίσθησης που αφήνουν στο δέρμα. Συνήθως τα οργανικά φίλτρα συνδυάζονται για να επιτευχθεί προστασία ευρέος φάσματος και να μειωθούν οι ανεπιθύμητες ενέργειες που εμφανίζουν κάποια από αυτά.

Όπως προαναφέρθηκε, τα χημικά φίλτρα εμφανίζουν ορισμένα προβλήματα σταθερότητας λόγω της επίδρασης του UV ακτινοβολίας, για αυτό στα αντηλιακά προστίθενται ουσίες που αποτρέπουν την αποικοδόμησή τους, οι φωτοσταθεροποιητές. Επίσης, πρέπει να γίνεται προσεκτική επιλογή γαλακτωματοποιητών, διότι καθορίζουν την σταθερότητα του τελικού προϊόντος. Οι γαλακτωματοποιητές μπορεί να είναι ανιονικοί, κατιοντικοί ή μη ιονικοί και συχνά συνδυάζονται, όπως για παράδειγμα τα PEG-100 και παράγωγα διμεθικόνης.

Ακόμη, στα O/W γαλακτώματα προστίθενται λάδια ή σιλικόνες για να αυξήσουν την αντοχή τους στο νερό, γνωστά και ως αδιαβροχοποιητές. Ταυτόχρονα, οι μαλακτικές ουσίες, που είναι λιπόφιλες, ενισχύουν την αδιαβροχοποίηση του προϊόντος ή λειτουργούν ως διαλύτες λιπόφιλων οργανικών φίλτρων. Απαραίτητη είναι και η χρήση αντιοξειδωτικών ουσιών, όπως οι βιταμίνες E, C και οι κατεχίνες, για την πρόληψη οξειδωτικών αντιδράσεων. Για να βελτιωθεί η ικανότητα επάλειψης του προϊόντος, άρα και η αποτελεσματικότητά του, χρησιμοποιούνται τροποποιητές ρεολογίας (ιξώδους), τα πυκνωτικά, τα οποία μπορεί να είναι παράγωγα κυτταρίνης ή κεριά.

Τέλος, επειδή τα σκευάσματα που περιέχουν νερό είναι επιρρεπή σε μικροβιακές μολύνσεις, είναι αναγκαία η χρήση συντηρητικών, όπως οι παραβένες (parabens) και η φαινοξαιθανόλη. Χρησιμοποιούνται και ορισμένες πρόσθετες ουσίες, όπως τροποποιητές pH, αρώματα και χρωστικές που καθορίζουν την τελική μορφή του αντηλιακού προϊόντος.

3.7 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΝΤΗΛΙΑΚΩΝ ΜΕ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΦΙΛΤΡΑ

Όσον αφορά την σύνθεση αντηλιακών με ανόργανα φίλτρα, μπορούν να παρασκευαστούν O/W, αλλά και W/O γαλακτώματα. Ωστόσο, πρέπει να δοθεί προσοχή σε κάποιες ιδιαιτερότητες. Αναλυτικότερα, και στους δύο τύπους γαλακτωμάτων χρησιμοποιούνται μη ιονικοί γαλακτωματοποιητές. Τα W/O γαλακτώματα αφήνουν λιπαρότητα στην επιδερμίδα, που δεν προτιμάται από τους καταναλωτές, αλλά τα φίλτρα σταθεροποιούνται και διασπείρονται καλύτερα σε αυτά, ενώ παράλληλα εμφανίζουν υψηλή αντοχή στο νερό(47). Εντούτοις, τα O/W γαλακτώματα αφήνουν πιο ευχάριστη αίσθηση το δέρμα, όμως δεν έχουν υψηλή ανθεκτικότητα στο νερό. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος προστίθενται πολυμερή. Ακόμη, χρειάζονται μεγαλύτερες ποσότητες γαλακτωματοποιητών για την αποφυγή δημιουργίας συσσωματωμάτων, καθώς επίσης ρύθμιση του ιζώδους και του pH.

Τα οξείδια των τιτανίου και ψευδαργύρου, μπορεί να είναι επικαλυμμένα ή μη επικαλυμμένα. Με την επικάλυψη, που συνήθως είναι υδρόφοβη, τα φίλτρα προστίθενται στη λιπαρή φάση και μειώνεται ο κίνδυνος να αντιδράσουν τα κατιόντα των μετάλλων με κάποιο άλλο συστατικό του γαλακτώματος και δεν απαιτείται η ρύθμιση του pH. Σαφέστερα, δύο μη πολικές (υδρόφοβες) επικαλύψεις που χρησιμοποιούνται και για τα ανόργανα φίλτρα (TiO_2 και ZnO) είναι το ισοπρόπυλο τριστεατικό τιτάνιο και το τριαιθοξυκαπριλυλοσιλάνιο. Το διοξείδιο του τιτανίου επικαλύπτεται και με υδρόφιλα μόρια, όπως η Silica (SiO_2) και η Alumina (Al_2O_3). Συμπερασματικά, εμφανίζονται ορισμένες προκλήσεις κατά την σύνθεση αντηλιακών με φυσικά φίλτρα, όμως επιλύονται με την ορθή επιλογή των υπόλοιπων συστατικών του γαλακτώματος.

3.8 ΑΝΤΗΛΙΑΚΑ ΜΕ ΑΥΞΗΜΕΝΗ ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΝΕΡΟ

Η ανθεκτικότητα των αντηλιακών προϊόντων στο νερό απασχολεί σε μεγάλο βαθμό τους καταναλωτές. Είτε επειδή ανθεκτικότητα στο νερό αντιστοιχεί και σε ανθεκτικότητα στον ιδρώτα, είτε επειδή η πλειονότητα των καταναλωτών τα χρησιμοποιεί όταν πρόκειται να εισέλθουν στην θάλασσα. Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν την αντοχή στο νερό. Αρχικά, η

καλλυντικοτεχνική μορφή του προϊόντος είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ανθεκτικότητα στο νερό. Για παράδειγμα, τα W/O γαλακτώματα και τα ραβδία (sticks) προσκολλώνται ισχυρότερα στην επιδερμίδα, αυξάνοντας την αντοχή τους στο νερό.

Από την άλλη, για τα O/W γαλακτώματα, που είναι πιο διαδεδομένα, προτείνονται ορισμένες προσθήκες κατά την σύνθεση, ώστε να αυξηθεί η ανθεκτικότητά τους. Συγκεκριμένα, η χρήση «film formers», που είναι ουσίες οι οποίες σχηματίζουν ένα σταθερό υμένιο στην επιδερμίδα, ενισχύουν την προσκολλητικότητα του προϊόντος και κατ' επέκταση, του UV φίλτρου. Οι ουσίες αυτές συνήθως είναι υδρόφοβες και μπορεί να είναι ακρυλικά πολυμερή, κεριά, σιλικόνες ή μηλεϊνικά παράγωγα. Ακόμη, έχει προταθεί η χρήση αφυδατικών μέσων, δηλαδή ουσιών που απορροφούν το νερό, για προϊόντα με αντοχή στον ιδρώτα. (26)

Φυσικά, είναι απαραίτητο να τηρείται επάλειψη, της συνιστώμενης ποσότητας ($2\text{mg}/\text{cm}^2$), αντηλιακού στο δέρμα και να λαμβάνεται υπόψιν, πως οι in vivo μετρήσεις SPF, για τον καθορισμό της ανθεκτικότητας στο νερό, έχουν γίνει σε συγκεκριμένες συνθήκες με τις απαιτούμενες ποσότητες προϊόντος. Γενικότερα, καταβάλλεται μεγάλη προσπάθεια από τους επιστήμονες για να εξετάσουν στις in vivo μελέτες, τις συνθήκες που θα υποβληθεί ένα αντηλιακό προϊόν και είναι αδύνατον να περικλύσουν όλες τις πιθανές περιπτώσεις. Παραδείγματος χάριν, κατά τον in vivo προσδιορισμό της ανθεκτικότητας ενός προϊόντος στο νερό, χρησιμοποιείται δεξαμενή με γλυκό νερό. Όμως, η χρήση των αντηλιακών στη θάλασσα (αλμυρό νερό) είναι ευρεία και φαίνεται να επηρεάζει την απώλεια UV φίλτρων από το δέρμα, σε σχέση με το γλυκό νερό. Επομένως, η αντοχή εξαρτάται από την σύσταση του νερού σε άλατα και μπορεί να αυξηθεί με τη χρήση πολυμερών.

Επίσης, ορισμένες έρευνες έχουν δείξει πως η απώλεια των UVA φίλτρων είναι υψηλότερη σε σχέση με τα UVB φίλτρα, πράγμα το οποίο δεν ελέγχεται κατά τον προσδιορισμό του SPF, ο οποίος αφορά την προστασία έναντι στην UVB ακτινοβολία. Τέλος, η χρήση πετσετάς επηρεάζει την αντοχή του προϊόντος, αφού απομακρύνει ένα μέρος του. Συνεπώς, κρίνεται απαραίτητο να αναγράφονται στην ετικέτα του προϊόντος επιπλέον οδηγίες, όπως για παράδειγμα να επαναλαμβάνεται η επάλειψη του προϊόντος μετά την διαβροχή. (27)

3.9 ΔΕΙΚΤΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ – SUN PROTECTION FACTOR (SPF)

3.9.1 Ορισμός

Ο συντελεστής ηλιακής προστασίας, SPF, αποτυπώνει την αποτελεσματικότητα ενός αντηλιακού προϊόντος και ορίζεται ως ο λόγος της ελάχιστης ερυθματώδους δόσης (ΕΕΔ- Minimal Erythema Dose, MED) που παράγει ορατό ερύθημα σε προστατευμένο - με αντηλιακό - δέρμα σε 24 ώρες, προς την MED που απαιτείται για την παραγωγή του ίδιο ερυθήματος σε απροστάτευτο δέρμα. Με την προϋπόθεση η ποσότητα του αντηλιακού στο δέρμα να αντιστοιχεί σε 2mg προϊόντος ανά τετραγωνικό εκατοστό δέρματος (2mg/cm²). Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του SPF, τόσο υψηλότερη προστασία εξασφαλίζεται έναντι στην UVB ακτινοβολία. (23)

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

Πίνακας 3. 1: Ταξινόμηση αντηλιακών με βάση την τιμή SPF

ΑΝΑΓΡΑΦΟΜΕΝΗ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ	ΑΝΑΓΡΑΦΟΜΕΝΟΣ ΔΕΙΚΤΗΣ SPF	ΥΠΟΛΟΓΙΖΟΜΕΝΟΣ ΔΕΙΚΤΗΣ SPF
Χαμηλή προστασία	6	6-9.9
	10	10-14.9
Μεσαία προστασία	15	15-19.9
	20	20-24.9
	25	25-29.9
Υψηλή προστασία	30	30-49.9
	50	50-59.9
Πολύ υψηλή προστασία	50+	60≤

3.9.2 Προσδιορισμός παράγοντα προστασίας έναντι της UVB (SPF: Sun Protection Factor)

3.9.2.1 In vivo – Μέθοδος Cosmetics Europe

Η Cosmetics Europe προτείνει μια in vivo μέθοδο προσδιορισμού του SPF έναντι της UVB ακτινοβολίας. Σε αυτήν συμμετέχουν εθελοντές, από τους οποίους αρχικά λαμβάνεται το ιστορικό τους, προσδιορίζεται ο φωτότυπός τους (I, II ή III) και ελέγχεται η πλάτη τους ώστε να μην υπάρχουν δερματικές παθήσεις. Εφόσον ο εθελοντής κριθεί κατάλληλος, μια μικρή περιοχή της πλάτης του ακτινοβολείται από

τον ηλιακό προσομοιωτή σε επτά δόσεις, όπου η κάθε μια είναι κατά 25% υψηλότερη από την προηγούμενη.

Ο ηλιακός προσομοιωτής είναι μια πηγή με λαμπτήρα Xenon, η οποία εκπέμπει μήκη κύματος όπως αυτά της ηλιακής ακτινοβολίας, όμως με μεγαλύτερη ένταση για να ελαττωθεί η διάρκεια ακτινοβόλησης και κατ' επέκταση ο χρόνος του πειράματος. Ύστερα από περίπου 24 ώρες παρατηρείται το ερύθημα που έχει προκληθεί, στο μη προστατευμένο δέρμα και προσδιορίζεται η ελάχιστη ερυθματογόνος δόση (MED) του εθελοντή. Την επόμενη ημέρα, εφαρμόζονται 2mg αντηλιακού προϊόντος ανά τετραγωνικό εκατοστό (cm²) δέρματος, κοντά στις μη προστατευμένες περιοχές και έπειτα από 15 λεπτά ακτινοβολούνται οι προστατευμένες περιοχές σε επτά δόσεις.

Η MED που είχε προσδιοριστεί την προηγούμενη μέρα καθώς και η αναμενόμενη τιμή SPF καθορίζουν τις δόσεις του ηλιακού προσομοιωτή. Μετά το πέρας 24 ωρών από την ακτινοβόληση, αξιολογείται το ερύθημα στο προστατευμένο δέρμα, με συσκευή Mexameter, είτε οπτικά από εξειδικευμένο άτομο, που δεν γνωρίζει την αναμενόμενη τιμή του δείκτη προστασίας.



Εικόνα 3. 2: Φωτότυποι κατά Fitzpatrick

Οι φωτότυποι Fitzpatrick είναι μια ταξινόμηση σχετικά με την απόχρωση της επιδερμίδας και της τάσης της να εμφανίζει ερύθημα ή μελάγχρωση όταν εκτίθεται στην ηλιακή ακτινοβολία.

Πίνακας 3. 2 : Χαρακτηριστικά γνωρίσματα Fitzpatrick φωτοτύπων και απόκρισή τους στην ηλιακή ακτινοβολία.

Φωτότυπος Fitzpatrick	Χαρακτηριστικά γνωρίσματα	Απόκριση στην ηλιακή ακτινοβολία
I	Ωχρο δέρμα με φακίδες, ανοιχτόχρωμα μαλλιά και δέρμα	Υπερευαίσθητο, συχνά ηλιακά εγκαύματα, δεν μαυρίζει
II	Ανοιχτόχρωμο δέρμα, συχνά με φακίδες	Επιρρεπές σε εγκαύματα, μαυρίζει με αργούς ρυθμούς
III	Ανοιχτό καστανό δέρμα, συνήθως με καστανά μάτια	Μέτρια ευαισθησία στον ήλιο, καίγεται στον ήλιο αλλά μαυρίζει εύκολα
IV	Σκούρο καστανό δέρμα, με καστανά μάτια	Ανθεκτικό, μαυρίζει εύκολα και διατηρείται
V	Μελαμψό δέρμα, με σκουρόχρωμα μαλλιά και μάτια	Μεγάλη αντοχή, μαυρίζει γρήγορα και για μεγάλη διάρκεια
VI	Μαύρο δέρμα, μαλλιά και μάτια	Μέγιστη αντοχή, δεν παθαίνουν εγκαύματα

3.9.2.2 Προσδιορισμός SPF ανθεκτικών στο νερό προϊόντων (water resistant)

Για τον χαρακτηρισμό ενός αντηλιακού προϊόντος ως «Water resistant» ή «Very water resistant» χρησιμοποιείται η in vivo μέθοδος, που περιγράφεται στη συνέχεια. Αφού έχει προσδιοριστεί η MED του εθελοντή σε μη προστατευμένο δέρμα, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, γίνεται η εφαρμογή του προϊόντος και ύστερα από 15-30 λεπτά ο εθελοντής εισέρχεται σε δεξαμενή νερού για 20 λεπτά. Αφότου περάσουν 15 λεπτά από την βύθιση, ώστε να στεγνώσει το δέρμα του εθελοντή, χωρίς χρήση πετσέτας, μετράται η νέα MED. Η διαδικασία εμβροχής, στεγνώματος και μέτρησης MED επαναλαμβάνεται ακόμα μια φορά, με τους ίδιους χρόνους και προσδιορίζεται ο SPF του προϊόντος. Στην περίπτωση που ο δείκτης προστασίας δεν έχει μεταβληθεί, το προϊόν μπορεί να χαρακτηριστεί ως «Water resistant», δηλαδή ανθεκτικό στο νερό. Για να χαρακτηριστεί ένα προϊόν «Very water resistant», η διαδικασία εμβάπτισης του εθελοντή πραγματοποιείται συνολικά τέσσερις φορές, τηρώντας τους χρόνους που προαναφέρθηκαν και προσδιορίζεται ο SPF με τον ίδιο τρόπο.

3.9.3 Προσδιορισμός παράγοντα προστασίας έναντι στην UVA (UVAPF)

3.9.3.1 In vivo μέθοδοι

Στις in vivo μεθόδους ελέγχεται η απόκριση του δέρματος, όσον αφορά το ερύθημα και τη μελάγχρωση, που προκαλούνται από την UVA ακτινοβολία. Οι τέσσερις μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής:

1. **IPD** (Immediate Pigment Darkening – Άμεση μελάγχρωση):

Εκτιμάται η μελάγχρωση που προκαλείται ακριβώς μετά την έκθεση στην ακτινοβολία, συνεπώς οι δόσεις ακτινοβολίας είναι χαμηλές.

2. **PPD** (Persistent Pigment Darkening – Καθυστερημένη μελάγχρωση):

Η μελάγχρωση που έχει προκληθεί από την UVA προσδιορίζεται αρκετές ώρες μετά την έκθεση.

3. **APF** (Erythematous UVA – Protection Factor – Μέθοδος προσδιορισμού ερυθήματος):

Οι δόσεις της UVA ακτινοβολίας δεν είναι υψηλές και καταγράφεται το ερύθημα που έχει προκληθεί 4-6 ώρες μετά την ακτινοβολία των εθελοντών.

4. **PPF** (Phototoxic Protection Factor – Μέθοδος φωτοτοξικότητας):

Σε αυτή τη μέθοδο οι εθελοντές με ανθεκτικό δέρμα ακτινοβολούνται με υψηλές δόσεις UVA και μετράται το ερύθημα ή η μελάγχρωση. Ενώ, οι εθελοντές με φωτοευαίσθητο δέρμα και οι υγιείς εθελοντές που έχουν λάβει μια UVA φωτοευαίσθητο ουσία, το 8-μεθοξυψωραλένιο, ακτινοβολούνται με χαμηλότερες δόσεις.

3.9.3.2 Μειονεκτήματα των in vivo μεθόδων

Οι in vivo μέθοδοι που αναφέρθηκαν για τον προσδιορισμό της προστασίας έναντι στην UVA έχουν προκαλέσει ορισμένες ανησυχίες. Αρχικά, οι εθελοντές δέχονται αρκετά υψηλές δόσεις ακτινοβολίας προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί ο χρόνος του πειράματος, κάτι το οποίο έχει άγνωστες μακροπρόθεσμες συνέπειες. Επίσης, η ακτινοβολία από τις τεχνητές πηγές δεν αντικατοπτρίζει εντελώς τις πραγματικές

συνθήκες. Συνεπώς, μπορεί να προκληθεί αλλοίωση των φίλτρων από αυτές τις υψηλές δόσεις ακτινοβολίας και η εκτίμηση της αποτελεσματικότητας του προϊόντος να μην είναι αντιπροσωπευτική. Τέλος, στη μέθοδο PPF χρησιμοποιούνται ψωραλένια, τα οποία έχουν ενοχοποιηθεί για την πρόκληση μελανώματος και ακανθοκυτταρικού καρκινώματος, όταν δρουν συνδυαστικά με UVA ακτινοβολία.

3.9.3.3 In vitro μέθοδοι

Στις δύο in vitro μεθόδους προσδιορισμού της UVA ακτινοβολίας, χρησιμοποιούνται φωτόμετρα μονοχρωματικής ακτινοβολίας και λαμβάνονται φάσματα για λεπτά υμένια ($2\text{mg}/\text{cm}^2$) του αντηλιακού προϊόντος (45).

1. Μέθοδος Diffey – Robson

Σε ένα διαμορφωμένο πλαστικό απλώνεται ένα λεπτό υμένιο προϊόντος, το οποίο ακτινοβολείται σε ένα φωτόμετρο διπλής δέσμης. Για καθορισμένη δόση ακτινοβολίας λαμβάνονται τα φάσματα απορρόφησης πριν και μετά την ακτινοβολήση. Με αυτόν τον τρόπο προσδιορίζονται:

- i. Η τιμή του SPF
- ii. Ο παράγοντας προστασίας UVA (UVAPF)
- iii. Η σχετική απορρόφηση της UVB έναντι στην UVA (UVA/UVB)

2. Μέθοδος κρίσιμου μήκους κύματος

Σε ένα ειδικά διαμορφωμένο υπόστρωμα εφαρμόζεται ένα λεπτό υμένιο αντηλιακού προϊόντος, το οποίο ακτινοβολείται με όλο το εύρος της UVA και UVB ακτινοβολίας. Από το φάσμα απορρόφησης που λαμβάνεται στα 290-400nm, υπολογίζεται το ολοκλήρωμα και προσδιορίζεται ως κρίσιμο μήκος κύματος (λ_c) αυτό που αντιστοιχεί στο 90% του εμβαδού της καμπύλης απορρόφησης (90% AUC), σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\int_{290}^{\lambda_c} A(\lambda) d\lambda = 0,9 \int_{290}^{400} A(\lambda) d\lambda$$

Όσο μεγαλύτερο είναι το κρίσιμο μήκος κύματος, τόσο μεγαλύτερη είναι και η προστασία έναντι στην UVA ακτινοβολία.

3.9.4 In silico μέθοδοι

Οι κλινικές δοκιμές in silico αφορούν την ανάπτυξη μοντέλων για τον έλεγχο και την αποτελεσματικότητα νέων φαρμάκων και ιατροτεχνολογικών προϊόντων, υπολογιστικά. Σαφέστερα, αναπτύσσονται μέθοδοι προσομοίωσης στον ηλεκτρονικό υπολογιστή για κλινικές δοκιμές, μειώνοντας την ανάγκη υποβολής ελέγχων σε εθελοντές, για την αξιολόγηση κάποιου νέου προϊόντος. (24)

Ακόμη, οι in silico μέθοδοι μπορούν να προβάλουν και να διευκρινίσουν την αλληλεπίδραση και τον μηχανισμό δράσης ορισμένων συστατικών, για αυτόν τον λόγο χρησιμοποιούνται επίσης για την ανάπτυξη και τον σχεδιασμό νέων προϊόντων. (25)

Η συμβολή των in silico μεθόδων στην ανάπτυξη αντηλιακών προϊόντων είναι σημαντική, διότι διευκολύνει την επιλογή των UVA/UVB φίλτρων, είτε μεμονωμένα είτε συνδυαστικά, ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό SPF ή/και UVA-PF του προϊόντος. (26)

3.10 ΕΝΙΣΧΥΤΕΣ ΤΟΥ SPF (SPF BOOSTERS)

Οι SPF boosters είναι κυρίως αντιοξειδωτικές, μαλακτικές και αντιφλογιστικές (αντιφλεγμονώδεις) ουσίες, που προστίθενται στα αντηλιακά για να βελτιώσουν τη σταθερότητα αλλά και την αποτελεσματικότητα των προϊόντων. Η αρχική χρήση των μαλακτικών ουσιών ήταν να διαλύουν τα στερεά φίλτρα υπεριώδους ακτινοβολίας, όπως για παράδειγμα τα Drometrizole trisiloxane (Mexoryls), Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetrasulfonate (NeoHeliopan AP), Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine (Tinosorbs), Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate (Uvinul A Plus) και Ethylhexyl Triazone (T-150). Έπειτα, ξεκίνησαν να προστίθενται σε ποσοστά μεγαλύτερα από 5% και παρατηρήθηκε αύξηση των SPF των προϊόντων που περιείχαν συγκεκριμένα μαλακτικά.

Αυτή η βελτιστοποίηση της προστασίας έναντι στην υπεριώδη ακτινοβολία μπορεί να οφείλεται σε διάφορους παράγοντες. Αρχικά, διευκολύνεται η διασπορά των φίλτρων, κυρίως των ανόργανων (ZnO και TiO₂) και βελτιστοποιείται η ρεολογία του προϊόντος. Ως εκ τούτου, καθίσταται ευκολότερη η επάλειψη του αντηλιακού από τον καταναλωτή, επηρεάζοντας σε μεγάλο βαθμό την αποτελεσματικότητά του.

Επίσης, οι μαλακτικές αυτές ουσίες, που συνήθως είναι φυσικά λάδια, είναι ικανές να δεσμεύουν τις δραστικές ελεύθερες ρίζες (ROS), επειδή περιέχουν διάφορα αντιοξειδωτικά συστατικά. Η συγκεκριμένη ιδιότητα είναι σημαντική, διότι επηρεάζει τη φωτοσταθερότητα των οργανικών φίλτρων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για τα οργανικά φίλτρα που δρουν με απορρόφηση της UV ακτινοβολίας, υπάρχει ο κίνδυνος να μην επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση, με αποτέλεσμα την δημιουργία δραστικών παραγώγων. Η ύπαρξη αντιοξειδωτικών ουσιών σταθεροποιεί και επαναφέρει τα μόρια των φίλτρων στην αρχική τους μορφή, δεσμεύοντας τις ROS. Έχει παρατηρηθεί πως ορισμένα μόρια με αντιοξειδωτική δράση απορροφούν μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας, αυξάνοντας έτσι ακόμη περισσότερο την αποτελεσματικότητα του προϊόντος. Όμως, αυτός ο ισχυρισμός απαιτεί επιπλέον έγκριση από τον εκάστοτε Οργανισμό.

Κάποιες άλλες ουσίες που έχουν χαρακτηριστεί ως SPF Boosters είναι τα Triplet-Triplet Quenchers (TTQ). Τα TTQ δρουν μεταφέροντας την ενέργεια του ηλεκτρονίου των διεγερμένων μορίων των οργανικών φίλτρων, επιτρέποντάς τους να επανέλθουν ταχύτερα στην θεμελιώδη κατάσταση και κατ' επέκταση να αυξηθεί η φωτοσταθερότητά τους. Η ανάγκη για σταθεροποίηση της Αβοβενζόνης που ήταν ένα πολυχρησιμοποιούμενο οργανικό φίλτρο οδήγησε στην προσθήκη TTQ στα αντηλιακά προϊόντα. Κάποια από αυτά και η δράση τους φαίνονται στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3. 3: Triplet- Triplet Quenchers (TTQ) και οι δράσεις τους.

Triplet-Triplet Quencher	Tinogard Q	Cibafast H liquid	Tinogard TS	Tinogard HS
Δράση	Δεν απορροφά την UVR	Ανιονικός φωτοσταθεροποιητής με UVA και UVB απορρόφηση	Μη ιονικός φωτοσταθεροποιητής με UVA και UVB απορρόφηση	Ανιονικός φωτοσταθεροποιητής με UVA και UVB απορρόφηση

3.10.1 Μικροσφαίρες και πολυμερή ως SPF Boosters

Ακόμη, ως ενισχυτές του SPF μπορούν να χρησιμοποιηθούν συστατικά που διαθλούν την ηλιακή ακτινοβολία. Παραδείγματος χάριν, υπάρχουν μικροσφαίρες βοριοπυριτικού ασβεστίου- αργιλίου, βοριοπυριτικό νάτριο και πολυμερή. Τα

πολυμερή δεν απορροφούν την ακτινοβολία. Είναι ικανά να την διαθλούν, είτε να αυξάνουν το μήκος διαδρομής της ακτίνας φωτός, περιορίζοντας έτσι τις βλαβερές συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία. Τέλος, ορισμένα πολυμερή ενθυλακώνονται στα φίλτρα, δημιουργώντας ουσιαστικά πιο αποτελεσματικά νέα φίλτρα, λόγω της μείωσης της διαπερατότητας της ηλιακής ακτινοβολίας στο δέρμα.

3.10.2 Φυσικά συστατικά ως SPF Boosters

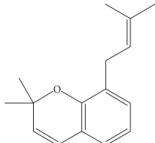
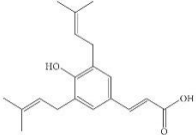
3.10.2.1. Πρόπολη

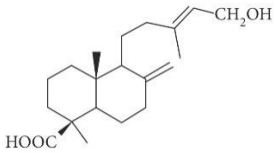
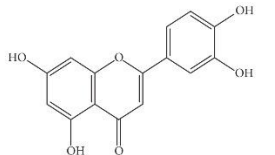
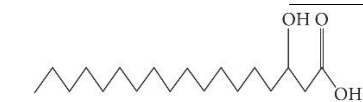
Η πρόπολη είναι μια κολλώδης ουσία, ρητίνη, η οποία συλλέγεται από τις μέλισσες (*Apis mellifera* L.) από διάφορες φυτικές πηγές. Οι μέλισσες εναποθέτουν την πρόπολη με κερί και άλλες εκκρίσεις στις κυψέλες για να τις προστατέψουν από παθογόνους μικροοργανισμούς και εισβολείς(27).

Συγκεκριμένα, η σύσταση της πρόπολης είναι 50% ρητίνη και βάλσαμο, 30% κήροι (κεριά), 10% αιθέρια και αρωματικά έλαια, 5% γύρη και 5% άλλες οργανικές ενώσεις. Περιέχει μεγάλη ποικιλία ενεργών συστατικών, όπως φαινολικές ενώσεις, εστέρες, φλαβονοειδή, τερπένια, βήτα-στεροειδή, αρωματικές αλδεϋδες και αλκοόλες(28).

Έχουν αναφερθεί διάφορες βιολογικές δράσεις της πρόπολης, που αφορούν τις αντιμικροβιακές, αντιβιοτικές, αντικαρκινικές, αντιοξειδωτικές, αντιφλεγμονώδεις, αντιμυκητιασικές, ακόμη και φωτοπροστατευτικές ιδιότητές της. Ορισμένες φαρμακευτικές δράσεις είχαν παρατηρηθεί από την αρχαιότητα, γεγονός που αιτιολογεί την ιστορική χρήση της, τουλάχιστον από το 300 π.Χ.(29).

Πίνακας 3. 4: Ορισμένες δραστικές ουσίες της πρόπολης, ο συντακτικός τους τύπος και η βιολογική τους δράση. (28)

Δραστική Ουσία	Συντακτικός Τύπος	Βιολογική Δράση
Φαινολικό παράγωγο : 2, 2-dimethyl-8-prenylchromene		Αντιμικροβιακή
Φαινολικό παράγωγο: 4-hydroxy-3, 5-diprenyl cinnamic acid (artepillin C)		Αντιμικροβιακή, αντιφλεγμονώδης, αντικαρκινική

Τερπενοειδές : isocupressic acid, a labdane diterpenoid		Αντιμυκητιασική
Φλαβονοειδές: luteolin		Αντιοξειδωτική, αντιφλεγμονώδης, αντικαρκινική
Τερπενοειδές: 3-hydroxystearic acid (n = 11)		Αντιοξειδωτική, αντιμικροβιακή, αντικαρκινική

Στα καλλυντικά, ιδιαίτερα στα φυσικά, χρησιμοποιείται ευρέως το εκχύλισμα πρόπολης, επειδή περιέχει φλαβονοειδή και φαινολικές ενώσεις, οι οποίες έχουν ισχυρή αντιοξειδωτική δράση. Έτσι, το ανθρώπινο δέρμα προστατεύεται από το οξειδωτικό στρες, επιβραδύνοντας τις διεργασίες της γήρανσης των κυττάρων. Έχει αναφερθεί πως η βραζιλιάνικη πρόπολη παρουσίασε ισχυρότερη αντιοξειδωτική δράση από την βιταμίνη C και βιταμίνη E, που είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες αντιοξειδωτικές ουσίες(29).

Γενικά η χρήση φυτικών εκχυλισμάτων συνεχώς αυξάνεται, όχι μόνο λόγω της υψηλής αντιοξειδωτικής τους δράσης, αλλά και για τις φωτοπροστατευτικές τους ιδιότητες(48). Συγκεκριμένα για την πρόπολη, έχουν διεξαχθεί έρευνες που δείχνουν την συνεργιστική δράση της με τα αντηλιακά φίλτρα και την βελτίωση της προστασίας από την ηλιακή ακτινοβολία. Συνεπώς, μπορεί να χαρακτηριστεί ως SPF booster και να εμποδίσει σε έναν βαθμό την φωτογήρανση και τις διάφορες άλλες σοβαρές επιπτώσεις της υπεριώδους ακτινοβολίας.

Σε in vitro έρευνα που πραγματοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της μείωσης της ενέργειας στην UV περιοχή, χρησιμοποιήθηκε εκχύλισμα πρόπολης με αιθανολικό διαλύτη. Οι μετρήσεις έγιναν με φασματοφωτόμετρο εξοπλισμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης και έπειτα από έλεγχο σε όλο το φάσμα της UV ακτινοβολίας, διαπιστώθηκε πως η πρόπολη εμφανίζει μέγιστη απορρόφηση στα 290nm.

Συμπερασματικά, αναφέρθηκε πως η πρόπολη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φυσικό αντηλιακό φίλτρο(27), εφόσον πληροί τις προδιαγραφές σχετικά με την κυτταροτοξικότητα.

Η μικροβιακή δράση και η κυτταροτοξικότητα πρέπει να ελέγχεται επισταμένως στα φυτικά εκχυλίσματα, εφόσον προστίθεται σε προϊόντα που έρχονται σε επαφή με το δέρμα. Σε μελέτη που διεξάχθηκε για αιθανολικό εκχύλισμα κόκκινης πρόπολης

Βραζιλίας (EEPV) δεν παρατηρήθηκε κυτταροτοξικότητα, για συγκεντρώσεις έως 250 µg/mL(30).

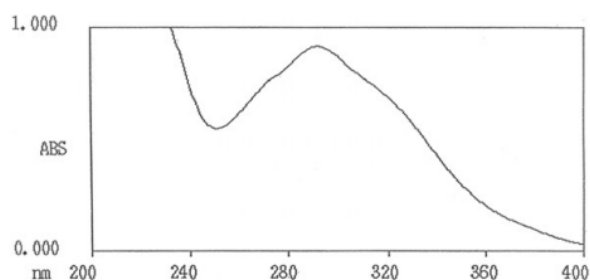


Figure 1. Measurement of absorption spectra of ethanol extract of propolis.

3.10.2.2. SunBoost ATB Natural (Company: Kobo Products, Inc.)

Το Sunboost ATB Natural είναι ένα μείγμα από Argania Spinosa Kernel Oil, Tocopheryl Acetate και Bisabolol, που παρέχει στα καλλυντικά προϊόντα ισχυρές αντιοξειδωτικές, αντιφλεγμονώδεις και αντιερεθιστικές ιδιότητες. Χρησιμοποιείται στα αντηλιακά και συνδυάζεται τόσο με οργανικά όσο και με ανόργανα UV φίλτρα, ώστε να αυξήσει την αποτελεσματικότητά τους έναντι στην υπεριώδη ακτινοβολία. Συγκεκριμένα, μελέτες έχουν δείξει πως μπορεί να αυξήσει τους SPF και PFA τουλάχιστον κατά 30%, ενώ παράλληλα είναι εγκεκριμένο από τον Διεθνή Οργανισμό ECOCERT για να χρησιμοποιείται σε πιστοποιημένα φυσικά καλλυντικά(41).

3.11 ΣΥΝΤΗΡΗΤΙΚΑ

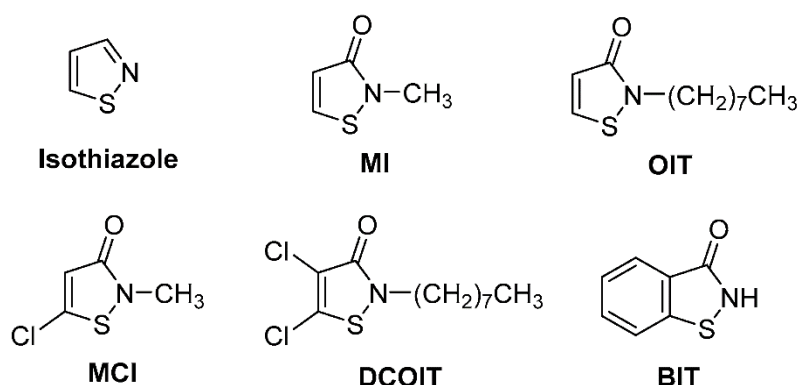
3.11.1 Χημικά Συντηρητικά

Στα καλλυντικά προϊόντα προστίθενται συντηρητικά προκειμένου να ανασταλεί η ανάπτυξη μικροοργανισμών. Παρόλο που τα χημικά συντηρητικά προστίθενται σε μικρές ποσότητες και καταφέρνουν να παρατείνουν τη διάρκεια ζωής των προϊόντων, έχουν δημιουργήσει ανησυχίες σχετικά με την ασφάλεια των καταναλωτών και την πιθανή τοξικότητά τους. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα συντηρητικά είναι οι παραβένες (parabens), οι ισοθειαζολινόνες (isothiazolinones) και οι ενώσεις που απελευθερώνουν φορμαλδεΐδη (formaldehyde donors).

Αναλυτικότερα, τα parabens καθίστανται ιδιαίτερα δημοφιλή, λόγω των ισχυρών αντιβακτηριακών και αντιμυκητιακών ιδιοτήτων τους, συνδυαστικά με το χαμηλό κόστος παραγωγής τους. Ορισμένα parabens είναι τα: Methylparaben (MeP), Ethylparaben (EtP), Propylparaben (PrP), Butylparaben (BuP), Pentylparaben (PeP). Χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά, σε τρόφιμα και σε άλλα φαρμακευτικά προϊόντα και εμφανίζουν υψηλή απορρόφηση από τον ανθρώπινο οργανισμό. Η εκτεταμένη χρήση τους έχει οδηγήσει στην εναπόθεσή τους στον υδροφόρο ορίζοντα και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την συσσώρευσή τους και στους υδρόβιους οργανισμούς. Έχουν κατηγορηθεί για πρόκληση ορμονικών διαταραχών (endocrine disrupting chemicals, EDCs), προσβάλλοντας τον θυρεοειδή αδένα και επηρεάζοντας την γυναικεία και ανδρική γονιμότητα. (31)

Επίσης, μια άλλη κατηγορία συντηρητικών είναι οι isothiazolinones, που ανήκουν στα βιοκτόνα. Στα προϊόντα συνήθως συναντώνται οι εξής μορφές:

Methylisothiazolinone (MI), Octylisothiazolinone (OIT), Chloromethylisothiazolinone (CMIT/CMI), Dichlorooctylisothiazolinone (DCOIT) και Benzisothiazolinone (BIT), οι δομές των οποίων φαίνονται στην Εικόνα 3.4. Οι ενώσεις αυτές είναι ικανές να διαπερνούν την βακτηριακή μεμβράνη και το κυτταρικό τοίχωμα των μυκήτων, εμποδίζοντας την ενζυμική δραστηριότητα των κυττάρων, προκαλώντας τελικά τον θάνατο των μικροοργανισμών. Ωστόσο, έχουν κατηγορηθεί για πρόκληση ερεθισμών και αλλεργιών στο ανθρώπινο δέρμα και έτσι οι αρμόδιοι Οργανισμοί έχουν περιορίσει ή απαγορεύσει τη χρήση τους σε ορισμένους τύπους καταναλωτικών προϊόντων. (32)



Εικόνα 3. 3 : Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες ισοθειαζολινόνες

Επιπροσθέτως, στα προϊόντα προσωπικής περιποίησης χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά δότες φορμαλδεΐδης (formaldehyde donors, FD). Ειδικότερα, ορισμένα

συντηρητικά που απελευθερώνουν φορμαλδεΰδη είναι η διαζολιδινυλική ουρία (diazolidinyl urea), η ιμιδαζολιδινουρία (imidazolidinyl urea), η DMDM hydantoin (dimethylol-dimethyl hydantoin), και το άλας νατρίου της N-(υδροξυμεθυλ)γλυκίνης (sodium hydroxymethylglycinate). Η φορμαλδεΰδη συντίθεται ενδογενώς και χρησιμοποιείται σε πολλούς οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπινου, ρυθμίζοντας την σύνθεση νουκλεοτιδίων. Ωστόσο, η εξωγενής φορμαλδεΰδη που λαμβάνεται από τα καλλυντικά μπορεί να διαταράξει την ομοιόσταση του οργανισμού, λόγω της αυξημένης απορρόφησής της από το δέρμα. Για αυτόν τον λόγο έχει ταξινομηθεί ως καρκινογόνος ουσία και η παρατεταμένη ή επαναλαμβανόμενη έκθεση στη φορμαλδεΰδη έχει συνδεθεί με ερεθισμό του αναπνευστικού συστήματος και αλλεργικές αντιδράσεις. (33)

3.11.2 Ήπια Συντηρητικά

Οι ανησυχίες σχετικά με την ασφάλεια των παραπάνω συντηρητικών έστρεψαν τις μελέτες προς την αναζήτηση πιο ήπιων συντηρητικών, αλλά εξίσου αποτελεσματικών. Ένα κοινό, ήπιο συντηρητικό με ευρέως φάσματος αντιμικροβιακές ιδιότητες, είναι η φαινοξυαιθανόλη (phenoxyethanol), που χρησιμοποιείται σε καλλυντικά και σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας. Ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, με μέγιστη επιτρεπόμενη δόση το 1%, βοηθά στην πρόληψη της ανάπτυξης βακτηρίων, μυκήτων και άλλων μικροοργανισμών, καθιστώντας την μια δημοφιλή επιλογή για τη συντήρηση πολλών προϊόντων, όπως κρέμες, λοσιόν, σαμπουάν και μακιγιάζ.

Η φαινοξυαιθανόλη είναι εγκεκριμένη από τον Οργανισμό Τροφίμων και Φαρμάκων των ΗΠΑ (FDA) και την Ευρωπαϊκή Επιτροπή (European Commission), για να χρησιμοποιείται σε προϊόντα που απευθύνονται σε καταναλωτές όλων των ηλικιών, ακόμα και σε παιδιά, για όλους τους τύπους δέρματος. Επίσης, εμφανίζει σταθερότητα σε ένα ευρύ φάσμα επιπέδων pH και θερμοκρασιών, ενώ παράλληλα είναι συμβατή με πολλά άλλα συστατικά καλλυντικών, χωρίς να επηρεάζει την απόδοση ή τις φυσικοχημικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

Τοξικολογικές μελέτες για την φαινοξυαιθανόλη σε ζώα, έδειξαν ορισμένες ανεπιθύμητες επιδράσεις, αλλά τα επίπεδα έκθεσης ήταν κατά 200 φορές υψηλότερα

από εκείνα που εκτίθενται οι καταναλωτές. Οι επιδράσεις αυτές αφορούν κυρίως το αίμα, το ήπαρ και την διαταραχή ενδοκρινικών δραστηριοτήτων. Ωστόσο, η εύρεση εναλλακτικών λύσεων, που παρέχουν συγκρίσιμη αντιμικροβιακή αποτελεσματικότητα και σταθερότητα με την φαινοξυαιθανόλη, αποτελεί πρόκληση.

(34)

3.11.3 Εναλλακτικά συντηρητικά

Τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες να περιοριστεί ακόμα και να εξαλειφθεί η χρήση των χημικών συντηρητικών. Όμως τα καλλυντικά προϊόντα είναι απαραίτητο να περιέχουν κάποιο σύστημα συντήρησης, έτσι εισήχθη ο όρος εναλλακτικά συντηρητικά. Τα εναλλακτικά συντηρητικά χρησιμοποιούνται σε καλλυντικά και προϊόντα προσωπικής φροντίδας ως υποκατάστατα χημικών συντηρητικών όπως τα parabens, προσφέροντας αποτελεσματική αντιμικροβιακή δράση.

Ταυτόχρονα, καθυστερούν τους προβληματισμούς των καταναλωτών σχετικά με την ασφάλεια, την ευαισθητοποίηση του δέρματος και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Έτσι, αναπτύσσονται καλλυντικά που χαρακτηρίζονται ως «αυτοσυντηρούμενα (self-preserving)» ή «χωρίς συντηρητικά (preservative free)».

(35)

Τα εναλλακτικά συντηρητικά δεν νομοθετούνται ως συντηρητικά σύμφωνα με τον Κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1223/2009 για τα καλλυντικά προϊόντα και μπορεί να είναι:

1. Γλυκόλες (Glycols): Caprylyl Glycol (1,2-Octanediol), 1,3-butylene glycol, propylene glycol, hexylene glycol. (36)
2. Κατιονικά επιφανειοδραστικά: παρουσιάζουν και συνεργιστική δράση με τα χημικά συντηρητικά.
3. Φαινολικά αντιοξειδωτικά (Phenolic Antioxidants): καθυστερούν την οξείδωση των ακόρεστων ελαίων που θα μπορούσε να επηρεάσει την οσμή και το χρώμα των καλλυντικών προϊόντων.
4. Χηλικοί παράγοντες (Chelating Agents): EDTA, γαλακτικό (lactic acid) και κιτρικό (citric acid) οξύ. Έχουν κυρίως συνεργιστική δράση με τα συντηρητικά, διακόπτοντας την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

5. Ψευδάργυρος (Zn) και οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO): τα ιόντα ψευδαργύρου (Zn^{2+}) εμφανίζουν αντιμικροβιακή δράση.
6. Νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου (nano-TiO₂): εμφανίζουν αντιβακτηριακή και αντιμυκητιακή δράση (37).
7. Φυτικά συντηρητικά (αιθέρια έλαια, φυτικά εκχυλίσματα και ενεργά συστατικά): περιέχουν ουσίες που μετουσιώνουν τις μεμβρανικές πρωτεΐνες των μικροοργανισμών. Έτσι, εισέρχονται στα κύτταρα αδρανοποιώντας ένζυμα που είναι υπεύθυνα για την σύνθεση των DNA, RNA και πρωτεϊνών. Αιθέρια έλαια με αντιμικροβιακή δράση: Thymus vulgaris, Artemisia afra oil, Pteronia incana oil, Calamintha officinalis, Melaleuca alternifolia. (38)
8. Αντιμικροβιακά πεπτίδια- Antimicrobial Peptides (AMP) : παρέχουν ευρύ φάσμα αντιμικροβιακής δράσης, έναντι σε βακτήρια, ιούς και μύκητες. (35)

Συμπερασματικά, υπάρχουν διάφορες ουσίες που εμφανίζουν αντιμικροβιακή δράση και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικά συντηρητικά σε καλλυντικά. Με την προϋπόθεση πως είναι συμβατά με τα υπόλοιπα συστατικά και δεν επηρεάζεται η σταθερότητα του προϊόντος. Επιπλέον, τα συστήματα συντηρητικών μπορεί να χρειαστεί να βελτιστοποιηθούν για να εξασφαλιστεί επαρκής προστασία σε όλη τη διάρκεια ζωής του προϊόντος.

3.12 ΕΤΙΚΕΤΕΣ ΑΤΗΛΙΑΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Οι ετικέτες των αντηλιακών προϊόντων είναι γραμμένες βασισμένες στο νομοθετικό πλαίσιο του Οργανισμού που αντιστοιχεί σε κάθε χώρα. Οφείλουν να παρέχουν σαφείς πληροφορίες, ώστε να βοηθούν τους καταναλωτές να επιλέγουν το κατάλληλο προϊόν για τις ανάγκες τους, αλλά και οδηγίες για την ορθή εφαρμογή του. Ακόμη, πρέπει να αναγράφεται η τιμή του SPF, με μέγιστη ένδειξη «50+», καθώς και η δοσολογία του προϊόντος που επιτυγχάνει την τιμή αυτή. Όσον αφορά τις πληροφορίες που αναγράφονται σχετικά με την προστασία από την UVA ακτινοβολία, επιτρέπονται μόνο εάν ο λόγος $\frac{UVAPF}{SPF_{in vivo}}$ είναι 1/3, ή εάν το κρίσιμο μήκος κύματος (λ_c) είναι μεγαλύτερο ή ίσο με 370 nm. Φυσικά, απαγορεύεται να αναγράφεται πως προσφέρει απόλυτη προστασία από την ακτινοβολία και πρέπει να φέρει προειδοποιήσεις, όπως «Επαναλαμβάνετε τη χρήση συχνά για να διατηρείτε την προστασία», «Πρέπει να χρησιμοποιείται επαρκής ποσότητα στο δέρμα για την

αποδιδόμενη αποτελεσματικότητα», «Χρησιμοποιείτε αντηλιακό πριν από κάθε έκθεση στον ήλιο», «Η υπερβολική έκθεση στον ήλιο αποτελεί σοβαρή απειλή για την υγεία, ακόμη και με την χρήση αντηλιακού» και «Τα βρέφη δεν πρέπει να εκτίθενται καθόλου στο άμεσο ηλιακό φως» (42).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΦΥΣΙΚΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ

4.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΦΥΣΙΚΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ

Προκειμένου να χαρακτηριστεί και να πιστοποιηθεί ένα καλλυντικό προϊόν ως φυσικό ή ως βιολογικό (οργανικό) εξετάζονται οι προϋποθέσεις από τους αρμόδιους φορείς.

Ευρωπαϊκοί και Διεθνείς Οργανισμοί Πιστοποίησης:

- ICEA-Ethical and Environmental Certification Institute, Ιταλία
- ΔΗΩ, Ελλάδα-συνεργασία με ICEA
- ECOCERT Greenlife, Γαλλία
- COSMEBIO, Γαλλία
- BDIH, Γερμανία
- SOIL ASSOCIATION, Μεγάλη Βρετανία
- USDA NOP, United States Department of Agriculture National Organic Program
- NATRUE-Brussels-based international non-profit Association, Βέλγιο
- NSF ANSI 305, USA

Η ανάγκη για ενοποίηση των κριτηρίων πιστοποίησης, σε Ευρωπαϊκό επίπεδο, οδήγησε στην ίδρυση του Οργανισμού «COSMOS» (COSMetics Organic Standard), που περιλαμβάνει τους SOIL ASSOCIATION, BDIH, ICEA, ECOCERT Greenlife και COSMEBIO.

4.1.1 Φυσικά Καλλυντικά

Τα φυσικά καλλυντικά πληρούν ορισμένες προδιαγραφές, οι οποίες δεν αφορούν μόνο το ποσοστό τους σε φυσικά συστατικά. Σαφώς, σχεδόν όλο το προϊόν αποτελείται από συστατικά φυσικής προέλευσης, όμως εξετάζονται και άλλες πτυχές. Αναλυτικότερα, αξιολογούνται οι διαδικασίες παραγωγής για την εξασφάλιση της καθαρότητας των συστατικών και την αποφυγή οποιασδήποτε ουσίας που μπορεί να θεωρηθεί επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία. Φυσικά, τόσο για το τελικό προϊόν

όσο και για τις πρώτες ύλες δεν επιτρέπονται δοκιμές σε ζώα, εκτός εάν είναι υποχρεωτικό από τον νόμο.

Επίσης, απαγορεύονται τα συστατικά που είναι προϊόντα πετρελαίου και όταν μια ουσία βρίσκεται και σε φυσική και σε συνθετική μορφή, επιτρέπεται μόνο εκείνη που προέρχεται από φυσική πηγή. Γενικά, τα επιτρεπόμενα συστατικά οφείλουν να προέρχονται ή να παράγονται από ανανεώσιμους πόρους, στη φύση, με απόλυτο σεβασμό σε αυτήν, τηρώντας τις οικολογικές διαδικασίες. Τέλος, εκτιμάται η βιωσιμότητα του προϊόντος, χρησιμοποιώντας βιοδιασπώμενα συστατικά και περιβαλλοντικά φιλική συσκευασία, ανακυκλώσιμη ή από ανακυκλωμένο υλικό(43).

4.1.2 Νομοθετικό πλαίσιο Ευρωπαϊκών Οργανισμών Πιστοποίησης

Ο Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1223/2009, ορίζει πρότυπα για τα καλλυντικά προϊόντα που διατίθενται στην αγορά της ΕΕ, συμπεριλαμβανομένων εκείνων που περιέχουν φυσικά συστατικά. Γενικότερα, οι ειδικοί Οργανισμοί Πιστοποίησης πραγματοποιούν αυστηρούς ελέγχους για την τήρηση των προδιαγραφών, όσον αφορά το φυσικό καλλυντικό. Οι έλεγχοι αυτοί καλύπτουν όλες τις πτυχές των καλλυντικών προϊόντων, από την προμήθεια των πρώτων υλών, την σύνθεση, τον ποιοτικό έλεγχο ακόμα και την σήμανση «labeling». Σαφέστερα ελέγχονται τα εξής:

1. Προέλευση και επεξεργασία συστατικών:
Ελέγχεται το νερό, τα φυσικά και τα χημικά επεξεργασμένα αγρο-συστατικά.
2. Σύνθεση συνολικού προϊόντος
Υπολογισμός της συνολικής περιεκτικότητας σε φυσικά συστατικά.
3. Παραγωγή, αποθήκευση και συσκευασία
Διασφάλιση καθαριότητας, σε όλες τις διαδικασίες και συσκευασίας που σέβεται το περιβάλλον.
4. Περιβαλλοντική διαχείριση
Ελαχιστοποίηση και ανακύκλωση των απορριμμάτων σε όλη την παραγωγική διαδικασία.
5. Επισήμανση και επικοινωνία
Απαιτήσεις για σαφή επισήμανση, διασφάλιση απαραίτητων πληροφοριών για τους καταναλωτές, χωρίς παραπλανητικούς ισχυρισμούς.

6. Επιθεώρηση, πιστοποίηση και έλεγχος

Όλες οι πρώτες ύλες να είναι πιστοποιημένες από τους αρμόδιους φορείς (44).

Είναι σημαντικό για τους κατασκευαστές και τους διανομείς φυσικών προϊόντων να συμμορφώνονται με αυτούς τους κανονισμούς για να έχουν πρόσβαση στην αγορά της ΕΕ και να διατηρήσουν την εμπιστοσύνη των καταναλωτών.

4.1.2.1 Προδιαγραφές φυσικών καλλυντικών ανά Οργανισμό:

COSMOS NATURAL

- Πρέπει να υπολογίζεται και να αναγράφεται το ποσοστό συστατικών φυσικής προέλευσης
- Δεν υπάρχει περιορισμός στη χρήση οργανικών / βιολογικών συστατικών, το ποσοστό τους μπορεί να αναγράφεται στο προϊόν, όχι όμως να προβάλλεται στην μπροστινή μεριά της ετικέτας

Ως συστατικά φυσικής προέλευσης νοούνται τα: νερό, μέταλλα και συστατικά ορυκτής προέλευσης, φυσικά επεξεργασμένα αγρο-συστατικά, χημικά επεξεργασμένα αγρο-συστατικά (και μέρη τους) που προέρχονται εξ ολοκλήρου από τα παραπάνω. Ενώ δεν αποτελούν συστατικά φυσικής προέλευσης, τα πετροχημικά, συντηρητικά και οι μετουσιωτικοί παράγοντες πετροχημικής προέλευσης.

ECOCERT Greenlife

- Τουλάχιστον 95% φυσικά συστατικά ή προερχόμενα από φυσικές πηγές
- Τουλάχιστον 50% οργανικά / βιολογικά συστατικά
- Τουλάχιστον 10% ολόκληρου του προϊόντος, συμπεριλαμβανομένου του νερού να προέρχονται από οργανική καλλιέργεια

NATURAL PRODUCTS ASSOCIATION (NPA)

- Τουλάχιστον το 95% πρέπει να είναι φυσικά συστατικά ή να προέρχονται από φυσικές πηγές, αποκλείοντας το νερό.

BDHI

- Φυσικά Συστατικά ή προερχόμενα από φυσικές πηγές ή παραγόμενα από εγκεκριμένη οικολογική διαδικασία

- Απαιτούμενα κάποια Φυτικά συστατικά (λίστα) να προέρχονται από Οργανική καλλιέργεια.
- Απαιτούμενα Συνθετικά Συντηρητικά να προέρχονται μόνο από ειδική λίστα

4.1.3 Μη αποδεκτά συστατικά στα φυσικά καλλυντικά

Τα συστατικά που δεν μπορούν να συμπεριληφθούν σε ένα φυσικό προϊόν εξαρτώνται από τους κανονισμούς που διέπουν τον συγκεκριμένο τύπο προϊόντος και τα πρότυπα που ορίζονται από φορείς πιστοποίησης. Ωστόσο, τα φυσικά προϊόντα τυπικά αποκλείουν τα συνθετικά ή τεχνητά συστατικά, καθώς ο όρος «φυσικό» υποδηλώνει ότι το προϊόν προέρχεται από φυσικές πηγές και έχει υποστεί ελάχιστη επεξεργασία. Παρακάτω αναφέρονται ορισμένες κατηγορίες συστατικών που μπορεί να περιοριστούν ή να απαγορευθούν σε φυσικά προϊόντα:

- **Συνθετικά Χημικά:**
Τα συστατικά που συντίθενται σε εργαστήριο και δεν απαντώνται φυσικά μπορεί να περιοριστούν. Αυτό περιλαμβάνει συνθετικά αρώματα, χρωστικές, συντηρητικά και άλλα χημικά πρόσθετα, που είναι υπό περιορισμό.
- **Οργανικά φίλτρα:**
Απαγορεύεται η χρήση οργανικών φίλτρων στα φυσικά καλλυντικά.
- **Γενετικά Τροποποιημένοι Οργανισμοί (Genetically Modified Organisms, GMOs):**
Τα πρότυπα φυσικών προϊόντων απαγορεύουν τη χρήση συστατικών που προέρχονται από γενετικά τροποποιημένους οργανισμούς.
- **Συστατικά που προέρχονται από πετρέλαιο:**
Όπως το ορυκτέλαιο, η βαζελίνη και το κερί παραφίνης (μαλακτικό, πηκτωματοποιητής), συχνά αποκλείονται από τα φυσικά προϊόντα. Επίσης, οι πολυαιθυλενογλυκόλες (PEGs) χρησιμοποιούνται σε προϊόντα περιποίησης και σε καλλυντικά ως γαλακτωματοποιητές, διαλύτες και πυκνωτικά. Οι ανησυχίες για την ασφάλεια τους στα προϊόντα, καθώς και για τις περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις, αποκλείει την πιστοποίηση ενός σκευάσματος ως «φυσικό», εφόσον αυτό περιέχει PEGs.

Ακόμη, δεν επιτρέπονται οι γλυκόλες, οι οποίες προέρχονται από πετρέλαιο. Για παράδειγμα, η προπυλενογλυκόλη, που χρησιμοποιείται ως υγραντικό και διαλύτης και η βουτυλενογλυκόλη, η πεντυλενογλυκόλη κ.α.

Τέλος, τα Polyquaterniums, είναι πολυμερή του τεταρτοταγούς αμμωνίου, τα οποία προσφέρουν ενυδατικές «conditioning», μαλακτικές, πυκνωτικές και αντιστατικές ιδιότητες στα προϊόντα προσωπικής περιποίησης. Είναι υδατοδιαλυτά, ωστόσο υπάρχουν ανησυχίες για την χρήση τους σε ευαίσθητα δέρματα.

- Νανοϋλικά:

Δεν επιτρέπονται, ακόμη και εάν έχουν έγκριση από την ΕΕ και είναι σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό κανονισμό EC 1223/2009. Εξαιρούνται τα οξείδια του τιτανίου και ψευδαργύρου (TiO₂, ZnO) μόνο ως UV φίλτρα.

- Συντηρητικά:

Οι παραβένες (parabens), τα παράγωγα ισοθειαζολίνης (isothiazoles) και οι ενώσεις που απελευθερώνουν φορμαλδεΰδη «formaldehyde donors», δεν επιτρέπονται λόγω ανησυχιών σχετικά με την πιθανή απορρόφησή τους από την επιδερμίδα και τις επιπτώσεις τους στην υγεία, κυρίως για ορμονικές διαταραχές.

- Συνθετικά αρώματα:

Τα συνθετικά αρώματα μπορούν να αντικατασταθούν με φυσικές εναλλακτικές που προέρχονται από αιθέρια έλαια, φυτικά εκχυλίσματα ή άλλες φυσικές πηγές.

- Συνθετικά χρώματα:

Οι συνθετικές χρωστικές μπορούν να αντικατασταθούν με φυσικές χρωστικές που προέρχονται από φυτά, μέταλλα ή άλλες φυσικές πηγές.

- Ορισμένα τασιενεργά / επιφανειοδραστικά:

Τα συνθετικά ανιονικά επιφανειοδραστικά, Sulfate και Sulfonate, δεν είναι επιτρεπτά. Συγκεκριμένα, τα Sodium Lauryl Sulfate (SLS) και Sodium Laureth Sulfate (SLES) κατηγορούνται για πρόκληση ερεθισμού και ξηρότητας στο δέρμα. Προτείνεται να αντικατασταθούν από παράγωγα αμινοξέων.

Όσον αφορά τα κατιονικά επιφανειοδραστικά, δεν επιτρέπονται τα παράγωγα του αμμωνίου και οι σιλκόνες. Σαφέστερα, τα παράγωγα του αμμωνίου, όπως τα Ammonium Lauryl Sulfate (ALS), Ammonium Laureth Sulfate (ALES),

παρότι προσφέρουν υψηλή καθαριστική και αφριστική δράση, είναι ερεθιστικά και μπορούν να αντικατασταθούν με πιο ήπιες επιφανειοδραστικές ουσίες φυσικής προέλευσης (46).

4.1.4 Φυσικά αντηλιακά

Τα φυσικά αντηλιακά πρέπει να χρησιμοποιούν φυσικά συστατικά στις συνθέσεις τους, αποφεύγοντας συνθετικές χημικές ουσίες, τεχνητά αρώματα και πρόσθετα που μπορεί να ερεθίσουν το δέρμα, να προκαλέσουν αλλεργικές αντιδράσεις ή να βλάψουν το περιβάλλον. Ενδείκνυται για άτομα με ευαίσθητο δέρμα, συμπεριλαμβανομένων των παιδιών και εκείνων που είναι επιρρεπή σε δερματικές παθήσεις όπως το έκζεμα ή η ροδόχρους ακμή.

Τα κυριότερα συστατικά ενός αντηλιακού προϊόντος είναι τα UV φίλτρα, διότι εξασφαλίζουν σε υψηλότερο βαθμό την αποτελεσματικότητά του. Για να εγκριθεί ένα αντηλιακό προϊόν ως φυσικό, πρέπει να περιέχει μόνο ανόργανα φίλτρα. Τα εγκεκριμένα ανόργανα φίλτρα είναι το οξειδίο του ψευδαργύρου (ZnO) και το διοξειδίο του τιτανίου (TiO₂), τα οποία χαρακτηρίζονται και ως φυσικά φίλτρα. Συνεπώς, τα οργανικά φίλτρα απαγορεύονται στα φυσικά αντηλιακά προϊόντα.

Συνολικά, τα φυσικά αντηλιακά προσφέρουν μια αποτελεσματική και ασφαλή εναλλακτική λύση στα χημικά αντηλιακά για άτομα που αναζητούν αντηλιακή προστασία χωρίς δυνητικά επιβλαβή χημικά.

4.2 ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ – ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ

4.2.1 Νομοθετικό πλαίσιο Ευρωπαϊκών Οργανισμών Πιστοποίησης

ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ/ORGANIC

COSMOS ORGANIC

Ως Βιολογικό/ Organic ορίζεται το σύστημα παραγωγής που συμμορφώνεται με τον Κανονισμό (ΕΚ) 834/2007 ή άλλα βιολογικά πρότυπα χρησιμοποιώντας ως σημείο αναφοράς τον Codex Alimentarius GL 32 και είναι πιστοποιημένα σύμφωνα με τον Κανονισμό (ΕΚ) 834/2007 ή ισοδύναμο εθνικό ή διεθνές πρότυπο.

Συγκεκριμένα πρέπει:

- Το 95% όλων των συστατικών να προέρχονται από βιολογική καλλιέργεια.
- Από το συνολικό προϊόν (χωρίς το νερό), να είναι οργανικό:
 - τουλάχιστον το 20% στα leave-on προϊόντα
 - τουλάχιστον το 10% στα rinse-off και στις σκόνες
- Τα χημικώς επεξεργασμένα αγροσυστατικά να έχουν υποστεί μόνο εγκεκριμένες διαδικασίες επεξεργασίας και να είναι βιολογικής προέλευσης.
- Να πληροί τους Ευρωπαϊκούς Κανονισμούς και το σύστημα Ορθής Παρασκευαστικής Πρακτικής (GMP : Good Manufacturing Practice)

Υπολογισμός του οργανικού ποσοστού

A. Υδατικά / γλυκερινικά εκχυλίσματα:

Αρχικά υπολογίζεται το πηλίκο / Ratio.

$$\text{Ratio: } \frac{\text{organic fresh plant}}{\text{final extract-solvents}} = \frac{\text{μάζα βιολογικού φρέσκου φυτού}}{\text{μάζα τελικού εκχυλίσματος-μάζα διαλυτών}} > 1, \text{ θεωρείται } 1.$$

Εάν η τιμή του Ratio είναι μεγαλύτερη από τη μονάδα, τότε στην έκφραση του οργανικού ποσοστού αντικαθίσταται με τη μονάδα.

$$\% \text{ Organic : } \left\{ \left[\text{ratio} \times \frac{\text{extract-solvents}}{\text{extract}} \right] + \left[\frac{\text{organic solvents}}{\text{extract}} \right] \right\} \times 100$$

% Βιολογικό Ποσοστό :

$$\left\{ \left[\text{ratio} \times \frac{\text{μάζα εκχυλίσματος-μάζα διαλυτών}}{\text{μάζα εκχυλίσματος}} \right] + \left[\frac{\text{μάζα οργανικών διαλυτών}}{\text{μάζα εκχυλίσματος}} \right] \right\} \times 100$$

B. Μη υδατικά εκχυλίσματα – ελαιώδη.

$$\% \text{ Organic : } \frac{\text{organic fresh plant} + \text{organic starting solvents}}{\text{fresh plant} + \text{all starting solvents}} \times 100$$

Επιτρεπτά αέρια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν:

- Αέρας
- Αργό (Ar)
- Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂)
- Άζωτο (N₂)
- Οξυγόνο (O₂)

Επιτρεπτά υλικά συσκευασίας:

- Ξύλο
- Γυαλί

- Αλουμίνιο
- PET (Poly(ethyleneterephthalate))
- PE (Polyethylene)
- PETG (Poly(ethyleneterephthalate)glycol)
- PP (Polypropylene)
- PLA (Polylacticacid, NON GMO)
- Χαρτί, χαρτόνι ή άλλης φυσική πηγής 100%

Μη επιτρεπτά υλικά συσκευασίας :

- Πολυβινυλοχλωρίδιο - PVC (polyvinyl chloride) και άλλα χλωριωμένα πλαστικά
- Πολυστυρένιο - PS(polystyrene) και άλλα υλικά που περιέχουν στυρένιο
- Μέρη ζώων ή ουσίες που παράγονται από ζώα, όπως δέρμα ή μετάξι
- Υλικά ή ουσίες που περιέχουν, ή προέρχονται ή παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας γενετικώς τροποποιημένους οργανισμούς (GMOs)
- PF (phenol formaldehyde)
- UF (urea formaldehyde)
- PMMA (polymethyl methacrylate)

Ταυτόχρονα πρέπει να αποδεικνύεται πως για την ελαχιστοποίηση των άμεσων και έμμεσων περιβαλλοντικών επιπτώσεων της συσκευασίας κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής της, έχει επιτευχθεί:

- Η ελαχιστοποίηση της ποσότητας του χρησιμοποιούμενου υλικού
- Η μεγιστοποίηση της ποσότητας του υλικού που μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί ή να ανακυκλωθεί, και
- Η χρήση ανακυκλωμένων υλικών όπου είναι εφικτό.

Μη εγκεκριμένες διαδικασίες:

- Λεύκανση/ Απόσμηση (με την υποστήριξη ζωικής προέλευσης)
- Αλκοξυλίωση (Αιθοξυλίωση & Προποξυλίωση) PEG / PPG
- Αποτερπενίωση (εκτός ατμού)
- Αλογόνωση, ως κύρια αντίδραση
- Ιονίζουσες ακτινοβολίες

- Σουλφόνωση, ως κύρια αντίδραση
- Χρήση με Αιθυλενοξείδιο

ECOCERT Greenlife

- Τουλάχιστον 95% φυσικά συστατικά ή προερχόμενα από φυσικές πηγές
- Τουλάχιστον το 95% των φυτικών συστατικών να προέρχονται από οργανική καλλιέργεια
- Τουλάχιστον 10% ολόκληρου του προϊόντος, συμπεριλαμβανομένου του νερού να προέρχονται από οργανική καλλιέργεια.

USDA (NOP)

Το προϊόν πρέπει να περιέχει 95% συστατικά βιολογικής παραγωγής

4.3 ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΓΙΑ ΒΡΕΦΗ ΚΑΙ ΜΙΚΡΑ ΠΑΙΔΙΑ

Το δέρμα των βρεφών, έως 6 μηνών, παρουσιάζει υψηλή διαπερατότητα και έτσι δεν προτιμάται η χρήση κάποιου αντηλιακού προϊόντος. Όμως, επειδή η έκθεση στο ηλιακό φως δεν ελέγχεται πάντα τόσο αυστηρά, συνίσταται η χρήση αντηλιακού για την προστασία του βρέφους από την επιβλαβή ακτινοβολία. Στα συγκεκριμένα σκευάσματα, που συνήθως είναι W/O γαλακτώματα, αποφεύγεται η χρήση αλλεργιογόνων αρωμάτων και οργανικών φίλτρων.

Χρησιμοποιούνται φυσικά φίλτρα, τα ZnO και TiO₂, συνήθως όχι σε νανομορφή (μέση κατανομή μεγέθους σωματιδίων <100 nm), τα οποία δεν διαπερνούν την κεράτινη στιβάδα, είναι φωτοσταθερά, προσφέρουν υψηλό SPF, ανακλούν και σκεδάζουν μέρος της UVA ακτινοβολίας, αυξάνοντας την αποτελεσματικότητα του προϊόντος. Αυτά τα ανόργανα φίλτρα διασπείρονται και σταθεροποιούνται καλύτερα σε W/O γαλακτώματα, τα οποία παρουσιάζουν μεγάλη ανθεκτικότητα στα νερό. Παράλληλα, ενυδατώνουν το βρεφικό δέρμα, το οποίο εμφανίζει αυξημένη απώλεια ύδατος συγκριτικά με το δέρμα των ενηλίκων και η ύπαρξη του ZnO προσφέρει αντιερεθιστική δράση. Τέλος, η λευκότητα και η αδιαφάνεια που αφήνουν στο δέρμα τα προϊόντα που περιέχουν αυτά τα φίλτρα είναι κάτι το οποίο δεν απασχολεί αισθητικά τα βρέφη, διότι προέχει η αποτελεσματική προστασία από τον ήλιο, απουσία αρνητικών επιδράσεων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σκοπός Πειραματικής Μελέτης

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν είχαν ως στόχο να αναπτύξουμε φυσικά αντηλιακά, που παρέχουν ενδεχομένως μεγαλύτερη ασφάλεια, λόγω της ελάττωσης της συγκέντρωσης των αντηλιακών φίλτρων με ταυτόχρονη απομάκρυνση των χημικών συντηρητικών. Έγιναν δοκιμές με διάφορα συστατικά, όπως γαλακτωματοποιητές, έκδοχα και νεότερες φυσικές διασπορές ανόργανων φίλτρων (TiO_2 , ZnO). Ύστερα από μελέτες σταθερότητας επιλέχθηκε η πιο σταθερή σύνθεση, τόσο οργανοληπτικά όσο και φυσικοχημικά. Σε αυτήν προστέθηκαν και συγκρίθηκαν διάφορα SPF Boosters, με σκοπό να μειώσουμε το ποσοστό των φίλτρων και μετρήθηκε το SPF in vitro, καθώς και άλλοι παράγοντες μέτρησης αποτελεσματικότητας του προϊόντος, όπως UVAPF και κρίσιμο μήκος κύματος (λ_c). Τέλος, παρασκευάστηκε και μια σύνθεση χωρίς καθόλου χημικά συντηρητικά. Ωστόσο, προστέθηκαν εναλλακτικά συντηρητικά και προέκυψε ένα γαλάκτωμα επίσης σταθερό και μικροβιολογικά ασφαλές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

5.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΣΚΕΥΗ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

5.1.1 Υλικά

Στους Πίνακες 5.1 και 5.2 φαίνονται οι πρώτες ύλες (συστατικά) που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των αντηλιακών προϊόντων.

Πίνακας 5. 1: Πρώτες ύλες για την παρασκευή των συνθέσεων 1 και 2.

ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ (ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΟΝΟΜΑΤΑ)	ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ (INCI ΟΝΟΜΑΤΑ)	ΟΙΚΟΣ
ΑΠΙΘΙΟΝΙΣΜΕΝΟ ΝΕΡΟ	Aqua	
SODIUM CHLORIDE	Sodium Chloride	KALAS S.A
GLYCERIN	Glycerin	Mercur Oleo Competence
KERTROL CG	Xanthan Gum	CP Kelco
CRODAMOL CG	Caprylic/Capric Triglyceride	Croda
DEHYMULS PGPH	Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	BASF Personal Care
MONOMULS 90-O 18	Glyceryl Oleate	BASF Latin America
BENTONE HSO V	C13-15 Alkane (and) Disteardimonium Hectorite (and) Alcohol	Elementis
BEESWAX	Cera Alba	Kahl GmbH & Co. KG
SHEA BUTTER	Butyrospermum Parkii	Kahl GmbH & Co. KG
UV CUT ZnO 72 NU	Zinc Oxide (and) Coconut Alkanes (and) Polyhydroxystearic Acid (and) Coco-Caprylate/ Caprate (and) Dimethicone	Grand Industries
UV CUT TiO2-55-CG	Titanium Dioxide (and) Caprylic / Capric Triglyceride (and) Stearic Acid (and) Alumina (and) Polyhydroxystearic Acid	Grand Industries
MSS-500 W	Silica	Kobo Products, Inc.
SUNBOOST ATB NATURAL	Argania Spinosa Kernel Oil (And) Tocopheryl Acetate (And) Bisabolol	Kobo Products, Inc.
OPTIPHEN	Phenoxyethanol (and) Caprylyl Glycol	Ashland
EYXYL PE 9010	Phenoxyethanol (and) Ethylhexylglycerin	Ashland
PERFUME Natural	Parfum Natural	Cell Mark

Πίνακας 5. 2: Πρώτες ύλες για την παρασκευή των συνθέσεων 3-8.

ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ (ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΟΝΟΜΑΤΑ)	ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ (INCI ΟΝΟΜΑΤΑ)	ΟΙΚΟΣ
ΑΠΙΘΙΟΝΙΣΜΕΝΟ ΝΕΡΟ	Aqua	
SODIUM CHLORIDE	Sodium Chloride	KALAS S.A
ZEMEA	Propanediol	CovationBio PDO LLC
DERMOSOFT GMCY	Glyceryl Caprylate	Evonik – Personal Care
UV Cut ZnO 72 NU 70-72%	Zinc Oxide (and) Coconut Alkanes (and) Polyhydroxystearic Acid (and) Coco-Caprylate/ Caprate (and) Dimethicone	Grand Industries
UV Cut TiO ₂ – 55 – CG 43-47%	Titanium Dioxide (and) Caprylic / Capric Triglyceride (and) Stearic Acid (and) Alumina (and) Polyhydroxystearic Acid	Grand Industries
DERMOFEEL SENSOLV	Isoamyl Laurate	Evonik – Personal Care
APRICOT KERNEL OIL	Prunus Armeniaca (Apricot) Kernel Oil	OLVEA SAS
SUNFLOWER OIL	Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil	Vigon
VITAMIN E ACETATE	Tocopheryl Acetate	BASF Latin America
SUNBOOST ATB NATURAL	Argania Spinosa Kernel Oil (And) Tocopheryl Acetate (And) Bisabolol	Kobo Products, Inc.
BENTONE HS V	C13-C15 Alkane, Distearidimonium Hectorite, Alcohol	Elementis
NATURAL PERFUME	Parfum	
DERMOFFEL TOCO 70 NON GMO	Tocopherol, Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil	Evonik – Personal Care
a-BISABOLOL	Bisabolol	Gfn-Selco
OPTIPHEN	Phenoxyethanol (and) Caprylyl Glycol	Ashland
SYMBIOMULS WO	Polyglyceryl-3 Polyricinoleate; Sorbitan Sesquioleate; Cetyl Ricinoleate; Glyceryl Caprate; Cera Alba; Magnesium Stearate; Aluminium Tristearate	γAGRANA
PROPOLIS OIL	Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil (and) Propolis Extract	Botanica GmbH

5.1.2 Σκεύη εργαστηρίου

Για την παρασκευή των αντηλιακών προϊόντων χρησιμοποιήθηκαν τα εξής εργαστηριακά σκεύη:

1. Ποτήρια ζέσεως των 400mL και των 100mL
2. Μεταλλική σπάτουλα
3. Γυάλινη ράβδος
4. Σταγονόμετρο
5. Πλαστικοί αποστειρωμένοι περιέκτες
6. Γάντια latex
7. Ετικέτες
8. Μαρκαδόρος
9. Μαγνητάκι

5.1.3 Όργανα

Τα εργαστηριακά όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

1. Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας της εταιρείας KERN
2. Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας Mettler PE 3000
3. Ομογενοποιητής IKA T25 digital Ultra-turrax
4. Εστίες θέρμανσης με μαγνητικό αναδευτήρα
5. Θερμόμετρα



Εικόνα 5.0: Ομογενοποιητής IKA T25 digital Ultra-turrax

5.2 ΜΕΘΟΔΟΙ

Παρακάτω θα περιγράψουμε όλες τις διαδικασίες που ακολουθήσαμε τόσο για την παρασκευή των αντηλιακών προϊόντων όσο και για τις μετρήσεις του SPF.

5.2.1 Παρασκευή αντηλιακών προϊόντων

ΣΥΝΘΕΣΗ 1:

Η σύνθεση 1 παρασκευάστηκε με την διαδικασία παρασκευής γαλακτωμάτων W/O, η οποία είναι η εξής:

1. Παρασκευή Φάσης Α.

Σε ένα ποτήρι ζέσεως των 400mL ζυγίζονται τα εξής:

- Απιονισμένο νερό και
- Sodium Chloride

Προσθήκη 4% επιπλέον ποσότητας απιονισμένου νερού, σε σχέση με την ποσότητα που αναγράφεται στην σύνθεση, λόγω της απώλειας που θα συμβεί κατά την θέρμανση.

Το γαλάκτωμα είναι W/O, άρα οι απώλειες νερού δεν γίνεται να προστεθούν στο τέλος της διαδικασίας, αφού η εξωτερική φάση είναι η λιπαρή.

Ανάδευση : 10 min

Ελεγχος Διάλυσης : OK

3. Παρασκευή Φάσης Β.

Σε ένα ποτήρι ζέσεως των 100mL ζυγίζονται τα :

- Glycerin και
- Keltrol CG

Ομογενοποιούνται με TURBO 4.000-5.000 rpm (IKA T25 digital Ultra-turrax) για 3 λεπτά μέχρι να σχηματισθεί ένα πήκτωμα (gel), το οποίο στη συνέχεια προστίθενται στην Φάση Α και στη συνέχεια το μείγμα της υδατικής φάσης θερμαίνεται στους 80°C.

3. Παρασκευή Φάσης Γ (λιπαρή φάσης).

Σε ένα ποτήρι ζέσεως των 400mL ζυγίζονται τα εξής:

- CRODAMOL CG
- DEHYMULS PGPH
- MONOMULS 90-O 18
- SHEA BUTTER
- UV CUT ZnO 72N U
- UV CUT TiO₂ -55-CG
- MSS-500 W

Το ποτήρι ζέσεως τοποθετείται στην εστία θέρμανσης. Παράλληλα, με την γυάλινη ράβδο γίνεται ανάδευση του μείγματος μέχρι να ομογενοποιηθεί και θερμαίνεται μέχρι τους 80°C.

3. Ανάμειξη φάσεων:

Όταν η υδατική και η λιπαρή φάση φτάσουν στους 80°C πραγματοποιείται η μεταφορά της υδατικής στη λιπαρή φάση με ταυτόχρονη ομογενοποίηση και TURBO 4.000-5.000 rpm (IKA T25 digital Ultra-turrax) για περίπου 10 λεπτά.

4. Προσθήκη της φάσης Δ.

Όταν το γαλάκτωμα ψυχθεί στους 50°C με ομογενοποίηση και TURBO.

Homogenizer: 4.000-5.000 rpm

Time : 10 min

5. Προσθήκη της φάσης Ε.

Όταν το γαλάκτωμα ψυχθεί στους 40°C με ομογενοποίηση και TURBO.

Homogenizer: 4.000-5.000 rpm

Time : 10 min

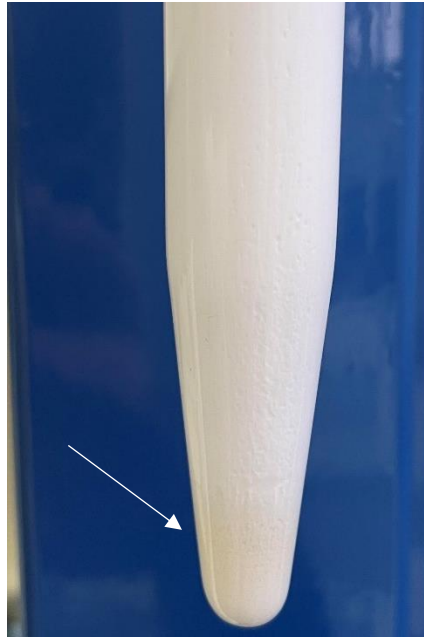
6. Σταδιακή ψύξη στους 28°C.

7. Συσκευασία του προϊόντος σε αποστειρωμένους περιέκτες.

Πίνακας 5.3: Σύνθεση 1.

A/A	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (TRADE NAME)	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (INCI NAME)	ΔΡΑΣΗ	ΒΑΡΟΣ (% w/w)
	ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ/ ΦΑΣΗ Α			
1	Deionized Water	Aqua	Διαλύτης	21.950
2	Sodium Chloride	Sodium Chloride	Σταθεροποιητής	1.500
	ΦΑΣΗ Β			
3	Glycerin / glycerol	Glycerin	Υγρυντικό, ενυδατικό	4.000
4	Keltrol CG	Xanthan Gum	Πυκνωτικό, σταθεροποιητής	0.250
	ΛΙΠΑΡΗ ΦΑΣΗ/ ΦΑΣΗ Γ			
5	CRODAMOL CG	Caprylic/Capric Triglyceride	Μαλακτικό	28.000
6	DEHYMULS PGPH	Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	Γαλακτωματοποιητής w/o	4.000
7	MONOMULS 90- O 18	Glyceryl Oleate	Μη ιονικός γαλακτωματοποιητής	1.000
8	SHEA BUTTER	Butyrospermum Parkii	Μαλακτικό	1.000
9	UV CUT ZnO 72N U	Zinc Oxide (and) Coconut Alkanes (and) Polyhydroxystearic Acid (and) Coco- Caprylate/ Caprate (and) Dimethicone	UVA / UVB φίλτρο	20.000
10	UV CUT TiO2 - 55-CG	Titanium Dioxide (and) Caprylic / Capric Triglyceride (and) Stearic Acid (and) Alumina (and) Polyhydroxystearic Acid	UVA / UVB φίλτρο	15.000
11	MSS-500 W	Silica		2.000
	ΦΑΣΗ Δ			
12	EYXYL PE 9010	Phenoxyethanol (and) Ethylhexylglycerin	Συντηρητικό	0.900
	ΦΑΣΗ Ε			
13	PERFUME Natural	Parfum Natural	Άρωμα	0.400

Ύστερα από φυγοκέντρηση της σύνθεσης 1 παρατηρήθηκε διαχωρισμός των φάσεων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.1 . Συνεπώς, επειδή το γαλάκτωμα που παρασκευάστηκε δεν ήταν σταθερό, πραγματοποιήσαμε ορισμένες αλλαγές για να το βελτιώσουμε.



Εικόνα 5.1: Το W/O γαλάκτωμα της σύνθεσης 1 έπειτα από φυγοκέντρηση.

ΣΥΝΘΕΣΗ 2:

Η σύνθεση 2 παρασκευάστηκε με την ίδια διαδικασία που παρασκευάστηκε η σύνθεση 1. Οι μοναδικές διαφορές ήταν:

- Αφαιρέθηκε το Shea Butter από την λιπαρή φάση.
- Προστέθηκαν τα BENTONE HS V και Beeswax στην λιπαρή φάση.
- Στην Φάση Δ αντί για το συντηρητικό EYXYL PE 9010 χρησιμοποιήθηκε το OPTIPHEN.

Πίνακας 5.4: Σύνθεση 2.

A/A	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (TRADE NAME)	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (INCI NAME)	ΔΡΑΣΗ	ΒΑΡΟΣ (%w/w)
	ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ/ ΦΑΣΗ Α			
1	Deionized Water	Aqua	Διαλύτης	23.850
2	Sodium Chloride	Sodium Chloride	Σταθεροποιητής	1.500
	ΦΑΣΗ Β			
3	Glycerin / glycerol	Glycerin	Υγρυντικό, ενυδατικό	4.000
4	Keltrol CG	Xanthan Gum	Πυκνωτικό, σταθεροποιητής	0.250
	ΛΙΠΑΡΗ ΦΑΣΗ/ ΦΑΣΗ Γ			
5	CRODAMOL CG	Caprylic/Capric Triglyceride	Μαλακτικό	23.000
6	DEHYMULS PGPH	Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	Γαλακτωματοποιητής w/o	4.000
7	MONOMULS 90- O 18	Glyceryl Oleate	Μη ιονικός γαλακτωματοποι-ητής	2.000

8	BENTONE HSO V	C13-15 Alkane (and) Distearidimonium Hectorite (and) Alcohol	Ρυθμιστής ιξώδους	3.000
9	BEESWAX	Cera Alba	Μαλακτικό	1.000
10	UV CUT ZnO 72N U	Zinc Oxide (and) Coconut Alkanes (and) Polyhydroxystearic Acid (and) Coco-Caprylate/ Caprate (and) Dimethicone	UVA / UVB φίλτρο	20.000
11	UV CUT TiO2 - 55-CG	Titanium Dioxide (and) Caprylic / Capric Triglyceride (and) Stearic Acid (and) Alumina (and) Polyhydroxystearic Acid	UVA / UVB φίλτρο	15.000
12	MSS-500 W	Silica		1.000
	ΦΑΣΗ Δ			
13	OPTIPHEN	Phenoxyethanol (and) Caprylyl Glycol	Συντηρητικό	1.000
	ΦΑΣΗ Ε			
14	PERFUME Natural	Parfum Natural	Άρωμα	0.400

Η σύνθεση 2 ήταν επίσης θερμοδυναμικά ασταθής και ακολούθησε διαφορετική επιλογή γαλακτωματοποιητών στις επόμενες συνθέσεις.

ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ 3 - 8:

Στη συνέχεια, αφού καταλήξαμε σε μια θερμοδυναμικά σταθερή φόρμουλα, παρασκευάστηκαν έξι νέες συνθέσεις αντηλιακών. Όλες περιέχουν τα δύο ανόργανα UVB/UVA φίλτρα, τα ZnO και TiO₂. Οι πρώτες τρεις περιέχουν τα φίλτρα σε υψηλότερη περιεκτικότητα, από τις δύο επόμενες, προκειμένου να προσδιοριστεί η αποτελεσματικότητα των SPF Boosters που χρησιμοποιήθηκαν. Ενώ στην τελευταία δεν έχουν χρησιμοποιηθεί καθόλου χημικά συντηρητικά.

Η σύνθεση 3 (πίνακας 5.5) αποτελεί το control (I), για τις συνθέσεις 4 και 5. Η σύνθεση 4 (πίνακας 5.6) περιέχει τα ίδια συστατικά με τη σύνθεση 3 και επιπλέον έλαιο πρόπολης στη λιπαρή φάση με συγκέντρωση 5%. Η σύνθεση 5 (πίνακας 5.7) περιέχει τα ίδια συστατικά με το control (I) και επιπλέον Sunboost ATB Natural με συγκέντρωση 5%. Η σύνθεση 6 (πίνακας 5.8) έχει μειωμένη περιεκτικότητα σε

φίλτρα κατά 4.375%, σε σχέση με τις τρεις πρώτες συνθέσεις και αποτελεί το control (II) για την σύνθεση 7 που περιέχει συνολικά 10% ενισχυτές SPF, 5% πρόπολη και 5% Sunboost ATB Natural. Με κόκκινο χρώμα φαίνονται στους πίνακες 5.6, 5.7 και 5.9 τα διαφορετικά συστατικά που περιέχει η κάθε φόρμουλα σε σχέση με τα αντίστοιχα controls.

Τέλος παρασκευάστηκε η σύνθεση 8, στην οποία δεν υπάρχουν καθόλου χημικά συντηρητικά. Είναι ίδια με την σύνθεση 7 από την οποία αφαιρέθηκε το συντηρητικό (OPTIPHEN) και αντ' αυτού προστέθηκε Caprylyl glycol 0.5 % και αυξήθηκε κατά 0.5% το DERMOSOFT GMCY.

Τα αντηλιακά προϊόντα παρασκευάστηκαν με την διαδικασία παρασκευής γαλακτωμάτων W/O, η οποία είναι η εξής:

1. Παρασκευή υδατικής φάσης (Φάση A) και θέρμανση στους 80°C.

Σε ένα ποτήρι ζέσεως των 400mL ζυγίζονται τα εξής

- Απιονισμένο νερό

Προσθήκη 4% επιπλέον ποσότητας απιονισμένου νερού, σε σχέση με την ποσότητα που αναγράφεται στην σύνθεση, λόγω της απώλειας που θα συμβεί κατά την θέρμανση.

Το γαλάκτωμα είναι W/O, άρα οι απώλειες νερού δεν γίνεται να προστεθούν στο τέλος της διαδικασίας, αφού η εξωτερική φάση είναι η λιπαρή.

- Sodium Chloride
- ZEMEA

Ανάδευση : 10 min

Ελεγχος Διάλυσης : OK

2. Παρασκευή λιπαρής φάσης (Φάση B) και θέρμανση στους 80°C.

Σε ένα ποτήρι ζέσεως των 400mL ζυγίζονται τα εξής:

- SYMBIOMULS WO

- DERMOSOFT GMCY
- DERMOFEEL SENSOLV
- APRICOT KERNEL OIL
- SUNFLOWER OIL (Org)
- VITAMIN E ACETATE
- BENTONE HSOV
- DERMOFFEL TOCO 70 NON GMO
- UV Cut ZnO 72 NU
- UV Cut TiO₂ – 55 – CG

Το ποτήρι ζέσεως τοποθετείται στην εστία θέρμανσης. Παράλληλα, με την γυάλινη ράβδο γίνεται ανάδευση του μείγματος μέχρι να ομογενοποιηθεί και θερμαίνεται μέχρι τους 80°C.

3. Ανάμειξη φάσεων.

Όταν η υδατική και η λιπαρή φάση φτάσουν στους 80°C πραγματοποιείται η μεταφορά της υδατικής φάσης Α στη λιπαρή φάση Β με ταυτόχρονη ομογενοποίηση και TURBO 4.000-5.000 rpm (IKA T25 digital Ultra-turrax) για περίπου 10 λεπτά.

Homogenizer: 4.000-5.000 rpm

Time : 10 min

4. Προσθήκη της φάσης Γ.

Όταν το γαλάκτωμα ψυχθεί στους 50°C με ομογενοποίηση και TURBO.

Homogenizer: 4.000-5.000 rpm

Time : 10 min

5. Προσθήκη της φάσης Δ.

Όταν το γαλάκτωμα ψυχθεί στους 40°C με ομογενοποίηση και TURBO.

Homogenizer: 4.000-5.000 rpm

Time : 10 min

6. Σταδιακή ψύξη στους 28°C.

7. Συσκευασία του προϊόντος σε αποστειρωμένους περιέκτες.

Πίνακας 5.5: Σύνθεση 3.

A/A	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (TRADE NAME)	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (INCI NAME)	ΔΡΑΣΗ	ΒΑΡΟΣ (%w/w)
	ΦΑΣΗ Α / ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ	ΦΑΣΗ Α		
1	Deionized Water	Aqua	Διαλύτης	31.730
2	Sodium Chloride	Sodium Chloride	Σταθεροποιητής	0.095
3	ZEMEA	Propanediol	Υγραντικό, μαλακτικό, παράγοντας ιξώδους	4.750
	ΦΑΣΗ Β / ΛΙΠΑΡΗ ΦΑΣΗ	ΦΑΣΗ Β		
4	SYMBIOMULS WO	Polyglyceryl-3 Polyricinoleate; Sorbitan Sesquioleate; Cetyl Ricinoate; Glyceryl Caprate; Cera Alba; Magnesium Stearate; Aluminium Tristearate	Γαλακτωματοποιητής	7.600
5	DERMOSOFT GMCY	Glyceryl Caprylate	Μαλακτικό, φυσικό συντηρητικό	0.285
6	DERMOFEEL SENSOLV	Isoamyl Laurate	Μαλακτικό	12.600
7	APRICOT KERNEL OIL	Prunus Armeniaca (Apricot) Kernel Oil	Μαλακτικό, ενυδατικό	1.900
8	SUNFLOWER OIL (Org)	Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil	Μαλακτικό	7.600
9	VITAMIN E ACETATE	Tocopheryl Acetate	Αντιοξειδωτικό	0.190
10	BENTONE HSOV	C13-C15 Alkane, Disteardimonium Hectorite, Alcohol	Ρυθμιστής ιξώδους	2.850
11	DERMOFFEL TOCO 70 NON GMO	Tocopherol, Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil	Αντιοξειδωτικό	0.095
12	UV Cut ZnO 72 NU	Zinc Oxide (and) Coconut Alkanes (and) Polyhydroxystearic Acid (and) Coco-Caprylate/ Caprate (and) Dimethicone	UVA / UVB φίλτρο	16.150

13	UV Cut TiO ₂ – 55 – CG	Titanium Dioxide (and) Caprylic / Capric Triglyceride (and) Stearic Acid (and) Alumina (and) Polyhydroxystearic Acid	UVA / UVB φίλτρο	11.875
	ΦΑΣΗ Γ	ΦΑΣΗ Γ		
14	OPTIPHEN	Phenoxyethanol (and) Caprylyl Glycol	Συντηρητικό	0.950
	ΦΑΣΗ Δ	ΦΑΣΗ Δ		
15	NATURAL PERFUME	Parfum Natural	Άρωμα	0.475

Πίνακας 5.6: Σύνθεση 4.

A/A	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (TRADE NAME)	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (INCI NAME)	ΔΡΑΣΗ	ΒΑΡΟΣ (%w/w)
	ΦΑΣΗ Α / ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ	ΦΑΣΗ Α		
1	Deionized Water	Aqua	Διαλύτης	31.730
2	Sodium Chloride	Sodium Chloride	Σταθεροποιητής	0.095
3	ZEMEA	Propanediol	Υγραντικό, φυσικό (εναλλακτικό) συντηρητικό	4.750
	ΦΑΣΗ Β / ΛΙΠΑΡΗ ΦΑΣΗ	ΦΑΣΗ Β		
4	SYMBIOMULS WO	Polyglyceryl-3 Polyricinoleate; Sorbitan Sesquioleate; Cetyl Ricinoleate; Glyceryl Caprate; Cera Alba; Magnesium Stearate; Aluminium Tristearate	Γαλακτωματοποιητής	7.600
5	DERMOSOFT GMCY	Glyceryl Caprylate	Μαλακτικό, φυσικό (εναλλακτικό) συντηρητικό	0.285
6	DERMOFEEL SENSOLV	Isoamyl Laurate	Μαλακτικό	7.600
7	APRICOT KERNEL OIL	Prunus Armeniaca (Apricot) Kernel Oil	Μαλακτικό, ενυδατικό	1.900
8	SUNFLOWER OIL (Org)	Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil	Μαλακτικό	7.600
9	VITAMIN E ACETATE	Tocopheryl Acetate	Αντιοξειδωτικό	0.190

10	BENTONE HSOV	C13-C15 Alkane, Disteardimonium Hectorite, Alcohol	Ρυθμιστής ιξώδους	2.850
11	DERMOFFEL TOCO 70 NON GMO	Tocopherol, Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil	Αντιοξειδωτικό	0.095
12	UV Cut ZnO 72 NU	Zinc Oxide (and) Coconut Alkanes (and) Polyhydroxystearic Acid (and) Coco-Caprylate/ Caprate (and) Dimethicone	UVA / UVB φίλτρο	16.150
13	UV Cut TiO2 – 55 – CG	Titanium Dioxide (and) Caprylic / Capric Triglyceride (and) Stearic Acid (and) Alumina (and) Polyhydroxystearic Acid	UVA / UVB φίλτρο	11.875
	ΦΑΣΗ Γ	ΦΑΣΗ Γ		
14	OPTIPHEN	Phenoxyethanol (and) Caprylyl Glycol	Συντηρητικό	0.950
	ΦΑΣΗ Δ	ΦΑΣΗ Δ		
15	NATURAL PERFUME	Parfum Natural	Άρωμα	0.475
16	Propolis oil	Propolis Extract	SPF Booster	5.000

Πίνακας 5.7: Σύνθεση 5.

A/A	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (TRADE NAME)	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (INCI NAME)	ΔΡΑΣΗ	ΒΑΡΟΣ (%w/w)
	ΦΑΣΗ Α / ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ	ΦΑΣΗ Α		
1	Deionized Water	Aqua	Διαλύτης	31.730
2	Sodium Chloride	Sodium Chloride	Σταθεροποιητής	0.095
3	ZEMEA	Propanediol	Υγραντικό, φυσικό (εναλλακτικό) συντηρητικό	4.750
	ΦΑΣΗ Β / ΛΙΠΑΡΗ ΦΑΣΗ	ΦΑΣΗ Β		
4	SYMBIOMULS WO	Polyglyceryl-3 Polyricinoleate; Sorbitan Sesquioleate; Cetyl Ricinoleate; Glyceryl Caprate; Cera Alba; Magnesium Stearate; Aluminium Tristearate	Γαλακτωματοποιητής	7.600
5	DERMOSOFT GMCY	Glyceryl Caprylate	Μαλακτικό, φυσικό (εναλλακτικό) συντηρητικό	0.285

6	DERMOFEEL SENSOLV	Isoamyl Laurate	Μαλακτικό	7.600
7	APRICOT KERNEL OIL	Prunus Armeniaca (Apricot) Kernel Oil	Μαλακτικό, ενυδατικό	1.900
8	SUNFLOWER OIL (Org)	Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil	Μαλακτικό	7.600
9	VITAMIN E ACETATE	Tocopheryl Acetate	Αντιοξειδωτικό	0.190
10	BENTONE HSOV	C13-C15 Alkane, Distearidimonium Hectorite, Alcohol	Ρυθμιστής ιξώδους	2.850
11	DERMOFFEL TOCO 70 NON GMO	Tocopherol, Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil	Αντιοξειδωτικό	0.095
12	UV Cut ZnO 72 NU	Zinc Oxide (and) Coconut Alkanes (and) Polyhydroxystearic Acid (and) Coco-Caprylate/ Caprate (and) Dimethicone	UVA / UVB φίλτρο	16.150
13	UV Cut TiO2 – 55 – CG	Titanium Dioxide (and) Caprylic / Capric Triglyceride (and) Stearic Acid (and) Alumina (and) Polyhydroxystearic Acid	UVA / UVB φίλτρο	11.875
	ΦΑΣΗ Γ	ΦΑΣΗ Γ		
14	OPTIPHEN	Phenoxyethanol (and) Caprylyl Glycol	Συντηρητικό	0.950
	ΦΑΣΗ Δ	ΦΑΣΗ Δ		
15	NATURAL PERFUME	Parfum Natural	Άρωμα	0.475
16	SUNBOOST ATB NATURAL	Argania Spinosa Kernel Oil (and) Tocopheryl Acetate (and) Bisabolol	SPF Booster	5.000



Εικόνα 5. 1: Συνθέσεις 3, 4 και 5.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.2, παρατηρήθηκε πως η σύνθεση 4 που περιείχε το εκχύλισμα πρόπολης είχε πιο σκούρο χρώμα σε σχέση με τις συνθέσεις 3 και 5.

Πίνακας 5.8: Σύνθεση 6.

A/A	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (TRADE NAME)	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (INCI NAME)	ΔΡΑΣΗ	ΒΑΡΟΣ (% w/w)
	ΦΑΣΗ Α / ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ	ΦΑΣΗ Α		
1	Deionized Water	Aqua	Διαλύτης	28.90
2	Sodium Chloride	Sodium Chloride	Σταθεροποιητής	1.000
3	ZEMEA	Propanediol	Υγραντικό, φυσικό (εναλλακτικό) συντηρητικό	5.000
	ΦΑΣΗ Β / ΛΙΠΑΡΗ ΦΑΣΗ	ΦΑΣΗ Β		
4	SYMBIOMULS WO	Polyglyceryl-3 Polyricinoleate; Sorbitan Sesquioleate; Cetyl Ricinoleate; Glyceryl Caprate; Cera Alba; Magnesium Stearate; Aluminium Tristearate	Γαλακτωματοποιητής	8.000
5	DERMOSOFT GMCY	Glyceryl Caprylate	Μαλακτικό, φυσικό (εναλλακτικό) συντηρητικό	0.300
6	DERMOFEEL SENSOLV	Isoamyl Laurate	Μαλακτικό	13.000
7	APRICOT KERNEL OIL	Prunus Armeniaca (Apricot) Kernel Oil	Μαλακτικό, ενυδατικό	2.000
8	SUNFLOWER OIL (Org)	Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil	Μαλακτικό	13.000
9	VITAMIN E ACETATE	Tocopheryl Acetate	Αντιοξειδωτικό	0.200
10	BENTONE HSOV	C13-C15 Alkane, Disteardimonium Hectorite, Alcohol	Ρυθμιστής ιξώδους	3.000
11	DERMOFFEL TOCO 70 NON GMO	Tocopherol, Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil	Αντιοξειδωτικό	0.100
12	UV Cut ZnO 72 NU	Zinc Oxide (and) Coconut Alkanes (and) Polyhydroxystearic Acid (and) Coco-Caprylate/ Caprate (and) Dimethicone	UVA / UVB φίλτρο	14.000
13	UV Cut TiO2 – 55 – CG	Titanium Dioxide (and) Caprylic / Capric Triglyceride (and) Stearic Acid (and) Alumina (and) Polyhydroxystearic Acid	UVA / UVB φίλτρο	10.000
	ΦΑΣΗ Γ	ΦΑΣΗ Γ		

14	OPTIPHEN	Phenoxyethanol (and) Caprylyl Glycol	Συντηρητικό	1.000
	ΦΑΣΗ Δ	ΦΑΣΗ Δ		
15	NATURAL PERFUME	Parfum Natural	Άρωμα	0.500

Πίνακας 5.9: Σύνθεση 7.

A/A	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (TRADE NAME)	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (INCI NAME)	ΔΡΑΣΗ	ΒΑΡΟΣ (%w/w)
	ΦΑΣΗ Α / ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ	ΦΑΣΗ Α		
1	Deionized Water	Aqua	Διαλύτης	28.90
2	Sodium Chloride	Sodium Chloride	Σταθεροποιητής	1.000
3	ZEMEA	Propanediol	Υγραντικό, φυσικό (εναλλακτικό) συντηρητικό	5.000
	ΦΑΣΗ Β / ΛΙΠΑΡΗ ΦΑΣΗ	ΦΑΣΗ Β		
4	SYMBIOMULS WO	Polyglyceryl-3 Polyricinoleate; Sorbitan Sesquioleate; Cetyl Ricinoleate; Glyceryl Caprate; Cera Alba; Magnesium Stearate; Aluminium Tristearate	Γαλακτωματοποιητής	8.000
5	DERMOSOFT GMCY	Glyceryl Caprylate	Μαλακτικό, φυσικό (εναλλακτικό) συντηρητικό	0.300
6	DERMOFEEL SENSOLV	Isoamyl Laurate	Μαλακτικό	8.000
7	APRICOT KERNEL OIL	Prunus Armeniaca (Apricot) Kernel Oil	Μαλακτικό, ενυδατικό	2.000
8	SUNFLOWER OIL (Org)	Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil	Μαλακτικό	8.000
9	VITAMIN E ACETATE	Tocopheryl Acetate	Αντιοξειδωτικό	0.200
10	BENTONE HSOV	C13-C15 Alkane, Disteardimonium Hectorite, Alcohol	Ρυθμιστής ιξώδους	3.000
11	DERMOFFEL TOCO 70 NON GMO	Tocopherol, Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil	Αντιοξειδωτικό	0.100

12	UV Cut ZnO 72 NU	Zinc Oxide (and) Coconut Alkanes (and) Polyhydroxystearic Acid (and) Coco-Caprylate/ Caprate (and) Dimethicone	UVA / UVB φίλτρο	14.000
13	UV Cut TiO2 – 55 – CG	Titanium Dioxide (and) Caprylic / Capric Triglyceride (and) Stearic Acid (and) Alumina (and) Polyhydroxystearic Acid	UVA / UVB φίλτρο	10.000
	ΦΑΣΗ Γ	ΦΑΣΗ Γ		
14	OPTIPHEN	Phenoxyethanol (and) Caprylyl Glycol	Συντηρητικό	1.000
	ΦΑΣΗ Δ	ΦΑΣΗ Δ		
15	NATURAL PERFUME	Parfum Natural	Άρωμα	0.500
16	SUNBOOST ATB NATURAL	Argania Spinosa Kernel Oil (and) Tocopheryl Acetate (and) Bisabolol	SPF Booster	5.000
17	PROPOLIS OIL	Propolis Extract	SPF Booster	5.000

Πίνακας 5.10: Σύνθεση 8.

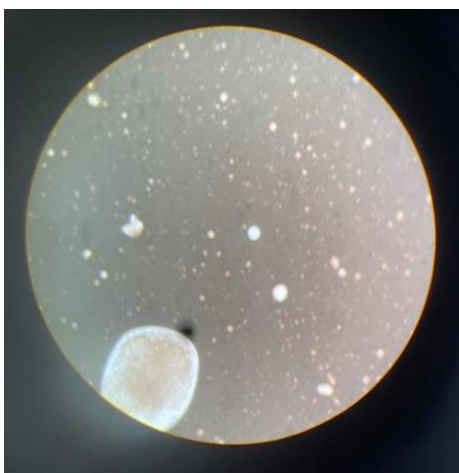
A/A	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (TRADE NAME)	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (INCI NAME)	ΔΡΑΣΗ	ΒΑΡΟΣ (%w/w)
	ΦΑΣΗ Α / ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ	ΦΑΣΗ Α		
1	Deionized Water	Aqua	Διαλύτης	28.700
2	Sodium Chloride	Sodium Chloride	Σταθεροποιητής	1.000
3	ZEMEA	Propanediol	Υγραντικό, φυσικό (εναλλακτικό) συντηρητικό	5.000
	ΦΑΣΗ Β / ΛΙΠΑΡΗ ΦΑΣΗ	ΦΑΣΗ Β		
4	SYMBIOMULS WO	Polyglyceryl-3 Polyricinoleate; Sorbitan Sesquioleate; Cetyl Ricinoleate; Glyceryl Caprate; Cera Alba; Magnesium Stearate; Aluminium Tristearate	Γαλακτωματοποιητής	8.000
5	DERMOSOFT GMCY	Glyceryl Caprylate	Μαλακτικό, φυσικό (εναλλακτικό) συντηρητικό	1.000
6	DERMOFEEL SENSOLV	Isoamyl Laurate	Μαλακτικό	8.000

7	APRICOT KERNEL OIL	Prunus Armeniaca (Apricot) Kernel Oil	Μαλακτικό, ενυδατικό	2.000
8	SUNFLOWER OIL (Org)	Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil	Μαλακτικό	8.000
9	VITAMIN E ACETATE	Tocopheryl Acetate	Αντιοξειδωτικό	0.200
10	BENTONE HSOV	C13-C15 Alkane, Disteardimonium Hectorite, Alcohol	Ρυθμιστής ιξώδους	3.000
11	DERMOFFEL TOCO 70 NON GMO	Tocopherol, Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil	Αντιοξειδωτικό	0.100
12	UV Cut ZnO 72 NU	Zinc Oxide (and) Coconut Alkanes (and) Polyhydroxystearic Acid (and) Coco-Caprylate/ Caprate (and) Dimethicone	UVA / UVB φίλτρο	14.000
13	UV Cut TiO2 – 55 – CG	Titanium Dioxide (and) Caprylic / Capric Triglyceride (and) Stearic Acid (and) Alumina (and) Polyhydroxystearic Acid	UVA / UVB φίλτρο	10.000
	ΦΑΣΗ Γ	ΦΑΣΗ Γ		
14	Caprylyl glycol	1,2-Octanediol	Εναλλακτικό συντηρητικό	0.500
	ΦΑΣΗ Δ	ΦΑΣΗ Δ		
15	NATURAL PERFUME	Parfum Natural	Άρωμα	0.500
16	SUNBOOST ATB NATURAL	Argania Spinosa Kernel Oil (and) Tocopheryl Acetate (and) Bisabolol	SPF Booster	5.000
17	PROPOLIS OIL	Propolis Extract	SPF Booster	5.000

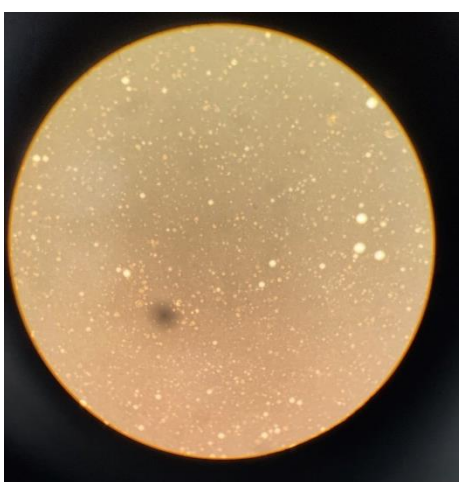
5.3 ΜΕΛΕΤΕΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

5.3.1 ΜΕΛΕΤΕΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ

Για να μελετήσουμε την σταθερότητα των γαλακτωμάτων φυγοκεντρήθηκαν και παρατηρήθηκαν με μικροσκόπιο. Στην Εικόνα 5.3 φαίνεται η συνένωση των σταγονιδίων της σύνθεσης 1 στο μικροσκόπιο, τα οποία ομαδοποιήθηκαν προς τον σχηματισμό μεγαλύτερων σταγονιδίων. Γεγονός που μας οδήγησε στην επιλογή διαφορετικών γαλακτωματοποιητών και στην παρασκευή νέας φόρμουλας (σύνθεση 3), η οποία θα ήταν θερμοδυναμικά σταθερότερη. Συγκρίνοντας τις Εικόνες 5.3 και 5.4 φαίνεται η βελτιωμένη θερμοδυναμική σταθερότητα του γαλακτώματος της σύνθεσης 3 σε σχέση με αυτό της σύνθεσης 1.



Εικόνα 5.2: Τα σταγονίδια της σύνθεσης 1 στο μικροσκόπιο.



Εικόνα 5.3: Τα σταγονίδια της σύνθεσης 3 στο μικροσκόπιο.



Εικόνα 5.4: Το γαλάκτωμα της σύνθεσης 3 έπειτα από φυγοκέντρηση.

5.3.2 ΜΕΛΕΤΕΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

Οι μελέτες αποτελεσματικότητας έγιναν με in vitro μέτρηση του δείκτη SPF στις θερμοδυναμικά σταθερές συνθέσεις 3, 4, 5, 6, 7 και 8.

5.3.2.1 In vitro μέτρηση SPF των δειγμάτων

Στα προϊόντα που στάλθηκαν έγινε in vitro μέτρηση του δείκτη SPF και UVA PF με φασματοφωτόμετρο SPF-290S OPTOMETRICS LLC σε όλα τα δείγματα. Ακόμη, η μέθοδος αυτή μας παρέχει τρόπο υπολογισμού τιμών του κρίσιμου μήκους κύματος.

ΜΕΘΟΔΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

➤ Περιγραφή λειτουργίας φασματοφωτόμετρου και τρόπος λήψης φάσματος:

Σε τυπικό υπόστρωμα (PPMA Plexiglas πολυμεθυλομεθακρυλικό), που είναι κατάλληλο για μετρήσεις διαπερατής UV, εφαρμόζεται το αντηλιακό προϊόν. Η μια πλευρά είναι τραχιά, τριςδιάστατης επιφάνειας (Sa) μεταξύ 2 και 7 μικρομέτρων.

Όλες τις πλευρές είναι τετράγωνα 5 cm.

➤ Υποδοχή δείγματος:

Το όργανο είναι εξοπλισμένο με μια οριζόντια βαθμίδα x-y που συγκρατεί την πλάκα σε οριζόντια θέση. Προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η λήψη της εμπρόσθιας διάσπαρτης ακτινοβολίας, το δείγμα τοποθετείται όσο το δυνατόν πιο κοντά στην οπτική είσοδο του φασματόμετρου. Έχει κατάλληλο άνοιγμα ώστε να περάσει η υπεριώδη ακτινοβολία. Η πλάκα PMMA θα τοποθετηθεί στην επάνω επιφάνεια της θήκης δείγματος με την τραχιά πλευρά προς τα πάνω.

➤ Πηγή φωτός:

Έχει μια πηγή φωτός xenon που παράγει μια συνεχή φασματική κατανομή της ακτινοβολίας UV από 290 έως 400 nm

➤ Οπτική είσοδο:

Το SPF-290s είναι εξοπλισμένο με σφαίρα ενσωμάτωσης.

➤ Δυναμικό εύρος του φασματόμετρου:

Γίνεται μέτρηση της διαπερατότητας με ακρίβεια του αντηλιακού προϊόντος μέσω απορρόφησης σε όλα τα μήκη κύματος ηλιακής ακτινοβολίας UV(290-400nm)

➤ Εφαρμογή αντηλιακού προϊόντος σε πλάκα PMMA:

Το αντηλιακό προϊόν απλώνεται σε όλη την έκταση της τραχιάς επιφάνειας της πλάκας με ζύγιση $1,3\text{mg}/\text{cm}^2$. Το προϊόν απλώνεται σε μια σειρά από πολλές μικρές σταγόνες ίσου όγκου και απλώνεται με τη βοήθεια γαντιού. Είναι σημαντικό να περιοριστεί η πιθανή εξάτμιση του προϊόντος κατά την διαδικασία ζύγισης. Μετά την

εφαρμογή, το αντηλιακό προϊόν απλώνεται όσο το δυνατόν γρηγορότερα σε όλη την έκταση της επιφάνειας της πλάκας με την άκρη του δακτύλου φορώντας γάντια. Στην αρχή το αντηλιακό πρέπει να απλώνεται σε όλη την έκταση, όσο το δυνατόν γρηγορότερα (σε λιγότερο από 30 δευτερόλεπτα), χωρίς να ασκείται πίεση. Στη συνέχεια γίνεται επάλειψη του δείγματος στη τραχιά επιφάνεια χρησιμοποιώντας πίεση (για 20 με 30 sec). Το δείγμα αφήνεται σε ηρεμία για τουλάχιστον 15λεπτά σε σκοτεινό περιβάλλον και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για να διευκολυνθεί η δημιουργία ενός προτύπου σταθεροποιημένου φιλμ.

➤ Προ-ακτινοβολήση αντηλιακού προϊόντος:

Θα ακτινοβοληθούν με ηλιακό προσομοιωτή, όπως ορίζεται από τον FDA. Η δόση ακτινοβολίας θα είναι ισοδύναμη με μια ερυθματική αποτελεσματική δόση $800 \text{ J/m}^2\text{-eff}$

➤ Υπολογισμός των μέσων τιμών μετάδοσης με την προ-ακτινοβολία:

Πρέπει πρώτα να προσδιοριστεί η μετάδοση της UV ακτινοβολίας σε πλάκα αναφοράς. Εφαρμόζουμε λίγες σταγόνες γλυκερίνης στην τραχιά επιφάνεια της πλάκας (15μl για πλάκα 5cm×5cm), ώστε να καλύψει ολόκληρη τη επιφάνεια. Οι μέσες τιμές μεταδόσεις θα καθοριστούν για κάθε μήκος κύματος στο φάσμα 290-400nm. Οι τιμές μεταδόσεις θα μετρούνται σε διάστημα 1 nm. Θα ληφθούν 5 μετρήσεις φασματικής ακτινοβολίας που μεταδίδονται για κάθε μήκος κύματος μέσω της πλάκας και θα αποθηκευτούν στην μνήμη του υπολογιστή μαζί με τον μέσο όρο των 5 μετρήσεων. Αυτό ονομάζεται ένδειξη αναφοράς.

Στη συνέχεια αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται για 5 μετρήσεις για πλακίδιο επικαλυμμένο με αντηλιακό προϊόν και πάλι ο μέσος όρος υπολογίζεται και αποθηκεύεται. Ο υπολογιστής μπορεί στη συνέχεια να παίρνει την μέση ένδειξη αναφοράς σε κάθε μήκος κύματος με την μέση ένδειξη αντηλιακού προϊόντος για να υπολογίζει τη μέση μετάδοση του δείγματος.

➤ Υπολογισμός των μέσων τιμών απορρόφησης:

Οι μέσες τιμές διαπερατότητας μετατρέπονται σε μέσες τιμές απορρόφησης σε κάθε μήκος κύματος λαμβάνοντας το αρνητικό λογάριθμο της μέσης τιμής μετάδοσης. Το λογισμικό κάνει αυτήν την μετατροπή

➤ Αριθμός πινάκων:

Θα χρησιμοποιηθούν τρεις μεμονωμένες πλάκες για κάθε αντηλιακό προϊόν επομένως θα υπάρχουν 15 μετρήσεις για τον προσδιορισμό των μέσων τιμών απορρόφησης για κάθε προϊόν.

➤ Υπολογισμός του κρίσιμου μήκος κύματος:

Το κρίσιμο μήκος κύματος προσδιορίζεται ως το μήκος κύματος στο οποίο το ολοκλήρωμα της καμπύλης φάσματος απορρόφησης φτάνει το 90% του ολοκληρώματος στο φάσμα UV από 290 έως 400nm.

5.3.2.2 Αποτελέσματα μέτρηση in vitro SPF

Στις εικόνες 5.6 έως 5.17 φαίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων με το φασματοφωτόμετρο SPF-290S OPTOMETRICS LLC (CELLCO), για τις συνθέσεις 3 έως 7.

Measurement Information					
Date:	27/7/2023	Substrate:	PMMA	Sample Name:	23073C_new
Time:	12:08:20 μμ	Sample Prep.	1.3mg/cm ²	Setup Filename:	9runs.par
Operator:	Ioanna	Num. of Scans:	9	Data Filename:	
Wavelength Range:	290 to 400	Num. of Ref.	1	Solar Filename:	sp40n20z.shr
Measurement Standard:	US FDA	Wavelength Step:	1 nm	Erythema Filename:	erythema.ahr

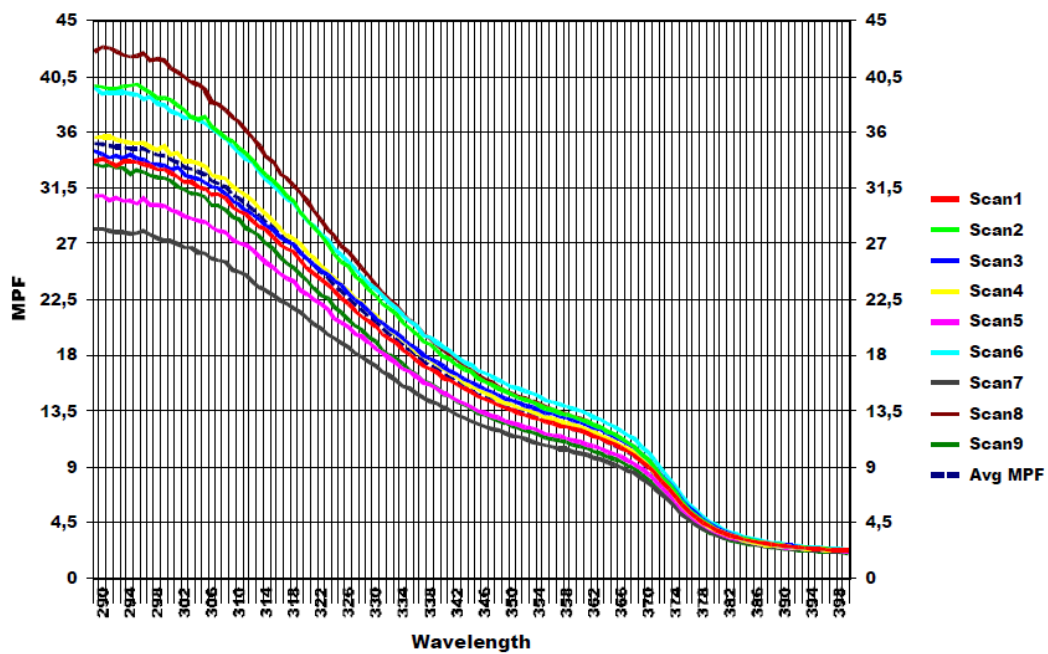
Εικόνα 5.5: Πληροφορίες μετρήσεων συνθέσεων 3-7.

Measurement Parameters	
Parameter	Value
STDV:	Classical
Excluded Runs/Scans:	
Operating Mode:	Standard
Assay STDV:	N/A
Assay Skip Ref:	N/A
Time-Based Mode:	N/A
Time-Based Delay:	N/A

Εικόνα 5.6: Μετρήσεις παραμέτρων συνθέσεων 3-7.

Summary Results	Value	STDV
SPF:	24,91	3
UVA/UVB ratio:	0,636	0,01
Boots Star Rating (2004):	3	Good
UVA I/UV Ratio:	0,75	High
Max %T COV:	13,42	
Critical Wavelength:	375,1	0,4
Curve Area:	121,67	4,51
UVA PF:	11,25	1,11
Erythema UVA PF:	12	0,97

Εικόνα 5.7: Αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα σύνθεσης 3.



Εικόνα 5.8: Φάσμα απορρόφησης και μέτρηση in-vitro SPF για τη Σύνθεση 3 (control I).

STABILITY TEST
PRODUCT: Natural sunscreen
LOT: Formula 3
Starting Date: 06/07/2023

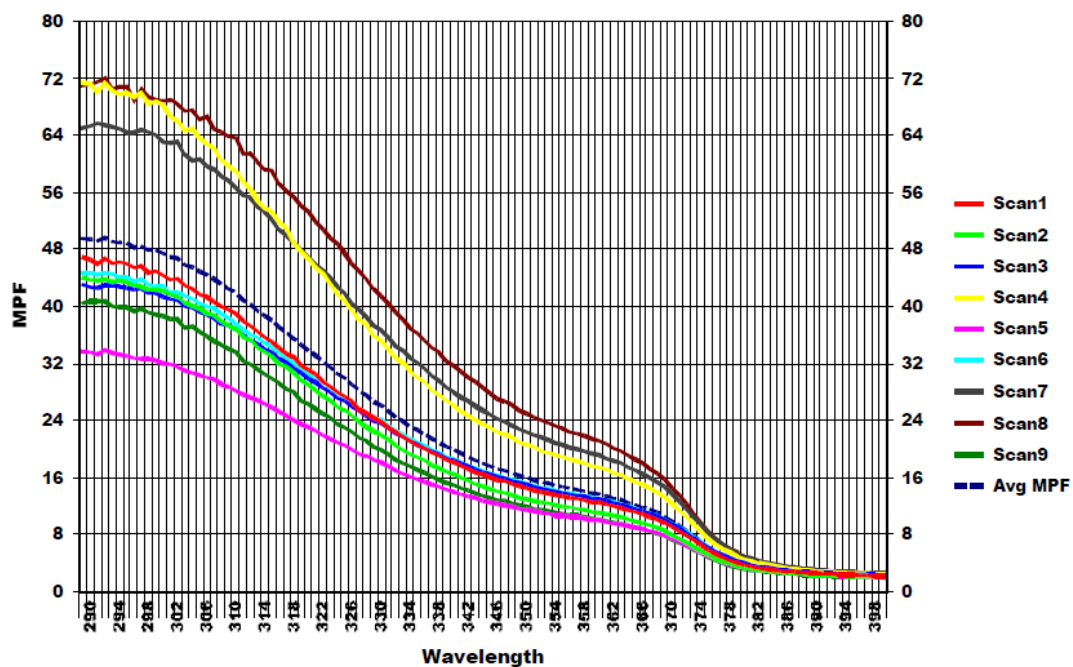
Physical-Chemical parameters	Specifications / Limits	Method	25 ° C ± 2° C Release date (60% RH±5%)	40° C ± 2° C 3 months (75% RH±5%)	50° C ± 2° C 2 months (75% RH±5%)	5 ° C ± 3° C 1 month (60% RH±5%)	25 ° C ± 2° C 12 months (60% RH±5%)
Aspect	White cream, type W/O, with characteristic odor	Organoleptic	conforms	conforms	conforms	conforms	conforms
pH (as is)	Not Applicable	Potentiometric	NA	NA	NA	NA	NA
Viscosity, Anton Paar "Visco QC 300", cps (20C) (spF, rpm6, 200 ml)	50.000-80.000 cps	Viscometer	68.900 cPs	68.800 cPs	68.950 cPs	59.000 cPs	55.000 cPs
Centrifugation (4000 rpm, 1h)	Homogeneous	Centrifuge	OK	OK	OK	OK	OK
Microscopic evaluation	Stable, homogenous	Optical	OK	OK	OK	OK	OK

Microbiological parameters	Specifications / Limits	Method	25 ° C ± 2° C Release date (60% RH±5%)	40° C ± 2° C 3 months (75% RH±5%)	50° C ± 2° C 2 months (75% RH±5%)	5 ° C ± 3° C 1 month (60% RH±5%)	25 ° C ± 2° C 12 months (60% RH±5%)
Total Aerobic Microbial Count	< 100 cfu/g	Eur Pharm 10 th Edition	conforms	conforms	conforms	conforms	conforms
Yeast & Moulds	< 10 cfu/g	Eur Pharm 10 th Edition	conforms	conforms	conforms	conforms	conforms
Staphylococcus aureus Pseudomonas aeruginosa Candida albicans Escherichia coli	Absence /g	Eur Pharm 10 th Edition	conforms	conforms	conforms	conforms	conforms

Summary Results

	Value	STDV
SPF:	31,96	9,3
UVA/UVB ratio:	0,615	0,02
Boots Star Rating (2004):	3	Good
UVA I/UV Ratio:	0,74	High
Max %T COV:	27,49	
Critical Wavelength:	374,4	0,62
Curve Area:	130,37	11,71
UVA PF:	13,91	4
Erythema UVA PF:	13,85	3,11

Εικόνα 5.9 : Αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα σύνθεσης 4.



Εικόνα 5.10: Φάσμα απορρόφησης και μέτρηση in-vitro SPF για τη Σύνθεση 4, που περιείχε επιπλέον έλαιο πρόπολης 5%, σε σχέση με το control (I).

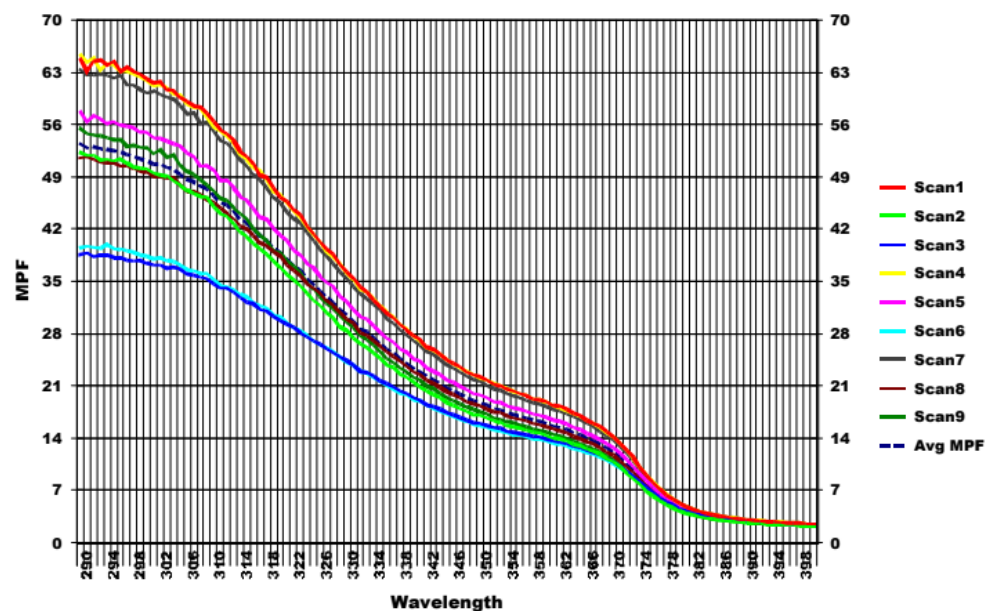
STABILITY TEST
PRODUCT: Natural sunscreen
LOT: Formula 4
Starting Date: 06/07/2023

Physical-Chemical parameters	Specifications / Limits	Method	25 °C ± 2° C Release date (60% RH±5%)	40° C ± 2° C 3 months (75% RH+5%)	50° C ± 2° C 2 months (75% RH+5%)	5 °C ± 3° C 1 month (60% RH±5%)	25 °C ± 2° C 12 months (60% RH±5%)
Aspect	Darker white cream, type W/O, with characteristic odor	Organoleptic	conforms	conforms	conforms	conforms	conforms
pH (as is)	Not Applicable	Potentiometric	NA	NA	NA	NA	NA
Viscosity, Anton Paar "Visco QC 300", cps (20C) (spF, rpm6, 200 ml)	50.000-80.000 cps	Viscometer	68.900 cPs	68.800 cPs	68.950 cPs	59.000 cPs	55.000 cPs
Centrifugation (4000 rpm, 1h)	Homogeneous	Centrifuge	OK	OK	OK	OK	OK
Microscopic evaluation	Stable, homogenous	Optical	OK	OK	OK	OK	OK

Microbiological parameters	Specifications / Limits	Method	25 °C ± 2° C Release date (60% RH±5%)	40° C ± 2° C 3 months (75% RH+5%)	50° C ± 2° C 2 months (75% RH+5%)	5 °C ± 3° C 1 month (60% RH±5%)	25 °C ± 2° C 12 months (60% RH±5%)
Total Aerobic Microbial Count	< 100 cfu/g	Eur Pharm 10 th Edition	conforms	conforms	conforms	conforms	conforms
Yeast & Moulds	< 10 cfu/g	Eur Pharm 10 th Edition	conforms	conforms	conforms	conforms	conforms
Staphylococcus aureus Pseudomonas aeruginosa Candida albicans Escherichia coli	Absence /g	Eur Pharm 10 th Edition	conforms	conforms	conforms	conforms	conforms

Summary Results		
	Value	STDV
SPF:	35,14	5,92
UVA/UVB ratio:	0,633	0,01
Boots Star Rating (2004):	3	Good
UVA I/UV Ratio:	0,75	High
Max %T COV:	20,97	
Critical Wavelength:	374,9	0,48
Curve Area:	135,52	6,26
UVA PF:	15,41	2,12
Erythema UVA PF:	15,2	1,63

Εικόνα 5.11: Αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα σύνθεσης 5.



Εικόνα 5.12: Φάσμα απορρόφησης και μέτρηση in-vitro SPF για τη Σύνθεση 5, που περιείχε επιπλέον Sunboost ATB Natural 5%, σε σχέση με το control (I).

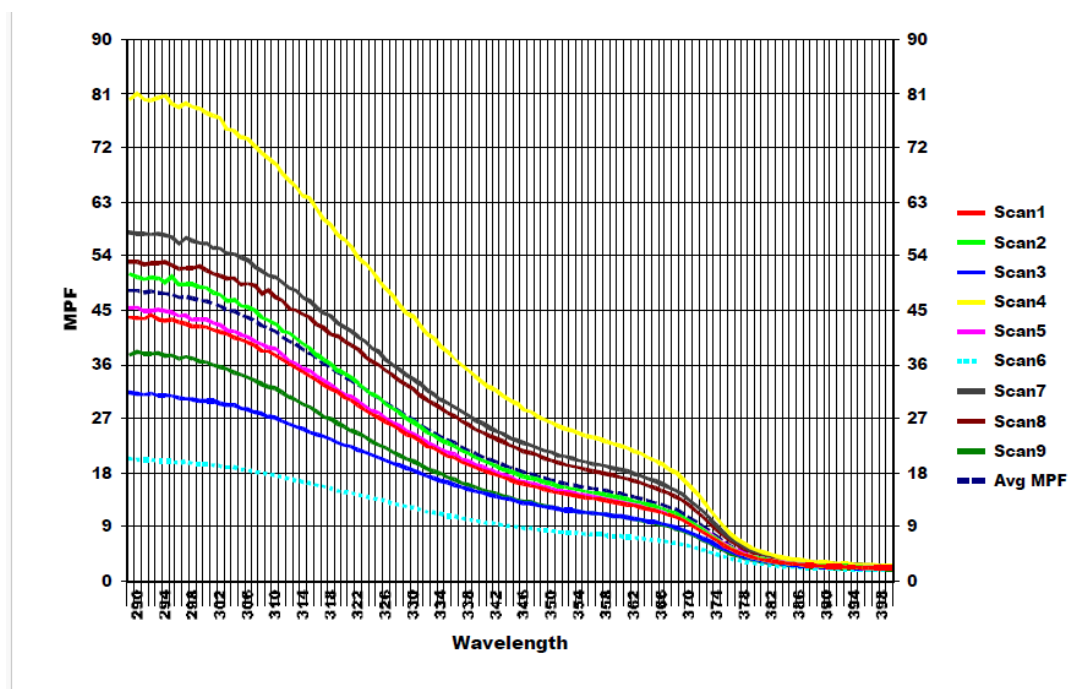
STABILITY TEST
PRODUCT: Natural sunscreen
LOT: Formula 5
Starting Date: 06/07/2023

Physical-Chemical parameters	Specifications / Limits	Method	25 °C ± 2° C Release date (60% RH±5%)	40° C ± 2° C 3 months (75% RH±5%)	50° C ± 2° C 2 months (75% RH±5%)	5 °C ± 3° C 1 month (60% RH±5%)	25 °C ± 2° C 12 months (60% RH±5%)
Aspect	White cream, type W/O, with characteristic odor	Organoleptic	conforms	conforms	conforms	conforms	conforms
pH (as is)	Not Applicable	Potentiometric	NA	NA	NA	NA	NA
Viscosity, Anton Paar "Visco QC 300", cps (20C) (spF, rpm6, 200 ml)	50.000-80.000 cps	Viscometer	68.900 cPs	68.800 cPs	68.950 cPs	59.000 cPs	55.000 cPs
Centrifugation (4000 rpm, 1h)	Homogeneous	Centrifuge	OK	OK	OK	OK	OK
Microscopic evaluation	Stable, homogenous	Optical	OK	OK	OK	OK	OK

Microbiological parameters	Specifications / Limits	Method	25 °C ± 2° C Release date (60% RH±5%)	40° C ± 2° C 3 months (75% RH±5%)	50° C ± 2° C 2 months (75% RH±5%)	5 °C ± 3° C 1 month (60% RH±5%)	25 °C ± 2° C 12 months (60% RH±5%)
Total Aerobic Microbial Count	< 100 cfu/g	Eur Pharm 10 th Edition	conforms	conforms	conforms	conforms	conforms
Yeast & Moulds	< 10 cfu/g	Eur Pharm 10 th Edition	conforms	conforms	conforms	conforms	conforms
Staphylococcus aureus Pseudomonas aeruginosa Candida albicans Escherichia coli	Absence /g	Eur Pharm 10 th Edition	conforms	conforms	conforms	conforms	conforms

Summary Results	Value	STDV
SPF:	31,99	9,45
UVA/UVB ratio:	0,627	0,02
Boots Star Rating (2004):	3	Good
UVA I/UV Ratio:	0,75	High
Max %T COV:	28,38	
Critical Wavelength:	374,4	0,55
Curve Area:	131,31	11,57
UVA PF:	14,38	4,01
Erythema UVA PF:	14,16	3,05

Εικόνα 5.13: Αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα σύνθεσης 6.



Εικόνα 5.14: Φάσμα απορρόφησης και μέτρηση in-vitro SPF για τη Σύνθεση 6 (control II).

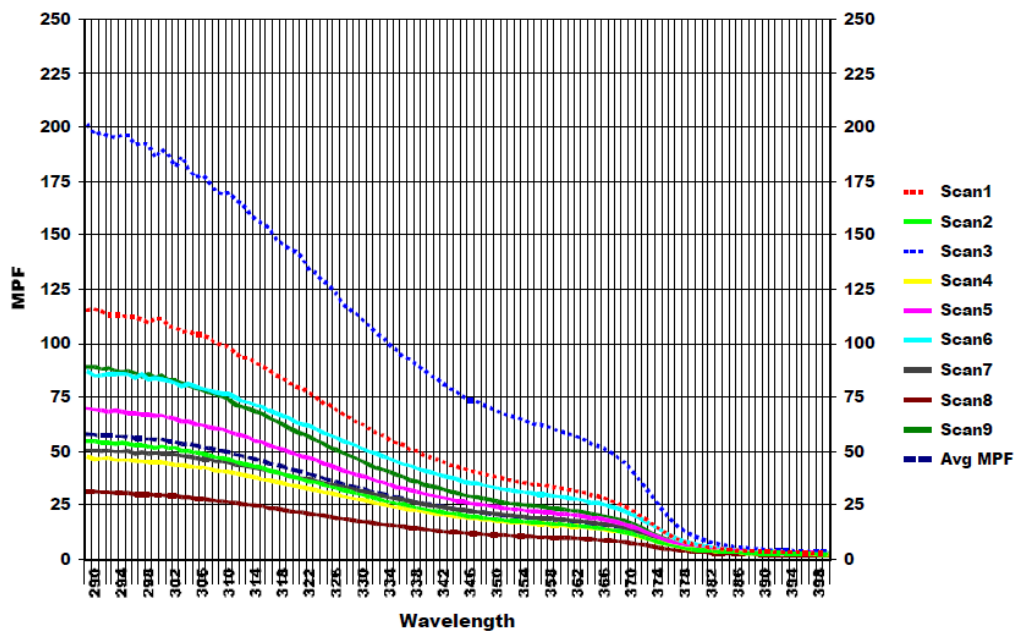
STABILITY TEST
PRODUCT: Natural Sunscreen
LOT: Formula 6
Starting Date: 06/07/2023

Physical-Chemical parameters	Specifications / Limits	Method	25 °C ± 2° C Release date (60% RH±5%)	40° C ± 2° C 3 months (75% RH±5%)	50° C ± 2° C 2 months (75% RH±5%)	5 °C ± 3° C 1 month (60% RH±5%)	25 °C ± 2° C 12 months (60% RH±5%)
Aspect	White cream, type W/O, with characteristic odor	Organoleptic	conforms	conforms	conforms	conforms	conforms
pH (as is)	Not Applicable	Potentiometric	NA	NA	NA	NA	NA
Viscosity, Anton Paar "Visco QC 300", cps (20C) (spF, rpm6, 200 ml)	50.000-80.000 cps	Viscometer	68.900 cPs	68.800 cPs	68.950 cPs	59.000 cPs	55.000 cPs
Centrifugation (4000 rpm, 1h)	Homogeneous	Centrifuge	OK	OK	OK	OK	OK
Microscopic evaluation	Stable, homogenous	Optical	OK	OK	OK	OK	OK

Microbiological parameters	Specifications / Limits	Method	25 °C ± 2° C Release date (60% RH±5%)	40° C ± 2° C 3 months (75% RH±5%)	50° C ± 2° C 2 months (75% RH±5%)	5 °C ± 3° C 1 month (60% RH±5%)	25 °C ± 2° C 12 months (60% RH±5%)
Total Aerobic Microbial Count	< 100 cfu/g	Eur Pharm 10 th Edition	conforms	conforms	conforms	conforms	conforms
Yeast & Moulds	< 10 cfu/g	Eur Pharm 10 th Edition	conforms	conforms	conforms	conforms	conforms
Staphylococcus aureus Pseudomonas aeruginosa Candida albicans Escherichia coli	Absence /g	Eur Pharm 10 th Edition	conforms	conforms	conforms	conforms	conforms

- Summary Results		
	Value	STDV
SPF:	38,02	14,84
UVA/UVB ratio:	0,644	0,02
Boots Star Rating (2004):	3	Good
UVA I/UV Ratio:	0,76	High
Max %T COV:	39,68	
Critical Wavelength:	375	0,68
Curve Area:	139,9	14,9
UVA PF:	17,8	5,66
Erythema UVA PF:	16,88	4,28

Εικόνα 5.15: Αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα σύνθεσης 7.



Εικόνα 5.16: Φάσμα απορρόφησης και μέτρηση in-vitro SPF για τη Σύνθεση 7, που περιείχε επιπλέον έλαιο πρόπολης 5% και Sunboost ATB Natural 5%, σε σχέση με το control (II).

STABILITY TEST
PRODUCT: Natural sunscreen
LOT: Formula 7
Starting Date: 06/07/2023

Physical-Chemical parameters	Specifications / Limits	Method	25 °C ± 2° C Release date (60% RH±5%)	40° C ± 2° C 3 months (75% RH±5%)	50° C ± 2° C 2 months (75% RH±5%)	5 °C ± 3° C 1 month (60% RH±5%)	25 °C ± 2° C 12 months (60% RH±5%)
Aspect	White cream, type W/O, with characteristic odor	Organoleptic	conforms	conforms	conforms	conforms	conforms
pH (as is)	Not Applicable	Potentiometric	NA	NA	NA	NA	NA
Viscosity, Anton Paar "Visco QC 300", cps (20C) (spF, rpm6, 200 ml)	50.000-80.000 cps	Viscometer	68.900 cPs	68.800 cPs	68.950 cPs	59.000 cPs	55.000 cPs
Centrifugation (4000 rpm, 1h)	Homogeneous	Centrifuge	OK	OK	OK	OK	OK
Microscopic evaluation	Stable, homogenous	Optical	OK	OK	OK	OK	OK

Microbiological parameters	Specifications / Limits	Method	25 °C ± 2° C Release date (60% RH±5%)	40° C ± 2° C 3 months (75% RH±5%)	50° C ± 2° C 2 months (75% RH±5%)	5 °C ± 3° C 1 month (60% RH±5%)	25 °C ± 2° C 12 months (60% RH±5%)
Total Aerobic Microbial Count	< 100 cfu/g	Eur Pharm 10 th Edition	conforms	conforms	conforms	conforms	conforms
Yeast & Moulds	< 10 cfu/g	Eur Pharm 10 th Edition	conforms	conforms	conforms	conforms	conforms
Staphylococcus aureus Pseudomonas aeruginosa Candida albicans Escherichia coli	Absence /g	Eur Pharm 10 th Edition	conforms	conforms	conforms	conforms	conforms

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Πίνακας 6. 1: Σύνοψη αποτελεσμάτων των πέντε αντηλιακών συνθέσεων

α/α	SPF	UVAPF	UVA/UVB	λ (c)	SPF/UVAPF	UVA1/UV
Σύνθεση 3	24.91	11.25	0.636	375.1	2.214	0.75
Σύνθεση 4	31.96	13.91	0.615	374.4	2.298	0.74
Σύνθεση 5	35.14	15.41	0.633	374.9	2.280	0.75
Σύνθεση 6	31.99	14.38	0.627	374.4	2.225	0.75
Σύνθεση 7	38.02	17.80	0.644	375.0	2.136	0.76

Στον Πίνακα 6.1 φαίνονται οι δείκτες αξιολόγησης της αποτελεσματικότητας των πέντε θερμοδυναμικά σταθερών αντηλιακών προϊόντων που συνθέσαμε στο εργαστήριο. Όλες οι συνθέσεις μπορούν να θεωρηθούν αποτελεσματικές έναντι στην UVB αλλά και στην UVA ακτινοβολία (Broad Spectrum) σύμφωνα με τις προδιαγραφές της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας (EE), στις οποίες η τιμή του SPF πρέπει να είναι υψηλότερη από 15, η προστασία έναντι στην UVA ακτινοβολία πρέπει να αποτελεί το ένα τρίτο (1/3) του συνολικού SPF και το κρίσιμο μήκος κύματος να έχει τιμή μεγαλύτερη από 370nm ($\lambda_c > 370$ nm). Να τονιστεί, πως για την μέτρηση της προστασίας έναντι στην UVA ακτινοβολία χρησιμοποιήθηκε το πρωτόκολλο της Cosmetics Europe (πρώην Colipa), που υιοθετείται από την EE και είναι in vitro. Ενώ, για την μέτρηση του συνολικού SPF απαιτούνται και in vivo μέθοδοι.

Επίσης, κατά τη σύγκριση της σύνθεσης 3 με την σύνθεση 4 που περιέχει το έλαιο πρόπολης, παρατηρείται αύξηση του SPF και του UVAPF κατά 28.3% και 23.6%, αντίστοιχα. Έτσι, επιβεβαιώνεται ο ισχυρισμός πως η πρόπολη δρα ενισχυτικά έναντι στην υπεριώδη ακτινοβολία. Παρομοίως, ανάμεσα στη σύνθεση 4 και σύνθεση 5 παρατηρείται αύξηση των SPF και UVAPF κατά 41.1% και 37.0%, αντίστοιχα, εντείνοντας την προστασία του αντηλιακού προϊόντος με τη χρήση του Sunboost ATB Natural.

Όσον αφορά την σύνθεση 6, αναμέναμε μείωση των παραγόντων προστασίας σε σχέση με την σύνθεση 3, διότι χρησιμοποιήθηκε μικρότερη ποσότητα των ανόργανων αντηλιακών φίλτρων. Ωστόσο, η σύνθεση 7 εμφανίζει αυξημένες τιμές SPF και UVAPF, συγκριτικά με τη σύνθεση 6, που αποτελεί το control της και συγκεκριμένα αύξηση κατά 18.8% και 23.7% αντίστοιχα. Από τα αποτελέσματα που λήφθηκαν

φαίνεται πως η σύνθεση 7, που περιέχει πρόπολη και Sunboost ATB Natural, παρουσιάζει αρκετά υψηλούς δείκτες προστασίας έναντι στην ηλιακή ακτινοβολία.

Αξίζει να τονισθεί πως παρά την μείωση των ανόργανων φίλτρων κατά 4.375%, με σκοπό να μειωθεί η αδιαφάνεια του προϊόντος στο δέρμα, με την προσθήκη των ενισχυτών αυξήθηκαν σε σημαντικά ποσοστά οι δείκτες προστασίας έναντι στην UVB αλλά και UVA ακτινοβολία. Έτσι, τα πιο ασφαλή φυσικά φίλτρα, που άλλοτε δυσσαρεστούσαν τους καταναλωτές λόγω της λευκότητας που άφηναν στην επιδερμίδα, μπορούν να αντικατασταθούν σε κάποιον βαθμό από φυσικές ουσίες, επηρεάζοντας θετικά την αντηλιακή προστασία και μειώνοντας την αδιαφάνεια του προϊόντος.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ανάπτυξη φυσικών αντηλιακών προϊόντων, με ανόργανα φίλτρα, διεξήχθη με διάφορες δοκιμές για την σωστή επιλογή των κατάλληλων γαλακτωματοποιητών και λοιπών εκδόχων, ώστε να προκύψει ένα σταθερό και ασφαλές προϊόν. Τελικά, καταλήξαμε στην ανάπτυξη μιας Φυσικής σύνθεσης αντηλιακού προϊόντος, με SPF 30, με μικρό ποσοστό φίλτρων, για τη βελτίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών, χάρη στη συνεργιστική δράση των SPF Boosters, χωρίς συντηρητικά. Έστερα από In vitro μελέτες που παρέχουν δεδομένα για τον SPF, τον UVAPF, που πρέπει να είναι τουλάχιστον το ένα τρίτο του SPF (1/3 SPF) και το κρίσιμο μήκος κύματος (λ_c), αποδεικνύεται η αποτελεσματικότητα του αντηλιακού έναντι στην UVB και UVA ακτινοβολία. Συνεπώς, το προϊόν αυτό είναι σταθερό και αποδεκτό οργανοληπτικά, φυσικοχημικά αλλά και μικροβιολογικά, έπειτα από τους ελέγχους που πραγματοποιήθηκαν. Τέλος, δεν πραγματοποιήθηκαν challenge tests και πρέπει βέβαια να ακολουθήσουν in vivo δοκιμές για να επιβεβαιωθεί το συνολικό SPF.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Sklar LR, Almutawa F, Lim HW, Hamzavi I. Effects of ultraviolet radiation, visible light, and infrared radiation on erythema and pigmentation: a review. *Photochem Photobiol Sci.* 2013 Jan;12(1):54–64.
2. Schütz R. Blue Light and the Skin. *Curr Probl Dermatol.* 2021;55:354–73.
3. Schroeder P, Krutmann J. [IRA protection. Needs and possibilities]. *Hautarzt.* 2009 Apr;60(4):301–4.
4. Battie C, Jitsukawa S, Bernerd F, Del Bino S, Marionnet C, Verschoore M. New insights in photoaging, UVA induced damage and skin types. *Exp Dermatol.* 2014 Oct;23 Suppl 1:7–12.
5. Yang TT, Chiu SH, Lan CCE. The effects of UVB irradiance on vitiligo phototherapy and UVB-induced photocarcinogenesis. *Photodermatol Photoimmunol Photomed.* 2020 Jul;36(4):257–62.
6. Panzures A. 222-nm UVC light as a skin-safe solution to antimicrobial resistance in acute hospital settings with a particular focus on methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* and surgical site infections: a review. *J Appl Microbiol.* 2023 Mar 1;134(3).
7. ElSORI DH, Hammoud MS. Vitamin D deficiency in mothers, neonates and children. *J Steroid Biochem Mol Biol.* 2018 Jan;175:195–9.
8. Holick MF. Sunlight, UV Radiation, Vitamin D, and Skin Cancer: How Much Sunlight Do We Need? *Adv Exp Med Biol.* 2020;1268:19–36.
9. Weller RB. The health benefits of UV radiation exposure through vitamin D production or non-vitamin D pathways. Blood pressure and cardiovascular disease. *Photochem Photobiol Sci.* 2017 Mar 16;16(3):374–80.
10. Slominski A, Tobin DJ, Shibahara S, Wortsman J. Melanin pigmentation in mammalian skin and its hormonal regulation. *Physiol Rev.* 2004 Oct;84(4):1155–228.
11. Sandri A, Tessari A, Giannetti D, Cetti A, Lleo MM, Boschi F. UV-A Radiation: Safe Human Exposure and Antibacterial Activity. *Int J Mol Sci.* 2023 May 5;24(9).
12. D’Orazio J, Jarrett S, Amaro-Ortiz A, Scott T. UV radiation and the skin. *Int J Mol Sci.* 2013 Jun 7;14(6):12222–48.
13. Mitra D, Luo X, Morgan A, Wang J, Hoang MP, Lo J, et al. An ultraviolet-radiation-independent pathway to melanoma carcinogenesis in the red hair/fair skin background. *Nature.* 2012 Nov 15;491(7424):449–53.
14. Geoffrey K, Mwangi AN, Maru SM. Sunscreen products: Rationale for use, formulation development and regulatory considerations. *Saudi Pharm J.* 2019 Nov;27(7):1009–18.
15. Kwon B, Choi K. Occurrence of major organic UV filters in aquatic environments and their endocrine disruption potentials: A mini-review. *Integr Environ Assess Manag.* 2021 Sep;17(5):940–50.

16. Couselo-Rodríguez C, González-Esteban PC, Diéguez Montes MP, Flórez Á. Impacto de los filtros ultravioleta en el entorno natural. *Actas Dermosifiliogr.* 2022 Sep;113(8):792–803.
17. Huang Y, Law JCF, Lam TK, Leung KSY. Risks of organic UV filters: a review of environmental and human health concern studies. *Sci Total Environ.* 2021 Feb 10;755(Pt 1):142486.
18. Lim HW, Arellano-Mendoza MI, Stengel F. Current challenges in photoprotection. *J Am Acad Dermatol.* 2017 Mar;76(3S1):S91–9.
19. Lyons AB, Trullas C, Kohli I, Hamzavi IH, Lim HW. Photoprotection beyond ultraviolet radiation: A review of tinted sunscreens. *J Am Acad Dermatol.* 2021 May;84(5):1393–7.
20. Bernstein EF, Sarkas HW, Boland P, Bouche D. Beyond sun protection factor: An approach to environmental protection with novel mineral coatings in a vehicle containing a blend of skincare ingredients. *J Cosmet Dermatol.* 2020 Feb;19(2):407–15.
21. Nery ÉM, Martínez RM, Velasco MVR, Baby AR. A short review of alternative ingredients and technologies of inorganic UV filters. *J Cosmet Dermatol.* 2021 Apr;20(4):1061–5.
22. Genç H, Barutca B, Koparal AT, Özöğüt U, Şahin Y, Suvacı E. Biocompatibility of designed MicNo-ZnO particles: Cytotoxicity, genotoxicity and phototoxicity in human skin keratinocyte cells. *Toxicol In Vitro.* 2018 Mar;47:238–48.
23. Bennett SL, Khachemoune A. Dispelling myths about sunscreen. *J Dermatolog Treat.* 2022 Mar;33(2):666–70.
24. Pappalardo F, Russo G, Tshinanu FM, Viceconti M. In silico clinical trials: concepts and early adoptions. *Brief Bioinform.* 2019 Sep 27;20(5):1699–708.
25. Ahmadi S, Abdolmaleki A, Jebeli Javan M. In silico study of natural antioxidants. *Vitam Horm.* 2023;121:1–43.
26. Hanay C, Osterwalder U. Challenges in Formulating Sunscreen Products. *Curr Probl Dermatol.* 2021;55:93–111.
27. Couteau C, Pommier M, Papis E, Coiffard LJM. Photoprotective activity of propolis. *Nat Prod Res.* 2008 Feb 15;22(3):264–8.
28. Pasupuleti VR, Sammugam L, Ramesh N, Gan SH. Honey, Propolis, and Royal Jelly: A Comprehensive Review of Their Biological Actions and Health Benefits. *Oxid Med Cell Longev.* 2017;2017:1259510.
29. Banskota AH, Tezuka Y, Kadota S. Recent progress in pharmacological research of propolis. *Phytother Res.* 2001 Nov;15(7):561–71.
30. Valverde TM, Soares BNG de S, Nascimento AM do, Andrade ÂL, Sousa LRD, Vieira PM de A, et al. Anti-Inflammatory, Antimicrobial, Antioxidant and Photoprotective Investigation of Red Propolis Extract as Sunscreen Formulation in Polawax Cream. *Int J Mol Sci.* 2023 Mar 7;24(6).

31. Nowak K, Ratajczak-Wrona W, Górská M, Jabłońska E. Parabens and their effects on the endocrine system. *Mol Cell Endocrinol*. 2018 Oct 15;474:238–51.
32. Silva V, Silva C, Soares P, Garrido EM, Borges F, Garrido J. Isothiazolinone Biocides: Chemistry, Biological, and Toxicity Profiles. *Molecules*. 2020 Feb 23;25(4).
33. Kim ST, Shao K, Oleschkewitz C, Hamilton R. Margin of exposure to free formaldehyde in personal care products containing formaldehyde-donor preservatives: Evidence for consumer safety. *Regul Toxicol Pharmacol*. 2023 Dec;145:105519.
34. Dréno B, Zuberbier T, Gelmetti C, Gontijo G, Marinovich M. Safety review of phenoxyethanol when used as a preservative in cosmetics. *J Eur Acad Dermatol Venereol*. 2019 Nov;33 Suppl 7:15–24.
35. Herman A. Antimicrobial Ingredients as Preservative Booster and Components of Self-Preserving Cosmetic Products. *Curr Microbiol*. 2019 Jun;76(6):744–54.
36. Kerdudo A, Fontaine-Vive F, Dingas A, Faure C, Fernandez X. Optimization of cosmetic preservation: water activity reduction. *Int J Cosmet Sci*. 2015 Feb;37(1):31–40.
37. Herman A, Herman AP. Nanoparticles as antimicrobial agents: their toxicity and mechanisms of action. *J Nanosci Nanotechnol*. 2014 Jan;14(1):946–57.
38. Varvaresou A, Papageorgiou S, Tsirivas E, Protopapa E, Kintziou H, Kefala V, et al. Self-preserving cosmetics. *Int J Cosmet Sci*. 2009 Jun;31(3):163–75.
39. <https://www.fda.gov/drugs/news-events-human-drugs/update-sunscreenrequirements-deemed-final-order-and-proposed-order>
40. COSMETICS EUROPE:GUIDELINES FOR EVALUATING SUN PRODUCT WATER RESISTANCE 2005
41. <https://www.koboproductsinc.com/Downloads/Kobo-SunBoost-ATB.pdf>
42. Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης 29/06/2006;
43. <https://www.npanational.org/certifications/natural-seal/natural-seal-personal-care/>
44. https://media.cosmos-standard.org/filer_public/a9/35/a935e9a9-6623-4d5d-b0dd-0c56c81417c3/cosmos-standard_v40.pdf
45. Pafili A, Meikopoulos T, Kontogiannidou E, Papageorgiou S, Demiri E, Meimari D, Fatouros D, Gika H, Theodoridis G. Development and validation of LC-MS/MS method for the determination of UV-filters across human skin in vitro. *Journal of Chromatography B* Volume 1167, 15 March 2021, 122561.
46. Kalogria E, Varvaresou A, Papageorgiou S, Protopapa E, Tsaknis I, Matikas A, Panderi I. Pre-Column Derivatization HPLC Procedure for the Quantitation of Aluminium Chlorohydrate in Antiperspirant Creams Using Quercetin as Chromogenic Reagent. *Chromatographia* (2014) 77:1275–128
47. Papageorgiou S, Varvaresou A, Panderi I, Giannakou M, Spiliopoulou C, Athanaselis S. Development and validation of a reversed-phase high-performance liquid chromatographic

method for the quantitation and stability of α -lipoic acid in cosmetic creams. *Int J Cosmet Sci.* 2020 Jun;42(3):221–8.

48. Giannakopoulou G, Pavlou P, Papageorgiou S, Siamidi A, Vlachou M, Varvaresou A. Echinacea and Propolis phytoconstituents: Development of a novel skin care formulation with in vitro Sun Protection Factor (SPF) boosting properties. In 2022.