



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ, Α΄ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΑΘΟΛΟΓΙΚΗΣ
ΑΝΑΤΟΜΙΚΗΣ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ: ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ
ΘΕΜΑΤΩΝ ΜΕ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ»**

**POSTGRADUATE MASTER PROGRAMME
“ENVIRONMENT AND HEALTH: CAPACITY BUILDING FOR DECISION
MAKING”**

Αντηλιακά Προϊόντα

**Μέρος Α: Τα αντηλιακά προϊόντα ως μέσο προστασίας από την υπερβολική
ηλιακή ακτινοβολία**

**Μέρος Β: Δυνητικοί κίνδυνοι για την Υγεία και το Περιβάλλον – Αναδυόμενος
Περιβαλλοντικός Κίνδυνος**

Sunscreen Products

**Part A: Sunscreen Products as a measure of protection against solar ultraviolet
radiation**

**Part B: Potential danger for Health and Environment – Emerging Environmental
Danger**

Μάϊπας Σωτήριος Αριθ. Μητρώου: 20110688

Φυσικός

**Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Πρωτόπαπα Ευαγγελία, Καθηγήτρια της Σχολής
Επαγγελματιών Υγείας και Πρόνοιας του ΤΕΙ Αθηνών**

**Επιστημονική Υπεύθυνη: Νικολοπούλου-Σταμάτη Πολυξένη, Αν. Καθηγήτρια
Παθολογικής Ανατομικής, Διευθύντρια και Επιστημονική Υπεύθυνη του ΠΜΣ:
«Περιβάλλον και Υγεία: Διαχείριση Περιβαλλοντικών θεμάτων με επιπτώσεις
στην Υγεία», Ιατρικής Σχολής ΕΚΠΑ**

**S. Maipas (thesis's author), E. Protopapa (supervisor), P. Nicolopoulou-Stamati
(scientific coordinator)**



Αθήνα, 2014

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ, Α΄ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΑΘΟΛΟΓΙΚΗΣ
ΑΝΑΤΟΜΙΚΗΣ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ: ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ
ΘΕΜΑΤΩΝ ΜΕ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ»**

Αντηλιακά Προϊόντα

**Μέρος Α: Τα αντηλιακά προϊόντα ως μέσο προστασίας από την υπεριώδη
ηλιακή ακτινοβολία**

**Μέρος Β: Δυνητικοί κίνδυνοι για την Υγεία και το Περιβάλλον – Αναδυόμενος
Περιβαλλοντικός Κίνδυνος**

**Μάιπας Σωτήριος Αριθ. Μητρώου: 20110688
Φυσικός**

Τριμελής εξεταστική επιτροπή

**Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Πρωτόπαπα Ευαγγελία, Καθηγήτρια της Σχολής
Επαγγελματιών Υγείας και Πρόνοιας του ΤΕΙ Αθηνών**

**Πρόεδρος: Νικολοπούλου-Σταμάτη Πολυξένη, Αν. Καθηγήτρια Παθολογικής
Ανατομικής, Διευθύντρια και Επιστημονική Υπεύθυνη του ΠΜΣ: «Περιβάλλον
και Υγεία: Διαχείριση Περιβαλλοντικών θεμάτων με επιπτώσεις στην Υγεία»,
Ιατρικής Σχολής ΕΚΠΑ**

Μέλος: Παυλίνα Αθανασιάδου, Καθηγήτρια Ιατρικής Σχολής ΕΚΠΑ

Αθήνα, 2014

Πίνακας Περιεχομένων

Ευρετήριο Εικόνων	7
Ευρετήριο Πινάκων.....	7
Λίστα συντομογραφιών.....	7
Πρόλογος	9
Περίληψη	10
Summary	11
Εισαγωγή	12
Μέθοδος εκπόνησης διπλωματικής εργασίας.....	13
Μέρος Α: Τα αντηλιακά προϊόντα ως μέσο προστασίας από την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία.....	14
A.1 Υπεριώδης ηλιακή ακτινοβολία	14
A.1.1 UV Index	16
A.1.2 Παράγοντες διαμόρφωσης της υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας.....	19
A.1.2.1 Όζον.....	19
A.1.2.2 Νέφη.....	21
A.1.2.3 Ατμοσφαιρική ρύπανση	21
A.1.2.4 Ανακλαστικότητα της επιφάνειας	22
A.1.2.5 Γεωγραφικό πλάτος, ζενίθια γωνία και ύψος του Ήλιου	22
A.1.2.6 Νερό	23
A.1.3 Επιδράσεις της ηλιακής υπεριώδους ακτινοβολίας	23
A.1.3.1 Ηλιακό έγκαυμα.....	26
A.1.3.2 Χρόνος εγκαύματος.....	27
A.1.3.3 Μαύρισμα	30
A.1.3.4 Παραγωγή βιταμίνης D	31
A.2 Προστασία από την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία	34
A.2.1 Αντηλιακά προϊόντα	35
A.2.1.1 Ενεργά συστατικά	35
A.2.1.2 Αντιοξειδωτικά συστατικά	36
A.2.1.2.1 Η μελατονίνη ως συστατικό των αντηλιακών προϊόντων	37
A.2.1.3 Μη ενεργά συστατικά.....	37
A.2.2 Τρόπος δράσης αντηλιακών προϊόντων.....	38
A.2.2.1 Οργανικοί χημικοί απορροφητές I	39
A.2.2.2 Οξείδια μετάλλων I	39
A.2.2.3 Συνδυασμός αντηλιακών φίλτρων	40

Μέρος Β: Δυνητικοί κίνδυνοι για την Υγεία και το Περιβάλλον – Αναδυόμενος περιβαλλοντικός κίνδυνος	43
B.1 Δυνητικοί κίνδυνοι για την υγεία	43
B.1.1 Αντηλιακά και οδοί έκθεσης	43
B.1.2 Οργανικοί χημικοί απορροφητές II.....	44
B.1.3 Οξείδια μετάλλων II.....	45
B.1.4 Παρεμπόδιση φωτοσυνθετικής παραγωγής της βιταμίνης D	46
B.1.5 Ενδοκρινικές διαταραχές και πιθανός αναπαραγωγικός κίνδυνος	47
B.1.5.1 Οργανικοί χημικοί απορροφητές III.....	48
B.1.5.1.1 Ενώσεις βενζοφαινόνης	48
B.1.5.1.2 Phenylbenzimidazole sulfonic acid	50
B.1.5.1.3 Octyl methoxycinnamate	50
B.1.5.1.4 4-methylbenzylidene camphor	51
B.1.5.1.5 3-benzylidene camphor.....	51
B.1.5.1.6 PABA, OD-PABA, Et-PABA.....	52
B.1.5.1.7 Άλλοι οργανικοί χημικοί απορροφητές	52
B.1.5.2 Οξείδια μετάλλων III.....	53
B.1.5.2.1 Οξείδιο του ψευδαργύρου.....	53
B.1.5.2.2 Διοξείδιο του τιτανίου	53
B.1.5.3 Επιταχυντές διαδερμικής διαβατότητας	54
B.1.5.4 Μη ενεργά συστατικά.....	55
B.1.5.4.1 Parabens	55
B.1.5.4.2 Dimethicones.....	56
B.1.5.4.3 Phthalates	56
B.1.5.5 Ανεπάρκεια βιταμίνης D.....	57
B.2 Τα αντηλιακά φίλτρα ως περιβαλλοντικοί ρυπαντές.....	60
B.2.1 Τρόποι εισόδου των αντηλιακών φίλτρων στο περιβάλλον.....	60
B.2.2 Τελική κατάληξη και παρουσία τους στο περιβάλλον.....	61
B.2.3 Επιδράσεις των αντηλιακών φίλτρων στα οικοσυστήματα.....	62
Συμπεράσματα	64
Συζήτηση	65
Βιβλιογραφία	66

Ευρετήριο Εικόνων

α/α	Σελ.	Περιγραφή
1	15	Erythema action spectrum, solar spectrum, solar erythematous effectiveness
2	16	Προτεινόμενος χρωματικός κώδικας UV Index
3	17	Γεωγραφική κατανομή UV Index
4	17	Διακύμανση του UV Index (5 πμ – 8 μμ), Darwin, Australia
5	18	Εποχική μεταβολή UV Index
6	18	Πρόγνωση UV Index, Ελλάδα
7	24	Αποτελεσματικότητα ανά μήκος κύματος για τέσσερις επιδράσεις της UV
8	27	Οι έξι δερματικοί τύποι
9	29	Καμπύλες χρόνου εγκαύματος
10	34	Γραφική απόδοση καταφλίου για παραγωγή βιταμίνης D
11	47	Συγκέντρωση βιταμίνης D με / χωρίς χρήση αντηλιακού
12	47	Συγκέντρωση βιταμίνης D ανάλογα με το ρουχισμό και επίδραση αντηλιακού
13	61	Τρόποι εισόδου αντηλιακών φίλτρων στο περιβάλλον

Ευρετήριο Πινάκων

α/α	Σελ.	Περιγραφή
I	27	Οι ευρωπαϊκοί δερματικοί τύποι
II	41-42	Αντηλιακά φίλτρα, τιμές απορρόφησης (ενδεικτικές) και επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις
III	58-59	Αντηλιακά φίλτρα και ενδοκρινικές / αναπαραγωγικές διαταραχές

Λίστα συντομογραφιών

3-BC	3-benzylidene camphor
4-MBC	4-methylbenzylidene camphor
ARPANSA	Australian Radiation Protection and Nuclear Safety Agency
BP	Benzophenone
D4	Octamethylcyclotetrasiloxane
D5	Decamethylcyclopentasiloxane
D6	Dodecamethylcyclohexasiloxane
DBP	Di-n-butyl phthalate
DEHP	Di(2-ethylhexyl phthalate
DEP	Diethyl phthalate (DEP)
DOP	Di-n-octyl phthalate
EC50	Median Effective Concentration
ED50	Median Effective Dose

EHS	Ethylhexyl salicylate (Octisalate)
ER	Estrogen Receptor
Et-PABA	Ethyl-4-aminobenzoate
hAR	human Androgen Receptor
hERα	human Estrogen Receptor alpha
HMS	Homosalate
IC50	Half-maximal Inhibitory Concentration
LEC	Lowest Effect Concentration
LOAEL	Lowest Observed Adverse Effect Level
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration
MED	Minimal Erythematous Dose
MMP	Matrix Metalloproteinases
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration
OC	Octocrylene
OD-PABA	Octyl-dimethyl PABA
ODS	Ozone Depleting Substances
OMC	Octyl Methoxycinnamate
OS	Octisalate
PABA	Para-aminobenzoic Acid
PDMS	Polydimethylsiloxane Silicone
ROS	Reactive Oxygen Species
SCCP	Scientific Committee on Consumer Products
TGA	Therapeutic Goods Administration
UiO	University of Oslo
US FDA	United States Food and Drug Administration
UV	Ultraviolet
WHO	World Health Organization
WMO	World Meteorological Organization
ΑΥΣΤΡ	Αυστραλία
ΕΕ	Ευρωπαϊκή Ένωση
ΗΠΑ	Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής
ΧΥΤΑ	Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία πέρα από το ότι σηματοδοτεί την εκπλήρωση των φοιτητικών υποχρεώσεών μου ως φοιτητής του ΠΜΣ «Περιβάλλον και Υγεία: Διαχείριση Περιβαλλοντικών Θεμάτων με Επιπτώσεις στην Υγεία», μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα θέμα πάνω στο οποίο ήθελα εδώ και χρόνια να επεκτείνω τις γνώσεις μου. Η επιθυμία μου αυτή έχει τις ρίζες της σε μια διάλεξη που είχα παρακολουθήσει ως προπτυχιακός φοιτητής και, πραγματικά, αισθάνομαι ιδιαίτερα χαρούμενος που κατάφερα να συνδυάσω τις γνώσεις που απέκτησα ως προπτυχιακός και ως μεταπτυχιακός φοιτητής.

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους με βοήθησαν άμεσα ή έμμεσα κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών σπουδών μου από την επιτροπή που με επέλεξε ως φοιτητή του προγράμματος και τους διδάσκοντες έως το προσωπικό που στηρίζει με όποιο τρόπο το πρόγραμμα. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω προς την Επιστημονική Υπεύθυνη του ΠΜΣ κ. Νικολοπούλου-Σταμάτη για τη στήριξή της, την υπομονή της και τον αγώνα της να αναβαθμίζει συνεχώς το επίπεδο του προγράμματος σπουδών και προς την κ. Πρωτόπαπα για τη θερμή στήριξή της και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε από την αρχή της γνωριμίας μας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα αγαπημένα μου πρόσωπα που με βοήθησαν με το δικό του τρόπο ο καθένας και σίγουρα όχι μόνο για το μικρό χρονικό διάστημα των δύο εξαμήνων που διήρκεσε η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Ελπίζω το τελικό αποτέλεσμα των προσπαθειών μου να ικανοποιήσει όλους τους προαναφερόμενους.

Περίληψη

Η υπεριώδης ηλιακή ακτινοβολία που φθάνει στην επιφάνεια της Γης ανήκει στη φασματική περιοχή των UV-A (320-400 nm) και UV-B (250-320 nm). Διαμορφώνεται από μία ποικιλία παραγόντων, όπως τα ατμοσφαιρικά συστατικά, η νεφοκάλυψη και το είδος της υποκείμενης επιφάνειας. Ανάμεσα στις επιδράσεις της υπεριώδους ακτινοβολίας, συγκαταλέγονται το ερύθημα, το μαύρισμα του δέρματος, διάφορες δερματικές κακοήθειες και οφθαλμικά προβλήματα, αλλά και η δερματική παραγωγή της βιταμίνης D. Ο δερματικός τύπος καθορίζει την ευαισθησία, η οποία αποτυπώνεται και στο χρόνο εγκαύματος χωρίς, όμως, αυτός να αποτελεί χρόνο ασφαλείας. Δεδομένης της ανάγκης για προστασία από την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία, τα αντηλιακά προϊόντα προτείνονται ως ένα συμπληρωματικό μέσο προστασίας. Τα σύγχρονα αντηλιακά σκευάσματα περιέχουν οργανικούς χημικούς απορροφητές ή / και, νανοσωματίδια οξειδίων των μετάλλων τιτανίου και ψευδαργύρου. Τα προηγούμενα αποτελούν τα ενεργά συστατικά των σκευασμάτων, τα οποία περιέχουν και πλήθος άλλων ουσιών, όπως αντιοξειδωτικά και μη ενεργά συστατικά. Η λειτουργία τους βασίζεται στη δυνατότητά τους να σκεδάζουν ή / και να απορροφούν στα μήκη κύματος της υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας. Αρκετά φίλτρα έχουν την ικανότητα να προκαλέσουν αντιδράσεις ευαισθησίας και φωτοευαισθησίας, οξειδωτικές βλάβες, να παρεμποδίσουν τη δερματική παραγωγή της βιταμίνης D και να διαπεράσουν το δερματικό φραγμό. Επιπλέον, έχουν συνδεθεί με ενδοκρινικές και αναπαραγωγικές διαταραχές *in vitro* και *in vivo*, όπως μεταβολές στο βάρος της μήτρας και στους οιστρικούς κύκλους και θηλεοποιήσεις δευτερογενών φυλετικών χαρακτηριστικών σε αρσενικά πειραματόζωα. Η πραγματική έκθεση αφορά μίγμα ουσιών με ενδοκρινική δράση και το αποτέλεσμα της παράλληλης έκθεσης ενδέχεται να είναι μη αναμενόμενο. Μία μεγάλη ποσότητα αντηλιακών φίλτρων καταλήγει στο περιβάλλον και, κυρίως, στους υδάτινους αποδέκτες. Τα φίλτρα αυτά αποτελούν περιβαλλοντικούς ρυπαντές, μπορούν να βιοσυσσωρευτούν και να μεταφερθούν κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας. Η επιβεβαιωμένη δυνατότητά τους να προκαλέσουν βλάβες στα υδάτινα οικοσυστήματα, με χαρακτηριστικό παράδειγμα τον αποχρωματισμό των κοραλλιογενών υφάλων, δικαιολογεί το χαρακτηρισμό της παρουσίας τους στο φυσικό περιβάλλον ως έναν «νέο αναδυόμενο περιβαλλοντικό κίνδυνο».

Λέξεις κλειδιά: υπεριώδης ηλιακή ακτινοβολία, αντηλιακά προϊόντα, χρόνος εγκαύματος, ενδοκρινικές διαταραχές, περιβαλλοντικοί ρυπαντές

Summary

Solar ultraviolet radiation that reaches the Earth's surface belongs to the spectral region of UV-A (320-400 nm) and UV-B (250-320 nm). It is being modulated by a variety of factors such as atmospheric components, cloud cover and the kind of the underlying surface. Solar erythema, tanning of the skin, various skin malignancies, ocular problems and the cutaneous production of vitamin D are amongst the common effects of solar ultraviolet radiation. Skin type defines the sensitivity which is also being depicted on the sunburn time that cannot be considered as safe time. Given the need for protection from the solar ultraviolet radiation, sunscreens are being proposed as a complementary measure of protection. Modern sunscreen preparations contain organic chemical absorbers or / and nanoparticles of the metal oxides of titanium and zinc. The aforementioned are the active ingredients of sunscreens, which also contain a large number of other substances, such as antioxidants and inactive ingredients. Their function depends on their ability to scatter and / or absorb in the wavelength range of solar ultraviolet radiation. Many sunscreen filters have the ability to cause sensitivity and photosensitivity reactions, oxidative reactions, inhibit the cutaneous production of vitamin D and penetrate the dermal barrier. Furthermore, they have been associated with endocrine and reproductive disorders *in vitro* and *in vivo*, such as changes in the uterine weight and estrous cycles, and with feminization of secondary sexual characteristics of male experimental animals. The real exposure involves a mixture of endocrine disrupting chemicals and the result of the parallel exposure may be unpredictable. A large amount of sunscreen filters ends up in the environment and mainly in the aquatic receivers. These filters are environmental pollutants, can be bioaccumulated and transferred along the food chain. Their confirmed ability to cause damages to the aquatic ecosystems, such as in the characteristic case of coral bleaching, justifies the characterization of their presence in the natural environment as a "new emerging environmental danger".

Key words: solar ultraviolet radiation, sunscreen products, sunburn time, endocrine disorders, environmental pollutants

Εισαγωγή

Η ηλιακή υπεριώδης ακτινοβολία είναι ένας από τους πλέον ερευνημένους περιβαλλοντικούς παράγοντες κινδύνου για την ανθρώπινη υγεία (βλ. Diffey, 1998). Ως μέσο προστασίας από αυτήν, προτείνεται, μεταξύ άλλων, η χρήση αντηλιακών προϊόντων (Diffey, 2001; WHO et al, 2002). Στο εμπόριο, συναντούμε αντηλιακά προϊόντα διαφόρων τύπων, ακόμα και συνηθισμένα καλλυντικά προϊόντα που περιέχουν στη σύστασή τους και αντηλιακά φίλτρα. Τα αντηλιακά σκευάσματα (κρέμες, sprays, lipsticks) είναι αρκετά δημοφιλή και απέκτησαν το χαρακτήρα αυτόν τόσο από τη δεδομένη ανάγκη προστασίας από την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία, όσο και από τις διαφημιστικές εκστρατείες της σχετικής βιομηχανίας. Στο εισαγωγικό αυτό μέρος, κρίνεται σκόπιμη μία σύντομη ιστορική ανασκόπηση από την ανακάλυψη της υπεριώδους ακτινοβολίας έως τις μέρες μας.

Η υπεριώδης ακτινοβολία ανακαλύφθηκε το 1801 από τον J. W. Ritter μέσω της φωτοχημικής της επίδρασης πάνω σε χλωριούχο άργυρο. Πιο συγκεκριμένα, ο Ritter αντιλήφθηκε ότι η ακτινοβολία που προκαλεί το αποτέλεσμα αυτό έχει μήκος κύματος μικρότερο του κάτω ορίου του ορατού (Urbach, 2001). Το 1820, ο Sir E. Home πραγματοποίησε την πρώτη πειραματική απόδειξη για την επίδραση του ηλιακού φωτός στο δέρμα. Αφήνοντας εκτεθειμένο το ένα χέρι του στον Ήλιο και έχοντας το άλλο καλυμμένο με μαύρο ύφασμα, παρατήρησε ότι το ακάλυπτο παρουσίασε έγκαυμα. Επιπλέον, στο κάτω μέρος του χεριού ατόμου με σκούρο χρώμα δέρματος δεν εμφανίστηκε κάποιο αποτέλεσμα (Urbach, 2001).

Το 1889, ο E. J. Widmark αναφέρει για πρώτη φορά ότι το ερύθημα οφειλόταν στην υπεριώδη ακτινοβολία (πειραματική απόδειξη). Το 1891, ο F. Hammer υπέδειξε τα αντηλιακά προϊόντα (χημικής φύσης) ως μέσο προστασίας από την υπεριώδη ακτινοβολία και κατασκεύασε το πρώτο αντηλιακό με βάση την κινίνη (Urbach, 2001). Το 1928, κατασκευάστηκε στις ΗΠΑ το πρώτο αντηλιακό προϊόν που κυκλοφόρησε στο εμπόριο (βλ. Skolnick et al, 2007). Επρόκειτο για ένα γαλάκτωμα με ενεργές ουσίες τις benzyl salicylate και benzyl cinnamate (Nash, 2006).

Το 1932, στο Δεύτερο Διεθνές Συνέδριο για το Φως (Second International Congress on Light), διατυπώθηκε ο διαχωρισμός της υπεριώδους ακτινοβολίας σε UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280 nm) και UV-C (280-100 nm) (Lucas et al, 2006).

Κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου, οι στρατιώτες που έμεναν για αρκετό χρόνο στην έρημο λόγω συντριβών των αεροπλάνων τους ή μέσα σε σωσίβιας λέμβους εκτίθονταν απροστάτευτοι στην ηλιακή ακτινοβολία. Το 1942, ο αμερικανικός στρατός με στόχο να προστατεύσει τους στρατιώτες του από τα πιθανά εγκαύματα ζήτησε την επιστημονική στήριξη του American Medical Association Council of Pharmacy and Chemistry και, τελικά, προτάθηκε η χρήση κόκκινης γέλης πετρελαίου (βαζελίνης) σε συνδυασμό με την ουσία phenyl salicylate (Urbach, 2001).

Μέσα στα επόμενα χρόνια (δεκαετία '50 – '60), εμφανίστηκαν και τα αντηλιακά που περιείχαν οξείδια των μετάλλων και, πιο συγκεκριμένα, διοξείδιο του τιτανίου (Smithers and Wood, 1952). Από τη δεκαετία του '70 και μετά, τα

αντηλιακά άρχισαν να γίνονται δημοφιλή και να χρησιμοποιούνται ευρέως (Wulf, 2010). Επίσης, από την επόμενη δεκαετία, άρχισε να δίνεται έμφαση και στην προστασία από την UV-A, καθώς μέχρι τότε τα σχετικά προϊόντα είχαν ως κύριο στόχο την προστασία από την UV-B (Skolnick et al, 2007). Το 1992, ο Καναδάς εισήγαγε και άρχισε να χρησιμοποιεί τον όρο “UV Index”, ο οποίος δύο χρόνια αργότερα υιοθετήθηκε από WMO και WHO (Fioleton et al, 2009).

Σχετικά με τη χρήση νανοσωματιδίων στα αντηλιακά, όπως αναφέρεται στη σχετική βιβλιογραφία, το 1990 είχαν ήδη εμφανιστεί και τα πρώτα προϊόντα που περιείχαν νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου. Σχεδόν δέκα χρόνια αργότερα, το 1999, οι κατασκευαστές χρησιμοποίησαν και νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου (TGA, 2009).

Τα αντηλιακά προϊόντα απέκτησαν σταδιακά τη σημερινή τους μορφή και η σύστασή τους (ενεργά και μη ενεργά συστατικά) αλλάζει διαρκώς με στόχο να προσφέρουν ικανοποιητικότερη προστασία, να μην αποτελούν πιθανό κίνδυνο για την υγεία του χρήστη και παράλληλα να συμμορφώνονται με τη σχετική νομοθεσία. Η βιομηχανία των αντηλιακών αναπτύσσεται συνεχώς, αξιοποιώντας εξελίξεις από διάφορους επιστημονικούς και τεχνολογικούς τομείς. Ετησίως, παράγονται και χρησιμοποιούνται χιλιάδες τόνοι τέτοιων προϊόντων με μεγάλες ποσότητες να καταλήγουν, κυρίως, υδάτινους αποδέκτες (βλ. Danovaro et al, 2008).

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η εξέταση των προϊόντων αυτών, του τρόπου δράσης τους και των πιθανών κινδύνων που κρύβουν για την υγεία του χρήστη, αλλά και για το περιβάλλον, δηλαδή τον τελικό αποδέκτη όλων των ουσιών, φυσικών ή τεχνητών. Πιο συγκεκριμένα, στο Α μέρος, θα αναφερθούμε στην ηλιακή υπεριώδη ακτινοβολία και στα σύγχρονα αντηλιακά προϊόντα, τα οποία προτείνονται ως ένα συμπληρωματικό μέσο προστασίας από αυτήν (βλ. Diffey, 2001; WHO et al, 2002). Στο Β μέρος, θα εξετάσουμε τη δυνατότητα των συγκεκριμένων προϊόντων να προκαλέσουν προβλήματα στην υγεία και στο περιβάλλον.

Μέθοδος εκπόνησης διπλωματικής εργασίας

Για τη συλλογή των πληροφοριών χρησιμοποιήθηκε το διαδίκτυο, ενώ, επίσης, ορισμένα στοιχεία αντλήθηκαν και από έντυπο υλικό (πανεπιστημιακά συγγράμματα). Πραγματοποιήθηκε συλλογή ετικετών από αντηλιακά προϊόντα που κυκλοφορούν σε διάφορες χώρες μέσω διαδικτυακής αναζήτησης, ενώ, παράλληλα, αγοράστηκαν και τυχαία δείγματα από τοπικά καταστήματα. Κατασκευάστηκε λίστα με τα συχνά χρησιμοποιούμενα αντηλιακά φίλτρα και η λίστα εμπλουτίστηκε και με ορισμένα σπάνια εμφανιζόμενα ενεργά συστατικά. Παρόμοια μέθοδος εφαρμόστηκε και για τα μη ενεργά συστατικά, αλλά ιδιαίτερη βαρύτητα δόθηκε αποκλειστικά στα αντηλιακά φίλτρα. Για να καλυφθεί όσο το δυνατόν μεγαλύτερη βιβλιογραφία, η αναζήτηση πληροφοριών πραγματοποιήθηκε με το Google Scholar Search Engine και βασίστηκε σε λέξεις κλειδιά όπως: “Solar ultraviolet radiation”, “Sunscreens”, “Active Ingredients”, “Endocrine disruptors”, “Vitamin D” και “Wash off”. Ακόμη, απαιτήθηκε χρήση του εξειδικευμένου προγράμματος “Wolfram Mathematica 7”.

Μέρος Α: Τα αντηλιακά προϊόντα ως μέσο προστασίας από την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία

A.1 Υπεριώδης ηλιακή ακτινοβολία

Ο Ήλιος εκπέμπει ακτίνες X, υπεριώδη, ορατή, υπέρυθρη ακτινοβολία, αλλά και ραδιοκύματα. Το μεγαλύτερο τμήμα (~99 %) της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας ανήκει στο γνωστό ως «φως», δηλαδή στις φασματικές περιοχές του υπεριώδους, του ορατού και του υπέρυθρου (Μπάης και συν, 2008).

Η φασματική περιοχή της υπεριώδους τοποθετείται μεταξύ των ακτίνων X και του ορατού. Αν και συνήθως αναφερόμαστε μόνο στις UV-A, UV-B και UV-C, στη βιβλιογραφία (e.g. Estupiñan et al, 1996), συναντούμε και άλλες υποδιαιρέσεις. Πιο συγκεκριμένα, γίνεται λόγος για extreme UV (10-120 nm), far UV (120-200 nm), UV-C (200-280 nm), UV-B (280-315 nm) και UV-A (315-400 nm).

Στην ιστορική ανασκόπηση του εισαγωγικού μέρους, αναφέρθηκαν τα όρια όπως αυτά ορίστηκαν από το Δεύτερο Διεθνές Συνέδριο για το Φως (1932), δηλαδή UV-A: 400-315 nm, UV-B: 315-280 nm και UV-C: 280-100 nm. Ωστόσο, οι φωτοβιολόγοι, βασιζόμενοι στα βιολογικά αποτελέσματα, καθιέρωσαν τα εξής όρια: UV-A: 400-320 nm, UV-B: 320-290 nm και UV-C: 290-200 nm (Lucas et al, 2006), χωρίς αυτό να σημαίνει ότι η υπεριώδης σταματά στα 200 nm.

Πριν την εξασθένηση από την ατμόσφαιρα, η υπεριώδης ακτινοβολία είναι το 8,3% της ηλιακής ακτινοβολίας. Πιο συγκεκριμένα, οι Frederick et al (1989) αναφέρουν ότι η υπέρυθρη ακτινοβολία αποτελεί το 52,8 %, η ορατή το 38,9 %, η UV-A (320-400 nm) το 6,3%, η UV-B (280-320 nm) το 1,5% και η ακτινοβολία με μήκη κύματος μικρότερα των 280 nm (UV-C, όπως κάνουν το διαχωρισμό) το 0,5%.

Η υπεριώδης ηλιακή ακτινοβολία που, τελικά, φθάνει στην επιφάνεια της Γης αποτελείται από μήκη κύματος στην περιοχή της UV-A (το μεγαλύτερο τμήμα) και της UV-B (Μπάης και συν, 2008). Μόλις περίπου το 6% της ολικής υπεριώδους που φθάνει στην επιφάνεια του εδάφους σε μια καλοκαιρινή μέρα είναι UV-B (Diffey, 2002). Γενικά, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η αναλογία UV-A/UV-B είναι 20:1 (Kullavanijaya and Lim, 2005). Τα μικρότερα μήκη κύματος (υψηλότερες ενέργειες) τα απορροφά το οξυγόνο και το όζον, το οποίο απορροφά και στη φασματική περιοχή της UV-B (Frederick et al, 1989). Μετά την είσοδό της στην ατμόσφαιρα, η υπεριώδης ακτινοβολία αλληλεπιδρά με πολλούς παράγοντες, όπως είναι τα ατμοσφαιρικά συστατικά και τα σύννεφα, μέχρι να εκτεθούν οι ζώντες οργανισμοί σε αυτήν. Για μια συνοπτική αναφορά στους παράγοντες που διαμορφώνουν την ακτινοβολία UV, ο αναγνώστης παραπέμπεται σε επόμενη παράγραφο (§ A.1.2).

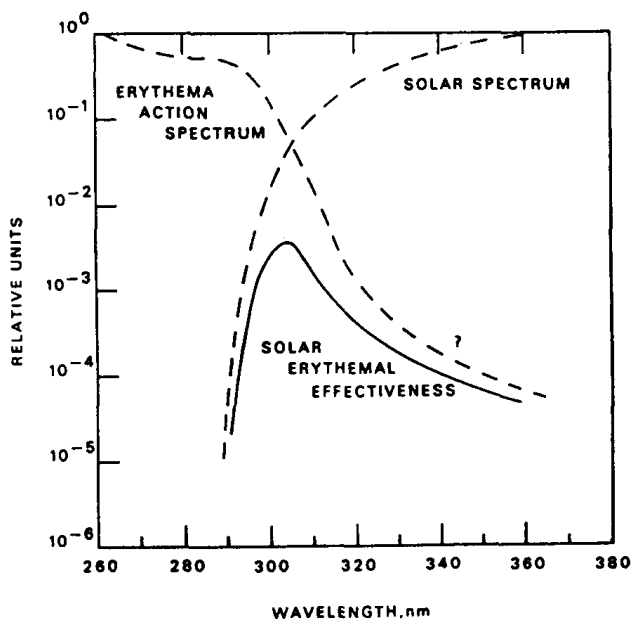
Σε γενικές γραμμές, μέγιστες τιμές στην ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας παρατηρούνται μεταξύ 10 μm και 16 μm (Kullavanijaya and Lim, 2005), χρονικό διάστημα εντός του οποίου απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στην έκθεση και συστήνεται περιορισμός της (WHO et al, 2002).

Η ακτινοβολία UV που φθάνει στην επιφάνεια διαχωρίζεται, επίσης, σε άμεση (κατευθείαν από τον Ήλιο) και σε διάχυτη (προέρχεται από τις σκεδάσεις της πάνω στα εμπόδια που συναντά κατά τη διάδοσή της). Όπως είναι φυσικό, προστασία

απαιτείται και από τις δύο συνιστώσες. Σε ένα σκιερό μέρος, η ακτινοβολία UV που δεχόμαστε μπορεί να φθάνει και το 50% της ολικής (WHO et al, 2002), λόγω της διάχυτης συνιστώσας. Επίσης, κατά την καλοκαιρινή περίοδο, εκτιμάται ότι περίπου το 60% της ερυθματογόνου ακτινοβολίας και το 56% της UV-A στη σκιά ενός δέντρου οφείλονται στη διάχυτη ακτινοβολία (Parisi et al, 2000). Τα προηγούμενα αναδεικνύουν την ανάγκη προστασίας ακόμα και σε σκιερούς χώρους.

Ο όρος «ερυθηματογόνος ακτινοβολία» χρησιμοποιείται ευρέως τα τελευταία χρόνια, έχοντας αντικαταστήσει, θα λέγαμε, την αναφορά μόνο στην UV-B για την ακτινοβολία που προκαλεί ερύθημα. Η ακτινοβολία UV-B διαφέρει από την υπολογιζόμενη ερυθματογόνο κατά έναν παράγοντα που καθορίζεται από τη ζενίθια γωνία του Ήλιου και τη συγκέντρωση του όζοντος. Οι McKenzie et al (2004) εκτιμούν ότι η UV-B₂₈₀₋₃₁₅ είναι 7,55 φορές μεγαλύτερη της ερυθματογόνου για ηλιακή ζενίθια γωνία 30° και ολική ποσότητα όζοντος 300 DU. Ο παράγοντας αυτός εκφράζει ικανοποιητικά τη σχέση των δύο ακτινοβολιών για μεγάλο εύρος ζενιθίων γωνιών και ποσοτήτων όζοντος. Επίσης, για την UV-B₂₈₀₋₃₂₀ και μόνο για το ζεύγος τιμών 30°, 300 DU, ο παράγοντας αυτός ανέρχεται στο 14,38, δηλαδή σχεδόν διπλασιάζεται (McKenzie et al, 2004). Τα προηγούμενα αναδεικνύουν την ιδιαιτερότητα της κάθε φασματικής περιοχής που εξετάζουμε, έστω και αν αυτές διαφέρουν ελάχιστα. Οι διαφορές οφείλονται στη μείωση της δυνατότητας απορρόφησης της UV από το όζον καθώς αυξάνεται το μήκος κύματος (McKenzie et al., 2004; Kudish and Evseev, 2011).

Η ερυθματογόνος ακτινοβολία (UV_{Ery}) είναι η ακτινοβολία ($Watt/m^2$) που προκύπτει από το ολοκλήρωμα ως προς λ (μήκος κύματος σε nm) του γινομένου της πυκνότητας ισχύος (ή πυκνότητα ροής της ισχύος, $I(\lambda)$ εκφρασμένη σε $Watt/m^2$ ανά nm) και μιας συγκεκριμένης συνάρτησης βάρους για τον προσδιορισμού του βιολογικού αποτελέσματος (erythmal weighting function). Επομένως, ισχύει: $UV_{Ery} = \int I(\lambda)w(\lambda)d\lambda$. Η συνάρτηση βάρους $w(\lambda)$ μειώνεται με την αύξηση του μήκους κύματος (δηλαδή από την UV-B προς την UV-A) και έχει ως εξής: $w(\lambda)=1$ για $250 < \lambda \leq 298$ nm ή $10^{0,094(298-\lambda)}$ για $298 < \lambda \leq 328$ nm ή $10^{0,015(139-\lambda)}$ για $328 < \lambda \leq 400$ nm ή 0 για $\lambda > 400$ nm (McKenzie et al, 2003; 2004).



Εικόνα 1: Το διπλανό διάγραμμα είναι κατατοπιστικό για όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως. Όπως βλέπουμε, για $\lambda = 307$ nm έχουμε μέγιστο στη δυνατότητα πρόκλησης ερυθήματος. (Πηγή: Cesarini, 1996).

Σημείωση: ο όρος “erythema action spectrum” αναφέρθηκε προηγουμένως ως “erythmal weighting function”

A.1.1 UV Index

Ο UV Index (Δείκτης Υπεριώδους) είναι ο αδιάστατος αριθμός που προκύπτει από τον πολλαπλασιασμό της UV_{Ery} ($Watt/m^2$) με το $40 m^2/Watt$ με τα 250 nm και τα 400 nm να είναι το κάτω και το άνω όριο αντίστοιχα του ολοκληρώματος που αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. 1 UV Index αντιστοιχεί σε UV_{Ery} ίση με $0,025 Watt/m^2$ (WHO et al, 2002; McKenzie et al, 2003;2004).

Ο συγκεκριμένος δείκτης χρησιμοποιείται για την ενημέρωση του κοινού σχετικά με την επικινδυνότητα της ερυθματογόνου ακτινοβολίας. Οι τιμές του UV Index μπορούν να χαρακτηριστούν ως χαμηλές (low: 1,2), ως μέτριες (moderate: 3,4,5), ως υψηλές (high: 6,7), ως πολύ υψηλές (very high: 8,9,10) ή ως ακραίες (extreme: ≥ 11) και για τη γραφική αναπαράστασή τους προτείνεται η χρήση συγκεκριμένων χρωμάτων (WHO et al, 2002). Γενικά, συνηθίζεται είτε να χρησιμοποιούνται χάρτες με χρωματικές κλίμακες είτε χάρτες στους οποίους αναγράφονται οι αριθμοί. Οι τιμές του ανακοινώνονται σε διάφορα μέσα επικοινωνίας είτε ως πραγματικές – μετρούμενες είτε ως προβλέψιμες για την επόμενη ημέρα ή για μια σειρά ημερών.

Αν και προτείνεται η χρήση ενός διεθνούς χρωματικού κώδικα, αυτός μπορεί να μην εφαρμόζεται από όλες τις σχετικές υπηρεσίες. Ακόμη, η χρήση του κώδικα αυτού δεν ενδείκνυται για την παρουσίαση μέγιστων τιμών, ειδικά εάν αυτές είναι πολύ μεγαλύτερες του 11 (βλ. Liley and McKenzie, 2006). Επομένως, ο αναγνώστης δεν πρέπει να θεωρήσει τα προτεινόμενα χρώματα ως υποχρεωτικά εφαρμοζόμενα. Σε κάθε περίπτωση, ο χάρτης που παρέχεται συνοδεύεται με τη δική του χρωματική κλίμακα και ο ενδιαφερόμενος θα πρέπει να τη συμβουλευτεί. Ωστόσο, δε χωρά αμφιβολία ότι η χρήση ενός κοινού διεθνούς χρωματικού κώδικα, στις περισσότερες περιπτώσεις, καθιστά την ανάγνωση και την εξαγωγή των αντίστοιχων συμπερασμάτων πιο εύκολες. Για λόγους πληρότητας, παραθέτουμε τα διεθνώς προτεινόμενα χρώματα (WHO et al, 2002).

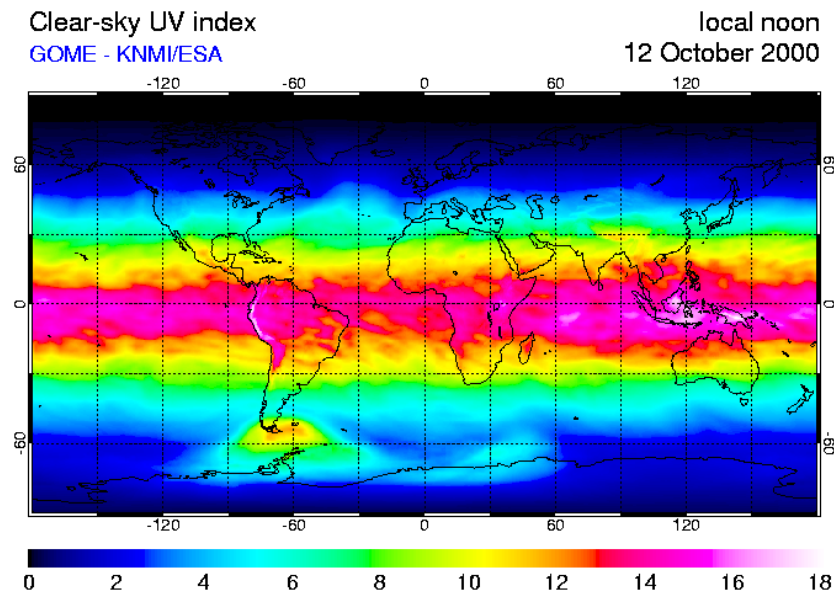


Εικόνα 2: Προτεινόμενος χρωματικός κώδικας
(Πηγή: WHO et al, 2002)

Έξω από την ατμόσφαιρα της Γης, ο UV Index παίρνει πολύ μεγάλες τιμές που φθάνουν περίπου το 300 (McKenzie et al, 2003; Liley and McKenzie, 2006). Η ατμόσφαιρα δρα ως φίλτρο με αποτέλεσμα οι υψηλότερες τιμές να κυμαίνονται στο 20 με 25 σε υψηλά υψόμετρα σε τροπικές περιοχές, όπως στο Περού και στη Χαβάη (Liley and McKenzie, 2006). Στον Ισημερινό και κοντά στην επιφάνεια της θάλασσας, οι υψηλότερες τιμές που παρατηρούνται είναι περίπου 16 (Liley and McKenzie, 2006) με τις 9 έως 12 να είναι συνηθισμένες (Austin et al, 1994).

Προχωρώντας προς τους πόλους, οι τιμές αυτές μειώνονται (αναφερόμενοι πάντα στο ίδιο υψόμετρο) με τις τιμές μεταξύ 0 – 1 να θεωρούνται φυσιολογικές για

τους πόλους (Austin et al, 1994). Στην Παταγονία, σημειώνονται τιμές γύρω στο 8 και στην Ανταρκτική, παρατηρούνται τιμές γύρω στο 4 – 5 κατά τους καλοκαιρινούς μήνες (Cede et al, 2002). Οι υψηλές τιμές στις περιοχές αυτές αρχίζουν από την Άνοιξη, εξαιτίας και της αραίωσης του στρώματος του όζοντος με τις μετρήσεις να εμφανίζονται περισσότερο αυξημένες σε μεγαλύτερα υψόμετρα (Cede et al, 2002). Αρκετά κατατοπιστική είναι η εικόνα που ακολουθεί και αφορά τον μήνα Οκτώβριο.

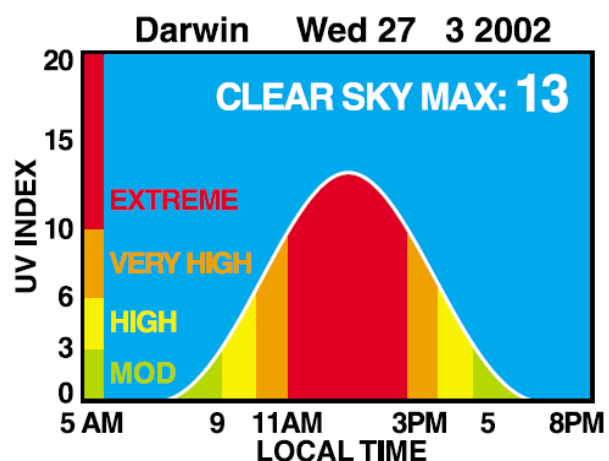


Εικόνα 3: Γεωγραφική κατανομή του UV Index κατά το τοπικό μεσημέρι στις 12/10/2000 (Πηγή: KNMI / TEMIS)

Ο Οκτώβριος είναι ο δεύτερος μήνας του Φθινοπώρου στο Β. Ημισφαίριο και της άνοιξης στο Ν. Ημισφαίριο. Οι υψηλές τιμές στην Ανταρκτική μπορούν να αποδοθούν στην αραίωση του όζοντος. Ακόμη, η αραίωση αυτή είναι γνωστό ότι επηρεάζει τα νοτιότερα δίκτυα μέτρησης (Cede et al, 2002).

Εξαιτίας του συνδυασμού της αραίωσης του προστατευτικού στρώματος και τυχόν ανακλάσεων στην επιφάνεια (π.χ. στο χιόνι) είναι δυνατόν να σημειωθούν μεγαλύτερες τιμές. Για παράδειγμα, στην Ανταρκτική, ο συνδυασμός της αραίωσης και της ανάκλασης στο χιόνι μπορεί να οδηγήσει σε τιμές του UV Index γύρω στο 16 (Liley and McKenzie, 2006).

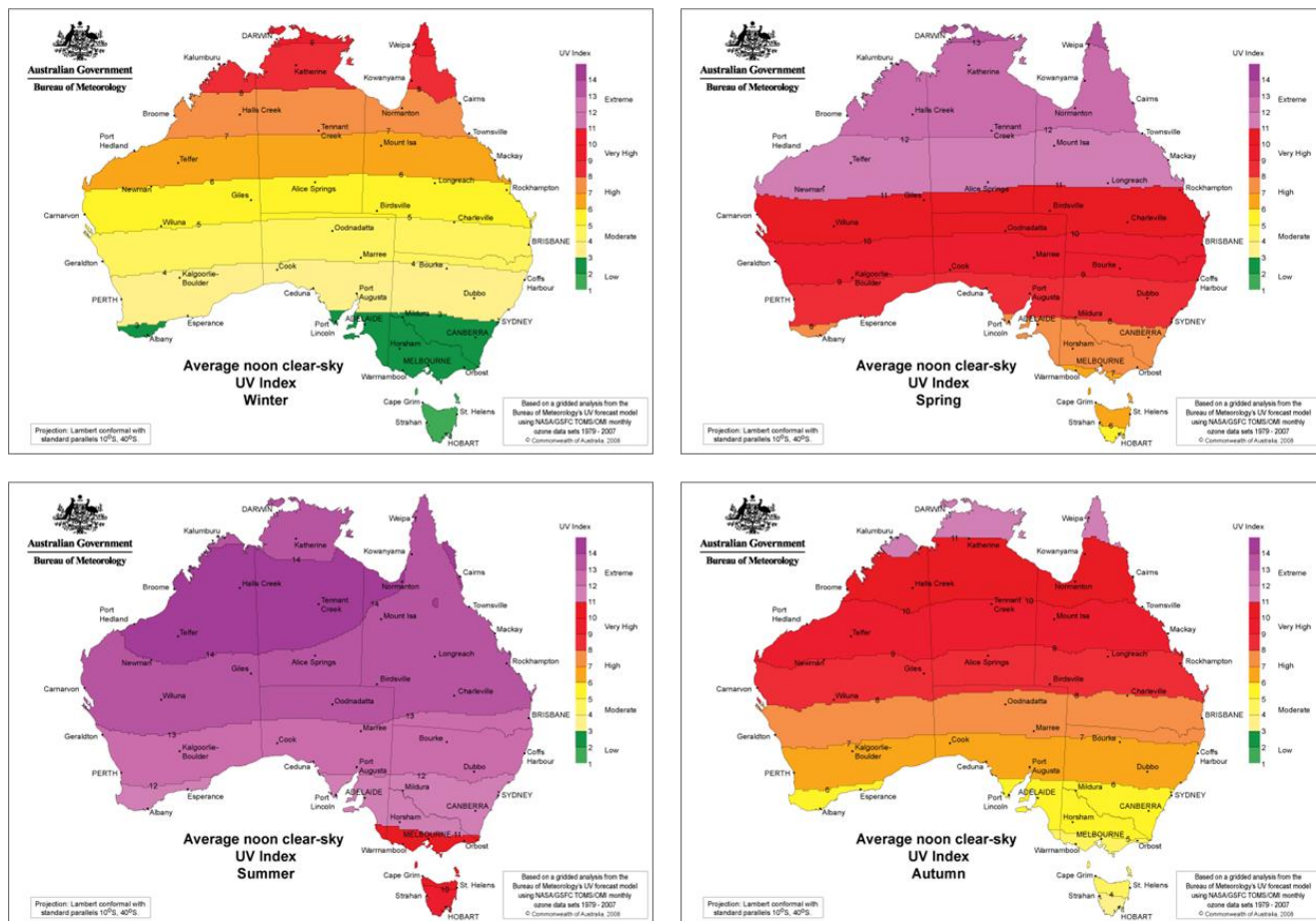
Στη διπλανή εικόνα φαίνεται η διακύμανση του UV Index στην πόλη Darwin της Αυστραλίας (27/03/02), όπως καταμετρήθηκε από τη μετεωρολογική υπηρεσία της χώρας (WHO et al, 2002). Η πόλη Darwin είναι σχετικά κοντά στην τροπική ζώνη και, επίσης, υπενθυμίζεται ότι ο Μάρτιος είναι ο πρώτος μήνας του Φθινοπώρου του Νότιου Ημισφαιρίου



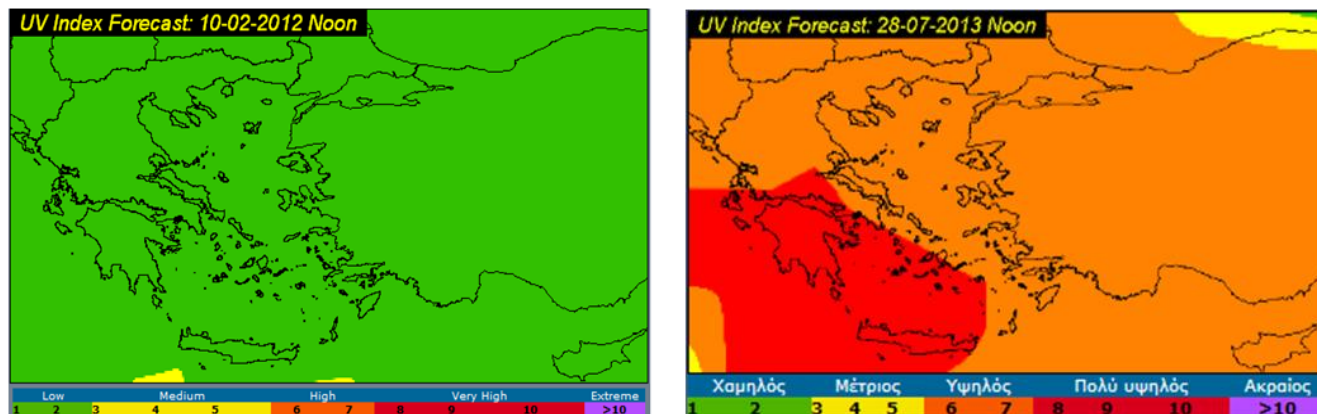
Εικόνα 4: (ο χρωματικός κώδικας διαφέρει από το συνηθισμένο, Πηγή: WHO et al, 2002)

(όπως ο Σεπτέμβριος στο Βόρειο Ημισφαίριο). Επομένως, οι υψηλές τιμές δικαιολογούνται. Στο διάγραμμα το κόκκινο χρώμα καλύπτει το χρονικό διάστημα μεταξύ 11 πμ και 3 μμ.

Σχετικά με την εποχική μεταβολή, παραθέτουμε την εικόνα που ακολουθεί, η οποία δίνει τους μέσους δείκτες για τις 4 εποχές στην Αυστραλία. Παρατηρούμε ότι ακόμα και το χειμώνα (Ιούνιος, Ιούλιος, Αύγουστος) καταγράφονται σημαντικά υψηλές τιμές στις τροπικές περιοχές της χώρας.



Εικόνα 5: Εποχική μεταβολή του UV Index (Πηγή: Bureau of Meteorology, Australian Government)



Εικόνα 6: Η πρόγνωση στοχεύει στην ενημέρωση του κοινού ώστε να προσαρμόσει τις δραστηριότητές και την προσωπική του ασφάλεια. Στην Ελλάδα, το Εθνικό

Δίκτυο Μέτρησης της Υπεριώδους Ηλιακής Ακτινοβολίας παρέχει δελτία πρόγνωσης καθημερινά, διαθέσιμα στην ιστοσελίδα <http://www.uvnet.gr/uvnet.gr/?request=start>. Η αντίθεση μεταξύ μιας τυπικής χειμερινής και μιας καλοκαιρινής ημέρας είναι εμφανής (Πηγή: Εθνικό Δίκτυο Μέτρησης της Υπεριώδους Ακτινοβολίας).

A.1.2 Παράγοντες διαμόρφωσης της υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας

Πριν την είσοδο στην ατμόσφαιρα, εξαιτίας μεταβαλλόμενων παραγόντων, όπως η ηλιακή δραστηριότητα και η απόσταση Γης – Ήλιου, παρατηρούνται μεταβολές στην εκπομπή, στη διάδοση και στην ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας (βλ. Μπάης και συν, 2008).

Στην παράγραφο αυτή, θα αναφερθούμε συνοπτικά στους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν τη διάδοση της υπεριώδους ακτινοβολίας μετά την είσοδό της στην ατμόσφαιρα, όπως είναι το στρώμα του όζοντος και τα νέφη. Θα περιοριστούμε στη συνοπτική αναφορά, αφού μια εκτενέστερη περιγραφή βρίσκεται εκτός των πλαισίων της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας.

Ωστόσο, θα δοθεί ιδιαίτερη βαρύτητα στη σχέση του όζοντος με την υπεριώδη ακτινοβολία, αφού στην παρουσία τους οφείλεται, όπως θα δούμε στη συνέχεια, η έναρξη, η ύπαρξη και η διατήρηση της ζωής.

A.1.2.1 Όζον

Όπως εκτιμάται, η υπεριώδης ακτινοβολία υψηλής ενέργειας (με $\lambda < 250$ nm, περιοχή της UV-C) ήταν η κυριότερη πηγή ενέργειας για τη Γη στα πρώτα χρόνια της ιστορίας της (Miller and Urey, 1959). Παρά το γεγονός ότι αποτελεί σημαντικό παράγοντα κινδύνου για τη ζωή των έμβιων όντων, η δημιουργία της ίδιας της ζωής οφείλεται σε σημαντικό βαθμό σε αυτήν.

Η υπεριώδης ακτινοβολία σε συνδυασμό και με άλλες πηγές ενέργειας (π.χ. κεραυνοί, εκκενώσεις Corona) θεωρείται ότι επέδρασε πάνω στα συστατικά της ατμόσφαιρας της Γης, όπως ήταν διαμορφωμένη στα αρχικά στάδια ύπαρξης του πλανήτη, δημιουργώντας οργανικές ενώσεις (Oparin, 1938; Miller and Urey 1959). Τα συστατικά αυτά ήταν το μεθάνιο, η αμμωνία, οι υδρατμοί και το υδρογόνο (Oparin, 1938). Η δυνατότητα των εν λόγω συστατικών να δημιουργήσουν οργανικές ενώσεις με κατάλληλη προσφορά ενέργειας έχει επιβεβαιωθεί και με εργαστηριακά πειράματα. Ο Miller (1953) απέδειξε ότι οι συνθήκες που επικρατούσαν τότε στη Γη μπορούσαν να οδηγήσουν στη δημιουργία αμινοξέων.

Οι οργανικές ενώσεις διαλύθηκαν στις υδάτινες μάζες του πλανήτη, όπου ξεκίνησε η δημιουργία της ζωής. Το νερό πρόσφερε προστασία (σε περιορισμένο βαθμό) από την υπεριώδη ακτινοβολία, δημιουργήθηκαν οι πρώτοι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί, άρχισαν να παράγουν οξυγόνο και αυτό απελευθερώθηκε στην ατμόσφαιρα. Υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας στο οξυγόνο, άρχισε να σχηματίζεται το όζον και το προστατευτικό στρώμα του. Οι οργανισμοί μπορούσαν πια να επιβιώσουν και εκτός του νερού (Wald, 1964). Η παρουσία του συγκεκριμένου προστατευτικού στρώματος ήταν αυτή που επέτρεψε στη ζωή να εξελιχτεί στη

σημερινή μορφή της. Εκτιμάται ότι η ηλικία του ανέρχεται στα 2×10^9 χρόνια (Cockell, 2000).

Το ατμοσφαιρικό όζον προσφέρει σημαντική προστασία από τις βλαπτικές επιδράσεις της υπεριώδους ακτινοβολίας λόγω της ικανότητάς του να την απορροφά. Το στρατοσφαιρικό όζον λειτουργεί σαν φυσική ασπίδα και οι διακυμάνσεις σε αυτό διαμορφώνουν την ποσότητα της υπεριώδους που καταλήγει στην επιφάνεια της Γης. Παράγεται στις τροπικές περιοχές (μέγιστο στην ηλιακή ακτινοβολία) και μεταφέρεται προς τους Πόλους της Γης λόγω της γενικής κυκλοφορίας της ατμόσφαιρας. Η κυκλοφορία αυτή, λόγω των επικρατούντων ατμοσφαιρικών συνθηκών, παρεμποδίζεται κατά τον πολικό χειμώνα και επανέρχεται κατά το πολικό καλοκαίρι (Ζερεφός, 1984). Το τροποσφαιρικό όζον, αν και απορροφά και αυτό (Bais et al, 2007), δεν είναι επιθυμητό λόγω των βλαπτικών επιδράσεών του (Lippmann, 1989).

Το οξυγόνο και το όζον της στρατόσφαιρας απορροφούν την UV-C και αυτή δεν καταφέρνει να φθάσει στην επιφάνεια της Γης. Η UV-B απορροφάται σε μεγάλο βαθμό από το όζον και μόνο ένα μέρος της καταλήγει στην επιφάνεια του πλανήτη, το οποίο καθορίζεται και από την κατάσταση του στρώματος του όζοντος (Frederick et al, 1989). Αντίθετα, η UV-A φθάνει στην επιφάνεια σχεδόν ανεπηρέαστη, αφού μόνο ένα ποσοστό μικρότερο του 3% αυτής απορροφάται από το όζον (Seckmeyer et al, 2008). Η απορρόφηση της υπεριώδους από το όζον μειώνεται με την αύξηση του μήκους κύματος και δεν παρατηρείται για $\lambda > 350 \text{ nm}$ (Kudish and Evseev, 2011).

Τις τελευταίες δεκαετίες διαπιστώθηκε αραίωση του στρώματος λόγω της εκπομπής ουσιών που το καταστρέφουν, όπως οι χλωροφθοράνθρακες. Οι ουσίες αυτές, όμως, έχουν αρχίσει να μειώνονται λόγω συγκεκριμένων πολιτικών αποφάσεων με κυριότερη την εφαρμογή του γνωστού Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ (van Dijk et al, 2013). Η μεγαλύτερη αραίωση παρατηρείται στην Ανταρκτική κατά την τοπική άνοιξη σε ετήσια βάση (van Dijk et al, 2013). Μείωση παρατηρείται και στην Αρκτική σε μικρότερο βαθμό (McKenzie et al, 2003). Το 2011, όμως, παρατηρήθηκε πρωτοφανή μεγάλη αραίωση και σε αυτήν την περιοχή του πλανήτη (Manney et al, 2011). Στα μεσαία γεωγραφικά πλάτη, η αραίωση είναι μικρότερη και στους τροπικούς οι μεταβολές του όζοντος δεν κρίνονται σημαντικές (McKenzie et al, 2003).

Σε παγκόσμιο επίπεδο, σε γενικές γραμμές, το στρώμα του όζοντος παρουσιάζει μέγιστο την άνοιξη (Ζερεφός, 1984, UiO, 2011). Επίσης, η αποτελεσματικότητα του ηλιακού φωτός να προκαλέσει ερύθημα (erythema effectiveness) είναι μεγαλύτερη το φθινόπωρο – χαμηλότερες συγκεντρώσεις όζοντος (UiO, 2011) – από ότι την άνοιξη (Diffey and Larkö, 1984). Επιπλέον, το στρώμα του όζοντος είναι αραιότερο στις τροπικές περιοχές συγκριτικά με τα μεγαλύτερα γεωγραφικά πλάτη (UiO, 2011).

Το όζον αναμένεται να επιστρέψει σε ικανοποιητικά παρελθοντικά επίπεδα μέσα στις επόμενες δεκαετίες (Bais et al, 2011). Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφέρουμε ότι ακόμα και οι συνεχιζόμενες εκπομπές των θερμοκηπικών αερίων συνεισφέρουν θετικά στην αποκατάσταση του όζοντος. Όπως είναι γνωστό προκαλούν τη θέρμανση της τροπόσφαιρας (υπερθέρμανση με αρνητικές επιπτώσεις

στην υγεία), αλλά οδηγούν στην ψύξη της στρατόσφαιρας. Σε γενικές γραμμές, η ψύξη αυτή επιβραδύνει τις διεργασίες καταστροφής του όζοντος. Οι συνεχιζόμενες εκπομπές, αν και δημιουργούν κλιματικό πρόβλημα, σε συνδυασμό με τις απαγορευτικές και περιοριστικές αποφάσεις για την παραγωγή και τη χρήση των ODS (Ozone Depleting Substances) συνεισφέρουν στη συντομότερη ανάκαμψη του στρώματος του όζοντος (Dyominov and Zadorozhny 2005;2008).

Η σημασία της ανάκαμψης αυτής είναι ιδιαίτερη, αφού π.χ. εκτιμάται ότι λόγω του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ και των τροποποιήσεών του, θα αποφευχθούν 2 εκ. περιστατικά δερματικών κακοηθειών (van Dijk et al, 2013). Αναμένεται ότι, κατά τη διάρκεια του 21^{ου} αιώνα, η ερυθματογόνος ακτινοβολία θα μειωθεί και η μείωση αυτή θα είναι στατιστικά σημαντικότερη στις περιοχές που εμφανίζουν το μεγαλύτερο πρόβλημα βάσει των σημερινών δεδομένων (Tourpali et al, 2009).

A.1.2.2 Νέφη

Τα νέφη, κατά κύριο λόγο, σκεδάζουν την υπεριώδη ακτινοβολία και η σκέδαση εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το είδος και το πάχος τους. Απορρόφηση μπορεί να παρατηρηθεί, εάν εντός των νεφών υπάρχουν μόρια με αυτήν τη δυνατότητα (Μπάης και συν, 2008).

Εξαιτίας των νεφών, μπορούμε να έχουμε μέχρι και ολική εξασθένηση της υπεριώδους (Μπάης και συν, 2008). Κατά τους χειμερινούς μήνες, η εξασθένηση λόγω των νεφών φθάνει σε μέγιστες τιμές και είναι σύνηθες να ξεπερνά το 50% (Frederick et al, 1989). Ωστόσο, υπό προϋποθέσεις, ενδέχεται να ενισχύσουν την ακτινοβολία, αλλά η αύξηση αυτή είναι μικρή, διαρκεί λίγο και οφείλεται στην ύπαρξη λαμπερών και διάσπαρτων νεφών (Μπάης και συν, 2008).

Επιπλέον, το ποσό της ακτινοβολίας που, μετά την αλληλεπίδραση με τα νέφη, κινείται προς την αντίθετη κατεύθυνση (προς τα πάνω) αποτελεί λόγο για ενίσχυση της υπεριώδους σε περιοχές που βρίσκονται σε μεγαλύτερο υψόμετρο από τα σύννεφα (Bais et al., 2006).

A.1.2.3 Ατμοσφαιρική ρύπανση

Είναι γνωστό ότι η εκπομπή των ρύπων μεταβάλλει τη σύσταση της ατμόσφαιρας, επιδρά στο κλιματικό σύστημα και δημιουργεί προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία. Επιπλέον, συγκεκριμένοι ρύποι (π.χ. χλωροφθοράνθρακες), εξαιτίας του μεγάλου χρόνου ζωής τους και της δυνατότητάς τους να καταστρέφουν το όζον, κατορθώνουν να φτάσουν στη στρατόσφαιρα και να προκαλέσουν αραίωση στο προστατευτικό στρώμα του όζοντος, αυξάνοντας την υπεριώδη ακτινοβολία που κατευθύνεται προς τη γήινη επιφάνεια.

Ωστόσο, στο στρώμα της τροπόσφαιρας, οι ρύποι μπορούν να περιορίσουν την υπεριώδη ακτινοβολία μέσω απορρόφησης ή σκέδασης. Για παράδειγμα, το τροποσφαιρικό όζον (O₃), τα οξείδια του αζώτου (NO_x) και το διοξείδιο του θείου (SO₂) είναι απορροφητές της υπεριώδους ακτινοβολίας (Bais et al, 2006).

Η απορρόφηση και η σκέδαση από τα αιωρούμενα σωματίδια μπορεί να

προκαλέσει αξιόλογη μείωση στην ποσότητα της υπεριώδους. Η ύπαρξη των αιωρούμενων σωματιδίων είναι ικανή να οδηγήσει σε μείωση στις αναμενόμενες τιμές του UV Index και η ερυθματογόνο ακτινοβολία να βρίσκεται σε χαμηλότερα επίπεδα έως και -50% από το αναμενόμενο (Wenny et al, 2001).

Επομένως, η ατμοσφαιρική ρύπανση επηρεάζει αρνητικά την υπεριώδη ακτινοβολία λειτουργώντας σαν φίλτρο (Elminir, 2007). Ακόμη, αναμένουμε στα αστικά περιβάλλοντα να εμφανίζεται εξασθενημένη σε σχέση με τα προάστια και άλλες περιοχές. Οι Acosta και Evans (2000) αναφέρουν ότι στην Πόλη του Μεξικού (πρωτεύουσα του Μεξικού) κατά τις ημέρες υψηλής ρύπανσης, η UV-B μπορεί να είναι μειωμένη σε ποσοστό μεγαλύτερο του 40% συγκριτικά με εκείνη των προαστίων, ενώ οι φυσιολογικές τιμές της διαφοράς κυμαίνονται στο 20%.

A.1.2.4 Ανακλαστικότητα της επιφάνειας

Το είδος της υποκείμενης επιφάνειας επηρεάζει την ποσότητα της υπεριώδους ακτινοβολίας που δέχεται κάποιος επάνω σε αυτήν, αφού η ανάκλαση μπορεί να αυξήσει σημαντικά την υπεριώδη ακτινοβολία.

Για παράδειγμα, το φρέσκο χιόνι και ο πάγος ανακλούν έως και το 90% της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, η στεγνή άμμος το 20% και το νερό λιγότερο από το 10% (Μπάης και συν, 2008). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση που οι περιοχές που ανακλούν παρουσιάζουν νεφοκάλυψη. Λόγω του φαινομένου της σκέδασης, ένα μέρος της ανακλώμενης από το έδαφος ακτινοβολίας επιστρέφει προς την επιφάνεια του εδάφους, αυξάνοντας την έκθεση (Bais et al, 2007, Μπάης και συν, 2008).

Η ανακλαστικότητα της επιφάνειας μπορεί να μεταβληθεί μόνιμα ή προσωρινά, όπως, για παράδειγμα, λόγω ανθρώπινων δραστηριοτήτων που μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά της ίδιας της επιφάνειας ή λόγω καιρικών φαινομένων (π.χ. χιονόπτωση). Όπως διαπιστώθηκε από έρευνα των Smolskaia et al (2003) στις γαλλικές Άλπεις, μια μικρή χιονόπτωση είναι ικανή να προκαλέσει αξιόλογη αύξηση στην ερυθματογόνο ακτινοβολία, αφού αυξάνει την ανακλαστικότητα του εδάφους της περιοχής.

A.1.2.5 Γεωγραφικό πλάτος, ζενίθια γωνία και ύψος του Ήλιου

Το γεωγραφικό πλάτος ενός τόπου (γωνία που σχηματίζει η κατακόρυφος με τον ισημερινό), η ζενίθια γωνία (η γωνία που σχηματίζει η διεύθυνση των ακτίνων με την κατακόρυφο) και η συμπληρωματική της, δηλ. το ύψος του Ήλιου (γωνία που σχηματίζει η διεύθυνση διάδοσης με τον ορίζοντα) καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό τη ροή της ηλιακής ακτινοβολίας στον τόπο αυτόν.

Στην τροπική ζώνη, παρατηρείται μέγιστο στην ηλιακή ακτινοβολία λόγω της κάθετης πρόσπτωσης (Μπάης και συν, 2008). Η ακτινοβολία που δέχεται η επιφάνεια της Γης μειώνεται με την αύξηση της απόστασης από τον Ισημερινό και, όπως προκύπτει εύλογα, αυτό συμβαίνει και για τη συνιστώσα της υπεριώδους (Diffey, 1990).

Η κλίση των ηλιακών ακτινών καθορίζει την εξασθένιση τους, καθώς όσο αυξάνεται, αυξάνεται και η διαδρομή των ακτινών έως ότου φθάσουν στην επιφάνεια του εδάφους. Η μικρότερη κλίση δίνει την ελάχιστη εξασθένιση (Μπάης και συν, 2008). Για παράδειγμα, κατά την ανατολή ή τη δύση του Ήλιου, παρατηρείται η μεγαλύτερη δυνατή εξασθένιση, σε αντίθεση με τις μεσημεριανές ώρες (μικρές ζενίθιες γωνίες, μεγάλα ύψη του Ήλιου). Επιπλέον, κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, ο Ήλιος βρίσκεται σε υψηλότερες θέσεις και για το λόγο αυτόν, η ακτινοβολία εμφανίζεται ενισχυμένη τη συγκεκριμένη περίοδο (Μπάης και συν, 2008).

A.1.2.6 Νερό

Το νερό δεν είναι απορροφητής της υπεριώδους ακτινοβολίας. Αντίθετα, απορροφά στη φασματική περιοχή της υπέρυθρης και αυτός είναι ο λόγος που οι υδρατμοί συνεισφέρουν στη θέρμανση του πλανήτη (βλ. Μπάης, 2011). Το νερό ανακλά ένα μικρό ποσοστό, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Επιπλέον, είναι προφανές ότι οι λουόμενοι δεν προστατεύονται από το νερό.

Εκτιμάται ότι το 95 % της υπεριώδους μπορεί να διαπεράσει το νερό, το 40% φθάνει στο μισό μέτρο από την επιφάνεια και το 50% καταφέρνει να διεισδύσει έως τα 3μ. (WHO, 1995; 1996). Βέβαια, τα συγκεκριμένα ποσοστά προσαρμόζονται στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του κάθε τύπου νερού. Για παράδειγμα, η παρουσία υψηλού οργανικού φορτίου ενισχύει την απορρόφηση (Foster and Morris, 1974).

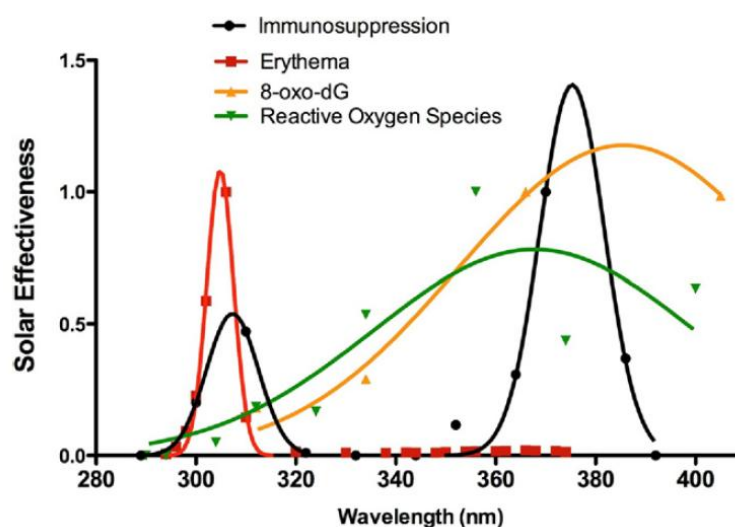
Έχει επικρατήσει η άποψη ότι οι σταγόνες του νερού πάνω στο δέρμα μπορούν να δράσουν ως φακοί, αυξάνοντας τις πιθανότητες για έγκαυμα. Αν και θεωρητικά κάτι τέτοιο θα ήταν εφικτό, στην πράξη μπορεί να συμβεί μόνο υπό προϋποθέσεις. Για παράδειγμα, θα πρέπει το άτομο να μένει ακίνητο ως προς τον Ήλιο για να μην προέρχονται συνεχώς από διαφορετική διεύθυνση οι όποιες ακτίνες αλληλεπιδρούν με τη σταγόνα (Egri et al., 2010). Σε γενικές γραμμές, οι πιθανότητες για να συμβεί αυτό είναι ελάχιστες, αφού, π.χ., το άτομο πραγματοποιεί κινήσεις, οι ίδιες οι σταγόνες κινούνται, απομακρύνονται ή εξατμίζονται.

A.1.3 Επιδράσεις της ηλιακής υπεριώδους ακτινοβολίας

Η ηλιακή υπεριώδης ακτινοβολία, όπως είναι προφανές, αρχικά αλληλεπιδρά με όλη την εξωτερική επιφάνεια του ακάλυπτου ανθρώπινου σώματος (δέρμα, οφθαλμοί, τρίχες). Στη συνέχεια, ανάλογα με τη διεισδυτική ικανότητα των διαφόρων μηκών κύματος, μπορεί να εισχωρεί βαθύτερα έχοντας παράλληλα τη δυνατότητα να προκαλέσει μια ποικιλία βιολογικών προβλημάτων προσωρινού ή χρόνιου χαρακτήρα. Στις βιολογικές επιδράσεις οξέος χαρακτήρα, συγκαταλέγονται, για παράδειγμα, το ερύθημα και το μαύρισμα. Αντίθετα, ως αποτελέσματα της χρόνιας έκθεσης θεωρούνται η φωτογήρανση και η καρκινογένεση. Ακόμη, η πιθανή επαγόμενη ανοσοκαταστολή μπορεί να έχει είτε προσωρινό είτε χρόνιο χαρακτήρα (βλ. Diffey, 1991; Matsumura and Ananthaswamy, 2004).

Σε γενικές γραμμές, η υπεριώδης ακτινοβολία Β θεωρείται πιο επικίνδυνη από την Α (Diffey, 1998). Ωστόσο, όσον αφορά το δέρμα, η UV-A διεισδύει πολύ

βαθύτερα από την από την UV-B (Archer, 2010) και, όπως εκτιμάται, το 1% φθάνει στον υποδερμικό ιστό. Αντίθετα, η UV-B δεν ξεπερνά το χόριο και, πρακτικά, μηδενίζεται εντός αυτού (WHO, 1995). Η UV-B συνδέεται περισσότερο με την πρόκληση ερυθήματος και η UV-A με την καταστολή συγκεκριμένων λειτουργιών του ανοσοποιητικού συστήματος, αλλά και με την πρόκληση οξειδωτικών διεργασιών (βλ. Halliday et al, 2011; Cadet, 2009). Στο σχήμα της εικόνας 7, φαίνεται η δυνατότητα / αποτελεσματικότητα των δύο αυτών ακτινοβολιών να προκαλέσουν ανοσοκαταστολή, ερύθημα, οξειδωτική βλάβη στο DNA και παραγωγή δραστικών μορφών οξυγόνου.



Εικόνα 7 (Πηγή: Halliday et al, 2011)

Η 8-oxo-dG είναι προϊόν οξείδωσης της γουανίνης και, επομένως, δηλώνει βλάβη στο DNA. Όπως, φαίνεται στο σχήμα, η UV-A είναι πιο αποτελεσματική στη συγκεκριμένη δράση συγκριτικά με την UV-B. Ωστόσο, το DNA είναι ένα από τα κυριότερα χρωμοφόρα που απορροφούν την UV-B (Halliday et al, 2011), η οποία, γενικά, έχει ισχυρότερη μεταλλαξιογόνο δράση από την UV-A (Στρατηγός και Αντωνίου, 2002). Βέβαια, η υψηλή διεισδυτική ικανότητα της UV-A της επιτρέπει να διεισδύει εύκολα και βαθύτερα και η πρόκληση μεταλλάξεων στο επίπεδο της βασικής στιβάδας της επιδερμίδας είναι πιθανή. Τέτοιες βλάβες στα συνεχώς διαιρούμενα κύτταρα της βασικής στιβάδας παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, αφού αποτελούν αιτία ανάπτυξης δερματικών κακοηθειών (Halliday et al, 2011).

Η κατασταλτική επίδραση της UV στο ανοσοποιητικό σύστημα, η οποία ενδέχεται να αποτέλεσε και συνέπεια της ίδιας της βλάβης στο DNA (Matsumura and Ananthaswamy, 2004), είναι ικανή να περιορίσει την άμυνα του οργανισμού έναντι των δερματικών κακοηθειών, αλλά και έναντι λοιμωδών νοσημάτων και άλλων προβλημάτων υγείας (WHO, 1995; Nishigori et al, 1996; Kelly et al, 2000; Norval, 2001; 2002; Halliday et al, 2011). Επίσης, πιθανό είναι και το ενδεχόμενο να περιορίζει την αποτελεσματικότητα διάφορων εμβολιασμών (Kelly et al, 2000; Norval, 2001).

Οι γνωστότερες δερματικές κακοήθειες που αποδίδονται στην υπεριώδη ακτινοβολία (UV-A και, κυρίως, UV-B) είναι το βασικοκυτταρικό καρκίνωμα, το ακανθοκυτταρικό καρκίνωμα και το κακόηθες μελάνωμα (Diffey, 1998; de Vries and Coebergh, 2004), το οποίο είναι λιγότερο σύνηθες από τα δύο προηγούμενα, αλλά είναι, όμως, πολύ πιο θανατηφόρο (de Vries and Coebergh, 2004). Η επεισοδιακή έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία, π.χ. κατά τη διάρκεια συνηθισμένων δραστηριοτήτων κατά το χρονικό διάστημα των καλοκαιρινών διακοπών, φαίνεται να είναι ο σημαντικότερος παράγοντας κινδύνου για την εμφάνιση του μελανώματος στα άτομα με δέρμα λευκού χρώματος (Hill et al, 1992; de Vries and Coebergh, 2004). Η αθροιστική έκθεση σχετίζεται περισσότερο με τους δύο τύπους των καρκινωμάτων, γεγονός που επαληθεύεται και στατιστικά, αφού οι εργαζόμενοι στους εξωτερικούς χώρους έχουν χαμηλότερη πιθανότητα να εμφανίσουν μελάνωμα, συγκριτικά με εκείνους των εσωτερικών χώρων (Hill et al, 1992). Επίσης, μία ακόμη κακοήθεια, που έχει συνδεθεί με την υπεριώδη ακτινοβολία, είναι ο καρκίνος των χειλιών (Gallagher and Lee, 2006).

Η φωτογήρανση είναι αποτέλεσμα αθροιστικής έκθεσης (Young, 1990) τόσο στην UV-A όσο και στην UV-B (Diffey, 1998). Το δέρμα χάνει την ελαστικότητά του και χαλαρώνει, ενισχύεται η δραστικότητα των κολλαγενασών, πιο συγκεκριμένα των Matrix Metalloproteinases MMP-1 (κυρίως) και MMP-8 (Diffey, 1998; Fisher et al, 2001). Η αναφορά στις μεταλλοπρωτεϊνάσες έγινε διότι η παρουσία τους συνδέεται και με την αποτελεσματικότητα των αντηλιακών προϊόντων, όπως θα δούμε στη συνέχεια (§ A.2.1.2). Επιπλέον, αξίζει να σημειώσουμε ότι υπάρχει δυνατότητα ανατροπής της φωτογήρανσης (βλ. Diffey, 1991).

Στις υπόλοιπες γνωστές επιδράσεις της υπεριώδους ακτινοβολίας συγκαταλέγονται διάφορα οφθαλμικά προβλήματα (προσωρινά ή χρόνια, αν δεν είναι αντιστρεπτά), αλλεργικές αντιδράσεις (π.χ. πολύμορφο εκ φωτός εξάνθημα, ηλιακή κνίδωση) και η παραγωγή της βιταμίνης D (επίδραση προσωρινού χαρακτήρα) (βλ. WHO, 1996; Diffey, 1991; 1998; Bissonnette, 2002).

Στα οφθαλμικά προβλήματα που συνδέονται με την έκθεση στην ηλιακή υπεριώδη ακτινοβολία (κυρίως στην UV-B), συγκαταλέγονται η φωτοκερατίτιδα, η φωτοεπιπεφυκίτιδα, ο καταρράκτης (μπορεί να οδηγήσει και σε απώλεια της όρασης), το περύγιο και το ακανθοκυτταρικό καρκίνωμα του οφθαλμού (WHO, 1995; Diffey, 1998; Newton, 1996). Επιπλέον, πρέπει να αναφέρουμε ότι η υπεριώδης ακτινοβολία επιδρά πάνω στις ανθρώπινες τρίχες και μπορεί να προκαλέσει απώλεια πρωτεϊνών (κυρίως η UV-B) και αλλαγή του χρώματος (κυρίως η UV-A) (Santos Nogueira and Joeques, 2004).

Σε κάθε περίπτωση, τα άτομα με ανοιχτόχρωμα χαρακτηριστικά (δέρμα, τρίχες, οφθαλμοί) διατρέχουν το μεγαλύτερο κίνδυνο (βλ. Santos Nogueira and Joeques, 2004; Gallagher and Lee, 2006). Στη συνέχεια, θα γίνει μια επιλεκτική εκτενέστερη αναφορά σε συγκεκριμένες επιδράσεις της ηλιακής υπεριώδους ακτινοβολίας, οι οποίες θα μας βοηθήσουν στον τρόπο κατανόησης της λειτουργίας των αντηλιακών προϊόντων.

A.1.3.1 Ηλιακό έγκαυμα

Το ηλιακό έγκαυμα ή ερύθημα (αγγλικοί όροι: sunburn, erythema) είναι οξεία δερματική βλάβη εξαιτίας της έκθεσης στην υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία (Diffey, 1998). Οφείλεται στην ερυθματογόνο ηλιακή ακτινοβολία και, όπως ήδη αναφέρθηκε, η UV-B είναι δραστικότερη. Για την αποτελεσματικότητα των διαφόρων μηκών κύματος να προκαλέσουν ερύθημα, ο αναγνώστης καλείται να συμβουλευτεί εκ νέου το σχήμα της Εικόνας 1 (σελ. 15).

Στο σημείο αυτό, θα αναφέρουμε ότι τα μικρά μήκη κύματος προκαλούν ένα ερύθημα ροζ χρώματος και τα μεγαλύτερα, ένα περισσότερο κόκκινο και σκουρόχρωμο (Olson et al, 1966). Το χρώμα αυτό οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης του αίματος στη συγκεκριμένη περιοχή εξαιτίας της διαστολής των αιμοφόρων αγγείων του χορίου (Diffey, 1998). Έγκαυμα μπορεί να παρατηρηθεί σε όλο το σώμα με τα άκρα να είναι λιγότερο ευαίσθητα, σε αντίθεση με τον κορμό, τον αυχένα και το πρόσωπο (Olson et al, 1966).

Το κοκκίνισμα συνοδεύεται και από πάχυνση της κεράτινης στιβάδας, η οποία, παράλληλα, αυξάνει την προστασία από την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία (Diffey, 1998; Sheehan et al, 1998). Σε κάθε περίπτωση, η πάχυνση αυτή και το μαύρισμα, στο οποίο θα αναφερθούμε στη συνέχεια, δεν προσφέρουν ικανοποιητική προστασία από την ερυθματογόνο ακτινοβολία (βλ. Sheehan et al, 1998) και, επομένως, πρόσθετα μέτρα προστασίας είναι απαραίτητα.

Η ελάχιστη ερυθματογόνος δόση (MED) είναι ένα μέτρο που δηλώνει την ευαισθησία ως προς το έγκαυμα (Sayre et al, 1981) και η αύξησή του σημαίνει μείωση αυτής της ευαισθησίας. 1 MED (Minimal Erythmal Dose) είναι η ενεργός δόση υπεριώδους ακτινοβολίας που προκαλεί ένα μόλις αντιληπτό κοκκίνισμα στο δέρμα (ερύθημα) συνήθως 24 ώρες μετά την έκθεση (e.g. Harrison and Young, 2002; Gad and Chengelis, 1998). Το δέρμα που εμφανίζει το κοκκίνισμα προηγουμένως δεν ήταν εκτεθειμένο, εφόσον η έκθεση είχε διακοπεί (Vanicek et al, 1999).

Πολλοί συγγραφείς, ωστόσο, αναφέρουν ως 1 MED τη δόση που προκαλεί ερύθημα με σαφώς καθορισμένα όρια (βλ. Harrison and Young, 2002). Οι δύο ορισμοί που αναφέρθηκαν προηγουμένως είναι οι δύο συχνότερα εμφανιζόμενοι και οι Quinn et al (1994), εξετάζοντάς τους, απέδειξαν ότι ο τελευταίος ορισμός μπορεί να δημιουργήσει δυσκολίες στην εξαγωγή κατάλληλων συμπερασμάτων από τις πειραματικές εφαρμογές και προτείνουν να μην χρησιμοποιείται.

Ο προσδιορισμός των τιμών (π.χ. σε J/m^2) που αντιστοιχούν στο 1 MED πραγματοποιείται μέσω έκθεσης σε τεχνητό υπεριώδες φως (Fitzpatrick, 1988; Hollis, 2005). Κάθε τύπος δέρματος έχει μια ορισμένη τιμή, η οποία αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού που περιγράφει τον κάθε τύπο, δηλ. από το I στο VI. Ο πίνακας που ακολουθεί αφορά τους κατοίκους της Ευρώπης και αποτελεί απλό και χρήσιμο οδηγό για την εύρεση του δερματικού τύπου, αφού παρουσιάζονται παράλληλα τα χρώματα των μαλλιών και των ματιών (Vanicek et al, 1999).

Πίνακας I: Οι ευρωπαϊκοί δερματικοί τύποι

Τύπος Δέρματος	Μαύρισμα	Έγκαυμα	Χρώμα μαλλιών	Χρώμα ματιών	1 MED (J/m ²)
I	ποτέ	πάντα	κόκκινα	μπλε	200
II	μερικές φορές	μερικές φορές	ξανθά	μπλε / πράσινα	250
III	πάντα	σπάνια	καστανά	γκρι / καστανά	350
IV	πάντα	ποτέ*	μαύρα	μαύρα	450
Πηγή: Vanicek et al, 1999, *ορθότερα: πρακτικά ποτέ, πιο σπάνια από τον III (βλ. Fitzpatrick, 1998; McKenzie et al, 2009)					

Εκτός από τους αναγραφόμενους τύπους που αναφέρονται σε άτομα λευκού χρώματος (Fitzpatrick, 1988) υπάρχουν και οι δερματικοί τύποι V (καστανό χρώμα δέρματος, π.χ. Νοτιοαμερικανοί) και VI (μαύρο χρώμα δέρματος, π.χ. οι μαύροι της Αφρικής). Τα άτομα με τύπο V μαυρίζουν καλά και σπάνια καίγονται, ενώ τα άτομα με δερματικό τύπο VI δεν καίγονται σχεδόν ποτέ (βλ. Fitzpatrick, 1988; McKenzie et al, 2009; Sachdeva, 2009). Για τις τιμές του 1 MED έχουμε ότι 1 MED = 600 J/m² για το δερματικό τύπο V και 1 MED = 1000 J/m² για τον VI (ARPANSA, 2011).

**Εικόνα 8:** Οι έξι δερματικοί τύποι

(Πηγή: Australian Radiation Protection and Nuclear Safety Agency (ARPANSA), 2010)

Ο προσδιορισμός του δερματικού τύπου (κατά Fitzpatrick, όπως είναι γνωστός) είναι μια απλή διαδικασία, που μπορεί να πραγματοποιήσει ο καθένας μέσω ειδικού ερωτηματολογίου ή μέσω ειδικών συσκευών ανάλυσης (Sachdeva, 2009). Μάλιστα, σε άρθρο της Sachdeva στο Indian Journal of Dermatology, Venereology and Leprology, βρήκαμε ένα αντιπροσωπευτικό ερωτηματολόγιο, όπου μέσω ερωτήσεων και της βαθμολογίας που προκύπτει από τις απαντήσεις, εξάγεται συμπέρασμα για το δερματικό τύπο (Sachdeva, 2009).

A.1.3.2 Χρόνος εγκαύματος

Ο χρόνος εγκαύματος είναι το μέγιστο χρονικό διάστημα που μπορεί κάποιος

να παραμείνει στον Ήλιο χωρίς να εμφανίσει έγκαυμα μην έχοντας πάρει μέτρα προστασίας (Vanicek et al, 1999). Για τον υπολογισμό του απαιτείται η γνώση του UV Index και η τιμή του διαφέρει για κάθε δερματικό τύπο, αφού κάνει χρήση των διαφορετικών τιμών του 1 MED.

Προτού προχωρήσουμε στον υπολογισμό του χρόνου εγκαύματος, πρέπει να σημειώσουμε ότι ο χρόνος αυτός δεν είναι χρόνος ασφαλείας από την υπερϊώδη ακτινοβολία. Αφορά μόνο το έγκαυμα και όχι τις άλλες αρνητικές επιδράσεις της και πρόκειται για εκτίμηση του συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος. Δεν παύει, όμως, να είναι ένα εργαλείο, θα λέγαμε, στην καθημερινή μας σχέση με τον Ήλιο και, επίσης, είναι χρήσιμος στην περιγραφή της λειτουργίας των αντηλιακών προϊόντων.

Στην παράγραφο Α.1.1, είχαμε αναφέρει ότι 1 UV Index αντιστοιχεί σε 0,025 Watt/m². Λαμβάνοντας υπόψη ότι 1 Watt = 1 J/sec έχουμε:

$$1 \text{ UV Index} = 25 \frac{mW}{m^2} = 25 \cdot 10^{-3} \frac{W}{m^2} = 25 \cdot 10^{-3} \frac{J}{sec} \cdot \frac{1}{m^2}$$

(Προφανώς για x UV-Index, ισχύει: $x \cdot 25 \cdot 10^{-3} \frac{J}{sec} \cdot \frac{1}{m^2}$)

Για ευκολία, συμβολίζουμε με MED_{ST} την τιμή του 1 MED για κάθε τύπο δέρματος (Skin Type, ST).

Διαιρώντας το MED_{ST} με τον UV-Index της γεωγραφικής περιοχής που μας ενδιαφέρει, προκύπτει ο χρόνος εγκαύματος (έστω t_{sb}, όπου sb=sunburn).

$$\begin{aligned} t_{sb} &= \frac{MED_{ST} \left(\frac{J}{m^2} \right)}{UV \text{ Index} \left(\frac{J}{sec} \cdot \frac{1}{m^2} \right)} = \frac{MED_{ST} \left(\frac{J}{m^2} \right)}{UV \text{ Index} \cdot 25 \cdot 10^{-3} \left(\frac{J}{sec} \cdot \frac{1}{m^2} \right)} \\ &= \frac{10^3 \cdot MED_{ST}}{UV \text{ Index} \cdot 25} \left(\frac{\frac{J}{m^2}}{\frac{J}{sec} \cdot \frac{1}{m^2}} \right) = \frac{1000 \cdot MED_{ST}}{UV \text{ Index} \cdot 25} \left(\frac{J \cdot sec \cdot m^2}{J \cdot m^2} \right) \\ &= \frac{40 \cdot MED_{ST}}{UV \text{ Index}} (sec) \end{aligned}$$

Διαιρώντας με το 60, εφόσον 1 min=60 sec, προκύπτει ο χρόνος σε λεπτά. Άρα, έχουμε:

$$t_{sb} = \frac{40 \cdot MED_{ST}}{UV \text{ Index}} \cdot \frac{1}{60} (min) = \frac{40}{60} \cdot \frac{MED_{ST}}{UV \text{ Index}} (min)$$

Τελικά, ισχύει:

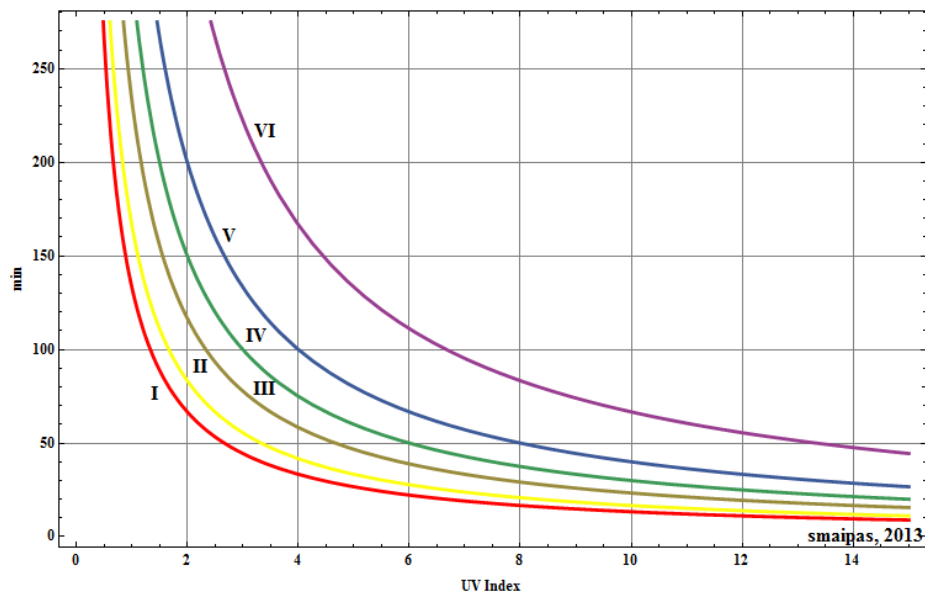
$$t_{sb} = \frac{40 \cdot MED_{ST}}{UV \text{ Index}} \cdot \frac{1}{60} (min) = \frac{40}{60} \cdot \frac{MED_{ST}}{UV \text{ Index}} (min)$$

Εάν εφαρμόζεται αντηλιακό, πολλαπλασιάζουμε τον προηγούμενο χρόνο με τον SPF (Sun Protection Factor) που αναγράφεται στο προϊόν. Άρα, μπορεί να δοθεί ο παρακάτω γενικός τύπος με τον SPF να παίρνει την τιμή 1 για μη εφαρμογή αντηλιακού.

$$t_{sb} = \frac{2}{3} \cdot \frac{MED_{ST}}{UV\ Index} \cdot SPF\ (min)$$

(Με το MED_{ST} να δίνεται σε J/m^2)

Με χρήση του τύπου αυτού και για $SPF=1$ (απουσία αντηλιακού), προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα, στο οποίο φαίνονται η διαφορά στο χρόνο εγκαύματος για τους έξι δερματικούς τύπους.



Εικόνα 9: Καμπύλες χρόνου εγκαύματος για τους έξι δερματικούς τύπους
(Για την κατασκευή του διαγράμματος χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Wolfram Mathematica 7)

Ας εξετάσουμε μία υποθετική περίπτωση ενός άτομου με δερματικό τύπο II (δηλ. $MED_{ST}=250\ J/m^2$), ευρισκόμενο σε μια γεωγραφική περιοχή για την οποία ο UV-Index είναι 10.

Χωρίς χρήση αντηλιακού

Εφαρμόζοντας τον προηγούμενο τύπο έχουμε:

$$t_{sb} = \frac{2}{3} \cdot \frac{250}{10} \cdot 1\ min \Rightarrow t_{sb} \approx 16,67\ min$$

Με σχετική ακρίβεια, μπορούσαμε να βρούμε το χρόνο εγκαύματος και από το διάγραμμα της Εικόνας 9.

Με χρήση αντηλιακού με SPF=15

$$t_{sb} = (16,67 \cdot 15) \text{ min} = 250,05 \text{ min}$$

Με τη χρήση του SPF (άρα του ίδιου του αντηλιακού προϊόντος), παρατηρούμε ότι ο χρόνος αυξάνεται σημαντικά. Ωστόσο, ο χρόνος αυτός είναι παραπλανητικός, εφόσον η πλειοψηφία των χρηστών τοποθετεί μόνο το 1/5 έως το 1/3 της ποσότητας που χρησιμοποιείται στα εργαστηριακά πειράματα (Autier et al, 2007). Ένα μεγάλο ποσοστό του κοινού, επιθυμώντας το μαύρισμα, χρησιμοποιεί τα αντηλιακά όχι μόνο για λόγους προστασίας, αλλά και για να παραμείνει περισσότερο χρόνο στον Ήλιο. Ωστόσο, επιμηκύνοντας τη διάρκεια της έκθεσης στην ηλιακή ακτινοβολία, αυξάνονται οι πιθανότητες αντιμετώπισης των αρνητικών συνεπειών της έκθεσης αυτής (βλ. Autier et al, 2007).

Επιπλέον, ενδέχεται και το ίδιο το αντηλιακό προϊόν να μην επαρκεί για να προσφέρει αποτελεσματική προστασία και για την UVA. Ο μεγαλύτερος κίνδυνος για το κοινό προέρχεται από την εσφαλμένη αντίληψη της επαρκούς προστασίας που θεωρούν οι χρήστες ότι έχουν μέσω της χρήσης των αντηλιακών προϊόντων. Πρέπει να σημειώσουμε ότι οι WHO et al (2002) προτείνουν χρήση αντηλιακού για UV-Index ≥ 3 , αλλά το αναφέρουν ως ένα ακόμα μέτρο προστασίας.

A.1.3.3 Μαύρισμα

Το μαύρισμα που προέρχεται από την ηλιακή ακτινοβολία, πολλές φορές, συνδέεται εσφαλμένα με αυξημένη προστασία και, παράλληλα, χρησιμεύει ως δικαιολογία για την έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία με στόχο την επίτευξη ενός επιθυμητού αισθητικού αποτελέσματος (βλ. Sheehan et al, 1998). Ο χρωματισμός του δέρματος οφείλεται στην ύπαρξη της μελανίνης, η οποία μπορεί να αναπτύξει αντηλιακή δράση.

Η μελανίνη είναι μία βιολογική χρωστική που προέρχεται από το αμινοξύ τυροσίνη και για την παραγωγή της απαιτείται το ένζυμο τυροσινάση. Διακρίνεται σε δύο κύριες μορφές: την ευμελανίνη και την φαιμελανίνη. Η ευμελανίνη είναι καφέ / μαύρου χρώματος, βρίσκεται σε αφθονία στο άτομα σκουρόχρωμου δέρματος και προσφέρει προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία. Αντίθετα, η φαιμελανίνη είναι μια κόκκινη / ξανθή χρωστική και είναι διαπερατή στην υπεριώδη ακτινοβολία (D' Orazio et al, 2013).

Η ύπαρξη και η δραστηριότητα της τυροσινάσης είναι καθοριστικές για την παρουσία της μελανίνης και το χρώμα του δέρματος. Εάν υπάρχει απουσία ή εξαιρετικά μειωμένη δραστηριότητα της τυροσινάσης, έχουμε το φαινόμενο του αλμπινισμού. Επομένως, ο αλμπινισμός διακρίνεται (κυρίως) σε δύο είδη: τον tyrosinase-negative και τον tyrosinase-positive. Οι αλμπίνοι αντιμετωπίζουν σημαντικά υψηλό κίνδυνο εξαιτίας της υπεριώδους ακτινοβολίας και, επίσης,

εμφανίζουν και προβλήματα όρασης (βλ. Kromberg and Jenkins, 1982). Αρκετά χαρακτηριστικό παράδειγμα αλμπίνων αποτελεί η περίπτωση των Αφρικανών αλμπίνων, στους οποίους η ιδιαίτερη χρωματική διαφορά δημιουργεί, μεταξύ άλλων, έντονα προβλήματα κοινωνικής φύσης (Hong et al, 2006).

Η μελανίνη, η οποία, όπως αναφέρθηκε καθορίζει το χρώμα του δέρματος, παράγεται στα μελανοσώματα. Πιο συγκεκριμένα, στα μελανοκύτταρα, τα οποία αποτελούν το 1% των επιδερμικών κυττάρων, παράγονται τα μελανοσώματα (οργανίδια) και σε αυτά, τελικά, παράγεται η χρωστική (Brenner and Hearing, 2008).

Η UV-A και η ορατή ακτινοβολία μπορούν να προκαλέσουν ένα προσωρινό μαύρισμα (άμεσο μαύρισμα, immediate pigment darkening), το οποίο εμφανίζεται 5 με 10 λεπτά μετά την έκθεση και υποχωρεί μέσα σε 1 με 2 ώρες (Diffey, 1998). Θεωρείται ότι προέρχεται από φωτοχημική αντίδραση της υπάρχουσας μελανίνης και από την ανακατανομή των μελανοσωμάτων (βλ. Rosen et al, 1990). Η UV-A (κυρίως) και η UV-B προκαλούν με παρόμοιο μηχανισμό ένα επίμονο μαύρισμα (persistent pigment darkening), το οποίο εμφανίζεται περίπου 1 ώρα μετά την έκθεση, διαρκεί 3 με 5 ημέρες. Το “persistent pigment darkening” θεωρείται ως η δεύτερη φάση της διαδικασίας του μαυρίσματος μετά το άμεσο και περισσότερο προσωρινό πρώτο μαύρισμα (Brenner and Hearing, 2008). Οι δύο προαναφερόμενοι τύποι (φάσεις) του μαυρίσματος προσφέρουν, στην καλύτερη περίπτωση, ελάχιστη προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία (βλ. McGregor and Hawk, 1999; Chardon et al, 1997).

Η UV-A και η UV-B μπορεί να προκαλέσουν την εμφάνιση καθυστερημένου μαυρίσματος, το οποίο προέρχεται από παραγωγή νέας μελανίνης (μελανογένεση). Το μαύρισμα αυτό μπορεί να θεωρηθεί και ως η τελευταία φάση του μαυρίσματος (Brenner and Hearing, 2008). Επίσης, ονομάζεται αλλιώς «πραγματικό» μαύρισμα (βλ. Calzavara-Pinton and Ortel, 2007; Parrish et al, 1982) και παρέχει μεγαλύτερη προστασία από τα αντίστοιχα προσωρινά (Diffey, 1998). Εμφανίζεται σταδιακά μία με δύο ημέρες μετά την έκθεση και διατηρείται για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα από εβδομάδες έως και μήνες (Diffey et al, 1998).

Σε κάθε περίπτωση, η ουσιαστικότερη προστασία παρέχεται από το φυσιολογικό χρωματισμό του δέρματος με τα πολύ μαύρα δέρματα (native or constitutive pigmentation) να λειτουργούν ως αντηλιακά με SPF μεταξύ 10 και 15, αριθμός που μειώνεται στο 2,5 για τα σκουρόχρωμα μεσογειακά δέρματα (Kollias et al, 1991). Ο χρωματισμός που αποκτάται λόγω της έκθεσης στην ακτινοβολία (facultative pigmentation) με τους τρεις τύπους του μαυρίσματος, που αναφέρθηκαν πριν, μόνο στην περίπτωση της μελανογένεσης προσφέρει μία μέτρια προστασία (Sheehan et al, 1998). Για παράδειγμα, σε ένα δέρμα με βαθύ μαύρισμα λόγω της UV-A, ο συντελεστής προστασίας δεν ξεπερνά την τιμή 3 (Kaidbey and Kligman, 1978a).

A.1.3.4 Παραγωγή βιταμίνης D

Η υπεριώδης ακτινοβολία διεισδύει στο δέρμα και μέσω της φωτόλυσης της 7-διυδροχοληστερόλης, παράγεται η προβιταμίνη D₃. Στη συνέχεια, η προβιταμίνη D₃

ισομερίζεται σε βιταμίνη D₃ (χοληκαλσιφερόλη) υπό την επίδραση της σωματικής θερμοκρασίας (Holick, 2008). Με αυτόν τον τρόπο, παράγεται στο δέρμα περίπου το 90% της αναγκαίας ποσότητας βιταμίνης D (Reichrath, 2006) και η συγκεκριμένη παραγωγή αποδίδεται σχεδόν αποκλειστικά στην UV-B, μιας και η UV-A δεν είναι αποτελεσματική στη δράση αυτή (βλ. Fioletov et al, 2009).

Όπως είναι προφανές, η διακύμανση της UV-B επιδρά στην παραγωγή της βιταμίνης D και επομένως εξαρτάται από παράγοντες, όπως το γεωγραφικό πλάτος και οι εποχικές / ημερήσιες μεταβολές. Σε βόρεια πλάτη και κατά τη διάρκεια του χειμώνα ενδέχεται να έχουμε μέχρι και μηδενικό σχηματισμό της D στο δέρμα (Webb et al, 1988). Τα προηγούμενα δείχνουν ότι υπάρχει κατώφλι στη δόση της υπεριώδους κάτω από το οποίο δεν σχηματίζεται η βιταμίνη (Webb et al, 1988). Άλλοι παράγοντες που πρέπει να αναφερθούν είναι η ηλικία, τα επίπεδα της μελανίνης, αλλά και η χρήση των αντηλιακών προϊόντων (Holick, 1994).

Με την αύξηση της ηλικίας, μειώνεται η δυνατότητα του ανθρώπινου δέρματος να παράγει τη βιταμίνη D (MacLaughlin and Holick, 1985). Μειωμένη παραγωγή παρουσιάζεται και στα άτομα με σκουρόχρωμο χρώμα δέρματος (Bell et al, 1985), τα οποία στον ίδιο χρόνο και κάτω από τις ίδιες συνθήκες συνθέτουν λιγότερη βιταμίνη συγκριτικά με άτομα με ανοιχτόχρωμο χρώμα δέρματος (Hollis, 2005). Γενικά, η μελανίνη, απορροφώντας ένα μέρος της UV-B, εμποδίζει τη σύνθεση της βιταμίνης (Clemens et al, 1982). Η χρήση αντηλιακών προϊόντων περιορίζει την παραγωγή της βιταμίνης D, αφού τα συγκεκριμένα προϊόντα λειτουργούν ανασταλτικά στην είσοδο της υπεριώδους ακτινοβολίας στο δέρμα και μάλιστα, εμποδίζοντας την UV-B, εμποδίζουν ακριβώς εκείνη την ακτινοβολία που απαιτείται για την παραγωγή της (Matsuoka et al, 1990; Holick, 1994). Στο θέμα αυτό, θα επανέλθουμε σε επόμενη παράγραφο (B.1.4).

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, η ατμοσφαιρική ρύπανση και ειδικά οι υψηλές συγκεντρώσεις του τροποσφαιρικού όζοντος επιδρούν στη διάδοση της ακτινοβολίας, μειώνοντας τα επίπεδα της υπεριώδους που καταλήγει στην επιφάνεια του εδάφους. Η ρύπανση αυτή μπορεί να περιορίσει την παραγωγή της βιταμίνης D και είναι ένας παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν εξετάζονται περιπτώσεις που σχετίζονται με την υποβιταμίνωση D (Manicourt and Devogelaer, 2008).

Σχετικά με τη συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη της βιταμίνης D μέσω της διατροφής για έναν ενήλικα, θα πρέπει να σημειώσουμε ότι οι προτεινόμενες ποσότητες διαφέρουν. Σύμφωνα και με τον Holick (1994), αυτή προσδιορίζεται στις 200 IU και λόγω έλλειψης έκθεσης στον Ήλιο, η πρόσληψη αυτή πρέπει να ανέρχεται τουλάχιστον στις 600 IU. Όμως, ο Hollis (2005) παρατηρεί ότι εφόσον 10 με 15 λεπτά έκθεσης στον έντονο καλοκαιρινό ήλιο οδηγούν στην παραγωγή 20.000 IU D₃, δεν γίνεται να επαρκούν 200-600 IU ημερησίως για να διατηρήσουν τα φυσιολογικά επίπεδα της βιταμίνης D σε ενήλικες με περιορισμένη έκθεση στον Ήλιο. Όπως αναφέρει, οι συνιστώμενες ημερήσιες ποσότητες δεν επαρκούν (ειδικά κατά την περίοδο της εγκυμοσύνης – κίνδυνος εμφάνισης προεκλαμψίας (Bodnar et al, 2007) – και του θηλασμού) και θα πρέπει να αναθεωρηθούν και ότι ίσως οι ανάγκες σε βιταμίνη D για τους συγκεκριμένους ενήλικες να καλύπτονται τουλάχιστον από πρόσληψη 2000 IU ημερησίως (Hollis, 2005).

Το γεγονός ότι στη βιβλιογραφία συναντούμε διάφορες προτεινόμενες τιμές καθρεφτίζει την ιδιαιτερότητα της συγκεκριμένης βιταμίνης, της οποίας η εξασφάλιση από τον οργανισμό εξαρτάται από πλήθος παραγόντων. Αξίζει να σημειώσουμε ότι ο Holick σε νεότερο άρθρο αναφέρει το όριο των 1000 IU/d απουσία ηλιακής έκθεσης (Holick, 2005).

Για τους ανήλικες, το προτεινόμενο όριο είναι 400 IU/d και ξεκινά από τη βρεφική ηλικία έως και την εφηβεία. Η γενική αναγκαιότητα αναθεώρησης και συνεχούς έρευνας για τις συνιστώμενες ημερήσιες ποσότητες της D φαίνεται και από το γεγονός ότι το όριο αυτό αντικατέστησε το προηγούμενο προτεινόμενο, που ήταν ακριβώς η μισή ποσότητα (Wagner et al, 2008). Μάλιστα, οι Holick et al (2011) κάνουν λόγο για 600 IU/d για άτομα ηλικίας 1-18 ετών (Holick et al, 2011).

Τοξικά αποτελέσματα λόγω της βιταμίνης D μπορεί να παρατηρηθούν για μεγάλες συνεχόμενες ημερήσιες δόσεις που υπερβαίνουν τις 10,000 IU (Heaney, 2005). Προφανώς, το άνω όριο για τα παιδιά είναι μικρότερο. Οι Holick et al (2011), ανάλογα με την ηλικία προτείνουν ως όριο τις 1000 IU για βρέφη έως 6 μηνών, τις 1500 IU για 6-12 μηνών, τις 2500 για παιδιά 1-3 χρονών, τις 3000 IU για 4-8 χρονών και τις 4000 IU για παιδιά μεγαλύτερης ηλικίας.

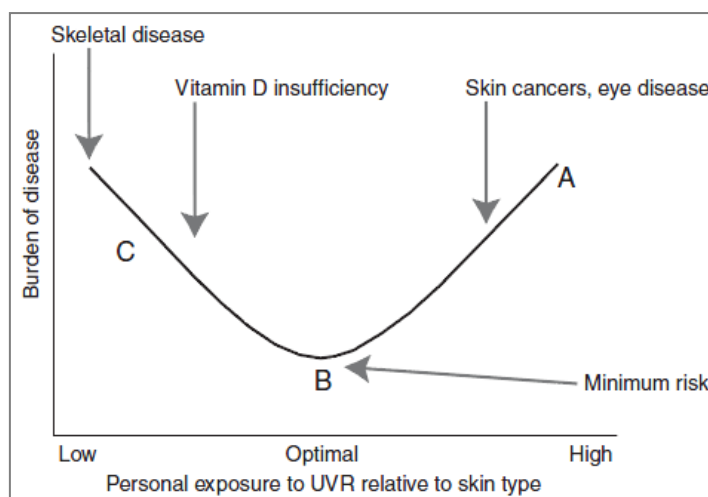
Μέσω κατάλληλης έκθεσης στον Ήλιο, οι ανάγκες του οργανισμού καλύπτονται. Σύμφωνα με τον Holick (2003), η έκθεση των χεριών, των βραχιόνων, του προσώπου και των ποδιών για χρονικό διάστημα ίσο με το $\frac{1}{4}$ του χρόνου που απαιτείται για να προκληθεί ένα μέσο έγκαυμα για δύο με τρεις φορές την εβδομάδα αρκεί για να καλύψει τις ανάγκες του οργανισμού.

Η έκταση της ακάλυπτης επιφάνειας είναι ο καθοριστικότερος παράγοντας για το χαρακτήρα του αποτελέσματος της βραχυπρόθεσμης έκθεσης (Matsuoka et al., 1990). Πρέπει να αναφέρουμε ότι η έκθεση όλου του σώματος, κατά την περίοδο του καλοκαιριού για ένα λεπτό αρκεί για να καλύψει την ημερήσια ανάγκη σε βιταμίνη D. Μάλιστα, η έκθεση όλου του σώματος σε 1 MED ισοδυναμεί με 10.000 – 25.000 IU στοματικής δόσης. Το χειμώνα απαιτείται περισσότερος χρόνος, π.χ. 20 – 60 min (McKenzie et al, 2009). Ο ρουχισμός μειώνει την ακάλυπτη επιφάνεια και συγκεκριμένες ενδυματολογικές επιλογές (π.χ. λόγω πολιτιστικών ή/και θρησκευτικών λόγων) μπορούν να περιορίσουν σημαντικά την παραγωγή της βιταμίνης D (Springbett, 2010).

Η μειωμένη παραγωγή της βιταμίνης D στο δέρμα πρέπει να αντισταθμίζεται είτε μέσω διατροφικών επιλογών, π.χ. κατανάλωση συκωτιού από ψάρια (Brustad et al, 2003) είτε μέσω συμπληρωμάτων. Η ανεπάρκεια σε βιταμίνη D αποτελεί σημαντικό κίνδυνο για την υγεία, αφού οδηγεί σε προβλήματα του μυοσκελετικού, όπως τη ραχίτιδα στα παιδιά, την οστεομαλακία στους ενήλικες, την εμφάνιση και την επιδείνωση καταγμάτων και τη μυϊκή αδυναμία. Επιπλέον, έχει συνδεθεί με την εμφάνιση διαφόρων τύπου καρκίνου, π.χ. του μαστού, του προστάτη και του παγκρέατος, αλλά και με την μεγαλύτερη ευπάθεια σε πιθανά περιστατικά φυματίωσης (Holick and Chen, 2008). Ακόμη, αυξάνει τον κίνδυνο εμφάνισης σκλήρυνσης κατά πλάκας, ρευματοειδούς αρθρίτιδας, καρδιαγγειακών νοσημάτων, διαβήτη τύπου I και υπέρτασης (Hollick, 2005). Τέλος, ενοχοποιείται και για αναπαραγωγικά προβλήματα, όπως έχει διαπιστωθεί σε θηλυκά και αρσενικά

πειραματόζωα (Halloran and DeLuca, 1980; Kwiecinsky et al, 1989).

Συνοψίζοντας, η έκθεση στον Ήλιο οδηγεί στη σύνθεση της D, η οποία συνεισφέρει στην πρόληψη πλήθους προβλημάτων υγείας με χαρακτηριστικότερο παράδειγμα τα προβλήματα του σκελετικού συστήματος. Ωστόσο, η έκθεση από ένα κατώφλι και μετά εγκυμονεί σοβαρούς κινδύνους. Το σχήμα που ακολουθεί δίνει μια γραφική απόδοση του κατωφλίου αυτού. Τα σημεία και αντίστοιχα οι περιοχές A και C αφορούν ακατάλληλη και επικίνδυνη έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία, ενώ το σημείο B αναπαριστά τη βέλτιστη έκθεση (Lucas and Ponsonby, 2002).



Εικόνα 10 (Πηγή: Lucas and Ponsonby, 2002)

A.2 Προστασία από την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία

Από τα προηγούμενα, είναι προφανές ότι απαιτούνται μέτρα προστασίας από την UV-B και την UV-A, αφού αυτές κατορθώνουν να φθάσουν στην επιφάνεια του εδάφους. Ο περιορισμός της έκθεσης, ειδικά κατά τις μεσημεριανές καλοκαιρινές ώρες, είναι το ιδανικότερο μέσο προστασίας. Πρέπει να αναφέρουμε ότι ακόμα και η παρουσία των ατόμων σε χώρο όπου υπάρχουν κοινά γυάλινα παράθυρα είναι ικανή να περιορίσει την έκθεση, αφού τα παράθυρα αυτά αποκόπτουν το μεγαλύτερο μέρος της UV-B (Tuchinda et al, 2006; Pachuaui and Tiwari, 2008). Ωστόσο, χωρίς άλλη παρέμβαση (π.χ. χρήση φίλτρων UV-A), παραμένει η ανάγκη προστασίας (βλ. Tuchinda et al, 2006).

Ανάμεσα στα μέτρα προστασίας που προτείνονται συγκαταλέγονται, ακόμη, η αναζήτηση σκιερών χώρων, η χρήση κατάλληλου ρουχισμού και γυαλιών ηλίου και η χρήση των αντηλιακών προϊόντων (WHO et al, 2002). Τα αντηλιακά δεν επαρκούν για την προστασία του κοινού (Diffey, 2001), αποτελούν συμπληρωματικό μέσο προστασίας και δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται για να αυξάνεται χρονικά η έκθεση στον Ήλιο (WHO et al, 2002). Στην επόμενη παράγραφο, θα αναφερθούμε στα προϊόντα αυτά και στον τρόπο λειτουργίας τους.

A.2.1 Αντηλιακά προϊόντα

Τα αντηλιακά προϊόντα είναι καλλυντικά προϊόντα (Ευρωπαϊκή Οδηγία 76/768/ΕΟΚ, Ευρωπαϊκός Κανονισμός 1223/2009), τα οποία σχεδιάζονται για να μπορούν να προστατέψουν τους χρήστες τους από τις βλαπτικές επιδράσεις της υπεριώδους ακτινοβολίας. Η προστασία οφείλεται στην παρουσία ενεργών ως προς την υπεριώδη ακτινοβολία συστατικών, ενώ τα προϊόντα περιέχουν και πλήθος μη ενεργών συστατικών. Ανάλογα με τη σύνθεσή τους, προσφέρουν προστασία είτε από την UV-B είτε από την UV-B και την UV-A. Στο εμπόριο, συναντούμε αντηλιακές κρέμες και σπρέι, αλλά και αντηλιακά κραγιόν (Salvador et al, 2001). Επιπλέον, πρέπει να αναφέρουμε ότι κυκλοφορούν πολλά καλλυντικά προϊόντα πλην των αντηλιακών, τα οποία περιέχουν στη σύστασή τους φίλτρα για την υπεριώδη ακτινοβολία (βλ. Μανονά et al, 2013).

Ως «ιδανικό» αντηλιακό προϊόν θεωρείται το παρασκεύασμα που σχεδιάστηκε για να προσφέρει προστασία ευρέος φάσματος, να είναι φωτοχημικά σταθερό, να είναι μη φαγεσωρογόνο, μη τοξικό, να μην προκαλεί αλλεργικές αντιδράσεις, να είναι ανθεκτικό στο νερό και στον ιδρώτα, να περιέχει συστατικά που θα αποτρέπουν την εμφάνιση ελεύθερων ριζών και θα μπορούν να συνεισφέρουν στην επιδιόρθωση τυχόν βλαβών (π.χ. ένζυμα επιδιόρθωσης DNA), αλλά και να δίνει ένα αισθητικά αποδεκτό αποτέλεσμα μετά την εφαρμογή του και να είναι και οικονομικά προσιτό (βλ. Lorenzetti et al, 1975; Chatelain and Gabard, 2001; Matsui et al, 2009; Gilaberte and González, 2010; Kaimal and Abraham, 2011). Αυτές είναι μερικές από τις ιδιότητες που πρέπει να έχει ένα ιδανικό αντηλιακό προϊόν για την επίτευξη των οποίων συνδυάζονται ενεργά και μη ενεργά ως προς την ακτινοβολία συστατικά.

A.2.1.1 Ενεργά συστατικά

Τα ενεργά συστατικά των αντηλιακών είναι είτε οργανικής φύσης (οργανικοί χημικοί απορροφητές, όπως συνηθίζεται να ονομάζονται) είτε ανόργανης (οξείδια μετάλλων) (βλ. Gasparro et al, 1998; Sambandan and Ratner, 2011). Τα οργανικά συστατικά μπορούν να απορροφούν και τα οξείδια των μετάλλων μπορούν να ανακλούν / σκεδάζουν και να απορροφούν στα μήκη κύματος της υπεριώδους ακτινοβολίας (Gasparro et al., 1998; Murphy, 1999; Wolf et al, 2001a,b).

Στη βιβλιογραφία, μπορεί να συναντηθούν και ως χημικοί / φυσικοί παράγοντες, αλλά ο διαχωρισμός αυτός δεν είναι ο πλέον κατάλληλος και η αναφορά σε οργανικούς / ανόργανους παράγοντες είναι ιδανικότερη (βλ. Sambandan and Ratner, 2011). Μάλιστα, οι Wolf et al (2001b) κατακρίνουν το γεγονός ότι διάφορα αντηλιακά προϊόντα του εμπορίου που περιέχουν σωματίδια των οξειδίων των μετάλλων φέρουν τον χαρακτηρισμό “chemical free”. Η υπεριώδης ακτινοβολία είναι ικανή να προκαλέσει χημικές μεταβολές στα υποτιθέμενα «αδρανή» σωματίδια, τα οποία είναι ημιαγωγοί και έχουν και τη δυνατότητα να απορροφούν, δηλ. δεν ανακλούν / σκεδάζουν μόνο (βλ. Murphy, 1999; Wolf et al, 2001a,b). Στην παρούσα εργασία, θα αναφερόμαστε στις δύο αυτές κατηγορίες με τους όρους: οργανικοί χημικοί απορροφητές (organic chemical absorbers) και οξείδια μετάλλων (metal

oxides).

Η πρώτη κατηγορία (βλ. Πίνακα II), η οποία περιλαμβάνει και τα πρώτα αντηλιακά προϊόντα που εμφανίστηκαν, συγκαταλέγονται ουσίες, όπως οι benzophenones, οι salicylates και οι cinnamates (Wulf, 2010; Sambandan and Ratner, 2011). Παρόλο που ορισμένα φίλτρα (π.χ. Avobenzene και άλλες Benzophenones, βλ. Sambandan and Rathner, 2011) δεν έχουν ικανοποιητική φωτοσταθερότητα, ο συνδυασμός φίλτρων μπορεί να δώσει ένα τελικό προϊόν ικανοποιητικής φωτοσταθερότητας. Για παράδειγμα, το Tinosorb S (φωτοσταθερό) μπορεί να ενισχύσει σημαντικά τη φωτοσταθερότητα αντηλιακών προϊόντων που περιέχουν Avobenzene και Octyl methoxycinnamate (Chatelain and Gabard, 2001), αλλά ο συνδυασμός των δύο τελευταίων δίνει το αντίθετο αποτέλεσμα (Chatelain and Gabard, 2001; Sayre et al, 2005).

Στη δεύτερη κατηγορία (βλ. Πίνακα II), βρίσκουμε το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) και το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) (Kullavanijaya and Lim, 2005). Πρέπει να αναφέρουμε ότι πολλές φορές γίνεται και χρήση του οξειδίου του σιδήρου (III) (Fe_2O_3), όχι τόσο για τις αντηλιακές του ιδιότητες, οι οποίες είναι περιορισμένες (Dransfield, 2000), όσο για να δώσει μία καφέ απόχρωση στο τελικό προϊόν και να το βελτιώσει αισθητικά (Serpone et al, 2007). Τα τελευταία χρόνια, τα TiO_2 και ZnO χρησιμοποιούνται ευρύτατα και ειδικά σε προϊόντα που προορίζονται για παιδιά και για ευαίσθητα δέρματα (Serpone et al, 2007). Η εξέλιξη της τεχνολογίας κατέστησε δυνατή την χρήση των σωματιδίων με τη νανοσωματιδιακή μορφή τους, τα οποία, επιπλέον, εμφανίζονται επιστρωμένα (π.χ. με dimethicone, silica). Η επίστρωση ενισχύει τη φωτοσταθερότητά τους, περιορίζει την δημιουργία ROS (Reactive Oxygen Species) και, άρα, προστατεύει το δέρμα, αλλά και τους χημικούς απορροφητές που πιθανόν υπάρχουν στο προϊόν, από τις ROS (Kockler et al, 2012).

Εκτός από το διαχωρισμό σε οργανικά / μη οργανικά ενεργά συστατικά, γίνεται διαχωρισμός και σε φίλτρα UV-A (π.χ. avobenzene, ecamsule), UV-B (π.χ. PABA, Octocrylene) και φίλτρα UV-A + UV-B (broadband UV filters, π.χ. διοξείδιο του τιτανίου, Tinosorb S) (βλ. Gilaberte and González, 2010; Sambandan and Ratner, 2011).

A.2.1.2 Αντιοξειδωτικά συστατικά

Η ενσωμάτωση αντιοξειδωτικών συστατικών στα αντηλιακά προϊόντα είναι πολύ συχνή και αποσκοπεί στην προστασία του δέρματος από τις ROS, ενώ υπάρχουν και αντιοξειδωτικά που μπορούν να απορροφούν στην φασματική περιοχή του υπεριώδους, εμφανίζοντας δηλ. και φωτοπροστατευτική δράση (π.χ. φλαβονοειδή). Παραδείγματα αντιοξειδωτικών είναι οι βιταμίνες E (α-τοκοφερόλη) και C (ασκορβικό οξύ), το β-καροτένιο και οι πολυφαινόλες, όπως τα φλαβονοειδή και εκείνες του πράσινου τσαγιού (Gilaberte and González, 2010; González et al, 2011; Kockler et al, 2012).

Οι Matsui et al (2009), ελέγχοντας τα επίπεδα των κολλαγενασών MMP1 σε ανθρώπινο δέρμα *in vivo*, διαπίστωσαν ότι ο συνδυασμός των παραδοσιακών ενεργών συστατικών με αντιοξειδωτικές ουσίες φαίνεται να βελτιώνει σημαντικά το

επίπεδο προστασίας, αφού παρατηρείται μεγαλύτερη μείωση στη συγκέντρωση των MMP1 συγκριτικά με την χρήση μόνο των αντηλιακών φίλτρων.

Επίσης, πρέπει να αναφέρουμε ότι εκτός από τα αντιοξειδωτικά, χρησιμοποιούνται και άλλα συστατικά, όπως διάφορα ένζυμα επιδιόρθωσης των βλαβών του DNA που αναμένεται να προκληθούν από την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία (π.χ. T4 ενδονουκλεάση) (González et al, 2011). Σε γενικές γραμμές, επικρατεί η άποψη ότι συγκεκριμένα υλικά, όπως εκχυλίσματα βοτάνων, αντιοξειδωτικά και ένζυμα επιδιόρθωσης του DNA βελτιώνουν τα αντηλιακά προϊόντα (βλ. Matsui et al, 2009).

A.2.1.2.1 Η μελατονίνη ως συστατικό των αντηλιακών προϊόντων

Η μελατονίνη είναι ορμόνη που παράγεται από την επίφυση κατά τη διάρκεια της νύχτας (Mead, 2008). Πρέπει να σημειώσουμε ότι η ορμόνη μπορεί να παράγεται και στο δέρμα ή, απλά, να μεταφέρεται εκεί (Slominski et al, 2005). Η παραγωγή και η παρουσία της μελανίνης είναι σημαντικές, επειδή η συγκεκριμένη ορμόνη βοηθά στην υγεία του δέρματος, για παράδειγμα, μέσω αντιοξειδωτικής δράσης και προστασίας από την υπεριώδη ακτινοβολία (βλ. Slominski et al, 2005; 2007). Επίσης, η μελατονίνη συνδέεται με την ομαλή λειτουργία του βιολογικού ρολογιού του οργανισμού (Cardinali and Pévet, 1998). Παράγεται κατά τη διάρκεια της νύχτας (στο σκοτάδι, από τη μετατροπή της σεροτονίνης) και η παραγωγή διακόπτεται από την έκθεση στο φως της ημέρας (Mead, 2008).

Η έκθεση, κατά τη διάρκεια της νύχτας, σε ορατό φως έχει αποδειχθεί ότι καταστέλλει την παραγωγή της μελατονίνης μέσω μηχανισμού που προϋποθέτει την είσοδο της ακτινοβολίας στα μάτια (Brainard et al, 1988). Σε γενικές γραμμές, η παραγωγή της μελανίνης μπορεί να περιορισθεί από την έκθεση σε ακτινοβολία με μήκη κύματος μεταξύ περίπου των 365 και 625 nm με μέγιστο γύρω στα 460 nm. Η εντονότερη καταστολή της μελανίνης οφείλεται στην έκθεση στο ορατό φως και πιο συγκεκριμένα, στο μπλε φως. Όμως, όπως φαίνεται από το εύρος των μηκών κύματος, τμήμα της UV-A μπορεί να συνεισφέρει στην καταστολή αυτή (Feister et al, 2011).

Ωστόσο, επειδή η διακοπή αφορά την έκθεση κατά τη διάρκεια της νύχτας, δεν πρέπει να συνδεθεί με την έκθεση στην υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία. Η αναφορά εδώ έγινε εξαιτίας της προστατευτικής της δράσης στο δέρμα, γεγονός που την καθιστά αξιοποιήσιμη και από τους κατασκευαστές διάφορων σκευασμάτων δερματικής χρήσης. Προσφέρει προστασία από την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία περιορίζοντας την παραγωγή των ROS και μπορεί να συνδυαστεί με άλλες αντιοξειδωτικές ουσίες στα σχετικά σκευάσματα (Dreher et al, 1998) ή / και να χρησιμοποιηθεί σε αντηλιακά προϊόντα (Dreher et al, 1998; Maharaj et al, 2002; Fischer et al, 2004).

A.2.1.3 Μη ενεργά συστατικά

Ακόμη, τα αντηλιακά, όπως όλα τα καλλυντικά προϊόντα, περιέχουν πλήθος

μη ενεργών συστατικών, π.χ. parabens, dimethicones, phthalates, disodium EDTA, αρώματα και νερό. Ωστόσο, πολλά πρόσφατα αντηλιακά που κυκλοφορούν στο εμπόριο, δεν περιέχουν parabens και αρώματα. Τα συστατικά αυτά συνεισφέρουν, μεταξύ άλλων, στη διατήρηση και στη βελτίωση των ιδιοτήτων του τελικού παρασκευάσματος.

Αν και οι phthalates απουσιάζουν από τις ετικέτες των προϊόντων, ενδέχεται να βρίσκονται «κρυμμένες» στα όποια αρώματα, εάν αυτά χρησιμοποιούνται. Το περιεχόμενο των όρων “fragrance”, “perfume”, “parfum” και άλλων παρόμοιων δεν αποκαλύπτεται, γιατί αποτελεί εμπορικό μυστικό (βλ. Bridges, 2002; Steinemann, 2009).

A.2.2 Τρόπος δράσης αντηλιακών προϊόντων

Οι κατασκευαστές αναγράφουν στις συσκευασίες των προϊόντων τον αριθμό SPF (Sun Protection Factor), ο οποίος έχει εργαστηριακά επιβεβαιωθεί για ποσότητα 2 mg/cm^2 , ενώ στην πράξη, οι καταναλωτές χρησιμοποιούν, όπως εκτιμάται, $0,5 \text{ mg/cm}^2$ και, άρα, δεν δέχονται την αναμενόμενη προστασία (Faurschou and Wulf, 2007). Το αποτέλεσμα αυτού είναι να αμφισβητείται ακόμα και η ίδια η χρήση του SPF, η οποία, ενδεχομένως, οδηγεί σε εσφαλμένο και επικίνδυνο αίσθημα ασφάλειας (Diffey, 2000).

Ο SPF δίνεται από τη σχέση (βλ. Sundaram et al, 1990; Wolf et al, 2001a):

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

Πρόκειται για έναν αδιάστατο αριθμό που δηλώνει (μόνο) το επίπεδο προστασίας από το έγκαυμα (Gasparro et al, 1998), δηλαδή, κατά κύριο λόγο, συνδέεται με την UV-B (Gasparro et al, 1998; Ho, 2007). Για τον τρόπο που συμμετέχει στον υπολογισμό του χρόνου εγκαύματος, ο αναγνώστης καλείται να ανατρέξει σε προηγούμενη παράγραφο (§ A.1.3.2).

Το αντηλιακό προϊόν αλληλεπιδρά τόσο με την ηλιακή ακτινοβολία έχοντας πεπερασμένη φωτοσταθερότητα – ο WHO συνιστά επανατοποθέτηση κάθε δύο ώρες (WHO, 2003) – όσο και με άλλους παράγοντες, όπως ο ρουχισμός, ο ιδρώτας και το νερό (π.χ. θάλασσα, πισίνα). Επομένως, είναι προφανές ότι ο SPF δεν παραμένει σταθερός (βλ. Wulf, 2010). Αξίζει να σημειώσουμε ότι το US FDA απαγόρευσε τη χρήση των όρων “waterproof” και “sweatproof” από τις ετικέτες των αντηλιακών προϊόντων. Ο όρος που επιτρέπεται είναι ο “water resistant”, ο οποίος συνοδεύεται από την εκτιμώμενη χρονική διάρκεια της ανθεκτικότητας σε νερό και ιδρώτα με τις τιμές 40 min και 80 min να είναι οι μόνες επιτρεπόμενες (US FDA, 2012).

Εάν ο καταναλωτής εφαρμόζει ακριβώς 2 mg/cm^2 , μόνο τότε δέχεται τόση προστασία όση αντιστοιχεί στον SPF που αναγράφει ο κατασκευαστής στην ετικέτα. Οι Faurschou and Wulf (2007) έδειξαν ότι ο SPF αυξάνεται εκθετικά (με μεγάλη ακρίβεια) με την αύξηση της ποσότητας του εφαρμοζόμενου προϊόντος. Σύμφωνα με

τη μελέτη τους, ελέγχοντας ένα προϊόν με $SPF = 4$, κατέληξαν στη σχέση: $SPF = e^{(0,7061 \cdot \text{sunscreen quantity})}$, όπου $\text{sunscreen quantity}$: η ποσότητα σε mg/cm^2 και $e \approx 2,718$. Βλέπουμε ότι για $2 \text{ mg}/\text{cm}^2$ προκύπτει $SPF \approx 4,1$. Αντίθετα, για $0,5 \text{ mg}/\text{cm}^2$, προκύπτει $SPF \approx 1,42$. Βέβαια για μεγαλύτερες ποσότητες, ο SPF αυξάνει σημαντικά (π.χ. για $4 \text{ mg}/\text{cm}^2$: $SPF \approx 16,85$) (Faurshou and Wulf, 2007).

Εκτός από την εφαρμογή της κατάλληλης ποσότητας, προτείνεται η εφαρμογή των αντηλιακών προϊόντων να πραγματοποιείται τουλάχιστον μισή ώρα πριν από την έκθεση στον Ήλιο ώστε το προϊόν να προλαβαίνει να διαχυθεί στην κεράτινη στιβάδα (Petrazzuoli, 2000). Υποθέτοντας ότι όλα λειτουργούν ιδανικά, θα περιγράψουμε τον τρόπο δράσης των αντηλιακών προϊόντων, ο οποίος καθορίζεται από τις ιδιότητες των ενεργών (ως προς την ακτινοβολία) συστατικών του. Σε γενικές γραμμές, τα συστατικά αυτά δρουν είτε μέσω ανάκλασης είτε μέσω απορρόφησης είτε με συνδυασμό των δύο προαναφερόμενων οπτικών φαινομένων (Wolf et al, 2001a; Murphy, 1999).

A.2.2.1 Οργανικοί χημικοί απορροφητές I

Τα οργανικά ενεργά συστατικά απορροφούν στην περιοχή των UV-B και UV-A και η απορρόφηση εμφανίζει μέγιστο σε συγκεκριμένα μήκη κύματος χαρακτηριστικά για κάθε έναν χημικό απορροφητή (βλ. Πίνακα II). Συνήθως έχουν αρωματική δομή και κοινό τους χαρακτηριστικό είναι η ύπαρξη συζυγών διπλών δεσμών, οι οποίοι σχετίζονται με την ικανότητα απορρόφησης της συγκεκριμένης ακτινοβολίας (Wolf et al, 2001b).

Η υπεριώδης ακτινοβολία απορροφάται από τα μόρια του προϊόντος, τα οποία διεγείρονται σε ενεργειακά ανώτερη κατάσταση. Με αυτόν τον τρόπο, τα φωτόνια «εξαφανίζονται» και δίνουν την ενέργειά τους στα μόρια του αντηλιακού. Τα τελευταία αποδιεγείρονται και επιστρέφουν στη θεμελιώδη, σταθερή κατάσταση. Κατά την επιστροφή αυτή, εκπέμπεται, τελικά, ενέργεια χαμηλότερης συχνότητας (μεγαλύτερων μηκών κύματος, π.χ. υπέρυθρη ακτινοβολία) (Wolf et al, 2001a; 2001b).

Με απλά λόγια, μπορούμε να πούμε ότι τα αντηλιακά προϊόντα που βασίζονται στους χημικούς οργανικούς απορροφητές λειτουργούν ως μετατροπείς της υπεριώδους ακτινοβολίας σε ενέργεια χαμηλότερη από την οποία δεν αναμένεται βλαπτική βιολογική επίδραση.

A.2.2.2 Οξείδια μετάλλων I

Τα οξείδια μετάλλων δρουν κυρίως μέσω σκέδασης και ανάκλασης (Murphy, 1999). Πριν την εφαρμογή της νανοσωματιδιακής μορφής τους, δημιουργούσαν ένα μη αποδεκτό αισθητικό λευκό στρώμα επικάλυψης (Newman, 2009), εξαιτίας της αυξημένης σκέδασης του ορατού φωτός πάνω στα σωματίδια αυτά (Kullavanijaya and Lim, 2005). Το αισθητικό πρόβλημα αντιμετωπίστηκε με τη χρησιμοποίηση πολύ μικρότερων σωματιδίων που προκαλούν λιγότερη σκέδαση (Kullavanijaya and Lim, 2005; Ho, 2007). Ωστόσο, μειώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων ελαττώνεται η

προστασία έναντι των μεγαλύτερων μηκών κύματος της φασματικής περιοχής της UV-A (Ho, 2007).

Πέρα από τη σκεδαστική τους ικανότητα, τα οξείδια των μετάλλων που χρησιμοποιούνται μπορούν και να απορροφούν στη φασματική περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας (Dransfield, 2000; Wolf et al, 2001a; b). Όντας ημιαγωγοί, έχουν τη δυνατότητα να απορροφήσουν συγκεκριμένα μήκη κύματος και να παρατηρηθεί μεταφορά ηλεκτρονίων (αρνητικό φορτίο) από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργώντας οπές (θετικό φορτίο) στη ζώνη σθένους. Τα φορτία αυτά μπορούν να επανασυνδεθούν ή να κινηθούν προς την επιφάνεια των σωματιδίων. Αν βρεθούν στην επιφάνεια των εν λόγω σωματιδίων, είναι ικανά να προκαλέσουν τη δημιουργία δραστικών μορφών οξυγόνου, εξαιτίας της αλληλεπίδρασής τους με διάφορα στοιχεία και ενώσεις που συναντούν. Για παράδειγμα, από μία πιθανή αντίδραση των ηλεκτρονίων με το οξυγόνο, προκύπτουν ρίζες υπεροξειδίου και από μία αντίδραση οπών – ανιόντων υδροξυλίου, προκύπτουν ρίζες υδροξυλίου (Dunford et al, 1997).

Κατά την επανασύνδεση ηλεκτρονίων – οπών, εκπέμπεται ενέργεια ασθενέστερη από εκείνη που είχε προκαλέσει το όλο φαινόμενο (Wolf et al, 2001b). Επομένως, παρατηρείται, όπως και στην περίπτωση των χημικών οργανικών απορροφητών, μετατροπή ενέργειας μέσω της μεσολάβησης του φαινομένου της απορρόφησης.

A.2.2.3 Συνδυασμός αντηλιακών φίλτρων

Ένα τυπικό αντηλιακό προϊόν αποτελείται από συνδυασμό αντηλιακών φίλτρων (οργανικών ή οργανικών και ανόργανων), ο οποίος έχει ως στόχο την αύξηση του SPF (Gasparro et al, 1998; Lademann et al, 2005). Επιπλέον, λόγω του φαινομένου της σκέδασης εξαιτίας της παρουσίας των οξειδίων των μετάλλων (TiO_2 , ZnO), αυξάνεται η διαδρομή των φωτονίων της ακτινοβολίας και, με αυτόν τον τρόπο, οι χημικοί οργανικοί απορροφητές έχουν τη δυνατότητα να απορροφήσουν περισσότερα φωτόνια (Lademann et al, 2005).

Πίνακας II: Αντηλιακά φίλτρα, τιμές απορρόφησης (ενδεικτικές[¶]) και επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις

Φίλτρο	Άλλες ονομασίες / Συντομογραφίες	Εύρος Προστασίας (nm)	Peak (nm)	Μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση (%)		
				Ε.Ε.	Η.Π.Α.	ΑΥΣΤΡ
Οργανικοί χημικοί απορροφητές						
Benzophenones						
Oxybenzone	2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, benzophenone-3	270-350	290, 325	10	6	10
sulisobenzene	Benzophenone-4	250-380	366	5	10	10
dioxybenzone	Benzophenone-8	206-380	352	-	3	3
Cinnamates						
Octyl methoxycinnamate	ethylhexyl methoxycinnamate, octinoxate	280-310	308*	10	7,5	10
Cinoxate	2-Ethoxyethyl p-methoxycinnamate	270-328	290	-	3	6
Camphors						
4-methylbenzylidene camphor	enzacamene	UV-B filter*	295	4	-	4
3-benzylidene camphor	3-BC	UV-B filter*	*	2	-	-
PABA + derivatives						
para-aminobenzoic acid	PABA, p-aminobenzoic acid, 4-aminobenzoic acid	260-313	283	5	15	15
Octyl-dimethyl PABA	Ethylhexyl dimethyl PABA, Padimate O, OD-PABA	290-315	311	8	8	8
Salicylates						
Homosalate	HMS, Homomethyl salicylate	290-315	306	10	15	15
Octisalate	Octyl salicylate, OS or Ethylhexyl	260-310	307	5	5	5

Μέρος Β: Δυνητικοί κίνδυνοι για την Υγεία και το Περιβάλλον – Αναδυόμενος περιβαλλοντικός κίνδυνος

B.1 Δυνητικοί κίνδυνοι για την υγεία

Τα φίλτρα προστασίας από την υπεριώδη ακτινοβολία, όπως είδαμε, είναι είτε χημικοί απορροφητές είτε οξείδια μετάλλων. Οι πρώτοι έχουν συνδεθεί, κατά κύριο λόγο, με πρόκληση αλλεργικών αντιδράσεων και τα δεύτερα, με την εμφάνιση οξειδωτικής δράσης (Dunford et al, 1997; Newman et al, 2009; Shukla et al, 2011; Wong et al, 2011).

Στη συνέχεια, θα αναφερθούμε στις διαπιστωμένες αρνητικές επιδράσεις των αντηλιακών φίλτρων. Ιδιαίτερη αναφορά θα γίνει στη δυνατότητα τους να εμφανίσουν ενδοκρινική δράση, καθώς και να προκαλέσουν αναπαραγωγικά προβλήματα (το εν λόγω θέμα εξετάζεται σε ξεχωριστή ενότητα - § B.1.5) Ακόμη, θα γίνει μια σύντομη αναφορά σε συγκεκριμένα μη ενεργά συστατικά και σε πιθανές επιδράσεις τους (§ B.1.5.4).

B.1.1 Αντηλιακά και οδοί έκθεσης

Τα αντηλιακά προϊόντα εφαρμόζονται κατά κύριο λόγο στο δέρμα και, επομένως, η κύρια οδός έκθεσης είναι μέσω αυτού. Το δέρμα, το οποίο είναι το μεγαλύτερο όργανο του σώματος, έχει αμυντικούς μηχανισμούς για να εμποδίσει την ανεξέλεγκτη είσοδο των ουσιών, όπως ο σχηματισμός ενός προστατευτικού φραγμού (McGrath and Uitto, 2010).

Η αποτελεσματικότητα του δερματικού φραγμού εξαρτάται από πλήθος παραγόντων, όπως από το σημείο εφαρμογής, την ηλικία, την κατάσταση της υγείας του δέρματος, την παρουσία άλλων χημικών ουσιών που μπορούν να δράσουν ως επιταχυντές διαδερμικής διαβατότητας, τη συχνότητα εφαρμογής και τη διάρκεια της επαφής της ουσίας με την επιφάνεια του δέρματος (Barrett, 1969; Loprieno, 1992; Williams and Barry, 2004; Archer et al, 2010).

Ένας παράγοντας που δεν πρέπει αγνοείται είναι η συμπεριφορά των αντηλιακών φίλτρων (και όλων, γενικά, των ουσιών που εφαρμόζονται τοπικά) όταν τοποθετηθούν σε μη υγιές δέρμα, στο οποίο ο δερματικός φραγμός αναμένεται να έχει περιορισμένη αποτελεσματικότητα. Η παράμετρος «υγιές δέρμα» και το κατά πόσο μια δερματική επιφάνεια μπορεί να χαρακτηριστεί ως «υγιής» πρέπει να λαμβάνεται υπόψη τόσο από τους ερευνητές όσο και από εκείνους που προτείνουν τα αντηλιακά προϊόντα, αλλά και από τους ίδιους τους χρήστες (βλ. Newman et al, 2009).

Επιπλέον, η έκθεση είναι πιθανή μέσω της εισπνοής. Αυτό οφείλεται τόσο στην ύπαρξη αντηλιακών προϊόντων σε μορφή σπρέι (για τη συγκεκριμένη οδό έκθεσης και τα προϊόντα αισθητικής, βλ. Rothe et al, 2011), όσο και στο γεγονός ότι πολλά αντηλιακά περιέχουν αρώματα (για τη συγκεκριμένη οδό έκθεσης και τα αρώματα, βλ. Bridges, 2002).

Τέλος, πιθανή είναι και η έκθεση μέσω της κατάποσης, κυρίως λόγω της

συνήθειας «από το χέρι στο στόμα» (“hand-to-mouth habit”) (βλ. van Engelen et al, 2007). Σε γενικές γραμμές, αυτή η συνήθεια αποτελεί αξιοσημείωτο παράγοντα κινδύνου για την έκθεση των παιδιών σε χημικές ουσίες (Xue et al, 2007). Επιπλέον, στο εμπόριο κυκλοφορούν και αντηλιακά lipsticks και, επομένως, αυτός είναι ένας ακόμα λόγος που καθιστά περισσότερο πιθανή την έκθεση στις χημικές ουσίες των αντηλιακών μέσω της κατάποσης (για την έκθεση λόγω των lipsticks, βλ. Loretz et al, 2005).

B.1.2 Οργανικοί χημικοί απορροφητές II

Οι οργανικοί χημικοί απορροφητές μπορούν να προκαλέσουν αντιδράσεις ευαισθησίας ή / και αντιδράσεις φωτοευαισθησίας (Ang et al, 1998; Lugonici et al, 2007; Lodén et al, 2011; Wong and Orton, 2011). Οι αλλεργικές αντιδράσεις (π.χ. αλλεργική δερματίτιδα εξ’ επαφής) δεν απαιτούν την παρουσία ηλιακού φωτός και παραδείγματα ουσιών που ενδέχεται να τις προκαλέσουν είναι τα φίλτρα PABA (Thune, 1984) και Tinosorb M (Andrade et al, 2010). Οι αντιδράσεις φωτοευαισθησίας είναι είτε φωτοτοξικές είτε φωτοαλλεργικές, οι οποίες, όσον αφορά το σύνολο των καλλυντικών προϊόντων, είναι λιγότερο συνηθισμένες (Lugonici et al, 2007). Όμως, αποκλειστικά για την περίπτωση των αντηλιακών, οι φωτοτοξικές αντιδράσεις είναι οι λιγότερο συχνές (βλ. Lugonici et al, 2007).

Οι φωτοαλλεργικές αντιδράσεις αφορούν μόνο ορισμένα άτομα και εμφανίζονται 24-72 ώρες μετά την έκθεση και ενδέχεται να έχουν επεκταθεί σε μέρη του σώματος που δεν ήταν εκτεθειμένα στον Ήλιο (Lugonici et al, 2007; Gonçalo, 2011). Αντίθετα, οι φωτοτοξικές μπορούν να εμφανιστούν στον καθέναν μέσα σε διάστημα λεπτών ή ωρών μετά την έκθεση στις δερματικές περιοχές που είχαν εκτεθεί στον Ήλιο, όπως συμβαίνει και με το ηλιακό έγκαυμα (Lugonici et al, 2007; Gonçalo, 2011).

Παραδείγματα αντηλιακών φίλτρων που έχουν ενοχοποιηθεί για τη δυνατότητά τους να προκαλέσουν φωτοαλλεργικές αντιδράσεις είναι τα εξής: oxybenzone (Thune, 1984), PABA (Waters et al, 2009) και OD-PABA (Weller and Freeman, 1984). Για λόγους πληρότητας, αναφέρουμε την περίπτωση του (παλαιότερα χρησιμοποιούμενου) φίλτρου Padimate A ως παράδειγμα για την πρόκληση φωτοτοξικών αντιδράσεων (Kaidbey and Kligman, 1978b).

Η αδυναμία του δερματικού φραγμού να αποσοβήσει την είσοδο πολλών χημικών φίλτρων και, άρα, να οδηγήσει σε πιθανά προβλήματα συστημικής τοξικότητας έχει επιβεβαιωθεί και για αντηλιακά φίλτρα (Lodén et al, 2011). Αρκετά χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση του πολύ κοινού φίλτρου oxybenzone (benzophenone-3). Οι Gonzalez et al (2006) επιβεβαίωσαν ότι ένα μεγάλο ποσοστό του φίλτρου αυτού καταλήγει στα ούρα (1.2 – 8.7% μετά από επαναλαμβανόμενη ολόσωμη έκθεση 5 ημερών (πρωί – βράδυ), μέση τιμή για 25 εθελοντές: 3,7%) και διαπίστωσαν ότι δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές είτε οι εθελοντές ακτινοβολούνται είτε όχι. Το λιποδιαλυτό αυτό φίλτρο μπορεί να παραμείνει για μέρες στο σώμα και να ανιχνευθεί στα ούρα, π.χ. ακόμα και 5 ημέρες μετά την τελευταία εφαρμογή (Gonzalez et al, 2006). Σε προηγούμενο άρθρο, οι

Gustavsson Gonzalez et al (2002) είχαν διαπιστώσει, ότι ακόμα και μια επικάλυψη μπορεί να οδηγήσει σε ανιχνεύσιμες ποσότητες (0,4 %) στα ούρα μετά από 48 ώρες. Στο ίδιο άρθρο, αναφέρουν ότι η διαδικασία μετατροπής των φίλτρων σε υδατοδιαλυτά παράγωγα, τα οποία και αποβάλλονται στα ούρα, δεν είναι αρκετά αποτελεσματική σε άτομα μικρής ηλικίας και συνιστούν τα αντηλιακά προϊόντα που περιέχουν οξείδια μετάλλων για χρήση από παιδιά (Gustavsson Gonzalez et al, 2002).

Επιπλέον, τα αντηλιακά προϊόντα μπορούν να δράσουν ως επιταχυντές διαδερμικής διαβατότητας (skin penetration enhancers) ευνοώντας τη ροή επικίνδυνων χημικών μέσω του δέρματος (βλ. Nakai et al, 1997; Brand et al, 2002; Pont et al, 2004). Οι Nakai et al (1997) απέδειξαν ότι τα αντηλιακά προϊόντα μπορούν να αυξήσουν τη διείσδυση του βενζολίου διαμέσου ανθρώπινου δέρματος *in vitro*, αλλά δεν εντόπισαν ποια ήταν τα υπεύθυνα συστατικά. Όμως, οι Pont et al (2004) διαπίστωσαν ότι μερικά ενεργά συστατικά (Octyl methoxycinnamate, Oxybenzone, Sulisobenzene, OD-PABA, Octisalate, Homosalate και το εντομοαπωθητικό DEET) μπορούν να ενισχύσουν τη διείσδυση του 2,4-dichlorophenoxyacetic acid μέσω άτριχου δέρματος ποντικού *in vitro*. Μόνο το αντηλιακό φίλτρο Octocrylene δεν παρουσίασε τέτοια συμπεριφορά (Pont et al, 2004).

B.1.3 Οξείδια μετάλλων II

Οι νανοσωματιδιακές μορφές και των δυο οξειδίων των μετάλλων (ZnO και TiO₂) μπορούν να οδηγήσουν στην παραγωγή ROS παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας (βλ. Newman et al, 2009). Ο αναγνώστης καλείται να ανατρέξει στην παράγραφο A.2.2.2, όπου αναφερθήκαμε στο τρόπο δημιουργίας των δραστικών μορφών οξυγόνου.

Πειράματα με ποντίκια έχουν αποδείξει ότι τα νανοσωματίδια του ZnO συναθροίζονται στο ήπαρ και μπορούν να προκαλέσουν οξειδωτικό στρες, βλάβη στο DNA και απόπτωση στα κύτταρά του μετά από δύο εβδομάδες από στόματος έκθεση σε 300 mg/kg (Sharma et al, 2012). Επιπλέον, πειράματα με το ψάρι *Cyprinus carpio* απέδειξαν ότι τα νανοσωματίδια του ZnO βιοσυσσωρεύονται πιο εύκολα και προκαλούν μεγαλύτερη οξειδωτική βλάβη συγκριτικά με τα σωματίδια των μεγαλύτερων διαστάσεων (Hao et al, 2013).

Οι Wu et al (2009) απέδειξαν ότι η έκθεση άτριχων ποντικών σε νανοσωματίδια TiO₂ (πείραμα 60 ημερών) μπορεί να οδηγήσει σε δερματική απορρόφηση και να προκαλέσει διάφορα προβλήματα σε ιστούς και όργανα των πειραματόζωων. Οι αρθρογράφοι καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η δερματική έκθεση για μεγάλο χρονικό διάστημα σε νανοσωματίδια TiO₂ ενδέχεται να προκαλέσει τη δημιουργία ROS, οξειδωτικού στρες, μείωση του κολλαγόνου και γήρανση του δέρματος. Ακόμη, κλείνοντας το άρθρο τους αναφέρουν ότι η έκθεση για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα στα συγκεκριμένα νανοσωματίδια ίσως αποτελεί παράγοντα κινδύνου για την ανθρώπινη υγεία (Wu et al, 2009).

Όσον αφορά τα ανθρώπινα δερματικά κύτταρα, έχει αποδειχθεί *in vitro* η δυνατότητα των nano-TiO₂ να προκαλέσουν οξειδωτικές βλάβες στο DNA (Shukla et al, 2011). Αξίζει να αναφέρουμε ότι στην ίδια εργασία, οι Shukla et al (2011)

αναφέρουν ότι ενδέχεται παρά το «ξέπλυμα» της αντηλιακής κρέμας, να παραμένουν στο δέρμα νανοσωματίδια. Πέρα από τη σημασία στην έρευνά τους, η παρατήρηση αυτή ανοίγει μια νέα διάσταση στο όλο ζήτημα των αντηλιακών προϊόντων, αφού η έκθεση μπορεί να διαρκεί για περισσότερο χρόνο απ' ό,τι θα αναμενόταν εάν το «ξέπλυμα» απομάκρυνε τις ουσίες.

Η δυνατότητα των αντηλιακών προϊόντων να οδηγήσουν σε αυξημένα επίπεδα ROS (βλ. Brezoná et al, 2005) αποτελεί σημαντικό πρόβλημα που καλούνται να επιλύσει η σχετική βιομηχανία, αφού οι ROS έχουν συνδεθεί με μια μεγάλη ποικιλία βλαβών, π.χ. βλάβες στο DNA, στα λιπίδια των κυτταρικών μεμβρανών, μείωση της ελαστικότητας του δέρματος, εμφάνιση ρυτίδων, αλλά και με την καρκινογένεση (Singal et al, 1988; Goldstein and Witz, 1990; Dunford et al, 1997; Maccarrone et al, 1997).

Όσον αφορά την πιθανή δερματική τους απορρόφηση, υπάρχουν *in vivo* και *in vitro* έρευνες που έχουν αποδείξει ότι τα νανοσωματίδια δεν ξεπερνούν το όριο της κεράτινης στιβάδας, σε αντίθεση με την προαναφερόμενη έρευνα των Wu et al (βλ. Nohynek et al, 2007). Ωστόσο, οι Gulson et al (2010) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο Zn από τα νανοσωματίδια ZnO μπορούν να διαπεράσουν το ανθρώπινο υγιές δέρμα και να ανιχνευτούν στο αίμα και στα ούρα. Επιπλέον, οι Newman et al (2009) εκφράζουν την ανησυχία τους ότι οι έρευνες που δεν δείχνουν δερματική είσοδο των νανοσωματιδίων δεν γίνεται να οδηγήσουν σε ξεκάθαρο συμπέρασμα, π.χ. λόγω της διαφορετικότητας στις ιδιότητες του δέρματος μεταξύ των ειδών (*in vivo* μελέτες) και λόγω της αποκλειστικής εξέτασης υγιούς δέρματος (*in vitro* μελέτες).

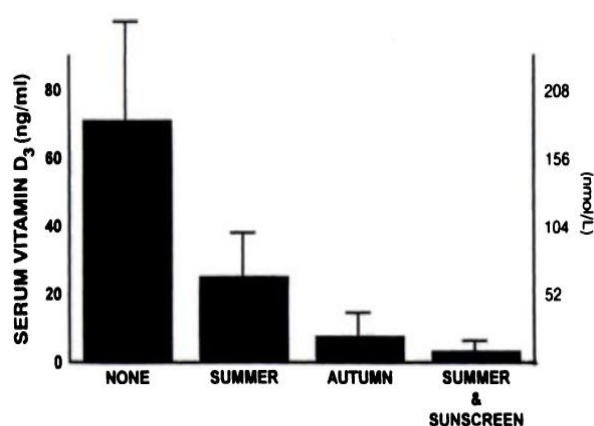
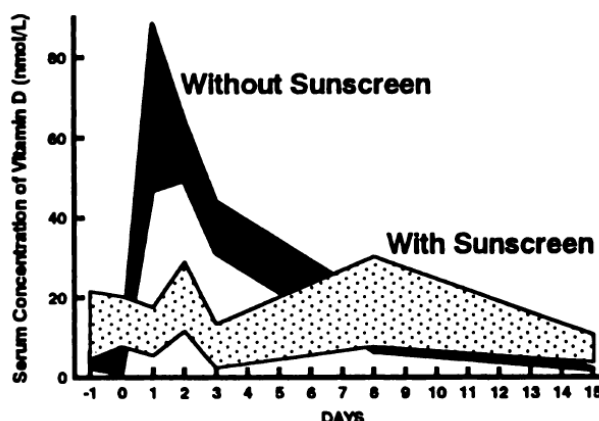
Κλείνοντας, πρέπει να αναφέρουμε ότι, σε γενικές γραμμές, τα νανοσωματίδια του ZnO θεωρούνται πιο τοξικά από τα αντίστοιχα του TiO₂ (Kahru and Dubourguier, 2010). Σε κάθε περίπτωση, οι κατασκευαστές μέσω συγκεκριμένων παρεμβάσεων (π.χ. χρήση αντιοξειδωτικών, επικαλύψεις στα νανοσωματίδια) στοχεύουν στην κυκλοφορία στην αγορά ασφαλών προϊόντων (Brezoná et al, 2005; TGA, 2013).

B.1.4 Παρεμπόδιση φωτοσυνθετικής παραγωγής της βιταμίνης D

Η παραγωγή της βιταμίνης D είναι φωτοσυνθετική και απαιτεί ακτινοβολία του δέρματος με ακτινοβολία στη φασματική περιοχή της UV-B. Τα αντηλιακά προϊόντα που προστατεύουν στη συγκεκριμένη φασματική περιοχή αποκόπτουν την ακτινοβολία που ταυτόχρονα είναι απαραίτητη για το σχηματισμό της βιταμίνης D, ο οποίος ενδέχεται να θεωρηθεί έως και πρακτικά ανέφικτος (Matsuoka et al, 1997). Η συνεχής και χρόνια χρήση αντηλιακών προϊόντων αποτελεί σημαντικό παράγοντα κινδύνου για την εμφάνιση ανεπάρκειας στη βιταμίνη D και καθιστά πιθανά τα προβλήματα υγείας που σχετίζονται με αυτήν (βλ. § A.1.3.4, Holick, 1994).

Σε κάθε περίπτωση η κάλυψη του σώματος με οποιαδήποτε υλικό (π.χ. αντηλιακή κρέμα, ρουχισμός) λειτουργεί κατασταλτικά στην παραγωγή της συγκεκριμένης βιταμίνης (Holick, 1994). Στη συνέχεια, παραθέτουμε δύο αρκετά ενδιαφέροντα σχήματα, τα οποία αναδεικνύουν τη δυνατότητα των αντηλιακών προϊόντων να ελαττώσουν τα επίπεδα της βιταμίνης D στον ορό του αίματος.

Εικόνα 11: Ακτινοβολήση 1 MED (τεχνητό φως, μία φορά) και χρήση αντηλιακού προϊόντος με SPF 8. Η διαφορά στη συγκέντρωση της βιταμίνης D είναι εντόνως εμφανής τις πρώτες πέντε ημέρες και, επίσης, η απουσία αντηλιακού με την παράλληλη έκθεση έδωσε σημαντικές μεταβολές στη συγκέντρωση, σε αντίθεση με την περίπτωση της χρήσης αντηλιακού. Πηγή: Matsuoka et al, 1987



Εικόνα 12: Μετρήσεις 24 h μετά από ολόσωμη έκθεση σε 1 MED (UV-B). NONE = no clothing, SUMMER = summer type clothing, AUTUMN = autumn type-clothing. Παρατηρούμε ότι η χρήση ρουχισμού περιορίζει τη συγκέντρωση της βιταμίνης και αν συνδυαστεί με χρήση αντηλιακού, η μείωση είναι μεγαλύτερη ακόμα και από την αντίστοιχη της χρήσης φθινοπωρινού ρουχισμού. (Πηγή: Matsuoka et al, 1992)

B.1.5 Ενδοκρινικές διαταραχές και πιθανός αναπαραγωγικός κίνδυνος

Το κείμενο που ακολουθεί βασίζεται στο άρθρο "Sunscreen products: masked endocrine disruptors, a threat for reproduction" των Maipas S. και Nicolopoulou-Stamati P., το οποίο προετοιμάζεται παράλληλα με την παρούσα εργασία. Οι δυο αρθρογράφοι συνεισφέρουν εξίσου στην προετοιμασία του προαναφερόμενου άρθρου.

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες είναι χημικοί παράγοντες ικανοί να διαταράξουν την ομαλή λειτουργία του ενδοκρινικού συστήματος και να προκαλέσουν μια ποικιλία προβλημάτων υγείας, όπως διάφορους καρκίνους και αναπαραγωγικά προβλήματα (βλ. Nicolopoulou-Stamati and Pitsos, 2001; Amaral Mendes, 2002; Waring and Harris, 2005; Maffini et al, 2006). Η έκθεση στους ενδοκρινικούς διαταράκτες ξεκινά *in utero* (Colborn et al, 1993; McLachlan, 2001) και δεν σταματά ποτέ, αφού βρίσκονται σε πολλά καθημερινά προϊόντα, όπως στα καλλυντικά (Harvey and Darbre, 2004). Τα αντηλιακά προϊόντα αποτελούν ένα παράδειγμα καλλυντικών που περιέχουν ουσίες που έχουν συνδεθεί με ενδοκρινικές διαταραχές (π.χ. Schlumpf et al, 2001; 2004).

Πρέπει να τονίσουμε ότι ένα ανεπιθύμητο αποτέλεσμα μπορεί να είναι αποτέλεσμα του συνδυασμού των ουσιών αυτών (combination effect), το οποίο

μπορεί να συμβεί ακόμα και εάν οι ουσίες με την ενδοκρινική δράση βρίσκονται ακόμα και σε συγκεντρώσεις κάτω του ατομικού τους NOEC (No Observed Effect Concentration) (βλ. Rajapakse et al, 2002; Kortenkamp, 2007; Kunz and Fent, 2006b).

Οι βλάβες του αναπαραγωγικού συστήματος είναι ιδιαίτερες σημαντικές, αφού μπορούν να συνδεθούν ακόμα και με αδυναμία αναπαραγωγής (βλ. Amaral Mendes, 2002; Corsolini, 2007). Το γεγονός ότι η αναπαραγωγή είναι ο παράγοντας-κλειδί για την επιβίωση όλων των έμβιων όντων (βλ. Nicolopoulou-Stamati and Lelos, 2007), σε συνδυασμό με το ότι οι ενδοκρινικοί διαταράκτες έχουν εισχωρήσει στα οικοσυστήματα (Health Council of the Netherlands, 1999) διαμορφώνουν έναν πιθανό περιβαλλοντικό κίνδυνο που δεν πρέπει να υποτιμηθεί.

Στη συνέχεια, θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της βιβλιογραφικής έρευνας, όπως προέκυψαν από την προετοιμασία του άρθρου, που αναφέραμε στην αρχή της παραγράφου. Στο τέλος της παραγράφου, δίνεται συγκεντρωτικός πίνακας που συνοψίζει τα αποτελέσματα της εν λόγω έρευνας όσον αφορά τα ενεργά συστατικά των αντηλιακών προϊόντων.

B.1.5.1 Οργανικοί χημικοί απορροφητές III

Στα επόμενα, θα αναφερθούμε στους οργανικούς χημικούς απορροφητές που συναντώνται στα σύγχρονα αντηλιακά προϊόντα.

B.1.5.1.1 Ενώσεις βενζοφαινόνης

Η benzophenone-3 (BP-3, oxybenzone) έχει συνδεθεί με ενδοκρινικές διαταραχές *in vitro* και *in vivo*. Πιο συγκεκριμένα, *in vitro* έρευνες (human estrogen receptor alpha (hERα) and human androgen receptor (hAR) assays) έχουν αποκαλύψει τη δυνατότητα της BP-3 να εμφανίζει οιστρογονική, αντι-οιστρογονική και αντι-ανδρογονική συμπεριφορά (Kunz and Fent, 2006a). Επιπλέον, οι Blüthgen et al (2012) έχουν διαπιστώσει αντι-οιστρογονική και αντι-ανδρογονική συμπεριφορά *in vivo* σε ψάρια, στους εγκεφάλους των οποίων απορρυθμίζουν τους οιστρογονικούς υποδοχείς ERα και τους υποδοχείς των ανδρικών. Οι αρνητικές επιπτώσεις παρατηρήθηκαν κυρίως στην υδατική συγκέντρωση των 84 µg/l, η οποία, βέβαια, είναι πολύ μεγαλύτερη της υποτιθέμενης μέγιστης συγκέντρωσης των 10 µg/l που, ενδεχομένως, μπορεί να συναντηθεί στα φυσικά νερά (Blüthgen et al., 2012).

Η έκθεση ψαριών στην oxybenzone επιδρά στην παραγωγή των αυγών, αλλά και στην εκκόλαψη. Για παράδειγμα, η έκθεση του Japanese medaka σε 620 µg/l μπορεί να μειώσει προσωρινά την παραγωγή των αυγών και τα ποσοστά εκκόλαψης. Ωστόσο, επιδράσεις σε αυτές τις παραμέτρους παρατηρήθηκαν και στις μικρότερες συγκεντρώσεις των 16 µg/l και 132 µg/l (Coronado et al, 2008). Επιπλέον, οι Coronado et al (2008) διαπίστωσαν σημαντική επαγωγή βιτελλογενίνης (η βιτελλογενίνη θεωρείται βιοδείκτης οιστρογονικών επιδράσεων, βλ. Denslow et al, 1999) σε μεγάλες δόσεις. Ακόμη, οι Schlumpf et al (2001) διαπίστωσαν ότι η oxybenzone μπορεί να προκαλέσει αύξηση του βάρους της μήτρας σε ανώριμους

θηλυκούς αρουραίους με το ED50 (Median Effective Dose) να κυμαίνεται στο εύρος 1000-1500 mg/kg/day.

Μια έρευνα μεγάλης διάρκειας σε ποντίκια (continuous breeding study) αποκάλυψε τη δυνατότητα της BP-3 να μειώσει τον αριθμό και το βάρος των απογόνων και να αυξήσει τη θνησιμότητα των θηλαζουσών μητέρων τους. Το NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) για την αναπαραγωγική τοξικότητα ήταν 1,25% στην τροφή (Chapin et al, 1997). Ωστόσο, οι Daston et al (1993) ισχυρίζονται ότι η δερματική εφαρμογή υψηλών δόσεων (έως 400 mg/kg/day) σε αρσενικά ποντίκια δεν επιδρά στο βάρος των αναπαραγωγικών οργάνων, στην παραγωγή και στα χαρακτηριστικά του σπέρματος. Όσον αφορά τις πιθανές επιδράσεις σε ανθρώπους, η μητρική έκθεση στην BP-3 έχει συνδεθεί με μειώσεις στο βάρος γέννησης κοριτσιών και αυξήσεις στο αντίστοιχο βάρος των αγοριών (Wolff et al, 2008). Επίσης, αξίζει να σημειώσουμε ότι, το αντηλιακό φίλτρο αυτό έχει ανιχνευτεί σε δείγματα ανθρώπινου γάλακτος (Hany and Nagel, 1995).

Η Benzophenone-1 (BP-1, μεταβολίτης της BP-3) είναι ικανή να συνδεθεί με οιστρογονικούς υποδοχείς από τις μήτρες αρουραίων (Blair et al, 2000). Η οιστρογονική και η αντι-ανδρογονική συμπεριφορά του έχουν επιβεβαιωθεί *in vitro* (Kunz and Fent, 2006a). Η οιστρογονική συμπεριφορά έχει επιβεβαιωθεί και *in vivo* σε ψάρια με σημαντική επαγωγή βιτελλογενίνης να παρατηρείται στα 4,919 mg/l (Kunz et al, 2006). *Ex vivo* έρευνες με όρχεις προερχόμενους από ποντίκια και αρουραίους έδειξαν ότι η BP-1 μπορεί να εμποδίσει το σχηματισμό της τεστοστερόνης (Nashev et al, 2010). Επιπλέον, οι Kusk et al (2011) απέδειξαν ότι η BP-1 μπορεί να ασκήσει αρνητική επίδραση στη φυσιολογική ανάπτυξη του οργανισμού στα πρώιμα στάδια (early life-stage) του θαλάσσιου κωπήποδου “*Acartia Tonsa*” με τις περιβαλλοντικές συνθήκες (π.χ. αλατότητα, θερμοκρασία) να διαμορφώνουν το χαρακτήρα της τοξικής επίδρασης. Για παράδειγμα, η EC50 (Median Effective Concentration) στους 20 °C ήταν 1,1 mg/l και στους 15 °C ήταν 0,49 mg/l (Kusk et al, 2011). Τέλος, η ενδομητρίωση στις γυναίκες μπορεί να συνδεθεί με την έκθεση κυρίως στην BP-1, αλλά και σε άλλες ενώσεις βενζοφαινόνης (Kunisue et al, 2012).

Η Benzophenone-2 (BP-2) μπορεί να προκαλέσει ορμονικές διαταραχές, όπως προέκυψε από *in vitro* έρευνες (οιστρογονική, ανδρογονική και αντι-ανδρογονική συμπεριφορά) (Kunz and Fent, 2006a). Επιπλέον, η *in utero* έκθεση αρσενικών ποντικών ενδέχεται να προκαλέσει υποσπαδία (Hsieh et al, 2007). Η οιστρογονική του δραστηριότητα έχει επιβεβαιωθεί *in vivo* σε ψάρια (Kunz et al., 2006; Weisbrod et al., 2007; Fent et al. 2008). Η έκθεση ψαριών σε BP-2 μπορεί να επηρεάσει τους γονάδες, τα δευτερογενή φυλετικά χαρακτηριστικά, την ωοτοκία και την γονιμότητα με το LOEC (Lowest Observed Effect Concentration) στα 1,2 mg/l (Weisbrod et al, 2007; Fent et al, 2008).

Οι Zucchi et al (2011) έδειξαν ότι η Benzophenone-4 (sulisobenzene, BP-4) μπορεί να εμφανίσει οιστρογονική δραστηριότητα στο πειραματόζωο zebrafish και να προκαλέσει αλλαγές στα γονίδια που σχετίζονται με την ανάπτυξη του θυροειδούς. Οι αρθρογράφοι προσδιόρισαν ένα LEC (Lowest Effect Concentration) για την έρευνά τους στα 30 µg/l (Zucchi et al, 2011). Επιπλέον, οι Kunz and Fent (2006a) έχουν

επιβεβαιώσει οιστρογονικές, αντι-οιστρογονικές και αντι-ανδρογονικές ιδιότητες *in vitro*.

Όσον αφορά την Benzophenone-8, (dioxylbenzone, BP-8), υπάρχουν ενδείξεις για οιστρογονική δραστηριότητα *in vitro* (Morohoshi et al, 2005). Τέλος, η 4-hydroxybenzophenone (p-hydroxybenzophenone) μπορεί να εμφανίσει ενδοκρινική δραστηριότητα *in vitro* (Suzuki et al, 2005), αλλά και *in vivo* σε ανήλικους θηλυκούς αρουραίους και να προκαλέσει αυξήσεις στο βάρος της μήτρας (υποδόρια έκθεση) (Nakagawa and Tayama, 2001).

B.1.5.1.2 Phenylbenzimidazole sulfonic acid

Το Phenylbenzimidazole sulfonic acid (Eusolex 232, Ensulizole) είναι ένα ακόμα φίλτρο με ανεπιβεβαίωτη ασφάλεια όσον αφορά τις ενδοκρινικές / αναπαραγωγικές διαταραχές. Ωστόσο, σύμφωνα με ένα report του Gleich J. (δεν εντοπίσαμε το έγγραφο, βλ. τη σχετική “Opinion” της ΕΕ) που αναφέρεται στην Opinion of European Scientific Committee on Consumer Products SCCP/1056/06 (SCCP, 2007), ένα πείραμα με το Eusolex 232 sodium salt δεν φανέρωσε τοξικά αποτελέσματα σε θηλυκά ποντίκια και στα έμβρυά τους. Το NOAEL για την έρευνα αυτή καθορίστηκε στα 1000 mg/kg/bw (καθημερινή δόση μέσω καθετήρα). Αυτή ήταν και η μόνη αναφορά που εντοπίσαμε στη βιβλιογραφία και αφορούσε αναπαραγωγική τοξικότητα.

B.1.5.1.3 Octyl methoxycinnamate

Το Octyl methoxycinnamate (ethylhexyl methoxycinnamate, octinoxate, OMC) είναι ένα ακόμη κοινό αντηλιακό φίλτρο με γνωστή ενδοκρινική δραστηριότητα (π.χ. Schlumpf et al, 2001; Kunz and Fent, 2006a).

Έχει αποδειχθεί ότι σε ποντίκια μπορεί να προκαλέσει διάφορες διαταραχές, όπως τη μεταβολή της φυσιολογικής απελευθέρωσης της LHRH (Luteinizing Hormone-Releasing Hormone) και των νευροδιαβιβαστών από τον υποθάλαμο (Szwarcfarb et al, 2008). Οι Klammer et al (2007) απέδειξαν ότι μπορεί να μειώσει της συγκεντρώσεις των ορμονών: θυροτροπίνη, θυροξίνη, τριωδοθυρονίνη στον ορό, αποκαλύπτοντας μια πιθανή επίδραση στην ομαλή λειτουργία του άξονα υποθαλάμου – υπόφυσης – θυρεοειδούς.

Οι Kunz and Fent (2006a) διαπίστωσαν ότι το φίλτρο OMC μπορεί να παρουσιάσει αντι-οιστρογονική, ανδρογονική και αντι-ανδρογονική δραστηριότητα, αλλά όχι οιστρογονική δραστηριότητα *in vitro*. Επιπλέον, μία έρευνα δύο γενεών με αρουραίους κατέληξε στο συμπέρασμα ότι το OMC δεν παρουσιάζει οιστρογονική δραστηριότητα και *in vivo* με ένα NOAEL στα 450 mg/kg bw/day (διαιτητική χορήγηση) για αναπαραγωγικές διαταραχές. Επιπλέον, στην ίδια έρευνα, η δόση των 1000 mg/kg bw/day ήταν ικανή να καθυστερήσει τη σεξουαλική ωρίμανση (Schneider et al, 2005). Ακόμη, οι Axelstad et al (2001) απέδειξαν ότι η έκθεση στο OMC (μέσω καθετήρα) μπορεί να οδηγήσει στην μείωση της συγκέντρωσης της θυροξίνης σε θηλυκά ποντίκια (μητέρες) και να επηρεάσει την ομαλή ανάπτυξη του

αναπαραγωγικού και του νευρολογικού συστήματος των απογόνων τους. Η έκθεση σε 1000, 750 και 500 mg/kg bw/day από την 7^η μέρα της κύησης μέχρι την 17^η μέρα μετά τη γέννηση μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τον αριθμό των σπερματοζωαρίων στους αρσενικούς απογόνους (Axelstad et al, 2001). Το OMC μπορεί, ακόμη, να αυξήσει το βάρος της μήτρας ανώριμων αρουραίων με ένα ED50 στα 935 mg/kg/day (διαιτητική χορήγηση) (Schlumpf et al, 2001). Επιπλέον, έχει διαπιστωθεί ότι η έκθεση του υδρόβιου εντόμου “*Chironomus riparius*” σε αυτό το αντηλιακό φίλτρο μπορεί να του προκαλέσει ενδοκρινικές διαταραχές (Ozáez et al, 2013).

Η δερματική απορρόφηση του OMC είναι αρκετά πιθανή και αυτό δικαιολογεί την παρουσία του στα ούρα και στο πλάσμα (Janjua et al, 2004), αλλά και στο ανθρώπινο γάλα (Hany and Nagel, 1995), γεγονός που οδηγεί σε θέματα βρεφικής έκθεσης.

Κλείνοντας, όσον αφορά ακόμα μία cinnamate, την 2-Ethoxyethyl p-methoxycinnamate (cinoxate), κατά τη γνώση μας, δεν έχει εξετασθεί για πιθανές ενδοκρινικές / αναπαραγωγικές διαταραχές.

B.1.5.1.4 4-methylbenzylidene camphor

Το 4-methylbenzylidene camphor (4-MBC, enzacamene) είναι ένα ακόμα ενεργό συστατικό γνωστό για την ικανότητά του να επιδρά στη φυσιολογική ορμονική λειτουργία ψαριών (Inui et al, 2003), αρουραίων (Schlumpf et al, 2004) και υδρόβιων εντόμων (Ozáez et al, 2013). *In vitro* μελέτες έχουν αποδείξει τις αντι-οιστρογονικές και αντι-ανδρογονικές ιδιότητες του συγκεκριμένου φίλτρου (Kunz and Fent, 2006a). Επιπλέον, η έκθεση αρουραίων σε 4-MBC (διαιτητική χορήγηση, γενεές F0 και F1 έως την εφηβεία) έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να αυξήσει το βάρος της μήτρας των θηλυκών απογόνων και το βάρος των θυρεοειδών και των δύο φύλων / γενεών (Schlumpf et al, 2004). Επίσης, η ίδια έκθεση μπορεί να προκαλέσει καθυστέρηση της εφηβείας των αρσενικών και να διαταράξει τη φυσιολογική σεξουαλική συμπεριφορά των απογόνων (Schlumpf et al, 2008). Για την ίδια έρευνα, οι Schlumpf et al (2008) προσδιόρισαν ένα NOAEL στα 0,7 mg/kg/day και ένα LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level) στα 7 mg/kg/day. Σε προηγούμενη έρευνα με ανώριμους αρουραίους, οι Schlumpf et al (2001) προσδιόρισαν ένα ED50 στα 309 mg/kg/day (διαιτητική χορήγηση) για τη δυνατότητα του φίλτρου 4-MBC να αυξήσει το βάρος της μήτρας.

B.1.5.1.5 3-benzylidene camphor

Για το αντηλιακό φίλτρο 3-benzylidene camphor (3-BC), υπάρχει επιβεβαιωμένη *in vitro* δραστηριότητα (οιστρογονική, αντι-οιστρογονική, αντι-ανδρογονική συμπεριφορά) (Kunz and Fent, 2006a). Οι Kunz et al (2006) απέδειξαν ότι το 3-BC μπορεί να αναπτύξει οιστρογονική δραστηριότητα όχι μόνο *in vitro*, αλλά και *in vivo* σε ψάρια. Ακόμη, το 3-BC μπορεί να καθυστερήσει την εφηβεία των αρσενικών αρουραίων και να διαταράξει τη φυσιολογική συμπεριφορά και τους οιστρικούς κύκλους των θηλυκών απογόνων (διαιτητική χορήγηση όπως στην

περίπτωση του 4-MBC, NOAEL: 0,07 mg/kg/day και LOAEL: 0,24 mg/kg/day) (Schlumpf et al, 2008). Επιπλέον, η έκθεση στο φίλτρο αυτό έχει συνδεθεί με αυξήσεις του βάρους της μήτρας θηλυκών αρουραίων (Schlumpf et al, 2004). Τέλος, η έκθεση ψαριών σε 3-BC έχει συνδεθεί με διαταραχές στην αναπαραγωγική λειτουργία τους, αφού μπορεί να προκαλέσει θηλεοποίηση των δευτερογενών φυλετικών χαρακτηριστικών των αρσενικών και να επηρεάσει τους γονάδες (θυλυκούς / αρσενικούς αρουραίους) και τη γονιμότητα με ένα LOEC στα 3 µg/l (Fent et al, 2008).

B.1.5.1.6 PABA, OD-PABA, Et-PABA

Όσον αφορά τα φίλτρα PABA (para-aminobenzoic acid), OD-PABA (Padimate O) και Et-PABA (Ethyl-4-aminobenzoate), υπάρχουν ενδείξεις που φανερώνουν τη δυνατότητά τους να προκαλέσουν ενδοκρινικές διαταραχές, αλλά η έως τώρα έρευνα είναι περιορισμένη.

Σχετικά με το PABA, οι Kunz and Fent (2006a) διαπίστωσαν ότι αντι-οιστρογονική συμπεριφορά *in vitro* (hERa assay), αλλά άλλες μελέτες δεν εντόπισαν κάποια αξιοσημείωτη επίδραση. Για παράδειγμα, οι Stroeve and Popov (1998) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η έκθεση εγκύων ποντικών σε PABA με δόση στα 50 mg/kg (ενδογαστρική χορήγηση) ίσως μπορεί να ασκήσει μια ελαφριά επίδραση στη φυσιολογική ανάπτυξη της σωματικής μάζας των εμβρύων τους, αλλά χαρακτηρίζουν αυτήν την επίδραση ως «ασήμαντη», αφού η ανάπτυξη της σωματικής μάζας γίνεται φυσιολογική μετά τη γέννα.

Έχει διαπιστωθεί ότι το OD-PABA μπορεί να παρουσιάσει οιστρογόνο-ανταγωνιστική δραστηριότητα *in vitro* (Morohoshi et al, 2005) ενώ, ακόμη, μπορεί να παρεμποδίσει τη φυσιολογική ενδοκρινική λειτουργία του υδρόβιου εντόμου *Chironomus riparius* (Ozáez et al, 2013). Το Et-PABA παρουσιάζει οιστρογονική δραστηριότητα *in vitro* και *in vivo* σε ψάρια (Kunz and Fent, 2006a). Επίσης, τα δύο προηγούμενα φίλτρα εμφανίζουν αντι-ανδρογονική συμπεριφορά *in vitro* (Kunz and Fent, 2006a).

B.1.5.1.7 Άλλοι οργανικοί χημικοί απορροφητές

Σχετικά με άλλα τρία οργανικά φίλτρα UV: octocrylene (OC), homosalate (HMS) και Octisalate (OS), *in vitro* μελέτες (hERa και hAR assays), υπάρχουν ενδείξεις για αντι-οιστρογονική, ανδρογονική και αντι-ανδρογονική συμπεριφορά (Kunz and Fent, 2006a). Τα διαθέσιμα δεδομένα (π.χ. για Octocrylene, βλ. Odio et al, 1994) δεν έχουν αποκαλύψει κάποιο αναπαραγωγικό κίνδυνο, αλλά απαιτείται περισσότερη έρευνα.

Όσον αφορά τα Tinosorbs (M και S), οι Ashby et al (2001) έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα (*in vitro* μελέτες και *in vivo* υποδόρια χορήγηση) ότι δεν αναμένεται να προκαλέσουν κάποια ενδοκρινική διαταραχή. Ωστόσο, πρόκειται για σχετικά νέα συστατικά και, άρα, απαιτείται και εδώ περισσότερη έρευνα σχετικά με τις επιδράσεις τους στην ομαλή ενδοκρινική και αναπαραγωγική λειτουργία.

Επιπλέον, η Avobenzone είναι ένα ακόμα συνηθισμένο φίλτρο, για το οποίο, επίσης, η έρευνα είναι περιορισμένη και τα στοιχεία έως τώρα δείχνουν ότι ίσως δεν παρουσιάζει οιστρογονική δραστηριότητα (Schlumpf et al, 2001).

Περισσότερη έρευνα απαιτείται, όπως είναι προφανές, για τα υπόλοιπα (λιγότερο ή περισσότερα συνηθισμένα αντηλιακά φίλτρα), τα οποία χαρακτηρίζονται από έλλειψη τέτοιων στοιχείων. Παραδείγματα αποτελούν τα εξής: Amiloxate (Isoamyl p-Methoxycinnamate), Mexoryl SX (Ecamsule), Uvinul A Plus (Diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate), Octyl triazone (Ethylhexyl triazone, Uvinul T 150), Polysilicone-15 (Parsol SLX), Menthyl anthranilate (Meradimate) κτλ.

B.1.5.2 Οξείδια μετάλλων ΙΙΙ

Στη συνέχεια, θα αναφερθούμε στα οξείδια των μετάλλων που εμφανίζονται στα αντηλιακά προϊόντα, δηλαδή στα ZnO και TiO₂.

B.1.5.2.1 Οξείδιο του ψευδαργύρου

Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για την ομαλή λειτουργία του αναπαραγωγικού συστήματος (Bedwal and Bahuguna, 1994). Ωστόσο, μεγαλύτερες διατηρητικές δόσεις μπορούν να οδηγήσουν σε αναπαραγωγικά προβλήματα, όπως στην απόπτωση ιστών του αναπαραγωγικού συστήματος των ορνίθων (Sundaresan et al, 2008). Άλλα πειράματα έχουν αποδείξει ότι ο ψευδάργυρος σε υψηλές δόσεις είναι ικανός να προκαλέσει ορμονικά προβλήματα σε αρουραίους (Piao et al, 2003).

Οι Fairbairn et al (2011) έχουν διαπιστώσει ότι τα νανοσωματίδια ZnO είναι τοξικά για τα έμβρυα του αχινού της Λευκής θάλασσας με ένα EC₅₀ στα 99,5 μg/l. Τα συσσωματώματα νανοσωματιδίων μπορούν να επιδράσουν στο zebrafish και να προκαλέσουν καθυστερημένη επώαση των εμβρύων (EC₅₀ 84 ωρών για την έρευνα αυτή: 23,06 mg/l) και πιθανές δυσμορφίες στα έμβρυα και στις προνύμφες (Zhu et al, 2009). Η υδατική τοξικότητα των νανοσωματιδίων ZnO μπορεί να αποδοθεί στη διάλυσή τους σε Zn²⁺ (κυρίως) ή στα νανοσωματίδια ως έχουν ή σε έναν πιθανό συνδυασμό των δύο αυτών παραγόντων (βλ. Zhu et al, 2009; Wong et al, 2010; Reed et al, 2012).

Επίσης, οι Cañas et al (2011) έχουν αποδείξει ότι τα νανοσωματίδια ZnO μπορούν να εμποδίσουν τη φυσιολογική παραγωγή κουκουλιού (λειτουργία του αναπαραγωγικού συστήματος) από γεωσκώληκες σε τεχνητό έδαφος και εμπλέκουν τη διάσπασή τους σε ιόντα Zn²⁺.

B.1.5.2.2 Διοξείδιο του τιτανίου

Τα νανοσωματίδια του διοξειδίου του τιτανίου ενδέχεται να αποτελούν βλαπτικό παράγοντα για το ανδρικό αναπαραγωγικό σύστημα, επιδρώντας αρνητικά πάνω στα φυσιολογικά χαρακτηριστικά του σπέρματος, όπως στην πυκνότητα και στην κινητικότητα σε υψηλές δόσεις (500 mg/kg, ενδοπεριτοναϊκή ένεση κάθε δεύτερη μέρα) (Guo et al, 2009). Οι Yamashita et al (2011) έχουν αποδείξει ότι η

ενδοφλέβια ένεση νανοσωματιδίων TiO_2 με διάμετρο 35 nm μπορεί να διαταράξει τη φυσιολογική εγκυμοσύνη ήδη εγκύων ποντικών. Επίσης, οι Zhu et al (2010) έχουν δείξει ότι η χρόνια έκθεση (21 ημέρες) του υδρόβιου οργανισμού *Daphnia magna* σε νανοσωματίδια TiO_2 μπορεί να περιορίσει την αναπαραγωγή του.

Οι Wang et al (2011) έχουν δείξει ότι η χρόνια έκθεση (13 εβδομάδες) του zebrafish σε 0.1 mg/l και 1 mg/l νανοσωματίδια TiO_2 μπορεί να επηρεάσει αρνητικά το αναπαραγωγικό του σύστημα και να μειώσει την παραγωγή αυγών. Οι Wiench et al (2009) απέδειξαν ότι η χρόνια έκθεση (21 ημέρες) σε νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου (μήκους 50 nm και πλάτους 10 nm) με επικάλυψη hydrated silica, dimethicone / methicone copolymer και aluminum hydroxide (T-Lite SF-S) μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την αναπαραγωγή του ασπόνδυλου του γλυκού νερού *Daphnia magna* με ένα LOEC στα 10 mg/l και ένα NOEC στα 3 mg/l. Η συγκέντρωση των 10 mg/l είναι αρκετή για να προκαλέσει μια καθυστέρηση δύο ημερών στην παραγωγή των πρώτων απογόνων. Το EC50 για τις επιδράσεις στο αναπαραγωγικό ήταν στα 26,6 mg/l (Wiench et al, 2009).

Μία άλλη γνωστή επίδραση που σχετίζεται με θέματα αναπαραγωγικής τοξικότητας είναι η μείωση στην παραγωγή κουκουλιού από γεωσκώληκες σε τεχνητό έδαφος μετά από την έκθεσή τους σε νανοσωματίδια TiO_2 (Cañas et al, 2011). Επιπλέον, ένας πιθανός ενδοκρινικός ρόλος μπορεί να εξαχθεί από την επαγωγή αντίστασης στην ινσουλίνη σε κύτταρα προερχόμενα από το ήπαρ (Gurevitch et al, 2012).

Γενικά, η χρήση των νανοσωματιδίων εγείρει πολλά θέματα ασφαλείας. Ένα από τα πιο σημαντικά είναι η πιθανή μεταφορά τους διαμέσου του πλακούντα, η οποία ενδέχεται να οδηγήσει σε πιθανή διαταραχή της εμβρυογένεσης και σε έκθεση του εμβρύου (για *in vivo* και *ex vivo* μελέτες, βλ. Kulvietis et al, 2011). Οι Takeda et al (2009) έχουν αποδείξει ότι τα νανοσωματίδια TiO_2 μπορούν να ανιχνευτούν σε αρσενικούς απογόνους μετά την υποδόρια χορήγηση σε εγκυμονούντα θηλυκά ποντίκια και να προκαλέσουν αναπαραγωγικά προβλήματα που οδηγούν σε προβληματική σπερματογένεση.

B.1.5.3 Επιταχυντές διαδερμικής διαβατότητας

Πολλά από τα χημικά που μπορούν να διαπερνούν το δέρμα πιο εύκολα, εξαιτίας της παρουσίας των αντηλιακών φίλτρων, μπορεί να έχουν τη δυνατότητα να προκαλέσουν ενδοκρινικές ή / και αναπαραγωγικές διαταραχές. Για παράδειγμα, όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο B.1.2, ορισμένα αντηλιακά φίλτρα μπορούν να δράσουν ως επιταχυντές διαβατότητας για το 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (Brand et al, 2002; Pont et al, 2004). Η ουσία αυτή, η οποία είναι γνωστή για τη δυνατότητά της να προκαλέσει ενδοκρινικές διαταραχές (π.χ. Kim et al, 2005), είναι ένα διαδεδομένο ζιζανιοκτόνο. Το συγκεκριμένο ζιζανιοκτόνο μπορεί να επηρεάσει τη φυσιολογική ανάπτυξη του κεντρικού νευρικού συστήματος σε αρουραίους (Rosso et al, 1997), τη σπερματογένεσή τους (Alves et al, 2013) και να προκαλέσει διαταραχές στη φυσιολογική μητρική συμπεριφορά των θηλυκών αρουραίων (Stürtz et al, 2008). Οι αγρότες που είναι εκτεθειμένοι σε ζιζανιοκτόνα και περνούν πολλές ώρες στον

Ήλιο σε καθημερινή βάση, εάν χρησιμοποιούν αντηλιακά για να προστατευτούν από την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία, αντιμετωπίζουν το μεγαλύτερο ρίσκο για αυτού του είδους τη διείσδυση (βλ. Brand et al, 2002; Pont et al, 2004).

Επομένως, μία πιθανή ενδοκρινική / αναπαραγωγική διαταραχή όχι από τα αντηλιακά φίλτρα, αλλά από άλλες χημικές ουσίες που οι δυνητικές αρνητικές επιπτώσεις τους παρατηρούνται εξαιτίας της παρουσίας των αντηλιακών φίλτρων μπορεί να αποτελεί μια σημαντική έμμεση επίδραση της χρήσης τους.

B.1.5.4 Μη ενεργά συστατικά

Πολλά από τα μη ενεργά συστατικά έχουν συνδεθεί με ενδοκρινικές ή / και αναπαραγωγικές διαταραχές. Στις επόμενες παραγράφους, θα αναφερθούμε συνοπτικά σε διάφορα παραδείγματα, αφού κύριο αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι τα αντηλιακά φίλτρα (ενεργά συστατικά).

B.1.5.4.1 Parabens

Οι parabens είναι γνωστές για την ικανότητά τους να προκαλέσουν ενδοκρινικές διαταραχές και να επηρεάσουν αρνητικά το ανδρικό γεννητικό σύστημα (Darbre and Harvey, 2008). Στη συνέχεια, θα γίνει μια απλή αναφορά σε ορισμένα παραδείγματα, τα οποία δικαιολογούν την ανησυχία για τη χρήση των parabens στα καλλυντικά προϊόντα.

Η έκθεση αρσενικών αρουραίων στην propylparaben σε συγκεντρώσεις 0% (control) και 0,01, 0,1 και 1% στη δίαιτά τους αποκάλυψε μια μείωση (εξαρτώμενη από τη δόση) της συγκέντρωσης της τεστοστερόνης στον ορό (Oishi, 2002b). Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι η butylparaben μπορεί να έχει το ίδιο αποτέλεσμα σε αρσενικά ποντίκια και να περιορίσει τη σπερματογένεση (Oishi, 2000a). Οι Kang et al (2002) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μητρική έκθεση αρουραίων σε butylparaben είναι ικανή να επηρεάσει την ανάπτυξη του ανδρικού αναπαραγωγικού συστήματος της F1 γενιάς (πείραμα με υποδόριες ενέσεις) και να μειώσει τη συγκέντρωση του σπέρματος και την κινητικότητά του.

Επιπλέον, οι Routledge et al (1998) διαπίστωσαν ότι οι propylparaben, butylparaben, methylparaben και ethylparaben μπορούν να παρουσιάσουν οιστρογονική δραστηριότητα *in vitro*. Ωστόσο, η από στόματος έκθεση των εξεταζόμενων αρουραίων δεν κατέληξε σε παρόμοιο αποτέλεσμα. Από την άλλη, η υποδόρια χορήγηση απέδειξε ότι η butylparaben μπορεί να παρουσιάσει οιστρογονική δραστηριότητα *in vivo* σε αρουραίους (Routledge et al, 1998).

Είναι γνωστό ότι οι parabens έχουν την ικανότητα να παρουσιάζουν 17β-oestradiol-like επιδράσεις και να συνδέονται με τους οιστρογονικούς υποδοχείς α (ERα) και β (ERβ) (Okubo et al, 2001). Ο ERβ ενδέχεται να εμπλέκεται στην ανάπτυξη του μελανώματος (Schmidt et al, 2006) και, επομένως, το γεγονός ότι οι parabens μπορούν να συνδέονται με τους οιστρογονικούς υποδοχείς και να δρουν μέσω αυτών (βλ. Routledge et al, 1998; Okubo et al, 2001) απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή. Η έκθεση σε parabens μπορεί να αποτελέσει λόγο για την εμφάνιση

αυξημένων συγκεντρώσεων οιστραδιόλης στο δέρμα μέσω της δυνατότητάς τους να εμποδίζουν τον μηχανισμό σουλφούρωσης των οιστρογόνων (Prusakiewicz et al, 2007). Επομένως, η χρήση ενδοκρινικών διαταρακτών, όπως οι parabens, σε κοσμητικά προϊόντα για δερματική χρήση (π.χ. αντηλιακά) κρύβει μία ποικιλία κινδύνων (βλ. Darbre and Harvey, 2008).

Τέλος, πρέπει να αναφερθούμε ότι οι Handa et al (2006) απέδειξαν ότι η methylparaben ενδέχεται να μπορεί να ενισχύσει την αρνητική επίδραση της ακτινοβολίας UV-B στα δερματικά κερατινοκύτταρα.

B.1.5.4.2 Dimethicones

Οι siloxanes είναι ένα ακόμα μη ενεργό συστατικό που χρησιμοποιείται στα καλλυντικά προϊόντα, όπως στα αντηλιακά σκευάσματα. Οι πιο κοινές είναι: octamethylcyclotetrasiloxane (D4), decamethylcyclopentasiloxane (D5) και dodecamethylcyclohexasiloxane (D6). Το προϊόν που προκύπτει από τη μίξη κυρίως αυτών των siloxanes είναι γνωστό ως “cyclomethicone”. Οι κατασκευαστές των αντηλιακών χρησιμοποιούν συνήθως τους χημικούς σχηματισμούς polydimethylsiloxane silicone (PDMS), οι οποίοι είναι γνωστοί ως “dimethicones” και φτιάχνονται από την D4 (η D4 είναι παρούσα στο τελικό προϊόν). Η dimethicone μπορεί να συνδυαστεί με οποιαδήποτε μορφή πυριτίας και με αυτόν τον τρόπο να παραχθεί η “simethicone”, που είναι ένα ακόμα μη ενεργό συστατικό των αντηλιακών (βλ. Environment Canada / Health Canada 2008, 2011; International Pharmaceutical Excipients Council of the Americas, 2011).

Το πρόβλημα με την D4 είναι ότι έχει τη δυνατότητα να προκαλέσει ενδοκρινικές ή / και αναπαραγωγικές διαταραχές. Για παράδειγμα, οι McKim et al (2001) απέδειξαν ότι η D4 παρουσιάζει μία ασθενή οιστρογονική και αντι-οιστρογονική δραστηριότητα σε αρουραίους. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι η καθημερινή έκθεση αρουραίων σε διάφορες συγκεντρώσεις ατμών D4 μπορεί να προκαλέσει παρατεταμένους οιστρικούς κύκλους και να μειώσει τους δείκτες γονιμότητας (Siddiqui et al, 2007). Οι Siddiqui et al (2007) προσδιόρισαν ένα NOAEL στα 300 ppm για τη γυναικεία αναπαραγωγική τοξικότητα. Το NOAEL για τα αρσενικά πειραματόζωα ήταν 700 ppm.

B.1.5.4.3 Phthalates

Οι phthalates ενδέχεται να βρίσκονται στα αντηλιακά προϊόντα μέσα στο όποιο άρωμα χρησιμοποιείται ή εξαιτίας μιας πιθανής «μετανάστευσής» τους από την πλαστική συσκευασία στο προϊόν (Gimeno et al, 2012). Έχουν μελετηθεί εκτενώς σχετικά με την ικανότητά τους να προκαλέσουν αρνητικές επιδράσεις στο ενδοκρινικό και στο αναπαραγωγικό σύστημα (βλ. Harris and Sumpter, 2001; Martino-Andrade and Chahood, 2010).

Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι η έκθεση θηλυκών αρουραίων σε DEHP (di(2-ethylhexyl phthalate) μπορεί να μειώσει τη συγκέντρωση της οιστραδιόλης στον ορό, να παρατείνει τους οιστρικούς κύκλους και να εμποδίσει την ωορρηξία (Davis et al,

1994). Επιπλέον, οι Stroheker et al (2005) έχουν διαπιστώσει ότι η DEHP μπορεί να παρουσιάσει και αντι-ανδρογονική συμπεριφορά στους αρουραίους. Οι Andrade et al (2006) έχουν αποδείξει ότι η *in utero* έκθεση και η έκθεση κατά την περίοδο του θηλασμού αρουραίων στην DEHP μπορεί να προκαλέσει ανωμαλίες του ανδρικού γεννητικού σωλήνα και μείωση στην καθημερινή παραγωγή σπέρματος. Τέλος, πρέπει να αναφέρουμε ότι ένα *in vitro* πείραμα με ανθρώπινα σπερματοζώα αποκάλυψε ότι η DEP (diethyl phthalate), η DEHP, η DBP (di-n-butyl phthalate), αλλά και η DOP (di-n-octyl phthalate) είναι ικανές να επηρεάσουν την κινητικότητα του σπέρματος (Fredricsson et al, 1993).

B.1.5.5 Ανεπάρκεια βιταμίνης D

Στην παράγραφο B.1.4, είδαμε ότι τα αντηλιακά μπορούν να περιορίσουν την παραγωγή της βιταμίνης D, η οποία είναι ικανή να οδηγήσει σε μια ποικιλία προβλημάτων υγείας.

Όσον αφορά ενδοκρινικές ή / και αναπαραγωγικές διαταραχές, η ανεπάρκεια σε βιταμίνη D έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να εμποδίσει την έκκριση ινσουλίνης από απομονωμένο πάγκρεας αρουραίων (Norman et al, 1980) και να προκαλέσει προβλήματα στο αναπαραγωγικό σύστημα και προβλήματα γονιμότητας σε θηλυκούς και αρσενικούς αρουραίους (Halloran and DeLuca, 1980; Kwiecinski et al, 1989).

Αξίζει, επίσης, να αναφέρουμε ότι η ανεπάρκεια στη συγκεκριμένη βιταμίνη κατά τη διάρκεια της ανθρώπινης εγκυμοσύνης μπορεί να αποτελεί σημαντικό παράγοντα κινδύνου για προεκλαμψία (Bodnar et al, 2007). Επιπλέον, πρέπει να αναφέρουμε ότι ενδέχεται να υπάρχει σημαντική σχέση μεταξύ της χαμηλής πρόσληψης βιταμίνης D κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης και του μειωμένου βάρους γέννησης (Mannion et al, 2006).

Πίνακας III: Αντηλιακά φίλτρα και ενδοκρινικές / αναπαραγωγικές διαταραχές

Φίλτρο	Ενδοκρινικές διαταραχές		Αναφορές	Αναπαραγωγικές διαταραχές	Αναφορές
	<i>in vitro</i>	<i>in vivo</i>			
Οργανικοί χημικοί απορροφητές					
Oxybenzone	+	+	Kunz and Fent, 2006a; Coronado 2008; Blüthgen et al, 2012	+/-	Chapin et al, 1997; Schlumpf et al, 2001; Coronado et al, 2008 / Daston et al, 1993
Benzophenone-1	+	+	Blair et al, 2000; Nashev et al, 2002 (<i>ex vivo</i>); Kunz and Fent, 2006a; Kunz et al, 2006	+	Kunisue et al, 2012
Benzophenone-2	+	+	Kunz and Fent, 2006a; Weisbrod 2007; Fent et al, 2008	+	Hsieh, 2007; Weisbrod, 2007; Fent et al, 2008
Benzophenone-4	+	+	Kunz and Fent, 2006a; Zucchi et al, 2011	n/a	
Benzophenone-8	+	n/a	Morohoshi et al, 2005	n/a	
4-hydroxybenzophenone	+	+	Nakagawa and Tayama, 2001; Suzuki et al, 2005	+	Nakagawa and Tayama, 2001
Phenylbenzimidazole sulfonic acid	n/a	n/a		-	SCCP, 2007 (according to Gleich’s report)
Octyl methoxycinnamate	+	+	Kunz and Fent, 2006a; Klammer et al, 2007; Szwarcfarb et al, 2008; Ozáez et al, 2013	+	Schlumpf et al, 2001; Schneider et al, 2005; Axelstad et al, 2011
Cinoxate	n/a	n/a		n/a	
4-methylbenzylidene camphor	+	+	Inui et al, 2003; Schlumpf et al, 2004; Kunz and Fent, 2006a; Ozáez, 2013	+	Schlumpf et al, 2001; 2004; 2008
3-benzylidene camphor	+	+	Kunz and Fent, 2006a; Kunz et al,	+	Fent et al, 2008; Schlumpf et al, 2008

			2006		
PABA	+	n/a	Kunz and Fent, 2006a	n/a	
OD-PABA	+	+	Morohoshi et al, 2005; Kunz and Fent, 2006a; Ozáez et al, 2013	n/a	
Et-PABA	+	+	Kunz and Fent, 2006a	n/a	
Octocrylene	+	n/a	Kunz and Fent, 2006a	-	Odio et al, 1994
Homosalate	+	n/a	Kunz and Fent, 2006a	n/a	
Octisalate	+	n/a	Kunz and Fent, 2006a	n/a	
Tinosorb M	-	-	Ashby et al, 2001	n/a	
Tinosorb S	-	-	Ashby et al, 2001	n/a	
Avobenzone	-	-	Schlumpf et al, 2001	n/a	
Trolamine salicylate	n/a	n/a		n/a	
Ecamsule	n/a	n/a		n/a	
Οξειδία μετάλλων					
Zinc oxide	n/a	n/a		+	Zhu et al, 2009; Cañas et al, 2011
Titanium dioxide	+	n/a	Gurevitch et al, 2012	+	Guo et al, 2009; Takeda et al, 2009; Wiench et al, 2009; Zhu et al, 2010; Cañas et al, 2011; Wang et al, 2011; Yamashita et al, 2011
n/a = no answer					

B.2 Τα αντηλιακά φίλτρα ως περιβαλλοντικοί ρυπαντές

Τα καλλυντικά προϊόντα αποτελούν μια ακόμα πηγή ρύπανσης για το περιβάλλον και, ειδικά, για τους υδάτινους αποδέκτες. Συνήθως, πρόκειται για βιολογικά ενεργούς και επίμονους ρυπαντές (Brausch and Rand, 2011), όπως συμβαίνει με την περίπτωση των οργανικών αντηλιακών φίλτρων. Η μεγάλη παραγωγή τους και η επαναληπτική χρήση τους από τα άτομα και των δύο φύλων συνεισφέρουν στην επιβάρυνση του φυσικού περιβάλλοντος με ουσίες ξένες και εχθρικές προς αυτό.

Ετησίως, παράγονται χιλιάδες τόνοι αντηλιακών προϊόντων που διατίθενται παγκοσμίως. Για παράδειγμα, εκτιμάται ότι 16.000 – 25.000 τόνοι χρησιμοποιούνται μόνο στις τροπικές περιοχές. Τουλάχιστον 4.000 τόνοι από αυτούς ξεπλένονται, παρά την υδροφοβική φύση των συγκεκριμένων ουσιών (Li et al, 2007), κατά τη διάρκεια της κολύμβησης ή του μπάνιου και, επομένως, καταλήγουν στους υδάτινους αποδέκτες (Danovaro et al, 2008).

Στη συνέχεια, θα αναφερθούμε στους τρόπους εισόδου των αντηλιακών φίλτρων στο φυσικό περιβάλλον, στις συγκεντρώσεις που απαντώνται, καθώς και σε ήδη διαπιστωμένες επιδράσεις.

B.2.1 Τρόποι εισόδου των αντηλιακών φίλτρων στο περιβάλλον

Η είσοδος των αντηλιακών φίλτρων στο φυσικό περιβάλλον ξεκινά από τη διαδικασία παραγωγής τους με την απελευθέρωση των βιομηχανικών αποβλήτων (Giokas et al, 2007). Στη συνέχεια, η απελευθέρωση τους είναι αποτέλεσμα της χρήσης από τους καταναλωτές.

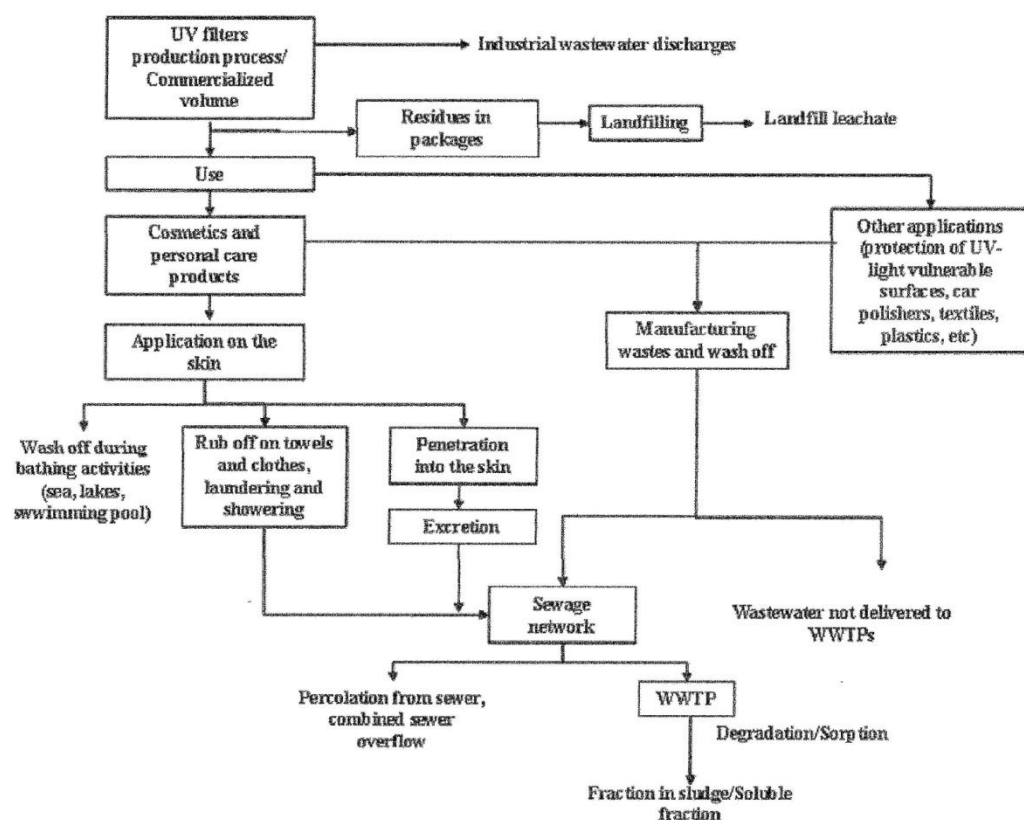
Εκτός από το αναμενόμενο ξέπλυμα λόγω της επαφής με το νερό (π.χ. θάλασσα, μπάνιο στο σπίτι) ή την παρουσία τους σε βιολογικά εκκρίματα μετά την πιθανή δερματική απορρόφηση, πρέπει να προσθέσουμε και τα υπολείμματα που καταλήγουν με τις συσκευασίες στους χώρους τελικής διάθεσης των απορριμμάτων. Επομένως, είναι πιθανόν τα στραγγίσματα να περιέχουν, μεταξύ άλλων, και αντηλιακά φίλτρα (Giokas et al, 2007). Τα στραγγίσματα αποτελούν σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα και μπορούν να μολύνουν και τους υπόγειους υδροφορείς, π.χ. λόγω κατασκευαστικών ατελειών της γεωμεμβράνης που εφαρμόζεται στους ΧΥΤΑ (Πανταζίδου και συν, 2005). Επίσης, ενεργές ουσίες παραμένουν ακόμα και στα επεξεργασμένα λύματα των σχετικών μονάδων επεξεργασίας (Giokas et al, 2007).

Όσον αφορά τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (wastewater treatment plants, WWTPs), πρέπει να σημειώσουμε ότι αποτελούν την πιο σημαντική έμμεση πηγή εισόδου των αντηλιακών φίλτρων στο υδάτινο περιβάλλον (βλ. Gago-Ferrero et al, 2012). Οι διαδικασίες απολύμανσης απομακρύνουν μόνο ένα ποσοστό των φίλτρων (Li et al, 2007; Kiser et al, 2009) και, ακόμη, η παρουσία των νανοσωματιδίων είναι ικανή σε συγκεντρώσεις mg/l να επηρεάσει αρνητικά την απόδοση των διαδικασιών επεξεργασίας, π.χ. μέσω της αλληλεπίδρασής τους με τους απαραίτητους για την διαδικασία μικροοργανισμούς (Brar et al, 2010; Srivastava et

al, 2013).

Επιπλέον, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η απελευθέρωση των φίλτρων στις πισίνες, όπου τα φίλτρα, τελικά, απαντώνται σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις (βλ. § B.2.2). Για παράδειγμα, οι Nakajima et al (2009) έχουν αποδείξει ότι η διαδικασία χλωρίωσης (συχνά εφαρμοζόμενη μέθοδος απολύμανσης) μπορεί να προκαλέσει τη δημιουργία μεταλλαξιογόνων ουσιών παρουσία του φίλτρου Octyl methoxycinnamate.

Στη συνέχεια, παρατίθεται ένα αρκετά κατατοπιστικό σχήμα που αφορά τους τρόπους εισόδου των ουσιών αυτών στο περιβάλλον. Η ποικιλία στους εν λόγω τρόπους είναι αυτή που καθιστά βέβαιη την παρουσία των ενεργών συστατικών των αντηλιακών φίλτρων στα χερσαία και θαλάσσια οικοσύστημα.



Εικόνα 13: Κύριοι τρόποι εισόδου των αντηλιακών φίλτρων στο περιβάλλον (Πηγή: Giokas et al, 2007)

B.2.2 Τελική κατάληξη και παρουσία τους στο περιβάλλον

Οι συγκεκριμένες ουσίες και οι μεταβολίτες τους (λόγω της διεργασίας του μεταβολισμού στο ανθρώπινο σώμα με αρχή τη δερματική απορρόφηση), αφού απελευθερωθούν στο φυσικό περιβάλλον, συμμετέχουν σε μια ποικιλία διεργασιών, όπως βιολογικών (νέοι μεταβολισμοί, βιοδιασπάσεις), χημικών και φωτοχημικών διεργασιών / διασπάσεων και μπορούν με αυτό τον τρόπο να δώσουν νέες ουσίες με διαφορετικές ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένου του τοξικού χαρακτήρα, ο οποίος ενδέχεται και να αυξηθεί (la Farré et al, 2008; Díaz-Cruz et al, 2008).

Παραπροϊόντα με ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι και αυτά που προκύπτουν από τις διεργασίες απολύμανσης των υδάτων, όπως εκείνων που εφαρμόζονται στους χώρους επεξεργασίας λυμάτων (Díaz-Cruz et al, 2008) και στις πισίνες (Zwiener et al, 2007).

Οι συγκεντρώσεις των οργανικών φίλτρων στα φυσικά νερά είναι της τάξης των ng/l και σε πολύ ρυπασμένα νερά φτάνουν την τάξη των µg/l (βλ. Fent et al, 2008; Díaz-Cruz and Barceló, 2009). Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι χαμηλές, ωστόσο πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι τα εμπορικά αντηλιακά προϊόντα υπάρχουν για λιγότερο από έναν αιώνα (βλ. Urbach, 2001; Skolnick et al., 2007) και ότι η συνεχώς αυξανόμενη χρήση τους ίσως μεταβάλλει σημαντικά τα επίπεδα αυτά. Όσον αφορά τα νανοσωματίδια, σύμφωνα με τη διαθέσιμη βιβλιογραφία, εκτιμάται ότι οι συγκεντρώσεις των νανοσωματιδίων TiO_2 είναι της τάξης μεγέθους των µg/l (Mueller and Nowack, 2008). Ακόμη, πρέπει να σημειώσουμε ότι οι συγκεντρώσεις των αντηλιακών φίλτρων στα νερά των πισινών ενδέχεται να είναι της τάξης μεγέθους των µg/l (Zwiener et al, 2007). Στα ιζήματα, αλλά και στα εδάφη η συγκέντρωση των αντηλιακών φίλτρων είναι της τάξης των ng/kg - ng/g (µg/kg) (Giokas et al, 2007; Díaz-Cruz and Barceló, 2009; Nakata, 2009).

Η συνεισφορά των χρηστών των εν λόγω προϊόντων στη διαμόρφωση των συγκεντρώσεων είναι, όπως προκύπτει λογικά, αδιαμφισβήτητη. Για παράδειγμα, οι Balmer et al (2005) ενώ εντόπισαν αντηλιακά φίλτρα σε προσβάσιμες λίμνες της Ελβετίας, δεν εντόπισαν τέτοιου είδους φίλτρα σε μια απομακρυσμένη ορεινή λίμνη. Επιπλέον, οι μέγιστες συγκεντρώσεις έχουν καταγραφεί καλοκαιρινές μεσημεριανές ώρες (Díaz-Cruz and Barceló, 2009).

Η υψηλή λιποφιλικότητα των ουσιών αυτών τα καθιστά βιοσυσσωρεύσιμα (βλ. Li et al, 2007) και παράλληλα, τους παρέχεται η δυνατότητα να κινούνται κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας, ενώ πιθανή είναι και η βιομεγέθυνση, π.χ. μεταξύ ζώων που αποτελούν ζεύγος αρπακτικού – θηράματος (βλ. Díaz-Cruz et al, 2008, Gago-Ferrero et al, 2012). Αντηλιακά φίλτρα έχουν ανιχνευτεί, μεταξύ άλλων, σε μύδια, ψάρια (π.χ. καρχαρίες, βενθικά ψάρια), θηλαστικά της θάλασσας, αλλά και σε θαλάσσια πτηνά που τρέφονται με μολυσμένα ψάρια (Gago-Ferrero et al, 2012, Nakata, 2009). Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειώσουμε τη σημαντικότητα των θαλασσιών πτηνών ως μέσα παρακολούθησης για το θαλάσσιο περιβάλλον (Furness and Camphuysen, 1997). Επομένως, εφόσον τα αντηλιακά φίλτρα κατέληξαν (μέσω της σχέσης αρπακτικού – θηράματος) στα πτηνά, αυτό αποτελεί ενδεικτικό της μόλυνσης των νερών των θαλασσών με αντηλιακές ουσίες.

Η ανίχνευση διάφορων φίλτρων, π.χ. είτε στο νερό είτε σε ιζήματα, υποδηλώνει ότι τα φίλτρα αυτά είναι αρκετά ανθεκτικά και μπορούν να εμφανίζουν μεγάλους χρόνους ζωής. Αρκετά χαρακτηριστική περίπτωση φίλτρου με σημαντικό χρόνο ζωής αποτελεί το αντηλιακό φίλτρο Octyl methoxycinnamate (octinoxate) (Giokas et al, 2007).

B.2.3 Επιδράσεις των αντηλιακών φίλτρων στα οικοσυστήματα

Η δυνατότητα των αντηλιακών φίλτρων να βλάψουν πολλούς οργανισμούς

των οικοσυστημάτων μπορεί να επιβεβαιωθεί μέσω των πειραμάτων που έχουν πραγματοποιηθεί με πειραματόζωα, π.χ. ψάρια (Coronado et al, 2008) και θαλάσσια έντομα (Ozáez et al, 2013). Ο αναγνώστης καλείται να ανατρέξει στις προηγούμενες σελίδες, όπου αναφέρονται συγκεκριμένες επιδράσεις των αντηλιακών ουσιών που έχουν επιβεβαιωθεί πειραματικά πάνω σε οργανισμούς του φυσικού περιβάλλοντος. Ακόμη, στο εισαγωγικό μέρος της προηγούμενης ενότητας, αναφερθήκαμε στη σημασία του κινδύνου από την παρουσία στα οικοσυστήματα ενδοκρινικών διαταρακτών ή / και ουσιών που μπορούν να βλάψουν την αναπαραγωγή (σελ. 48).

Εδώ, θα αναφέρουμε τη γενική παρατήρηση ότι έχει διαπιστωθεί πως ένας μεγάλος αριθμός αντηλιακών φίλτρων, μεταβολιτών τους και, γενικότερα, προϊόντων διάσπασής τους μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα οξείας τοξικότητας (βλ. la Farré et al, 2008), αλλά και χρόνιας, όπως οι αρνητικές επιδράσεις στη φυσιολογική ενδοκρινική / αναπαραγωγική λειτουργία των εκτεθειμένων οργανισμών (βλ. Coronado et al, 2008, Fent et al, 2008).

Η πλειοψηφία των περιπτώσεων αφορά έκθεση σε σχετικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, από αυτές που υπάρχουν στο περιβάλλον την παρούσα χρονική στιγμή (βλ. π.χ. Blüthgen et al, 2012). Όμως, τα αντηλιακά φίλτρα καταλήγουν στους υδάτινους αποδέκτες συνεχώς κατά τους καλοκαιρινούς μήνες (κυρίως) και των δύο ημισφαιρίων. Επιπλέον, η χρήση τους αυξάνεται συνεχώς, αρκεί να αναλογιστούμε ότι μερικά φίλτρα έχουν ήδη αρχίσει να συμπεριλαμβάνονται και σε άλλα καλλυντικά προϊόντα πλην των αντηλιακών. Επίσης, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η έκθεση των υδρόβιων οργανισμών είναι συχνή και χρόνια και μπορεί να διαρκεί όσο και η ζωή τους (la Farré et al, 2008). Ακόμη, οι οργανισμοί αυτοί εκτίθενται σε ένα κοκτέιλ αντηλιακών φίλτρων και άλλων χημικών ουσιών με ενδοκρινική δράση με τα αποτελέσματα της έκθεσης (combination effects) να παρατηρούνται σε μικρότερες συγκεντρώσεις από τις αναμενόμενες (για έκθεση σε μεμονωμένες ουσίες) και να μην μπορούν να προσδιοριστούν πλήρως (βλ. Rajapakse et al, 2002; Kortenkamp 2007; Kunz and Fent, 2006b).

Όσον αφορά τα νανοσωματίδια των οξειδίων των μετάλλων, έχει αποδειχθεί η τοξικότητά τους πάνω σε μικροφύκη. Πιο συγκεκριμένα, οι Aruoja et al. (2008), διαπίστωσαν ότι τα σωματίδια αυτά περιορίζουν την ανάπτυξη του μικροφυκιού "*Pseudokirchneriella subcapitata*". Περισσότερο τοξικά είναι εκείνα του ZnO (72h EC50: 0,042 mg/l) και λιγότερα τα αντίστοιχα του τιτανίου (72h EC50: 5,83 mg/l).

Μία ακόμα αρκετά ανησυχητική επίδραση είναι η δυνατότητά τους να προκαλέσουν αποχρωματισμό των κοραλλιογενών υφάλων. Πιο συγκεκριμένα, οι Danovaro et al (2008) διαπίστωσαν ότι η προσθήκη αντηλιακών φίλτρων σε υδάτινο περιβάλλον, αυξάνει τον πληθυσμό των ιών και, επομένως, τη δυνατότητά τους να μολύνουν τα κοράλλια. Αυτό συμβαίνει γιατί οι συγκεκριμένες χημικές ουσίες μπορούν να προάγουν τον λυτικό κύκλο των ιών (δηλ. να προάγουν την αναπαραγωγή τους). Οι Danovaro et al (2008) εξέτασαν τη συμπεριφορά των υφάλων σε δόσεις της τάξης μl/l και παρατήρησαν ότι τα αποτελέσματα δεν ήταν εξαρτώμενα από τη συγκέντρωση (not dose-dependent) και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι αρνητικές επιπτώσεις πρέπει να αναμένονται και σε μικρότερες συγκεντρώσεις.

Η μεγάλη επισκεψιμότητα των τουριστικών περιοχών όπου υπάρχουν οι

κοραλλιογενείς ύφαλοι και η αντίστοιχα υψηλή χρήση των αντηλιακών προϊόντων σε συνδυασμό με άλλες χημικές ουσίες που κατέληξαν στα φυσικά νερά και εμφανίζουν παρόμοια δράση (π.χ. παρασιτοκτόνα) αυξάνει τον κίνδυνο για τα οικοσυστήματα των κοραλλιογενών υφάλων (Danovaro et al, 2008).

Επιπλέον, αν στις προηγούμενες επιπτώσεις των ρυπαντών, συμπεριλάβουμε και την αρνητική επίδραση στους κοραλλιογενείς υφάλους λόγω της υπερθέρμανσης του πλανήτη, στην οποία οφείλεται η απώλεια των ζωαξανθέλων, δηλ. των φωτοσυνθετικών συμβιωτικών οργανισμών που τους δίνουν τα χρώματά τους (Hoegh-Guldberg, 1999; Doner et al, 2005), η πιθανότητα αποχρωματισμού αυξάνεται. Όπως παρατηρούμε, οι κοραλλιογενείς ύφαλοι είναι ιδιαίτερος ευαίσθητα οικοσυστήματα και χρήζουν άμεσης προσοχής καθώς απειλούνται τόσο από την παρούσα κλιματική μεταβολή όσο και από την προσθήκη χημικών ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον.

Ακόμη μία αρνητική επίδραση που αφορά τη θαλάσσια χλωρίδα είναι η πιθανή παρεμπόδιση της φυσιολογικής ανάπτυξης του φυτοπλαγκτού, εξαιτίας της παρουσίας νανοσωματιδίων ZnO (πιθανότερο αίτιο αποτελεί η διάλυσή τους στο νερό και η επακόλουθη απελευθέρωση ιόντων Zn). Αντιθέτως, τέτοια επίδραση δεν έχει διαπιστωθεί για τα νανοσωματίδια TiO₂ (Miller et al, 2010). Οι Miller et al (2010) εντόπισαν αρνητικές επιδράσεις στο ρυθμό ανάπτυξης σε όλα τα εξεταζόμενα είδη φυτοπλαγκτού σε συγκεντρώσεις μg/l - mg/l. Όσον αφορά γενικά τη συμπεριφορά των νανοσωματιδίων στο υδάτινο περιβάλλον είναι αναμενόμενο είτε να διασπαρθούν, είτε να διαλυθούν, είτε να σχηματίσουν συσσωματώματα, τα οποία καθιζάνουν σχετικά εύκολα (Miller et al, 2010; Botta et al, 2011).

Όσα αναφέρθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους αρκούν για να χαρακτηριστεί η παρουσία των αντηλιακών φίλτρων στο φυσικό περιβάλλον και κυρίως στα υδάτινα οικοσυστήματα ως ένας «νέος αναδυόμενος περιβαλλοντικός κίνδυνος».

Συμπεράσματα

Η υπεριώδης ηλιακή ακτινοβολία αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους περιβαλλοντικούς παράγοντες κινδύνου και συνδέεται με μια ποικιλία αρνητικών επιπτώσεων (βλ. Diffey, 1998). Η λήψη μέτρων προστασίας είναι απαραίτητη και έχει προσωπικό χαρακτήρα (βλ. WHO et al, 2002).

Ανάμεσα στα προσωπικά μέτρα προστασίας, συγκαταλέγεται και η χρήση αντηλιακών προϊόντων (βλ. WHO et al, 2002). Τα συγκεκριμένα προϊόντα σχεδιάζονται για να προστατεύουν από την ηλιακή υπεριώδη ακτινοβολία και για να είναι ασφαλή. Ωστόσο, η επίτευξη των δύο αυτών στόχων μπορεί να αμφισβητηθεί τόσο λόγω λάθος εφαρμογών και αντιλήψεων από την πλευρά των χρηστών όσο και από την ίδια τη χημική σύσταση των προϊόντων. Σε κάθε περίπτωση, τα αντηλιακά σκευάσματα δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται για να επιμηκύνεται ο χρόνος παραμονής κάτω από τον Ήλιο.

Σε έναν μεγάλο αριθμό αντηλιακών φίλτρων μπορούν να αποδοθούν, μεταξύ άλλων, αντιδράσεις ευαισθησίας και φωτοευαισθησίας, οξειδωτικές βλάβες και

ενδοκρινικές, αλλά και αναπαραγωγικές διαταραχές (βλ. Schlumpf et al, 2001; Kunz and Fent, 2006a; Lugović et al, 2007; Wong and Orton, 2011). Τα αντηλιακά σκευάσματα περιέχουν πλήθος χημικών ουσιών, πολλές εκ των οποίων παρουσιάζουν ενδοκρινική δραστηριότητα και ο συνδυασμός τους ενδέχεται να οδηγήσει σε απρόβλεπτες συνέπειες (combination effects) (βλ. Rajapakse et al, 2002; Kortenkamp, 2007; Kunz and Fent, 2006b).

Η απελευθέρωση των αντηλιακών φίλτρων στο περιβάλλον συνιστά αποδεδειγμένο περιβαλλοντικό κίνδυνο (π.χ. περίπτωση αποχρωματισμού κοραλλιογενών υφάλων), παρόλο που οι συγκεντρώσεις προς το παρόν είναι σχετικά χαμηλές (βλ. Danovaro et al, 2008; Fent et al, 2008; Díaz-Cruz and Barceló, 2009).

Συζήτηση

Η ανάγκη προστασίας από την υπεριώδη ακτινοβολία είναι αδιαμφισβήτητη και τα αντηλιακά προϊόντα αποτελούν ένα μέσο προστασίας που πάντα πρέπει να συνδυάζεται με κατάλληλες προσωπικές επιλογές, όπως είναι η αποφυγή της έκθεσης κατά τις μεσημεριανές ώρες και ο κατάλληλος ρουχισμός. Αρκετά ανησυχητικό είναι το γεγονός ότι παρά την ενημέρωση που λαμβάνει το κοινό για τις επιδράσεις τις υπεριώδους ακτινοβολίας, εξακολουθεί να κατακλύζει τις παραλίες τις καλοκαιρινές μεσημεριανές ώρες και να επιθυμεί έντονο μαύρισμα (βλ. de Vries and Goeberg, 2004).

Ιδιαίτερος ανησυχητικό είναι και το εσφαλμένο αίσθημα της ασφάλειας έναντι στην υπεριώδη ακτινοβολία που έχουν πολλοί καταναλωτές μετά την εφαρμογή ενός αντηλιακού προϊόντος. Οι ανεπαρκείς και οι λάθος εφαρμογές πρέπει να αποφεύγονται και τα αντηλιακά δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται για να επιμηκύνεται η χρονική διάρκεια έκθεσης στον Ήλιο.

Επιπλέον, η απελευθέρωση στο περιβάλλον των αντηλιακών φίλτρων και άλλων χημικών ουσιών που περιέχονται στο σκεύασμα ενισχύει την παρουσία ξένων προς το περιβάλλον ουσιών που μπορούν να προξενήσουν μια ποικιλία προβλημάτων. Τα αντηλιακά φίλτρα είναι νέοι περιβαλλοντικοί ρυπαντές και ο κίνδυνος από την παρουσία τους στο περιβάλλον δεν πρέπει να υποτιμηθεί.

Δεδομένης της υψηλής κατανάλωσης και του έντονου εμπορικού χαρακτήρα που έχουν λάβει τα αντηλιακά προϊόντα, κρίνεται αναγκαία και προτείνεται μια κριτική αντιμετώπισή τους. Προς την κατεύθυνση αυτή, οφείλει να κινηθεί και η επιστημονική έρευνα και να καλύψει πολλά από τα γνωστικά κενά σχετικά με τις επιδράσεις των χρησιμοποιούμενων φίλτρων.

Τέλος, πρέπει να αναφέρουμε την ανησυχία πως όσον αφορά και τα αντηλιακά προϊόντα, ίσως δεν εφαρμόζεται μία ορθή προφυλακτική προσέγγιση. Για παράδειγμα, οι Faunce et al (2008), αναφέρουν ότι η Australian TGA (Therapeutic Goods Administration) εμφανίζεται απρόθυμη να εφαρμόσει την αρχή της προφύλαξης όσον αφορά τη χρήση των νανοσωματιδίων στα αντηλιακά σκευάσματα.

Βιβλιογραφία

- Acosta L. R., Evans W. F. J., “Design of the Mexico City UV monitoring network: UV-B measurements at ground level in the urban environment”, *Journal of Geophysical Research*, 105 (2000), 5017-5026
- Alves M. G., Neuhaus-Oliveira A., Moreira P. I., Socorro S., Oliveira P. F., “Exposure to 2,4-dichlorophenoxyacetic acid alters glucose metabolism in immature rat Sertoli cells”, *Reproductive Toxicology*, 38 (2013), 81-88
- Amaral Mendes J. J., “The endocrine disrupters: a major medical challenge”, *Food and Chemical Toxicology*, 40 (2002), 781-788
- Andrade A. J. M., Grande S. W., Talsness C. E., Gericke C., Grote K., Golombiewski A., Sterner-Kock A., Chahoud I., “A dose response study following in utero and lactational exposure to di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP): Reproductive effects on adult male offspring rats”, *Toxicology*, 228 (2006), 85-97
- Andrade P., Gonçalo M., Figueiredo A., “Allergic contact dermatitis to decyl glucoside in Tinosorb M[®]”, *Contact Dermatitis*, 62 (2010), 119-120
- Ang P., Ng S. K., Goh C. L., “Sunscreen allergy in Singapore”, *American Journal of Contact Dermatitis*, 9 (1998), 42-44
- Archer C. B., “Functions of the skin”. In: Burns T., Breathnach S., Cox N., Griffiths C. (eds), 2010 (8th edn), *Rook's Textbook of Dermatology*, Singapore, Blackwell Publishing Ltd, 4.1-4.11
- Aruoja V., Dubourguier H.-C., Kasemets K., Kahru A., “Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO₂ to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*”, *Science of the Total Environment*, 407 (2009), 1461-1468
- Ashby J., Tinwell H., Plautz J., Twomey K., Lefevre P. A., “Lack of binding to isolated estrogen or androgen receptors, and inactivity in the immature rat uterotrophic assay, of the ultraviolet sunscreen filters Tinosorb M-active and Tinosorb S”, *Regulatory Toxicology Pharmacology*, 34 (2001), 287-291
- Austin J., Barwell B. R., Cox S. J., Hughes P. A., Knight J. R., Ross G., Sinclair P., Webb A. R., “The diagnosis and forecast of clear sky ultraviolet levels at the Earth's surface”, *Meteorological Applications*, 1 (1994), 321-336
- Australian Radiation Protection and Nuclear Safety Agency (ARPANSA), 2010, Fitzpatrick skin type (questionnaire with score). Available at: <http://www.arpansa.gov.au/pubs/RadiationProtection/FitzpatrickSkinType.pdf> (Accessed: 26/01/14)
- Australian Radiation Protection and Nuclear Safety Agency (ARPANSA), 2011, *National Directory for Radiation Protection*, Radiation Protection Series Publication No. 6, Yallambie (Victoria), ARPANSA
- Autier P., Boniol M., Doré J.-F., “Sunscreen use and increased duration of intentional sun exposure: Still a burning issue”, *International Journal of Cancer*, 121 (2007), 1-5
- Axelstad M., Boberg J., Hougaard K. S., Christiansen S., Jacobsen P. R., Mandrup K. R., Nellemann C., Lund S. P., Hass U., “Effects of pre- and postnatal exposure to the UV-filter Octyl Methoxycinnamate (OMC) on the reproductive, auditory and

- neurological development of rat offspring”, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 250 (2011), 278-290
- Bais A. F., Lubin D., Arola A., Bernhard G., Blumthaler M., Chubarova N., Erlick C., Gies H. P., Krotkov N., Lantz K., Mayer B., McKenzie R. L., Piacentini R. D., Seckmeyer G., Slusser J. R., Zerefos C. S., 2007, “Surface ultraviolet radiation: past, present, and future”, In: WMO, 2007, *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006, Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 50*, Geneva, World Meteorological Organization
- Bais A. F., Tourpali K., Kazantzidis A., Akiyoshi H., Bekki S., Braesicke P., Chipperfield M. P., Dameris M., Eyring V., Garny H., Iachetti D., Jöckel P., Kubin A., Langematz U., Mancini E., Michou M., Morgenstern O., Nakamura T., Newman P. A., Pitari G., Plummer D. A., Rozanov E., Shepherd T. G., Shibata K., Tian W., Yamashita Y., “Projections of UV radiation changes in the 21st century: impact of ozone recovery and cloud effects”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11 (2011), 7533-7545
- Balmer M. E., Buser H.-R., Müller M. D., Poiger T., “Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss lakes”, *Environmental Science & Technology*, 39 (2005), 953-962
- Barrett C. W., “Skin penetration”, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 20 (1969), 487-499
- Bedwal R. S., Bahuguna A., “Zinc, copper and selenium in reproduction”, *Experientia*, 50 (1994), 626-640
- Bell N. H., Greene A., Epstein S., Oexmann M. J., Shaw S., Shary J., “Evidence for alteration of the vitamin D-endocrine system in blacks”, *The Journal of Clinical Investigation*, 76 (1985), 470-473
- Bissonnette R., “Prevention of polymorphous light eruption and solar urticaria”, *Skin Therapy Letter*, 7 (2002), 3-5
- Blüthgen N., Zucchi S., Fent K., “Effects of the UV filter benzophenone-3 (oxybenzone) at low concentrations in zebrafish (*Danio rerio*)”, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 263 (2012), 184-194
- Bodnar L. M., Catov J. M., Simhan H. N., Holick M. F., Powers R. W., Roberts J. M., “Maternal vitamin D deficiency increases the risk of preeclampsia”, *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 92 (2007), 3517-3522
- Botta C., Labille J., Auffan M., Borschneck D., Miche H., Cabié M., Masion A., Rose J., Bottero J.-Y., “TiO₂-based nanoparticles released in water from commercialized sunscreens in a life-cycle perspective: Structures and quantities”, *Environmental Pollution*, 159 (2011), 1543-1550
- Brainard G. C., Lewy A. J., Menaker M., Fredrickson R. H., Stephen Miller L., Weleber R. G., Cassone V., Hudson D., “Dose-response relationship between light irradiance and the suppression of plasma melatonin in human volunteers”, *Brain Research*, 454 (1988), 212-218
- Brand R. M., Spalding M., Mueller C., “Sunscreens can increase dermal penetration of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid”, *Journal of Toxicology, Clinical Toxicology*, 40 (2002), 827-832

- Brar S. K., Verma M., Tyagi R. D., Surampalli R.Y., "Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – Evidence and impacts", *Waste Management*, 30 (2010), 504-520
- Brausch J. M., Rand G. M., "A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity", *Chemosphere*, 82 (2011), 1518-1532
- Brenner M., Hearing V. J., "The protective role of melanin against UV damage in human skin", *Photochemistry and Photobiology*, 84 (2008), 539-549
- Brezová V., Gabčová S., Dvoranová D., Staško A., "Reactive oxygen species produced upon photoexcitation of sunscreens containing titanium dioxide (an EPR study)", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 79 (2005), 121-134
- Bridges B., "Fragrance: emerging health and environmental concerns", *Flavour and Fragrance Journal*, 17 (2002), 361-371
- Brustad M., Alsaker E., Engelsen O., Aksnes L., Lund E., "Vitamin d status of middle-aged women at 65-71°N in relation to dietary intake and exposure to ultraviolet radiation", *Public Health Nutrition*, 7 (2003), 327-335
- Cadet J., Douki T., Ravanat J. L., Di Mascio P., "Sensitized formation of oxidatively generated damage to cellular DNA by UVA radiation", *Photochemical & Photobiological Sciences*, 8 (2009), 903-911
- Calzavara-Pinton P. G., Ortel B., "Pigmentation after solar radiation". In: Giacomoni P. U. (ed.), 2007, *Biophysical and physiological effects of solar radiation on human skin*, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 65-97
- Cañas J. E., Qi B., Li S., Maul J.D., Cox S. B., Das S., Green M. J., "Acute and reproductive toxicity of nano-sized metal oxides (ZnO and TiO₂) to earthworms (*Eisenia fetida*)", *Journal of the Environmental Monitoring*, 13 (2011), 3351-3357
- Cardinali D. P., Pévet P., "Basic aspects of melatonin action", *Sleep Medicine Reviews*, 2 (1998), 175-190
- Cede A., Luccini E., Nuñez Liliana, Piacentini R. D., Blumthaler M., "Monitoring of erythral irradiance in the Argentine ultraviolet network", *Journal of Geophysical Research*, 107 (2002), AAC 1-1 – 1-10
- Cesarini J. P., "UV and skin: The biological effects of UVA and UVB", *Proceedings of IRPA 9*, Vienna (1996), 1-339 – 1-344. Article available at: http://www.irpa.net/irpa9/cdrom/VOL.1/V1_39.PDF. Proceedings available at: <http://www.irpa.net/page.asp?id=54305> (Accessed: 02/09/13)
- Chapin R., Gulati D., Mounce R., "2-hydroxy-4-methoxybenzophenone", *Environmental Health Perspectives*, 105 (1997), 313-314
- Chardon A., Moyal D., Hourseau C., "Persistent pigment-darkening response as a method for evaluation of ultraviolet A protection assays". In: Lowe N., Shaath N. A., Pathak M. A. (eds.), 1997, *Sunscreens: development, evaluation and regulatory aspects*, New York, Marcel Dekker, 559-582
- Chatelain E., Gabard B., "Photostabilization of butyl methoxydibenzoylmethane (avobenzone) and ethylhexyl methoxycinnamate by bis-ethylhexyloxyphenol

- methoxyphenyl triazine (Tinosorb S), a new UV broadband filter”, *Photochemistry and Photobiology*, 74 (2001), 401-406
- Clemens T. L., Henderson S. L., Adams J. S., Holick M. F., “Increased skin pigment reduces the capacity of skin to synthesise vitamin D₃”, *The Lancet*, 319 (1982), 74-76
- Cockell C. S., “The ultraviolet history of the terrestrial planets – implications for biological evolution”, *Planetary and Space Science*, 48 (2000), 203-214
- Colborn T., vom Saal F. S., Soto A. M., “Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans”, *Environmental Health Perspectives*, 101 (1993), 378-384
- Coronado M., De Haro H., Deng X., Rempel M. A., Lavado R., Schlenk D., “Estrogenic activity and reproductive effects of the UV-filter oxybenzone (2-hydroxy-4-methoxyphenyl-methanone) in fish”, *Aquatic Toxicology*, 90 (2008), 182-187
- Corsolini S., “Non-pesticide endocrine disrupters and reproductive health”. In: Nicolopoulou-Stamati P., Hens L., Howard C. V., 2007, *Reproductive Health and the Environment*, Dordrecht, The Netherlands, Springer, 161-186
- D’Orazio J., Jarrett S., Amaro-Ortiz A., Scott T., “UV radiation and the skin”, *International Journal of Molecular Sciences*, 14 (2013), 12222-12248
- Danovaro R., Bongiorno L., Corinaldesi C., Giovannelli D., Damiani E., Astolfi P., Greci L., Pusceddu A., “Sunscreens cause coral bleaching by promoting viral infections”, *Environmental Health Perspectives*, 116 (2008), 441-447
- Darbre P. D., Harvey P. W., “Paraben esters: Review of recent studies of endocrine toxicity, absorption, esterase and human exposure, and discussion of potential human health risks” *Journal of the Applied Toxicology*, 28 (2008), 561-578
- Daston G. P., Gettings S. D., Carlton B. D., Chudkowski M., Davis R. A., Kraus A. L., Luke C. F., Ouellette R. E., Re T. A., Hoberman A. M., Sambuko C. P., “Assessment of the reproductive toxic potential of dermally applied 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone to male B6C3F1 mice”, *Fundamental and Applied Toxicology*, 20 (1993), 120-124
- Davis B. J., Maronpot R. R., Heindel J. J., “Di-(2-ethylhexyl) phthalate suppresses estradiol and ovulation in cycling rats”, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 128 (1994), 216-223
- de Vries E., Coebergh J. W., “Cutaneous malignant melanoma in Europe”, *European Journal of Cancer*, 40 (2004), 2355-2366
- Denslow N. D., Chow M. C., Kroll K. J., Green L., “Vitellogenin as a biomarker of exposure for estrogen or estrogen mimics”, *Ecotoxicology* 8 (1999), 385-398
- Díaz-Cruz M. S., Barceló D., “Chemical analysis and ecotoxicological effects of organic UV-absorbing compounds in aquatic ecosystems”, *Trends in Analytical Chemistry*, 28 (2009), 708-717
- Díaz-Cruz M. S., Lorca M., Barceló D., “Organic UV filters and their photodegradates, metabolites and disinfection by-products in the aquatic environment”, *Trends in Analytical Chemistry*, 27 (2008), 873-887
- Diffey B., “Sunscreen isn’t enough”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B:*

- Biology, 64 (2001), 105-108
- Diffey B. L., "Solar ultraviolet radiation effects on biological systems", *Physics in Medicine and Biology*, 36 (1991), 299-328
- Diffey B. L., "Ultraviolet radiation and human health", *Clinics in Dermatology*, 16 (1998), 83-89
- Diffey B. L., Larkö O., "Clinical climatology", *Photo-dermatology*, 1 (1984), 30-37
- Donner S. D., Skirving W. J., Little C. M., Oppenheimer M., Hoegh-Guldberg O., "Global assessment of coral bleaching and required rates of adaptation under climate change", *Global Change Biology*, 11 (2005), 2251-2265
- Dransfield G. P., "Inorganic sunscreens", *Radiation Protection Dosimetry*, 91 (2000), 271-273
- Dreher F., Gabard B., Schwindt D. A., Maibach H. I., "Topical melatonin in combination with vitamins E and C protects skin from ultraviolet-induced erythema: a human study in vivo", *British Journal of Dermatology*, 139 (1998), 332-339
- Dunford R., Salinaro A., Cai L., Serpone N., Horikoshi S., Hidaka H., Knowland J., "Chemical oxidation and DNA damage catalysed by inorganic sunscreen ingredients", *FEBS Letters*, 418 (1997), 87-90
- Dyominov I. G., Zadorozhny M., "Greenhouse gases and future long-term changes in the stratospheric temperature and the ozone layer", *International Journal of Remote Sensing*, 29 (2008), 2749-2774
- Dyominov I. G., Zadorozhny M., "Greenhouse gases and recovery of the Earth's ozone layer", *Advances in Space Research*, 35 (2005), 1369-1374
- Egri Á., Horváth Á., Kriska G., Horváth G., "Optics of sunlit water drops on leaves: conditions under which sunburn is possible", *New Phytologist*, 185 (2010), 979-987
- Elminir H. K., "Sensitivity of ultraviolet solar radiation to anthropogenic air pollutants and weather conditions", *Atmospheric Research*, 84 (2007), 250-264
- Environment Canada / Health Canada, 2008, *Screening assessment for the challenge Octamethylcyclotetrasiloxane (D4)*. Available at: http://www.ec.gc.ca/ese-ees/2481B508-1760-4878-9B8A-270EEE8B7DA4/batch2_556-67-2_en.pdf (Accessed: 25 July 2013)
- Environment Canada / Health Canada, 2011, *Risk management scope for [Trisiloxane, octamethyl-] (Octamethyltrisiloxane) (MDM)*. Available at: [http://www.ec.gc.ca/ese-ees/9B3AF91C-71D1-4C5F-ACC1-DB946930072E/B12%\(2010\)7-51-7%20RM%20Scope%20_EN.pdf](http://www.ec.gc.ca/ese-ees/9B3AF91C-71D1-4C5F-ACC1-DB946930072E/B12%(2010)7-51-7%20RM%20Scope%20_EN.pdf) (Accessed: 25 July 2013)
- Estupiñan J. G., Raman S., Crescenti G. H., Streicher J. J., Barnard W. F., "Effects of clouds and haze on UV-B radiation", *Journal of Geophysical Research*, 101 (1996), 16807-16816
- Fairbairn E. A., Keller A. A., Mädler L., Zhou D., Pokhrel S., Cherr G. N., "Metal oxide nanomaterials in seawater: Linking physicochemical characteristics with biological response in sea urchin development", *Journal of Hazardous Materials*, 192 (2011), 1565-1571

- Faunce T., Murray K., Nasu H., Bowman D., "Sunscreen safety: The precautionary principle, the Australian Therapeutic Goods Administration and nanoparticles in sunscreens", *Nanoethics*, 2 (2008), 231-240
- Faurschou A., Wulf H. C., "The relation between sun protection factor and amount of sunscreen applied in vivo", *British Journal of Dermatology*, 156 (2007), 716-719
- Feister U., Laschewski G., Grewe R.-D., "UV index forecasts and measurements of health-effective radiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 102 (2011), 55-68
- Fent K., Kunz P. Y., Gomez E., "UV filters in the aquatic environment induce hormonal effects and affect fertility and reproduction in fish", *Chimia*, 62 (2008), 368-375
- Fioletov V. E., McArthur L. J. B., Mathews T. W., Marrett L., "On the relationship between erythema and vitamin D action spectrum weighted ultraviolet radiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 95 (2009), 9-16
- Fischer T. W., Scholz G., Knöll B., Hipler U.-C., Elsner P., "Melatonin suppresses reactive oxygen species induced by UV irradiation in leukocytes", *Journal of Pineal Research*, 37 (2004), 107-112
- Fisher G. J., Choi H.-C., Bata-Csorgo Z., Shao Y., Datta S., Wang Z. Q., Kang S, Voorhees J. J., "Ultraviolet irradiation increases matrix metalloproteinase-8 protein in human skin in vivo", *Journal of Investigative Dermatology*, 117 (2001), 219-226
- Fitzpatrick T. B., "The validity and practicality of sun-reactive skin types I through IV", *Archives of Dermatology*, 124 (1988), 869-871
- Foster P., Morris A. W., "Ultra-violet absorption characteristics of natural waters", *Water Research*, 8 (1974), 137-142
- Frederick J. E., Snell H. E., Haywood E. K., "Solar ultraviolet radiation at the Earth's surface", *Photochemistry and Photobiology*, 50 (1989), 443-450
- Fredricsson B., Möller L., Pousette Å., Westerholm R., "Human sperm motility is affected by plasticizers and diesel particle extracts", *Pharmacology & Toxicology*, 72 (1993), 128-133
- Furness R. W., Camphuysen C. J., "Seabirds as monitors of the marine environment", *ICES Journal of Marine Science*, 54 (1997), 726-737
- Gago-Ferrero P., Díaz-Cruz M. S., Barceló D., "An overview of UV-absorbing compounds (organic UV filters) in aquatic biota", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 404 (2012), 2597-2610
- Gallagher R. P., Lee T. K., "Adverse effects of ultraviolet radiation: A brief review", *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 92 (2006), 119-131
- Gasparro F. P., Mitchnick M., Nash J. F., "A review of sunscreen safety and efficacy", *Photochemistry and Photobiology*, 68 (1998), 243-256
- Gilaberte Y., González S., "Update on photoprotection", *Actas Dermo-Sifiliográficas*, 101 (2010), 659-672
- Gimeno P., Maggio A. F., Bousquet C., Quoirez A., Civade C., Bonnet P. A., "Analytical method for the identification and assay of 12 phthalates in cosmetic products: Application of the ISO 12787 international standard "Cosmetics-Analytical methods-Validation criteria for analytical results using chromatographic

- techniques”, *Journal of Chromatography A*, 1253 (2012), 144-153
- Giokas D. L., Salvador A., Chisvert A., “UV filters: From sunscreens to human body and the environment”, *Trends in Analytical Chemistry*, 26 (2007), 360-374
- Goldstein B. D., Witz G., “Free radicals and carcinogenesis”, *Free Radical Research Communications*, 11 (1990), 3-10
- Gonçalo M., “Phototoxic and Photoallergic Reactions”. In: Johansen J. D., Frosch P. J., Lepoittevin J.-P. (eds), 2011 (5th edn), *Contact Dermatitis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 361-376
- Gonzalez H., Farbroth A., Larkö O., Wennberg A.-M., “Percutaneous absorption of the sunscreen benzophenone-3 after whole-body applications, with and without ultraviolet irradiation”, *British Journal of Dermatology*, 154 (2006), 337-340
- González S., Fernández-Lorente M., Gilaberte-Calzada Y., “The latest on skin photoprotection”, *Clinics in Dermatology*, 26 (2008), 614-626
- González S., Gilaberte Y., Philips N., Juarranz A., “Current trends in photoprotection – A new generation of oral photoprotectors”, *The Open Dermatology Journal*, 5 (2011), 6-14
- Gulson B., McCall M., Korsch M., Gomez L., Casey P., Oytam Y., Taylor A., McCulloch M., Trotter J., Kinsley L., Greenoak G., “Small amounts of zinc from zinc oxide particles in sunscreens applied outdoors are absorbed through human skin”, *Toxicological Sciences*, 118 (2010), 140-149
- Guo L. L., Liu X. H., Qin D. X., Gao L., Zhang H. M., Liu J. Y., Cui Y. G., “Effects of nanosized titanium dioxide on the reproductive system of male mice” [Article in Chinese], *Zhonghua Nak Ke Xue*, 15 (2009), 517-522
- Gurevitch D., Shuster-Meiseles T., Nov O., Zick Y., Rudich A., Rudich Y., “TiO₂ nanoparticles induce insulin resistance in liver-derived cells both directly and via macrophage activation”, *Nanotoxicology*, 6 (2012), 804-812
- Gustavsson Gonzalez H., Farbroth A., Larkö O., “Percutaneous absorption of benzophenone-3, a common component of topical sunscreens”, *Clinical and Experimental Dermatology*, 27 (2002), 691-694
- Halliday G. M., Byrne S. N., Damian D. L., “Ultraviolet A radiation: Its role in immunosuppression and carcinogenesis”, *Seminars in Cutaneous Medicine and Surgery*, 30 (2011), 214-221
- Halloran B. P., DeLuca H. F., “Effect of vitamin D deficiency on fertility and reproductive capacity in the female rat”, *Journal of Nutrition*, 110 (1980), 1573-1580
- Handa O., Kokura S., Adachi S., Takagi T., Naito Y., Tanigawa T., Yoshida N., Yoshikawa T., “Methylparaben potentiates UV-induced damage of skin keratinocytes”, *Toxicology*, 227 (2006), 62-72
- Hany J., Nagel R., “Detection of sunscreen agents in human breast milk” [Article in German], *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 91 (1995), 341-345
- Hao L., Chen L., Hao J., Zhong N., “Bioaccumulation and sub-acute toxicity of zinc oxide nanoparticles in juvenile carp (*Cyprinus carpio*): A comparative study with its bulk counterparts”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 91 (2013), 52-60
- Harris C. A., Sumpter J. P., “The endocrine disrupting potential of phthalates”. In

- Metzler M. (ed), 2001, *Endocrine Disruptors, Part I. The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3, Part L*, Germany, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 169-201
- Harrison G. I., Young A. R., "Ultraviolet radiation-induced erythema in human skin", *Methods*, 28 (2002), 14-19
- Harvey P. W., Darbre P., "Endocrine disruptors and human health: Could oestrogenic chemicals in body care cosmetics adversely affect breast cancer incidence in women? A review of evidence and call for further research", *Journal of the Applied Toxicology*, 24 (2004), 167-176
- Health Council of the Netherlands, 1999, *Hormone disruptors in ecosystems*. Available at: <http://www.gezondheidsraad.nl/sites/default/files/9913E.PDF> (Accessed: 6 October 2013)
- Heaney R. P., "The Vitamin D requirement in health and disease", *The Journal of Steroid Biochemistry & Molecular Biology*, 97 (2005), 13-19
- Hill D., White V., Marks R., Theobald T., Borland R., Roy C., "Melanoma prevention: behavioral and nonbehavioral factors in sunburn among an Australian urban population", *Preventive Medicine*, 21 (1992), 654-669
- Ho T. T. Y., "Factors affecting the clinical efficacy of sunscreens", *Hong Kong Journal of Dermatology and Venereology*, 15 (2007), 118-127
- Hoegh-Guldberg O., "Climate change, coral bleaching and the future of the world's coral reefs", *Marine & Freshwater Research*, 50 (1999), 839-866
- Holick M. F. "McCollum Award Lecture, 1994: Vitamin D – new horizons for the 21st century", *The American Journal of Clinical Nutrition*, 60 (1994), 619-630
- Holick M. F., "Sunlight, UV-radiation, vitamin D and skin cancer: How much sunlight do we need?". In: Reichrath J. (ed.), 2008, *Sunlight, Vitamin D and Skin Cancer (Springer Series: Advances in Experimental Medicine and Biology)*, New York, Landes Bioscience and Springer Science+Business Media, LLC, 1-15
- Holick M. F., "The Vitamin D deficiency pandemic and consequences for nonskeletal health: Mechanisms of action", *Molecular Aspects of Medicine*, 29 (2008), 361-368
- Holick M. F., "Vitamin D: A millenium perspective", *Journal of Cellular Biochemistry*, 88 (2003), 296-307
- Holick M. F., "Vitamin D: Important for prevention of osteoporosis, cardiovascular heart disease, type 1 diabetes, autoimmune diseases, and some cancers", *Southern Medical Journal*, 98 (2005), 1024-1027
- Holick M. F., Binkley N. C., Bischoff-Ferrari H. A., Gordon C. M., Hanley D. A., Heaney R. P., Murad M. H., Weaver C. M., "Evaluation, treatment, and prevention of vitamin D deficiency: an endocrine society clinical practice guideline", *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 96 (2011), 1911-1930
- Holick M. F., Chen T. C., "Vitamin D deficiency: a worldwide problem with health consequences", *The American Journal of Clinical Nutrition*, 87 (2008), 1080S-1086S
- Hollis B. W., "Circulating 25-hydroxyvitamin D levels indicative of vitamin D sufficiency: Implications for establishing a new effective dietary intake

- recommendation for vitamin D”, *The Journal of Nutrition*, 135 (2005), 317-322
- Hong E. S., Zeeb H., Repacholi M. H., “Albinism in Africa as a public health issue”, *BMC Public Health*, 6 (2006), 212
- Hsieh M. H., Grantham E. C., Liu B., Macapagal R., Willingham E., Baskin L. S., “In utero exposure to benzophenone-2 causes hypospadias through an estrogen receptor dependent mechanism”, *Journal of Urology*, 178 (2007), 1637-1642
- International Pharmaceutical Excipients Council (IPEC) of the Americas, 2011, *Inactive ingredient database issues with ANDAs, Backgrounder Document (IPEC – FDA OGD Meeting – December 9, 2011)*. Available at: <http://www.fda.gov/downloads/Drugs/DevelopmentApprovalProcess/HowDrugsareDevelopedandApproved/ApprovalApplications/AbbreviatedNewDrugApplicationANDAGenerics/UCM291010.pdf> (Accessed: 25 July 2013)
- Inui M., Adachi T., Takenaka S., Inui H., Nakazawa M., Ueda M., Watanabe H., Mori C., Iguchi T., Miyatake K., “Effect of UV screens and preservatives on vitellogenin and choriogenin production in male medaka (*Oryzias latipes*)”, *Toxicology* 194 (2003), 43-50
- Janjua N. R., Mogensen B., Andersson A. M., Petersen J. H., Henriksen M., Skakkebaek N. E., Wulf H. C., “Systemic absorption of the sunscreens Benzophenone-3, Octyl-Methoxycinnamate, and 3-(4-Methyl-Benzylidene) camphor after whole-body topical application and reproductive hormone levels in humans”, *Journal of Investigative Dermatology* 123 (2004), 57-61
- Kahru A., Dubourguier H. C., “From ecotoxicology to nanoecotoxicology”, *Toxicology* 269 (2010), 105-119
- Kaidbey K. H., Kligman A. M., “Sunburn protection by longwave ultraviolet radiation-induced pigmentation”, *Archives of Dermatology*, 114 (1978a), 46-48
- Kaidbey K. H., Kligman A. M., “Phototoxicity to a sunscreen ingredient: Padimate A”, *Archives of Dermatology*, 114 (1978b), 547-549
- Kaimal S., Abraham A., “Sunscreens”, *Indian Journal of Dermatology, Venereology and Leprology*, 77 (2011), 238-243
- Kang K. S., Che J. H., Ryu D. Y., Kim T. W., Li G. X., Lee Y. S., “Decreased sperm number and motile activity on the F1 offspring maternally exposed to butyl p-hydroxybenzoic acid (butyl paraben)”, *Journal of Veterinary Medical Science* 64 (2002), 227-235
- Kelly D. A., Young A. R., McGregor J. M., Seed P. T., Potten C. S., Walker S. L., “Sensitivity to sunburn is associated with susceptibility to ultraviolet radiation-induced suppression of cutaneous cell-mediated immunity”, *Journal of Experimental Medicine*, 191 (2000), 561-566
- Kim H. J., Park Y. I., Dong M. S., “Effects of 2,4-D and DCP on the DHT-induced androgenic action in human prostate cancer cells”, *Toxicological Sciences*, 88 (2005), 52-59
- Kiser M. A., Westerhoff P., Benn T., Wang Y., Pérez-Rivera J., Hristovski K., “Titanium nanomaterial removal and release from wastewater treatment plants”, *Environmental Science & Technology*, 43 (2009), 6757-6763
- Klammer H., Schlecht C., Wuttke W., Schmutzler C., Gotthardt I., Köhrle J., Jarry H.,

- “Effects of a 5-day treatment with the UV-filter octyl-methoxycinnamate (OMC) on the function of the hypothalamo-pituitary-thyroid function in rats”, *Toxicology*, 238 (2007), 192-199
- Kockler J., Oelgemöller M., Robertson S., Glass B. D., “Photostability of sunscreens”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13 (2012), 91-110
- Kollias N., Sayre R. M., Zeise L., Chedekel M. R., “Photoprotection by melanin”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 9 (1991), 135-160
- Kortenkamp A., “Ten years of mixing cocktails: A review of combination effects of endocrine-disrupting chemicals”, *Environmental Health Perspectives*, 115 (2007), 98-105
- Kromberg J. G. R., Jenkins T., “Prevalence of albinism in the South African negro”, *South African Medical Journal*, 61 (1982), 383-386
- Kudish A., Evseev E. G., “The analysis of solar UVB radiation as a function of solar global radiation, ozone layer thickness and aerosol optical density”, *Renewable Energy*, 36 (2011), 1854-1860
- Kullavanijaya P., Lim H. W., “Photoprotection”, *Journal of the American Academy of Dermatology*, 52 (2005), 937-958
- Kulvietis V., Zalgevičienė V., Didziapetrienė J., Rotomskis R., “Transport of nanoparticles through the placental barrier”, *Tohoku Journal of Experimental Medicine*, 225 (2011), 225-234
- Kunisue T., Chen Z., Buck Louis G. M., Sundaram R., Hediger M. L., Sun L., Kannan K., “Urinary concentrations of benzophenone-type UV filters in US women and their association with endometriosis”, *Environmental Science & Technology*, 46 (2012), 4624-4632
- Kunz P. Y., Fent K., “Multiple hormonal activities of UV filters and comparison of in vivo and in vitro estrogenic activity of ethyl-4-aminobenzoate in fish”, *Aquatic Toxicology*, 79 (2006a), 305-324
- Kunz P. Y., Fent K., “Estrogenic activity of UV filter mixtures”, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 217 (2006b), 86-99
- Kunz P. Y., Galicia H. F., Fent K., “Comparison of in vitro and in vivo estrogenic activity of UV filters in fish”, *Toxicological Sciences*, 90 (2006), 349-361
- Kusk K. O., Avdolli M., Wollenberger L., “Effect of 2,4-dihydroxybenzophenone (BP1) on early life-stage development of the marine copepod *Acartia tonsa* at different temperatures and salinities”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30 (2011), 959-966
- Kwiecinski G. G., Petrie G. I., DeLuca H. F., “Vitamin D is necessary for reproductive functions of the male rat”, *Journal of Nutrition*, 119 (1989), 741-744
- la Farré M., Pérez S., Kantiani L., Barceló D., “Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment”, *Trends in Analytical Chemistry*, 27 (2008), 991-1007
- Lademann J., Schanzer S., Jacobi U., Schaefer H., Pflücker F., Driller H., Beck J., Meinke M., Roggan A., Sterry W., “Synergy effects between organic and inorganic UV filters in sunscreens”, *Journal of Biomedical Optics*, 10 (2005), 14008

- Lautenschlager S., Wulf H. C., Pittelkow M. R., "Photoprotection", *Lancet*, 370 (2007), 528-537
- Li W., Ma Y., Guo C., Hu W., Liu K., Wang Y., Zhu T., "Occurrence and behavior of four of the most used sunscreen UV filters in a wastewater reclamation plant", *Water Research*, 41 (2007), 3506-3512
- Liley J. B., McKenzie R. L., "Where on Earth has the highest UV?", National Institute of Water & Atmospheric Research (NIWA), 2006 UV Workshop Proceedings, available at <http://www.niwa.co.nz/our-services/online-services/uv-and-ozone/workshops/2006/papers> (Accessed on 18/04/13)
- Lippmann M., "Health effects of ozone: A critical review", *JAPCA*, 39 (1989), 672-695
- Lodén M., Beitner H., Gonzalez H., Edström D. W., Akerström U., Austad J., Buraczewska-Norin I., Matsson M., Wulf H. C., "Sunscreen use: controversies, challenges and regulatory aspects", *British Journal of Dermatology*, 165 (2011), 255-262
- Loprieno N., "Guidelines for safety evaluation of cosmetics ingredients in the EC countries", *Food and Chemical Toxicology*, 30 (1992), 809-815
- Lorenzetti O. J., Boltralik J., Busby E., Fortenberry B., "The influence of protein vehicles on the penetrability of sunscreens", *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 26 (1975), 593-609
- Loretz L. J., Api A. M., Barraj L. M., Burdick J., Dressler W. E., Gettings S. D., Han Hsu H., Pan Y. H. L., Re T. A., Renskers K. J., Rothenstein A., Scrafford C. G., Sewall C., "Exposure data for cosmetic products: lipstick, body lotion, and face cream", *Food and Chemical Toxicology*, 43 (2005), 279-291
- Lucas R. M., Ponsonby A.-L., "Ultraviolet radiation and health: friend and foe", *Medical Journal of Australia*, 177 (2002), 594-598
- Lucas R., McMichael T., Smith W., Armstrong B., "Solar ultraviolet radiation: Global burden of disease from solar ultraviolet radiation". In: Prüss-Üstün A., Zeeb H., Mathers C., Repacholi M. (eds), 2006, *Environmental Burden of Disease Series, No. 13*, Geneva, Switzerland, World Health Organization
- Lugović L., Šitum M., Ožanić-Bulić S., Sjerobabski-Masnec I., "Phototoxic and photoallergic skin reactions", *Collegium Antropologicum*, 31 (2007), 63-67
- Maccarrone M., Catani M. V., Iraci S., Melino G., Agrò A. F., "A survey of reactive oxygen species and their role in dermatology", *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*, 8 (1997), 185-202
- MacLaughlin J., Holick M. F., "Aging decreases the capacity of human skin to produce vitamin D₃", *The Journal of Clinical Investigation*, 76 (1985), 1536-1538
- Maffini M. V., Rubin B. S., Sonnenschein C., Soto A. M., "Endocrine disruptors and reproductive health: The case of bisphenol-A", *Molecular and Cellular Endocrinology*, 254 (2006), 179-186
- Maharaj D. S., Annoopkumar-Dukie S., Glass B. D., Antunes E. M., Lack B., Walker R. B., Daya S., "The identification of the UV degradants of melatonin and their ability to scavenge free radicals", *Journal of Pineal Research*, 32 (2002), 257-261
- Mang R., Stege H., Krutmann J., "Mechanisms of phototoxic and photoallergic

- reactions". In: Johansen J. D., Frosch P. J., Lepoittevin J.-P. (eds), 2011 (5th edn), *Contact Dermatitis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 155-163
- Manicourt D.-H., Devogelaer J.-P., "Urban tropospheric ozone increases the prevalence of vitamin D deficiency among Belgian postmenopausal women with outdoor activities during summer", *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 93 (2008), 3893-3899
- Manney G. L., Santee M. L., Rex M., Livesey N. J., Pitts M. C., Veefkind P., Nash E. R., Wohltmann I., Lehmann R., Froidevaux L., Poole L. R., Schoeberl M. R., Haffner D. P., Davies J., Dorokhov V., Gernandt H., Johnson B., Kivi R., Kyrö E., Larsen N., Levelt P. F., Makshtas A., McElroy C. T., Nakajima H., Parrondo M. C., Tarasick D. W., von der Gathen P., Walker K. A., Zinoviev N. S., "Unprecedented Arctic ozone loss in 2011", *Nature*, 478 (2011), 469-477
- Mannion C. A., Gray-Donald K., Koski K. G., "Association of low intake of milk and vitamin D during pregnancy with decreased birth weight", *Canadian Medical Association Journal*, 174 (2006), 1273-1277
- Manová E., von Goetz N., Hauri U., Bogdal C., Hungerbühler K., "Organic UV filters in personal care products in Switzerland: A survey of occurrence and concentrations", *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 216 (2013), 508-514
- Martino-Andrade A. J., Chahoud I., "Reproductive toxicity of phthalate esters", *Molecular Nutrition & Food Research*, 54 (2010), 148-157
- Matsui M. S., Hsia A., Miller J. D., Hanneman K., Scull H., Cooper K. D., Baron E., "Non-sunscreen photoprotection: Antioxidants add value to a sunscreen", *Journal of Investigative Dermatology Symposium Proceedings*, 14 (2009), 56-59
- Matsumura Y., Ananthaswamy H. N., "Toxic effects of ultraviolet radiation on the skin", *Toxicology and Applied Pharmacology*, 195 (2004), 298-308
- Matsuoka L. Y., Ide L., Wortsman J., MacLaughlin J. A., Holick M. F., "Sunscreens suppress cutaneous vitamin D₃ synthesis", *The Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism*, 64 (1987), 1165-1168
- Matsuoka L. Y., Wortsman J., Dannenberg M. J., Hollis B. W., Lu Z., Holick M. F., "Clothing prevents Ultraviolet-B radiation-dependent photosynthesis of vitamin D₃", *The Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism*, 75 (1992), 1099-1103
- Matsuoka L. Y., Wortsman J., Hollis B. W., "Use of topical sunscreen for the evaluation of regional synthesis of vitamin D₃", *Journal of the American Academy of Dermatology*, 22 (1990), 772-775
- McGrath J. A., Uitto J., "Anatomy and organization of human skin". In: Burns T., Breathnach S., Cox N., Griffiths C. (eds), 2010 (8th edn), *Rook's Textbook of Dermatology*, Singapore, Blackwell Publishing Ltd, 3.1-3.53
- McGregor J. M., Hawk J. L. M., "Acute effects of ultraviolet radiation on the skin". In: Freedberg J. M., Eisen A. Z., Wolff K., Austen K. F., Goldsmith L. A., Katz S. I., Fitzpatrick T. B. (eds.), 1999, *Fitzpatrick's Dermatology in General Medicine*, New York, McGraw-Hill, 1555-1561
- McKenzie R. L., Björn L. O., Bais A., Ilyas M., "Changes in biologically active ultraviolet radiation reaching the Earth's surface", *Photochemical &*

- Photobiological Sciences, 2 (2003), 5-15
- McKenzie R. L., Liley J. B., Björn L. O., "UV radiation: Balancing risks and benefits", *Photochemistry and Photobiology*, 85 (2009), 88-98
- McKenzie R., Smale D., Kotkamp M., "Relationship between UVB and erythemally weighted radiation", *Photochemical & Photobiological Sciences*, 3 (2004), 252-256
- McKim J. M. Jr, Wilga P. C., Breslin W. J., Plotzke K. P., Gallavan R. H., Meeks R. G., "Potential estrogenic and antiestrogenic activity of the cyclic siloxane octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and the linear siloxane hexamethyldisiloxane (HMDS) in immature rats using the uterotrophic assay", *Toxicological Sciences*, 63 (2001), 37-46
- McLachlan J. A. "Environmental signaling: What embryos and evolution teach us about endocrine disrupting chemicals", *Endocrine Reviews*, 22 (2001), 319-341
- Mead M. N., "Benefits of sunlight: A bright spot for human health", *Environmental Health Perspectives*, 116 (2008), A160-A167
- Miller R. J., Lenihan H. S., Muller E. B., Tseng N, Hanna S. K., Keller A. A., "Impacts of metal oxide nanoparticles on marine phytoplankton", *Environmental Science & Technology*, 44 (2010), 7329-7334
- Miller S. L., "A production of amino acids under possible primitive Earth conditions", *Science*, 117 (1953), 528-529
- Miller S. L., Urey H. C., "Organic compound synthesis on the primitive Earth", *Science*, 130 (1959), 245-251
- Morohoshi K., Yamamoto H., Kamata R., Shiraishi F., Koda T., Morita M., "Estrogenic activity of 37 components of commercial sunscreen lotions evaluated by in vitro assays", *Toxicology In Vitro*, 19 (2005), 457-469
- Mueller N. C., Nowack B., "Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment", *Environmental Science & Technology*, 42 (2008), 4447-4453
- Murphy G. M., "Sunblocks: Mechanism of action", *Photodermatology, Photoimmunology and Photomedicine*, 15 (1999), 34-36
- Nakagawa Y., Tayama K., "Estrogenic potency of benzophenone and its metabolites in juvenile female rats", *Archives of Toxicology*, 75 (2001), 74-79
- Nakai J. S., Chu I., Li-Muller A., Aucoin R., "Effect of environmental conditions on the penetration of benzene through human skin", *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 51 (1997), 447-462
- Nakajima M., Kawakami T., Niino T., Takahashi Y., Onodera S., "Aquatic fate of sunscreen agents octyl-4-methoxycinnamate and octyl-4-dimethylaminobenzoate in model swimming pools and the mutagenic assays of their chlorination byproducts". *Journal of Health Science*, 55 (2009), 363-372
- Nakata H., Murata S., Shinohara R., Filatreau J., Isobe T., Takahashi S., Tanabe S., "Occurrence and concentrations of persistent personal care products, organic UV filters, in the marine environment". In: Obayashi Y., Isobe T., Subramanian A., Suzuki S., Tanabe S., 2009, *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry, Vol. 2, Environmental Research in Asia for establishing a Scientist's network*, Tokyo, TERRAPUB

- Nash J. F., "Human safety and efficacy of ultraviolet filters and sunscreen products", *Dermatologic Clinics*, 24 (2006), 35-51
- Nashev L. G., Schuster D., Laggner C., Sodha S., Langer T., Wolber G., Odermatt A., "The UV-filter benzophenone-1 inhibits 17 β -hydroxysteroid dehydrogenase type 3: Virtual screening as a strategy to identify potential endocrine disrupting chemicals", *Biochemical Pharmacology*, 79 (2010), 1189-1199
- Newman M. D., Stotland M., Ellis J. I. "The safety of nanosized particles in titanium dioxide- and zinc oxide-based sunscreens", *Journal of the American Academy of Dermatology*, 61 (2009), 685-692
- Newton R., Ferlay J., Reeves G., Beral V., Parkin D. M., "Effect of ambient solar ultraviolet radiation on incidence of squamous-cell carcinoma of the eye", *Lancet*, 347 (1996), 1450-1451
- Nicolopoulou-Stamati P., Lelos N. J., Introduction: Environmental impact on reproductive health, recent trends and developments. In: Nicolopoulou-Stamati P., Hens L., Howard C. V. (eds), 2007, *Reproductive Health and the Environment*, Dordrecht, The Netherlands, Springer, 1-19
- Nicolopoulou-Stamati P., Pitsos M. A., "The impact of endocrine disrupters on the female reproductive system", *Human Reproduction Update*, 7 (2001), 323-330
- Nishigori C., Yarosh D. B., Donawho C., Kripke M. L., "The immune system in ultraviolet carcinogenesis", *Journal of Investigative Dermatology. Symposium Proceedings*, 1 (1996), 143-146
- Nohynek G. J., Lademann J., Ribaud C., Roberts M. S. "Grey goo on the skin? Nanotechnology, cosmetic and sunscreen safety", *Critical Reviews in Toxicology*, 37 (2007), 251-277
- Norman A. W., Frankel J. B., Heldt A. M., Grodsky G. M., "Vitamin D deficiency inhibits pancreatic secretion of insulin", *Science*, 209 (1980), 823-825
- Norval M., "Effects of solar radiation on the human immune system", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 63 (2001), 28-40
- Norval M., "Immunosuppression induced by ultraviolet radiation: relevance to public health", *Bulletin of the World Health Organization*, 80 (2002), 906-907
- Odio M. R., Azri-Meehan S., Robison S. H., Kraus A. L., "Evaluation of subchronic (13 week), reproductive, and in vitro genetic toxicity potential of 2-ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenyl acrylate (Octocrylene)", *Fundamental and Applied Toxicology*, 22 (1994), 355-368.
- Oishi S., "Effects of butyl paraben on the male reproductive system in mice", *Archives of Toxicology*, 76 (2002a), 423-429
- Oishi S., "Effects of propyl paraben on the male reproductive system", *Food and Chemical Toxicology*, 40 (2002b), 1807-1813
- Okubo T., Yokoyama Y., Kano K., Kano I., "ER-dependent estrogenic activity of parabens assessed by proliferation of human breast cancer MCF-7 cells and expression of ER α and PR", *Food and Chemical Toxicology*, 39 (2001), 1225-1232
- Olson R. L., Sayre R. M., Everett M. A., "Effect of anatomic location and time on ultraviolet erythema", *Archives of Dermatology*, 93 (1966), 211-215

- Oparin A. I., 1938, *The origin of life*, Morgulis S. (Trans.), New York, The Macmillan Company
- Ouinn A. G., Diffey B. L., Craig P. S., Farr P. M., "Definition of the minimal erythral dose used for diagnostic phototesting", *British Journal of Dermatology*, 131 (1994), 56
- Ozáez I, Martínez-Guitarte JL, Morcillo G. Effects of in vivo exposure to UV filters (4-MBC, OMC, BP-3, 4-HB, OC, OD-PABA) on endocrine signaling genes in the insect *Chironomus riparius*. *Science of the Total Environment*, 456-457 (2013), 120-126
- Pachau Z., Tiwari R. C., "Ultraviolet light – its effects and applications", *Science Vision*, 8 (2008), 128-136
- Parisi A. V., Kimlin M. G., Wong J. C. F., Wilson M., "Diffuse component of solar ultraviolet radiation in tree shade", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 54 (2000), 116-120
- Parrish J. A., Jaenicke K. F., Anderson R. R., "Erythema and melanogenesis action spectra of normal human skin", *Photochemistry and Photobiology*, 36 (1982), 187-191
- Petrazzuoli M., "Advances in sunscreens", *Current Problems in Dermatology*, 12 (2000), 287-290
- Piao F., Yokoyama K., Ma N., Yamauchi T., "Subacute toxic effects of zinc on various tissues and organs of rats", *Toxicology Letters*, 145 (2003), 28-35
- Pont A. R., Charron A. R., Brand R. M., "Active ingredients in sunscreens act as topical penetration enhancers for the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid", *Toxicology and Applied Pharmacology*, 195 (2004), 348-354
- Prusakiewicz J. J., Harville H. M., Zhang Y., Ackermann C., Voorman R. L., "Parabens inhibit human skin estrogen sulfotransferase activity: Possible link to paraben estrogenic effects", *Toxicology*, 232 (2007), 248-256
- Rajapakse N., Silva E., Kortenkamp A., "Combining xenoestrogens at levels below individual No-Observed-Effect Concentrations dramatically enhances steroid hormone action", *Environmental Health Perspectives*, 110 (2002), 917-921
- Reed R. B., Ladner D. A., Higgins C. P., Westerhoff P., Ranville J. F., "Solubility of nano-zinc oxide in environmentally and biologically important matrices", *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31 (2012), 93-99
- Reichrath J., "The challenge resulting from positive and negative effects of sunlight: How much solar UV exposure is appropriate to balance between risks of vitamin D deficiency and skin cancer?", *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 92 (2006), 9-16
- Rosen C. F., Jacques S. L., Stuart M. E., Gange R. W., "Immediate pigment darkening: visual and reflectance spectrophotometric analysis of action spectrum", *Photochemistry and Photobiology*, 51 (1990), 583-588
- Rosso S. B., Di Paolo O. A., Evangelista de Duffard A. M., Duffard R., "Effects of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on central nervous system of developmental rats. Associated changes in ganglioside pattern", *Brain Research*, 769 (1997), 163-167
- Rothe H., Fautz R., Gerber E., Neumann L., Rettinger K., Schuh W., Gronewold C.,

- “Special aspects of cosmetic spray safety evaluations: Principles on inhalation risk assessment”, *Toxicology Letters*, 205 (2011), 97-104
- Routledge E. J., Parker J., Odum J., Ashby J., Sumpter J. P., “Some alkyl hydroxy benzoate preservatives (parabens) are estrogenic”, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 153 (1998), 12-19
- Sachdeva S., “Fitzpatrick skin typing: Applications in dermatology”, *Indian Journal of Dermatology, Venereology and Leprology*, 75 (2009), 93-96
- Salvador A., Chisvert A., Camarasa A., Pascual-Martí M. C., March J. G., “Sequential injection spectrophotometric determination of oxybenzone in lipsticks”, *Analyst*, 126 (2001), 1462-1465
- Sambandan D. R., Ratner D., “Sunscreens: An overview and update”, *Journal of the American Academy of Dermatology*, 64 (2011), 748-758
- Santos Nogueira A. C., Joekes I., “Hair color changes and protein damage caused by ultraviolet radiation”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 74 (2004), 109-117
- Sayre R. M., Desrochers D. L., Wilson C. J., Marlowe E., “Skin type, minimal erythema dose (MED), and sunlight acclimatization”, *Journal of the American Academy of Dermatology*, 5 (1981), 439-443
- Sayre R. M., Dowdy J. C., Gerwig A. J., Shields W. J., Lloyd R. V., “Unexpected photolysis of the sunscreen octinoxate in the presence of the sunscreen avobenzone”, *Photochemistry and Photobiology*, 81 (2005), 452-456
- Schlumpf M., Cotton B., Conscience M., Haller V., Steinmann B., Lichtensteiger W., “In vitro and in vivo estrogenicity of UV screens”, *Environmental Health Perspectives*, 109 (2001), 239-244
- Schlumpf M., Kypke K., Vökt C. C., Birchler M., Durrer S., Faass O., Ehnes C., Fuetsch M., Gaille C., Henseler M., Hofkamp L., Maerkel K., Reolon S., Zenker A., Timms B., Tresguerres J. A. F., Lichtensteiger W., “Endocrine active UV filters: Developmental toxicity and exposure through breast milk”, *Chimia*, 62 (2008), 345-351
- Schlumpf M., Schmid P., Durrer S., Conscience M., Maerkel K., Henseler M., Gruetter M., Herzog I., Reolon S., Ceccatelli R., Faass O., Stutz E., Jarry H., Wuttke W., Lichtensteiger W., “Endocrine activity and developmental toxicity of cosmetic UV filters – an update”, *Toxicology*, 205 (2004), 113-122
- Schmidt A. N., Nanney L. B., Boyd A. S., King L. E. Jr, Ellis D. L., “Oestrogen receptor- β expression in melanocytic lesions”, *Experimental Dermatology*, 15 (2006), 971-980
- Schneider S., Deckardt K., Hellwig J., Küttler K., Mellert W., Schulte S., van Ravenzwaay B., “Octyl methoxycinnamate: Two generation reproduction toxicity in Wistar rats by dietary administration”, *Food and Chemical Toxicology*, 43 (2005), 1083-1092
- Seckmeyer G., Pissulla D., Glandorf M., Henriques D., Johnsen B., Webb A., Siani A. M., Bais A., Kjeldstad B., Brogniez C., Lenoble J., Gardiner B., Kirsch P., Koskela T., Kaurola J., Uhlmann B., Slaper H., den Outer P., Janouch M., Werle P., Gröbner J., Mayer B., de la Casiniere A., Simic S., Carvalho F., “Variability of UV

- irradiance in Europe". *Photochemistry and Photobiology*, 84 (2008), 172-179
- Serpone N., Dondi D., Albini A., Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products", *Inorganica Chimica Acta*, 360 (2007), 794-802
- Sharma V., Singh P., Pandey A. K., Dhawan A., "Induction of oxidative stress, DNA damage and apoptosis in mouse liver after sub-acute oral exposure to zinc oxide nanoparticles" *Mutation Research*, 745 (2012), 84-91
- Sheehan J. M., Potten C. S., Young A. R. "Tanning in human skin types II and III offers modest photoprotection against erythema", *Photochemistry and Photobiology*, 68 (1998), 588-592
- Shukla R. K., Sharma V., Pandey A. K., Singh S., Sultana S., Dhawan A., "ROS-mediated genotoxicity induced by titanium dioxide nanoparticles in human epidermal cells", *Toxicology in vitro*, 25 (2011), 231-241
- Siddiqui W. H., Stump D. G., Plotzke K. P., Holson J. F., Meeks R. G. "A two generation reproductive toxicity study of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in rats exposed by whole-body vapor inhalation", *Reproductive Toxicology*, 23 (2007), 202-215
- Singal P. K., Petkau A., Gerrard J. M., Hrushovetz S., Foerster J., "Free radicals in health and disease", *Molecular and Cellular Biochemistry*, 84 (1988), 121-122
- Skolnick A., Saladi R. N., Fox J. L., "An update on sunscreens", *Journal of the American Osteopathic College of Dermatology*, 8 (2007), 23-29
- Slominski A., Fischer T. W., Zmijewski M. A., Wortsman J., Semak I., Zbytek B., Slominski R. M., Tobin D. J., "On the role of melatonin in skin physiology and pathology", *Endocrine*, 27 (2005), 137-147
- Slominski A., Tobin D. G., Zmijewski M. A., Wortsman J., Paus R., "Melatonin in the skin: synthesis, metabolism and functions", *TRENDS in Endocrinology and Metabolism*, 19 (2007), 17-24
- Smithers D. W., Wood J. H., "Xeroderma pigmentosum; an attempt at cancer prophylaxis", *Lancet*, 1 (1952), 945-946
- Smolskaia I., Masserot D., Lenoble J., Brogniez C., de la Casinière A., "Retrieval of the ultraviolet effective snow albedo during 1998 winter campaign in the French Alps", *Applied Optics*, 42 (2003), 1583-1587
- Springbett P., Buglass S., Young A. R., "Photoprotection and vitamin D status", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 101 (2010), 160-168
- Srivastava S., Godara A., Das P., Kumar A., "Sustainability issues of discharging engineered nanomaterials in wastewater", *International Journal of Environmental Engineering and Management*, 4 (2013), 553-556
- SCCP (Scientific Committee on Consumer Products), 2007, *Opinion on phenylbenzimidazole sulfonic acid and its salts (SCCP/1056/06)*. Available at: http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_sccp/docs/sccp_o_079.pdf (Accessed: 22 July 2013)
- Steinemann A. C., "Fragranced consumer products and undisclosed ingredients", *Environmental Impact Assessment Review*, 29 (2009), 32-38
- Stroeva O. G., Popov V. B. "Effect of para-aminobenzoic acid on the development of

- rat embryos when applied to pregnant females" [Article in Russian], *Ontogenez*, 29 (1998), 444-449
- Stroheker T., Cabaton N., Nourdin G., Régnier J. F., Lhuguenot J. C., Chagnon M. C., "Evaluation of anti-androgenic activity of di-(2-ethylhexyl)phthalate", *Toxicology*, 208 (2005), 115-121
- Stürtz N., Deis R. P., Jahn G. A., Duffard R., Evangelista de Duffard A. M., "Effect of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on rat maternal behavior", *Toxicology*, 247 (2008), 73-79
- Sundaram C., Köster W., Schallreuter K. U., "The effect of UV radiation and sun blockers on free radical defence in human and guinea pig epidermis", *Archives of Dermatological Research*, 282 (1990), 526-531
- Sundaresan N. R., Anish D., Sastry K. V. H., Saxena V. K., Nagarajan K., Subramani J., Leo M. D. M., Shit N., Mohan J., Saxena M., Ahmed K. A., "High doses of dietary zinc induce cytokines, chemokines, and apoptosis in reproductive tissues during regression", *Cell and Tissue Research*, 332 (2008), 543-554
- Suzuki T., Kitamura S., Khota R., Sugihara K., Fujimoto N., Ohta S., "Estrogenic and antiandrogenic activities of 17 benzophenone derivatives used as UV stabilizers and sunscreens", *Toxicology and Applied Pharmacology*, 203 (2005), 9-17
- Szwarcfarb B., Carbone S., Reynoso R., Bollero G., Ponzo O., Moguilevsky J., Scacchi P., "Octyl-methoxycinnamate (OMC), an ultraviolet (UV) filter, alters LHRH and amino acid neurotransmitters release from hypothalamus of immature rats", *Experimental and Clinical Endocrinology & Diabetes*, 116 (2008), 94-98
- Takeda K., Suzuki K., Ishihara A., Kubo-Irie M., Fujimoto R., Tabata M., Oshio S., Nihei Y., Ihara T., Sugamata M., "Nanoparticles transferred from pregnant mice to their offspring can damage the genital and cranial nerve systems", *Journal of Health Science*, 55 (2009), 95-102
- TGA (Therapeutic Goods Administration, Department of Health and Ageing, Australian Government), "A review of the scientific literature on the safety of nanoparticle titanium dioxide or zinc oxide in sunscreens", 2009. Available at: <http://www.tga.gov.au/pdf/archive/sunscreens-nanoparticles-2009.pdf> (Accessed: 10/11/12)
- TGA (Therapeutic Goods Administration, Department of Health and Ageing, Australian Government), 2013 (Version 1.0), *Literature review on the safety of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: Scientific review report*. Available at: [http://www.tga.gov.au/pdf/sunscreens-nanoparticles-review-\(2013\).pdf](http://www.tga.gov.au/pdf/sunscreens-nanoparticles-review-(2013).pdf) (Accessed: 15/10/13)
- Thune P., "Contact and photocontact allergy to sunscreens", *Photo-dermatology*, 1 (1984), 5-9
- Tourpali K., Bais A. F., Kazantzidis A., Zerefos C. S., Akiyoshi H., Austin J., Brühl C., Butchart N., Chipperfield M. P., Dameris M., Deushi M., Eyring V., Giorgetta M. A., Kinnison D. E., Mancini E., Marsh D. R., Nagashima T., Pitari G., Plummer D. A., Rozanov E., Shibata K., Tian W., "Clear sky UV simulations for the 21st century based on ozone and temperature projections from chemistry-climate models", *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9 (2009), 1165-1172

- Tuchinda C., Srivannaboon S., Lim H. W., "Photoprotection by window glass, automobile glass, and sunglasses", *Journal of the American Academy of Dermatology*, 54 (2006), 845-854
- Uio (University of Oslo), 2011, *Ozone, UV-Radiation, Climate*, Oslo, Department of Physics, University of Oslo (compendium, available at: http://www.uio.no/studier/emner/matnat/fys/FYS3610/h11/undervisningsmateriale/kompendium/Ozone_UV_Climate_2011.pdf) (Accessed: 22/08/13)
- Urbach F., "The historical aspects of sunscreens", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 64 (2001), 99-104
- US FDA, "FDA sheds light on sunscreens", 2012. Available at: <http://www.fda.gov/downloads/ForConsumers/ConsumerUpdates/UCM258910.pdf> (Accessed: 29/04/13)
- van Dijk A., Slaper H., den Outer P. N., Morgenstern O., Braesicke P., Pyle J. A., Garny H., Stenke A., Dameris M., Kazantzidis A., Tourpali K., Bais A. F., "Skin cancer risks avoided by the Montreal protocol – Worldwide modeling integrating coupled climate-chemistry models with a risk model for UV", *Photochemistry and Photobiology*, 89 (2013), 234–246
- van Engelen J. G. M., Hakkinen P. J., Money C., Rikken M. G. J., Vermeire T. G., "Human exposure assessment". In: van Leeuwen C. J., Vermeire T. G. (eds), 2007 (2nd edn), *Risk assessment of chemicals: An introduction*, Dordrecht, The Netherlands, Springer, 195-226
- Vanicek K., Frei T., Litynska Z., Schmalwieser A., 1999, *UV-Index for the public*, Brussels, Working Group 4 of the COST-713 Action. Available at: http://www.uv-index.ch/images/Leitfaden_COST-713.pdf (Accessed: 01/02/14)
- Wagner C. L., Greer F. R., Section on Breastfeeding and Committee on Nutrition, "Prevention of rickets and vitamin D deficiency in infants, children, and adolescents", *Pediatrics*, 122 (2008), 1142-1152
- Wagner M., Oehlmann J., "Endocrine disruptors in bottled mineral water: total estrogenic burden and migration from plastic bottles", *Environmental Science and Pollution Research*, 16 (2009), 278-286
- Wald G., "The origins of life", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 52 (1964), 595-611
- Wang J., Zhu X., Zhang X., Zhao Z., Liu H., George R., Wilson-Rawls J., Chang Y., Chen Y., "Disruption of zebrafish (*Danio rerio*) reproduction upon chronic exposure to TiO₂ nanoparticles", *Chemosphere*, 83 (2011), 461-467
- Waring R. H., Harris R. M., "Endocrine disruptors: A human risk?", *Molecular and Cellular Endocrinology*, 244 (2005), 2-9
- Waters A. J., Sandhu D. R., Lowe G., Ferguson J., "Photocontact allergy to PABA in sunscreens: the need for continued vigilance", *Contact Dermatitis*, 60 (2009), 172-173
- Webb A. R., Kline L., Holick M. F., "Influence of season and latitude on the cutaneous synthesis of vitamin D₃: exposure to winter sunlight in Boston and Edmonton will not promote vitamin D₃ synthesis in human skin", *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 67 (1988), 373-378

- Weisbrod C. J., Kunz P. Y., Zenker A. K., Fent K., “Effects of the UV filter benzophenone-2 on reproduction in fish”, *Toxicology and Applied Pharmacology* 225 (2007), 255-266
- Weller P., Freeman S., “Photocontact allergy to octyldimethyl PABA”, *Australian Journal of Dermatology*, 25 (1984), 73-76
- Wenny B. N., Saxena V. K., Frederick J. E., “Aerosol optical depth measurements and their impact on surface levels of Ultraviolet-B radiation”, *Journal of Geophysical Research*, 106 (2001), 17311-17319
- WHO, 1995, *Health and Environmental Effects of Ultraviolet Radiation. A Summary of Environmental Health Criteria 160, Ultraviolet Radiation*, Geneva, World Health Organization
- WHO, 1996, *Health and Environmental Effects of Ultraviolet Radiation. A Scientific Summary of Environmental Health Criteria 160, Ultraviolet Radiation*. Available at: <http://www.who.int/uv/publications/UVHealthEffects.pdf> (Accessed: 22/08/13)
- WHO, 2003, Sun protection message for tourists. Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://www.who.int/uv/publications/en/tourists.pdf> (Accessed: 23/10/13)
- WHO, WMO, UNEP, ICNIRP, 2002, *GLOBAL SOLAR UV INDEX A practical guide*, Geneva, World Health Organization. Available at: http://www.unep.org/pdf/Solar_Index_Guide.pdf (Accessed: 06/10/13)
- Wiench K., Wohlleben W., Hisgen V., Radke K., Salinas E., Zok S., Landsiedel R., “Acute and chronic effects of nano- and non-nano-scale TiO₂ and ZnO particles on mobility and reproduction of the freshwater invertebrate *Daphnia magna*”, *Chemosphere*, 76 (2009), 1356-1365
- Williams A. C., Barry B.W., “Penetration enhancers”, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 56 (2004), 603-618
- Wolf R., Tüzün B., Tüzün Y., “Sunscreens”, *Dermatologic Therapy*, 14 (2001b), 208-214
- Wolf R., Wolf D., Morganti P., Ruocco V., “Sunscreens”, *Clinics in Dermatology*, 19 (2001a), 452-459
- Wolff M. S., Engel S. M., Berkowitz G. S., Ye X., Silva M. J., Zhu C., Wetmur J., Calafat A. M., “Prenatal phenol and phthalate exposures and birth outcomes”, *Environmental Health Perspectives*, 116 (2008), 1092-1097
- Wong S. W. Y., Leung P. T. Y., Djurišić A. B., Leung K. M. Y., “Toxicities of nano zinc oxide to five marine organisms: Influences of aggregate size and ion solubility”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396 (2010), 609-618
- Wong T., Orton D., “Sunscreen allergy and its investigation”, *Clinics in Dermatology*, 29 (2011), 306-310
- Wu J., Liu W., Xue C., Zhou S., Lan F., Bi L., Xu H., Yang X., Zeng F.-D., “Toxicity and penetration of TiO₂ nanoparticles in hairless mice and porcine skin after subchronic dermal exposure”, *Toxicology Letters*, 191 (2009), 1-8
- Wulf H. C., “Sunscreens”. In: Jemec G. B. E., Kemeny L., Miech D (Eds.), 2010, *Non-Surgical Treatment of Keratinocyte Skin Cancer*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 167-176
- Xue J., Zartarian V., Moya J., Freeman N., Beamer P., Black K., Tulve N., Shalat S.,

- “A meta-analysis of children’s hand-to-mouth frequency data for estimating nondietary ingestion exposure”, *Risk Analysis*, 27 (2007), 411-420
- Yamashita K., Yoshioka Y., Higashisaka K., Mimura K., Morishita Y., Nozaki M., Yoshida T., Ogura T., Nabeshi H., Nagano K., Abe Y., Kamada H., Monobe Y., Imazawa T., Aoshima H., Shishido K., Kawai Y., Mayumi T., Tsunoda S.-I., Itoh N., Yoshikawa T., Yanagihara I., Saito S., Tsutsumi Y., “Silica and titanium dioxide nanoparticles cause pregnancy complications in mice”, *Nature Nanotechnology*, 6 (2011), 321-328
- Young A. R., “Cumulative effects of ultraviolet radiation on the skin: cancer and photoaging”, *Seminars in Dermatology*, 9 (1990), 25-31
- Zhu X., Chang Y., Chen Y., “Toxicity and bioaccumulation of TiO₂ nanoparticle aggregates in *Daphnia magna*”, *Chemosphere*, 78 (2010), 209-215
- Zhu X., Wang J., Zhang X., Chang Y., Chen Y., “The impact of ZnO nanoparticle aggregates on the embryonic development of zebrafish (*Danio rerio*)”, *Nanotechnology*, 20 (2009), 195103
- Zucchi S., Blüthgen N., Ieronimo A., Fent K., “The UV-absorber benzophenone-4 alters transcripts of genes involved in hormonal pathways in zebrafish (*Danio rerio*) eleuthero-embryos and adult males”, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 250 (2011), 137-146
- Zwiener C., Richardson S. D., DeMarini D. M., Grummt T., Glauner T., Frimmel F. H., “Drowning in disinfection byproducts? Assessing swimming pool water”, *Environmental Science & Technology*, 41 (2007), 363-372
- Ζερεφός Χ., 1984, *Μαθήματα Φυσικής της Ατμόσφαιρας και Φυσικής του Περιβάλλοντος*, Θεσσαλονίκη, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Υπηρεσία Δημοσιευμάτων
- Μπάης Α. Φ., 2011 (4^η έκδοση), *Σημειώσεις του μαθήματος: Πηγές ενέργειας στο περιβάλλον*, Θεσσαλονίκη, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Υπηρεσία Δημοσιευμάτων
- Μπάης Α., Μπαλής Δ., Τουρπάλη Κ., 2008, *Φυσική της Ατμόσφαιρας*, Θεσσαλονίκη, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Εκδόσεων
- Πανταζίδου Μ., Παπαμαρινόπουλος Α., Σκυλάκης Ε., Τσατσανίφορ Χ., «Συνδυασμένη θεώρηση προστασίας, παρακολούθησης και αποκατάστασης ΧΥΤΑ», HELECO '05 (Διεθνής έκθεση και συνέδριο για την τεχνολογία περιβάλλοντος). Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: http://library.tee.gr/digital/m2045/m2045_contents.htm (Εύρεση: 19/01/14)
- Στρατηγός Α. Ι., Αντωνίου Χ., «Οι φωτοχημικές βλάβες του DNA και ο ρόλος τους στις βιολογικές επιδράσεις της υπεριώδους ακτινοβολίας στο δέρμα», *Αρχεία Ελληνικής Ιατρικής*, 19 (2002), 141-152

Ευρωπαϊκή Οδηγία 76/768/ΕΟΚ: Οδηγία 76/768/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 27ης Ιουλίου 1976 περί προσεγγίσεως των νομοθεσιών των κρατών μελών των αναφερομένων στα καλλυντικά προϊόντα

Ευρωπαϊκός Κανονισμός 1223/2009: Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1223/2009 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 30ής Νοεμβρίου 2009 για τα

καλλυντικά προϊόντα

Εικόνες

Οι πηγές αναφέρονται στις λεζάντες των εικόνων και προέρχονται από την παραπάνω βιβλιογραφία. Για τις εικόνες που ευρέθησαν σε πηγές εκτός των προαναφερομένων:

Εικόνα 3 (σελ. 18):

<http://www.temis.nl/uvradiation/info/uviforecast.html> (Εύρεση στις 01/09/13)

Εικόνα 5 (σελ. 19):

http://www.bom.gov.au/jsp/ncc/climate_averages/uv-index/index.jsp (Εύρεση στις 26/01/14)

Εικόνα 9 (σελ. 30): του συγγραφέα

Πίνακες

Εκτός του Πίνακα I, οι Πίνακες II, III αποτελούν συνδυασμό στοιχείων από τις βιβλιογραφικές αναφορές που αναγράφονται στις λεζάντες και αναφέρθηκαν στην παραπάνω βιβλιογραφία.