

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ – ΣΧΟΛΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ – ΤΜΗΜΑ
ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ & ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΒΙΟΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
Π.Μ.Σ. ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΑΡΑΚΤΙΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική εργασία

**«Τα αντηλιακά ως αναδυόμενος θαλάσσιος ρύπος και οι επιπτώσεις
τους στο θαλάσσιο περιβάλλον»**

Συντάκτης: Μόραλη Ουρανία

Επιβλέπων: Νικολάου Αναστασία

Μυτιλήνη, Ιούνιος 2021

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παγκόσμια αυξητική τάση της χρήσης των αντηλιακών προϊόντων σχετίζεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, τα υψηλά επίπεδα υπεριώδους ακτινοβολίας και τις αλλαγές που παρατηρούνται στην τουριστική αγορά. Η μαζική παραγωγή και χρήση των αντηλιακών έχει ως αποτέλεσμα την εκτεταμένη απελευθέρωση των ανόργανων και οργανικών ουσιών που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των UV φίλτρων, στο υδάτινο περιβάλλον και κυρίως τις θάλασσες. Έτσι, τα αντηλιακά θεωρούνται ως μια νέα ομάδα αναδυόμενων ρύπων, που αν και το οικοτοξικολογικό τους αποτύπωμα δεν έχει ακόμη διερευνηθεί πλήρως, έχει αποδειχθεί πως μπορούν δυνητικά να προκαλέσουν σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον, στους θαλάσσιους οργανισμούς και την ανθρώπινη υγεία, με σημαντικότερη επίπτωση την ενδοκρινική διατάραξη. Στην παρούσα εργασία γίνεται μια ανασκόπηση σχετικά με τους αναδυόμενους ρύπους, τα αντηλιακά και τη σύνθεσή τους, την απελευθέρωση και κατανομή των χημικών τους ενώσεων στο θαλάσσιο περιβάλλον, τα επίπεδα στα οποία ανιχνεύονται, τους μηχανισμούς τοξικής δράσης και την επιβάρυνση των οργανισμών, στους οποίους τείνουν να βιοσυσσωρεύονται και να προκαλούν δυσμενείς επιδράσεις. Σκοπός της εργασίας είναι να αναδείξει το καίριο περιβαλλοντικό πρόβλημα που προκύπτει, ιδιαίτερα σε Μεσογειακές χώρες όπως η Ελλάδα, που αποτελούν παγκόσμιοι τουριστικοί προορισμοί, ως εργαλείο για την προστασία του περιβάλλοντος και την προάσπιση της ανθρώπινης υγείας, από τους αναδυόμενους ρύπους.

Λέξεις-κλειδιά: Αντηλιακά, αναδυόμενοι ρύποι, ενδοκρινικοί διαταράκτες, θαλάσσιο περιβάλλον, τοξικολογία

ABSTRACT

The global upward rise in the use of sunscreen products is related to high temperatures, high levels of ultraviolet radiation and recent trends in the tourism market. The massive production and use of sunscreen products leads to an extensive release of inorganic and organic substances, which are used for the synthesis of the UV filters, in the aquatic environment and especially in the sea. Thus, sunscreens are considered to be a new group of emerging pollutants, which have been shown to have potentially serious effects on the environment, marine organisms and human health, as endocrine disruptors, although their ecotoxicological footprint has not yet been fully investigated. This study gives an outline of the accumulated knowledge of sunscreens as emerging pollutants, their composition, the release and distribution of their chemical compounds in the marine environment, their levels of detection, the mechanisms of toxicity and the contamination of various organisms, in which they tend to bioaccumulate and cause adverse effects. The purpose of this study is to highlight the environmental problem that arises, especially in the Mediterranean countries such as Greece, which are considered global tourist destinations, as a tool to protect the environment and the human health from emerging pollutants.

Keywords: Sunscreens, emerging pollutants, endocrine disruptors, toxicology, marine environment

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	0
ABSTRACT.....	2
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	4
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	4
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	4
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΟΙ ΑΝΑΔΥΟΜΕΝΟΙ ΡΥΠΟΙ.....	8
1.1 Κατηγορίες αναδύομενων ρύπων.....	8
1.2 Απελευθέρωση και πορεία τους στο περιβάλλον.....	11
1.3 Το φαινόμενο της βιομεγένθυσης	14
1.4 Μηχανισμός τοξικής δράσης.....	15
1.5 Περιβαλλοντική επιβάρυνση και επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΤΑ ΑΝΤΗΛΙΑΚΑ ΠΡΟΙΟΝΤΑ.....	20
2.1 Ηλιακή ακτινοβολία	20
2.2 Κατηγορίες και ιδιότητες αντηλιακών	21
2.3 Συστατικά και πρώτες ύλες παρασκευής αντηλιακών	24
2.4 Φυσικοχημικές ιδιότητες των συστατικών τους	28
2.5 Νομοθετικό πλαίσιο	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΤΑ ΑΝΤΗΛΙΑΚΑ ΩΣ ΑΝΑΔΥΟΜΕΝΟΣ ΡΥΠΟΣ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	32
3.1 Εισαγωγή και πορεία των αντηλιακών στο θαλάσσιο περιβάλλον.....	32
3.2 Φυσικοχημικές διεργασίες και μετασχηματισμοί	35
3.3 Αναλυτική μεθοδολογία προσδιορισμού και επίπεδα συγκεντρώσεων αντηλιακών στο θαλάσσιο περιβάλλον	37
3.5 Ρύπανση από υλικά συσκευασίας	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	50
4.1 Τοξικότητα αντηλιακών στο θαλάσσιο περιβάλλον	50
4.2 Επιπτώσεις και επίπεδα στη θαλάσσια χλωρίδα και πανίδα	52
4.3 Επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό.....	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	61
5.1 Συμπεράσματα της μελέτης.....	61
5.2 Προοπτικές για τη Μεσόγειο θάλασσα	63
5.3 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	64
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	66

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Κατηγορίες αναδύμενων ρύπων.....	10
Πίνακας 2: Κυριότερα οργανικά φίλτρα.....	25
Πίνακας 3: Κατάλογος φίλτρων που επιτρέπονται στα καλλυντικά προϊόντα από την Ε.Ε.....	30
Πίνακας 4: Ποσοτικά στοιχεία παρουσίας οργανικών φίλτρων στο θαλασσινό νερό και τα ιζήματα.....	43
Πίνακας 5:Τοξικές τιμές συγκεντρώσεων αντηλιακών στους θαλάσσιους οργανισμούς	57

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Βιομεγένθυνση αναδύμενων ρύπων στην τροφική αλυσίδα.....	15
Εικόνα 2: Επιπτώσεις αναδύμενων ρύπων	18
Εικόνα 3: Οξειδίο ψευδαργύρου και διοξειδίο του τιτανίου	24
Εικόνα 4: Γνωστότερα οργανικά φίλτρα αντηλιακών	27
Εικόνα 5: Κατανομή μετά τις φυσικοχημικές διεργασίες.....	37
Εικόνα 6: Κωδικοποίηση πλαστικών συσκευασιών	47
Εικόνα 7:Μερικές από τις επιπτώσεις των αντηλιακών στο θαλάσσιο περιβάλλον ...	52
Εικόνα 8:Λεύκανση του κοραλλιού <i>Acropora</i> κάτω από την επίδραση του ZnO	56

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Διεργασίες εισόδου αναδύμενων ρύπων στο υδάτινο οικοσύστημα.....	12
Σχήμα 2: Κύριες οδοί εισόδου αντηλιακών στο περιβάλλον.....	33
Σχήμα 3: Παγκόσμια κατανομή και συγκεντρώσεις φίλτρων στο θαλασσινό νερό (ng L ⁻¹).....	39
Σχήμα 4: Παγκόσμια κατανομή και συγκεντρώσεις φίλτρων στα ιζήματα (ng g ⁻¹) ..	42

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ηλιακή ακτινοβολία παρέχει ανεκτίμητα οφέλη σε όλες τις καθημερινές εκφάνσεις της ζωής στον πλανήτη μας. Ο ήλιος παράγει ένα μεγάλο εύρος ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων, που διαμορφώνουν το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας ως βασική και διαρκή πηγή ενέργειας για τη γη. Η ηλιακή ακτινοβολία εξασθενεί καθώς διέρχεται από την ατμόσφαιρα της γης, λόγω φαινομένων διάχυσης, ανάκλασης και απορρόφησης. Ωστόσο, παρά τα πολλαπλά οφέλη της ορατής και αόρατης ακτινοβολίας που εκπέμπει ο ήλιος, η αόρατη υπεριώδης ακτινοβολία (UVA & UVB) που φτάνει στην επιφάνεια της γης είναι πιθανό να προκαλέσει ορισμένα σημαντικά προβλήματα στον άνθρωπο, όταν αυτός εκτίθεται παρατεταμένα σε αυτή, παρά τη μικρή της ένταση.

Για να μην προκληθούν λοιπόν ανεπανόρθωτες βλάβες στην ανθρώπινη υγεία, εδώ και αρκετά χρόνια συστήνεται από ειδικούς η συστηματική χρήση αντηλιακών προϊόντων, τα οποία διαθέτουν φίλτρα υπεριώδους ακτινοβολίας (UV φίλτρα) και προστατεύουν το δέρμα από τις επιβλαβείς επιδράσεις που ενδέχεται να προκαλέσει η ηλιακή ακτινοβολία. Ειδικότερα τα τελευταία χρόνια, η σύσταση για χρήση αντηλιακής προστασίας δεν περιορίζεται μόνο σε εκείνους που εκτίθενται στον ήλιο για παρατεταμένο χρονικό διάστημα, αλλά προτείνεται σε καθημερινή βάση για την πλειοψηφία των ανθρώπων. Τα φίλτρα UV που χρησιμοποιούνται στα αντηλιακά προϊόντα και καλλυντικά είναι είτε οργανικές χημικές ενώσεις που απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία, π.χ. π-αμινοβενζοϊκό οξύ ή ανόργανες ουσίες που έχουν την ικανότητα να αντανακλούν την ηλιακή υπεριώδη ακτινοβολία, όπως το διοξείδιο του τιτανίου.

Ωστόσο, η συνεχής και εκτεταμένη χρήση τους έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση σημαντικής ποσότητας αυτών των προϊόντων στο θαλάσσιο περιβάλλον μέσω άμεσης ή έμμεσης (απόρριψη λυμάτων) εισόδου, καθιστώντας έτσι τα αντηλιακά ως έναν νέο «αναδυόμενο ρύπο» με πιθανές αρνητικές επιπτώσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον. Η ευρεία κατανομή τους στο υδάτινο οικοσύστημα, συμπεριλαμβανομένων των επιφανειακών υδάτων, των ιζημάτων και των υδρόβιων οργανισμών, στους οποίους είναι πιθανό να πραγματοποιούνται φαινόμενα βιοσυσσώρευσης και βιομεγένθυσης, αποτελεί ένα ανησυχητικό περιβαλλοντικό ζήτημα. Υψηλές συγκεντρώσεις χημικών συστατικών των αντηλιακών έχουν βρεθεί ακόμη και σε δείγματα που συλλέχθηκαν από περιοχές που δεν υπάρχει έντονη

ανθρώπινη παρουσία και δραστηριότητα. Η σταθερότητα που επιδεικνύουν στη χημική και φωτο-διάσπαση, η βιοσυσσώρευση, η τοξική τους δράση στη χλωρίδα και τους θαλάσσιους οργανισμούς και η πιθανή λειτουργία τους ως ενδοκρινικοί διαταράκτες αποτελούν κάποιους από τους λόγους για τους οποίους η επιστημονική κοινότητα έχει στρέψει τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον της σε αυτή τη νέα κατηγορία περιβαλλοντικού ρύπου, που αρχίζει να θεωρείται πιθανή απειλή τόσο για το οικοσύστημα όσο και για την ανθρώπινη υγεία.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι να αναδείξει το οικοτοξικολογικό πρόβλημα που προκύπτει από την εκτεταμένη χρήση των αντηλιακών, ειδικότερα σε χώρες με αυξημένη τουριστική δραστηριότητα. Για τον σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκε βιβλιογραφική ανασκόπηση των επιστημονικών πηγών που διαθέτουν δεδομένα, τόσο για τη συμπεριφορά των αντηλιακών φίλτρων ως αναδύομενοι ρύποι, τα επίπεδά τους, όσο και για τις επιπτώσεις που έχει η παρουσία τους στους θαλάσσιους οργανισμούς και τον άνθρωπο. Για την καλύτερη κατανόηση της πορείας και κατανομής τους στο υδάτινο οικοσύστημα, δόθηκε έμφαση στις φυσικοχημικές διεργασίες και τους μηχανισμούς που πραγματοποιούνται, ώστε να αναδειχθεί και το πρόβλημα της βιοσυσσώρευσης που λαμβάνει χώρα, το οποίο καθιστά τα αντηλιακά ως μια νέα περιβαλλοντική απειλή, για την οποία κρίνεται σκόπιμο να δημιουργηθεί ένα κανονιστικό πλαίσιο ως μέτρο προστασίας της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΟΙ ΑΝΑΔΥΟΜΕΝΟΙ ΡΥΠΟΙ

1.1 Κατηγορίες αναδύομενων ρύπων

Η υποβάθμιση της ποιότητας των υδάτων αποτελεί τα τελευταία χρόνια ένα από τα μεγαλύτερα περιβαλλοντικά προβλήματα, που αναζητούν άμεσες ενέργειες προς λύση του (Eltawil et al., 2009). Η έντονη και συνεχής ανθρωπογενής παραγωγική δραστηριότητα, η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και οι συνεχείς ανάγκες για βελτίωση του βιοτικού επιπέδου έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση των υδάτινων πόρων, με ταυτόχρονη υποβάθμιση των υπαρχόντων. Η ρύπανση και μόλυνση του νερού αφορά όλο τον πλανήτη, μιας και το πρόβλημα εντοπίζεται πλέον ακόμη σε χώρες που η ανθρώπινη παρουσία δεν είναι έντονη. Με τον όρο μόλυνση αναφερόμαστε στην παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών στο περιβάλλον, ως αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων, που δύνανται να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα υγείας στους ζωντανούς οργανισμούς. Από την άλλη η ρύπανση θεωρείται οποιαδήποτε υποβάθμιση της φυσικής ποιότητας του περιβάλλοντος, η οποία προκύπτει ως αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας και προκαλείται από την είσοδο στο περιβάλλον διαφόρων υλικών ή χημικών ουσιών, που μπορούν να είναι επιζήμια για την υγεία του ανθρώπου ή την ποιότητα των υδατικών οικοσυστημάτων ή των χερσαίων οικοσυστημάτων που εξαρτώνται άμεσα από υδατικά οικοσυστήματα. Ορισμένοι από τους σημαντικότερους επιβλαβείς και με έντονη παρουσία συμβατικοί ρύποι θεωρούνται τα βαρέα μέταλλα (Hg, Pd, Cd κ.ά.), ανόργανες ενώσεις (NO_3^- , PO_4^{3-}), οργανικές ενώσεις (φαινόλες, πολυχλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, παρασιτοκτόνα, εντομοκτόνα, χρώματα βαφής, απλοί υδρογονάνθρακες και άλλα προϊόντα πετρελαίου), ραδιενεργές ουσίες κτλ., οι οποίες εισέρχονται είτε άμεσα στο υδάτινο περιβάλλον ή έμμεσα, μέσω διάσπασης των απορριπτόμενων υλικών που τους περιέχουν (ΕΚΠΑ, 2021). Η πορεία τους στα ύδατα, η τοξική τους δράση και η επιπτώσεις τους έχουν μελετηθεί εκτενώς και για πολλούς από αυτούς έχουν θεσπιστεί μέγιστα επιτρεπτά όρια παρουσίας τους στο πόσιμο νερό, σε τρόφιμα, ζωοτροφές κ.α.

Με τον όρο αναδύομενοι ρύποι (emerging pollutants) ορίζονται οι χημικές ενώσεις, που δεν έχουν μελετηθεί ακόμα επαρκώς, θεωρούνται ωστόσο ως πιθανή απειλή τόσο για το οικοσύστημα όσο και για την ανθρώπινη υγεία (Zuloga et al., 2012). Λόγω της ελλιπής μελέτης της διασποράς και κατανομής τους στο περιβάλλον, καθώς και των επιπτώσεων που έχει η απελευθέρωσή τους σε αυτό, δεν υφίστανται νομοθετικό

πλαίσιο και κανονισμοί για τη χρήση τους και τον έλεγχο της παρουσίας τους από κρατικούς φορείς, ώστε να διασφαλιστεί η ανθρώπινη υγεία και η προστασία του περιβάλλοντος. Οι αναδύμενοι ρύποι αντικατοπτρίζουν το είδος των χημικών ενώσεων που χρησιμοποιεί η κοινωνία και την απερίσκεπτη αποβολή τους στο περιβάλλον. Στην κατηγορία των αναδύμενων ρύπων συμπεριλαμβάνονται πολλές κατηγορίες και υποκατηγορίες χημικών ουσιών, καθώς και οι μεταβολίτες αυτών που υπάρχουν σε προϊόντα καθημερινής χρήσεως όπως, φαρμακευτικά προϊόντα, κτηνιατρικά φαρμακευτικά προϊόντα, προϊόντα προσωπικής φροντίδας και υγιεινής, πρόσθετα βενζίνης, πρόσθετα τροφίμων, επιβραδυντικά φλόγας και επιφανειοδραστικές ουσίες από απορρυπαντικά κτλ. (Larworth et al., 2012). Οι συγκεκριμένοι αναδύμενοι ρύποι, όταν εισέρχονται στο υδάτινο ή χερσαίο οικοσύστημα σε υψηλές συγκεντρώσεις, μπορούν είτε μόνοι τους είτε σε μίγματα, να ενεργοποιηθεί η τοξική τους δράση και να προκαλέσουν φαινόμενα τοξικότητας στους ζώντες οργανισμούς (Thomaidi et al., 2015). Οι χημικές ουσίες που δρουν ως αναδύμενοι ρύποι προέρχονται είτε από ανθρώπινη παραγωγή, έχουν δηλαδή συντεθεί σκοπίμως από τον άνθρωπο προς χρήση, ή είναι φυσικής προελεύσεως, προέρχονται δηλαδή από φυσικές διεργασίες.

Οι καταναλωτικές δραστηριότητες πρόσφατα έχουν αναγνωρισθεί ως εν δυνάμει μεγάλη, μακροχρόνια και ανεξέλεγκτη πηγή της διασποράς της ρύπανσης. Τα τελευταία χρόνια οι ουσίες αυτές εντοπίζονται σε υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων στον αέρα, είτε στην αέρια φάση ή προσδεδεμένα στα σωματίδια, στα υπόγεια ύδατα, στα επιφανειακά ύδατα των ποταμών, λιμνών και θαλασσών, καθώς και στα ιζήματα και το έδαφος (Matamoros et al., 2012). Η πλειοψηφία των αναδύμενων ρύπων που ανιχνεύονται στα επιφανειακά ύδατα απελευθερώνονται από κινητές πηγές (γεωργικές δραστηριότητες) ή σημειακές πηγές ρύπανσης, όπως μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, οι οποίες ορισμένες φορές αδυνατούν να απομακρύνουν ένα μεγάλο μέρος των συγκεκριμένων ρύπων με αποτελέσματα να καταλήγουν στο υδάτινο περιβάλλον. Μετά την είσοδό τους σε αυτό, είναι δυνατό να μετασχηματιστούν σε παράγωγα τα οποία μπορούν να είναι ακόμη πιο τοξικά από τους αρχικούς ρύπους (Richardson και Ternes, 2014).

Στον Πίνακα 1 που ακολουθεί, αναφέρονται οι σημαντικότερες κατηγορίες αναδύμενων ρύπων με τις αντίστοιχες χημικές ενώσεις που εμπεριέχουν (Richardson et al., 2014, Thomaidis et al., 2012).

Πίνακας 1: Κατηγορίες αναδυόμενων ρύπων

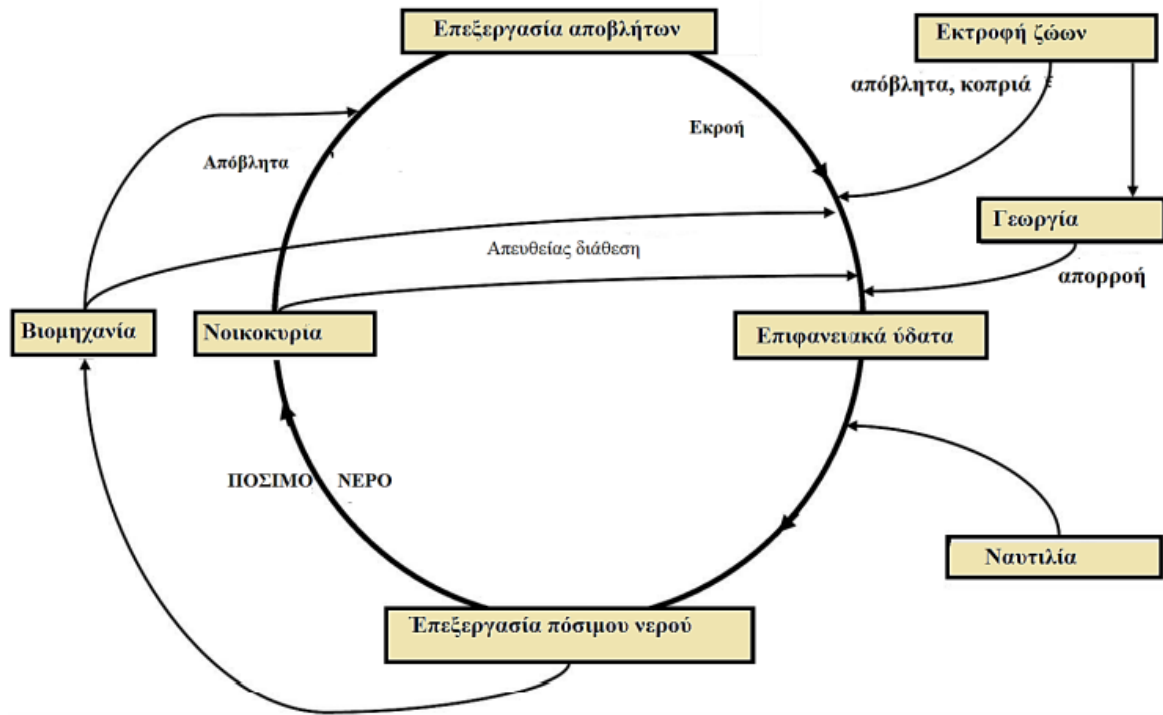
(Πηγή: Thomaidis et al., 2012)

Κατηγορία αναδυόμενου ρύπου	Χημική ένωση
Φαρμακευτικές ουσίες και κτηνιατρικά φάρμακα	Ακετυλοσαλικυλικό οξύ, διαζεπάμη, καρβαμαζεπίνη, ιοπαμιδόλη, γλυφosatη
Ναρκωτικές ουσίες	Αμφεταμίνη, κοκαΐνη, ηρωΐνη, τετραϋδροκανναβινόλη
Στεροειδή και ορμόνες	Οιστραδιόλη, οιστριόλη, οιστρόνη, διαιθυλοστιβεστρόλη
Προϊόντα προσωπικής φροντίδας και υγιεινής (αρώματα, σαπούνια, αντηλιακά, εντομοαπωθητικά, καλλυντικά)	Βενζοφαινόνη, μεθυλοβενζυλιδένιο, τρικλοζάνη, καμφορά, πολυκυκλικές ενώσεις (πχ. ναφθαλένιο)
Φυτοφάρμακα	Γλυφosatη, χλωριδαζόνη, 4-αμινο-6-τετραβουτυλ-3-(μεθυλο)-1,2,4-τριαζ-5(4H)-όνη, 3,6-διχλωρο-2-πυριδινό-καρβοξυλικό οξύ, βενζοθειαζίνη, 2,4-διχλωρο-φαινοξυπροπανοϊκό οξύ
Τεχνητά γλυκαντικά	Σουκραλόζη, σακχαρίνη, ασπαρτάμη
Επιβραδυντικά φλόγας	Εξαβρώμοκυκλοδωδεκάνιο, πολυβρωμιωμένοι διφαινυλο-αιθέρες, φωσφορικοί εστέρες, πολυχλωριωμένα αλκάνια (πχ. πολυχρωριωμένες παραφίνες), πολυφθοριωμένα αλκάνια (πχ PFASs, PFOSs)
Επιφανειοδραστικές ουσίες	Αλκυλοφαινόλες, εστέρες φαινολών
Πρόσθετα βενζίνης	διάλκυλο αιθέρες, μέθυλο-tert-βούτυλο αιθέρας
Βιομηχανικά πρόσθετα	Χηλικές ενώσεις (EDTA), σουλφονιομένες αρωματικές ενώσεις
Νέες κατηγορίες αναδυόμενων ρύπων	Νανοϋλικά, αμμωνιακές ενώσεις

Είναι προφανές ότι οι αναδυόμενοι ρύποι είναι στην πλειοψηφία τους οργανικές ενώσεις, πλην ελαχίστων εξαιρέσεων.

1.2 Απελευθέρωση και πορεία τους στο περιβάλλον

Οι πηγές των αναδυόμενων ρύπων στο περιβάλλον που ενδέχεται τελικά να καταλήξουν στα ύδατα και συνεπώς στο θαλάσσιο περιβάλλον, μπορούν να χωριστούν σε σημειακές πηγές και κινητές πηγές ρύπανσης. Η σημειακή ρύπανση προέρχεται από διακριτές τοποθεσίες που περιλαμβάνουν βιομηχανίες, μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, σημεία εξόρυξη πόρων, χώροι διάθεσης αποβλήτων (ΧΥΤΑ, ΧΑΔΑ) και θαμμένες δεξαμενές υγρών. Στις κινητές πηγές ρύπανσης περιλαμβάνονται διάχυτες πηγές που συνήθως εμφανίζονται σε ευρεία γεωγραφική κλίμακα, όπως γεωργικές και κτηνοτροφικές δραστηριότητες. Οι πηγές διακρίνονται επιπρόσθετα σε έμμεσες και άμεσες. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι αναδυόμενοι ρύποι βρίσκονται στο θαλάσσιο περιβάλλον είτε άμεσα από την απόρριψη υγρών & στερεών αποβλήτων, τη ναυτιλία, τη γεωργία κ.α. ή έμμεσα πχ. από βιομηχανικές δραστηριότητες. Γενικά, η κύρια πηγή και οδός μεταφοράς των αναδυόμενων ρύπων στα επιφανειακά ύδατα θεωρούνται οι μονάδες επεξεργασίας των υγρών αστικών αποβλήτων, μέσω της διοχέτευσης των λυμάτων στο υδάτινο οικοσύστημα. Στο Σχήμα που ακολουθεί φαίνονται οι διεργασίες απελευθέρωσης και μεταφοράς των αναδυόμενων ρύπων στο υδάτινο περιβάλλον (Houtman, 2010).



Σχήμα 1: Διεργασίες εισόδου αναδυόμενων ρύπων στο υδάτινο οικοσύστημα

(Πηγή: Houtman, 2010)

Μετά την είσοδό τους στο υδάτινο περιβάλλον, οι αναδυόμενοι ρύποι, ως οργανικές κυρίως ενώσεις, μπορούν να υποστούν μία σειρά από διάφορους μετασχηματισμούς, οι οποίοι εξαρτώνται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των μορίων τους, την παρουσία ή απουσία βιοτικών παραγόντων και τις περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν (Konstantinou et al., 2010, Farré et al., 2008). Οι συνηθέστερη διεργασία στην οποία υπόκεινται είναι η διάσπαση, κατά την οποία η αρχική χημική δομή των μορίων τους αλλάζει προς δημιουργία μιας νέας, συνήθως μικρότερης, χημικής ένωσης, η οποία παρουσιάζει διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες από εκείνες της αρχικής ένωσης. Η διάσπαση των αναδυόμενων ρύπων στο θαλάσσιο περιβάλλον πραγματοποιείται μέσω βιοτικών και αβιοτικών διεργασιών, ως εξής:

Βιοτικές διεργασίες

Η διάσπαση των ρύπων πραγματοποιείται κάτω από την παρουσία και δράση διαφόρων μικροοργανισμών, όπως βακτήρια μύκητες κ.α. Πρόκειται ουσιαστικά για βιοδιάσπαση, κατά την οποία οι μικροοργανισμοί μεταβολίζουν τις οργανικές ουσίες, χρησιμοποιώντας αυτές ως πηγή τροφής και ενέργειας, μέσω μηχανισμών όπως η αναγωγή νιτρο-ομάδων, η οξειδωση, η εποξειδωση, η υδρόλυση, η

αποξυκαρβονυλίωση κ.α. Τα μεταβολικά προϊόντα που προκύπτουν είναι είτε λιγότερο περισσότερο τοξικά από τα αρχικά. Ωστόσο, η βιοτική διάσπαση εξαρτάται κυρίως από την παρουσία των μικροοργανισμών στα ύδατα και πραγματοποιείται υπό συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας, παρουσίας οξυγόνου, συγκέντρωσης οργανικής και ανόργανης ύλης, επομένως δεν αποτελεί την κύρια διεργασία διάσπασης (Sijm et al., 2007).

Αβιοτικές διεργασίες

Αποτελούν τις σημαντικότερες διεργασίες διάσπασης και μετατροπής των χημικών αναδυόμενων ρύπων στα ύδατα και διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες.

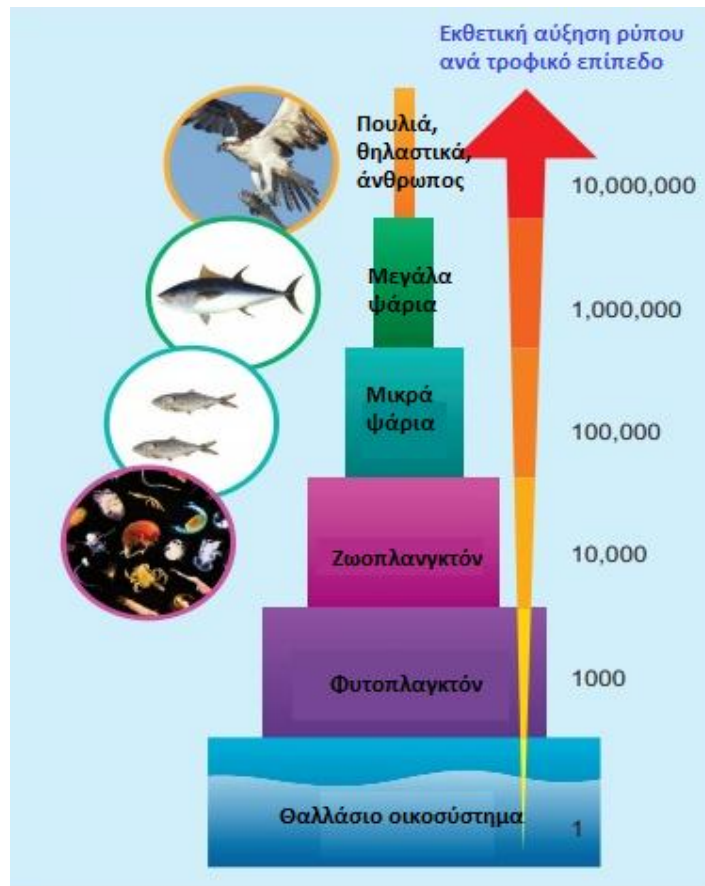
- Υδρόλυση: Η υδρόλυση των οργανικών ενώσεων περιλαμβάνει την αντικατάσταση μιας χημικής ομάδας του ρύπου με μία ομάδα υδροξυλίου. Η αντίδραση καταλύεται σε όξινα ή αλκαλικά περιβάλλοντα.
- Φωτοδιάσπαση: Η απορρόφηση του φωτός από τον αναδυόμενο ρύπο ενδέχεται να προκαλέσει διαδοχικές αλλαγές στη δομή του χημικού μορίου ή να το μετατρέψει σε δραστικά ενδιάμεσα που περιλαμβάνουν ρίζες υδροξυλίου ($\text{HO}\cdot$), άλκυλο υπερόξυ ρίζες ($\text{ROO}\cdot$), ανθρακικές ρίζες ($\text{CO}_3^{\cdot-}$), ιόντα υπεροξειδίου (O_2^-) κ.α., τα οποία παρουσιάζουν ισχυρή οξειδωτική ικανότητα και μπορούν να αντιδράσουν ισχυρά με άλλες οργανικές χημικές ενώσεις.
- Οξείδωση: Οι ρύποι μπορούν να αλληλεπιδράσουν με άλλες χημικές ενώσεις που υπάρχουν στα ύδατα (πχ. με συμβατικούς ρύπους), οι οποίες τους οξειδώνουν σε δραστικά ενδιάμεσα που αναφέρθηκαν προηγουμένως.
- Αναγωγή: Αν και συμβαίνει λιγότερο συχνά από την οξείδωση, οι αναδυόμενοι ρύποι μπορούν να αναχθούν σε αναερόβια ή ανοξικά περιβάλλοντα, υπό ορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και pH, σε λιγότερο τοξικά προϊόντα.

Μία ακόμη διεργασία στην οποία υπόκεινται οι ρύποι στο νερό είναι η χλωρίωση. Η χλωρίωση είναι μια χημική διαδικασία που χρησιμοποιείται συνήθως στην επεξεργασία νερού για την απολύμανση. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η τεχνητή χλωρίωση δεν εφαρμόζεται με σκοπό την οξείδωση των οργανικών ρύπων, επειδή μπορούν να παραχθούν παράλληλα δραστικά ενεργά προϊόντα μετασχηματισμού, αλλά για το θάνατο των παθογόνων μικροοργανισμών (Najjar et al., 2013). Ωστόσο,

οι ρίζες χλωρίου (Cl •) που υπάρχουν ελεύθερες στο θαλάσσιο περιβάλλον μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό χλωριωμένων οργανικών ενώσεων, οι οποίες είναι γνωστό ότι είναι ιδιαίτερα επιβλαβείς, τοξικές, καρκινογόνες και μεταλλαξογόνες τόσο για τον άνθρωπο όσο και τα ζώα.

1.3 Το φαινόμενο της βιομεγένθυσης

Η εξαιρετικά αργή διάσπαση οργανικών αναδυόμενων ρύπων, η διατήρησή τους επί μακρό χρονικό διάστημα στο περιβάλλον και η ικανότητά τους να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις, ιδιαίτερα στο νερό, δημιουργεί παγκοσμίως εκτεταμένη ρύπανση. Επιπρόσθετα, ως στην πλειοψηφία τους οργανικά μόρια, είναι ιδιαίτερα υδροφοβικά και λιπόφιλα, δηλαδή παρουσιάζουν μικρή διαλυτότητα στο νερό και μεγάλη διαλυτότητα στο λίπος. Έτσι ως λιπόφιλες ενώσεις, όταν βρεθούν στο θαλάσσιο περιβάλλον, έχουν την ιδιότητα να βιοσυσσωρεύονται στους λιπώδεις ιστούς των ζωντανών οργανισμών και κατά συνέπεια βρίσκονται σε ολοένα αυξανόμενη συγκέντρωση καθώς ανεβαίνουμε στην τροφική αλυσίδα, φαινόμενο που ονομάζεται βιομεγένθυση. Αρχικά ενσωματώνονται στη διατροφή υδρόβιων οργανισμών όπως το ζωοπλαγκτόν, που τρώγονται από τα ψάρια, και αυτά στη συνέχεια τρώγονται από μεγαλύτερα ψάρια, μεγάλα πουλιά, ζώα ή ανθρώπους (Εικόνα 1).



Εικόνα 1: Βιομεγένθυση αναδύομενων ρύπων στην τροφική αλυσίδα

(Πηγή: <http://mbhsbiochem1.blogspot.com>)

Οι ουσίες βρίσκονται σε ολοένα και μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε ιστούς ή τα εσωτερικά όργανα καθώς κινούνται προς τα πάνω στην αλυσίδα. Η βιοσυσώρευση γίνεται με εκθετικούς ρυθμούς από το ένα τροφικό επίπεδο στο άλλο είτε γιατί οι ουσίες μεταβολίζονται από τους οργανισμούς με πολύ αργό ρυθμό ή απεκκρίνονται πολύ αργά ή προσλαμβάνονται σε συνεχή ρυθμό (Suedel et al., 1994).

1.4 Μηχανισμός τοξικής δράσης

Ως τοξική ορίζεται μία ουσία, που όταν εισέρθει σε έναν ζωντανό οργανισμό προκαλεί ανεπιθύμητες ενέργειες που συνίστανται στην παροδική διαταραχή ή και την οριστική κατάλυση των λειτουργιών του οργανισμού και στη διαταραχή της φυσιολογικής λειτουργίας των οργάνων με αποτέλεσμα τη νόσηση ή και τον θάνατό του. Ο μηχανισμός με τον οποίο οι αναδύομενοι ρύποι ασκούν την τοξική τους δράση περιλαμβάνει τη μεταβολική τους ενεργοποίηση σε ενεργά ενδιάμεσα προϊόντα, ώστε να προκύψουν πολικά, βιοχημικά δραστικά, ηλεκτρονιόφιλα είδη ικανά να αλληλεπιδράσουν με κυτταρικά μακρομόρια όπως νουκλεϊνικά οξέα και πρωτεΐνες. Η

ενεργοποίηση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε κατά την παρουσία τους στη θάλασσα, μέσω των βιοτικών και αβιοτικών διεργασιών που αναφέραμε, ή μετά την πρόσληψή τους από τους οργανισμούς, μέσω διεργασιών και λειτουργιών που συμβαίνουν στα κύτταρα αυτών.

Οι διεργασίες στις οποίες υπόκεινται έχουν ως αποτέλεσμα είτε την απενεργοποίηση τους σε παράγωγα τα οποία δεν δραστηριοποιούνται και δεν προκαλούν φαινόμενα τοξικής δράσης, ή τη δημιουργία δραστικών ενδιάμεσων μορίων που στο μόριό τους διαθέτουν ελεύθερες ρίζες. Τα παράγωγα αυτά δρουν ως ιδιαίτερα ασταθείς μεταβολίτες, με σύντομη διάρκεια ζωής, που αντιδρούν άμεσα με παρακείμενα μόρια, προσλαμβάνοντας από αυτά ένα ηλεκτρόνιο. Έτσι, τα παρακείμενα μόρια μετατρέπονται τα ίδια σε ελεύθερες ρίζες και με αυτόν τον τρόπο διαταράσσεται η μοριακή τάξη και ξεκινά μία αλυσιδωτή αντίδραση που έχει ως τελικό αποτέλεσμα κυτταρικές βλάβες στους οργανισμούς στους οποίους θα εισέλθουν. Οργανικοί ρύποι που μετά από οξείδωση/ υδρόλυση κτλ. στο μόριό τους δημιουργείται μια δραστική μορφή οξυγόνου, όπως ρίζες υδροξυλίου ($\text{HO}\bullet$), άλκυλο υπερόξυ ρίζες ($\text{ROO}\bullet$), ιόντα υπεροξειδίου (O_2^-), ρίζα αλκοξειδίου ($\text{RO}\bullet$), υποχλωριώδες οξύ (HOCl), συμμετέχουν σε τοξικές αντιδράσεις για τα κύτταρα των οργανισμών (Βαλαβανίδης, 2006).

Επιπρόσθετα, εισαγωγή στη δομή των ρύπων διαφόρων πολικών ομάδων (διεργασία η οποία συμβαίνει μετά την είσοδό τους στους οργανισμούς), όπως υδρόξυ-ομάδες, μετατρέποντάς τους σε ηλεκτρονιόφιλα εποξειδία ή φαινόλες που αντιδρούν με το νερό παράγοντας δραστικές διυδροϋόλες, έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών με ενεργά κέντρα του DNA, του RNA ή των πρωτεϊνών και έναρξη της μεταλλαξογόνου και καρκινογόνου δράσης τους.

Και οι δύο μηχανισμοί, έχουν ως αποτέλεσμα οξειδωτικές βλάβες στο DNA, το RNA, τις πρωτεΐνες και άλλα βιομόρια όπως σάκχαρα και λιπίδια, την ενεργοποίηση ή την αναστολή διαφόρων ενζύμων, την καταστροφή κυτταρικών μεμβρανών, τροποποιήσεις στη μεταφορά σημάτων στα κύτταρα, έκθεση της πρωτεΐνης στόχου στις πρωτεΐνάσες, δημιουργία κακοήθων όγκων και καρκινογένεση (Klaunig et al., 2011).

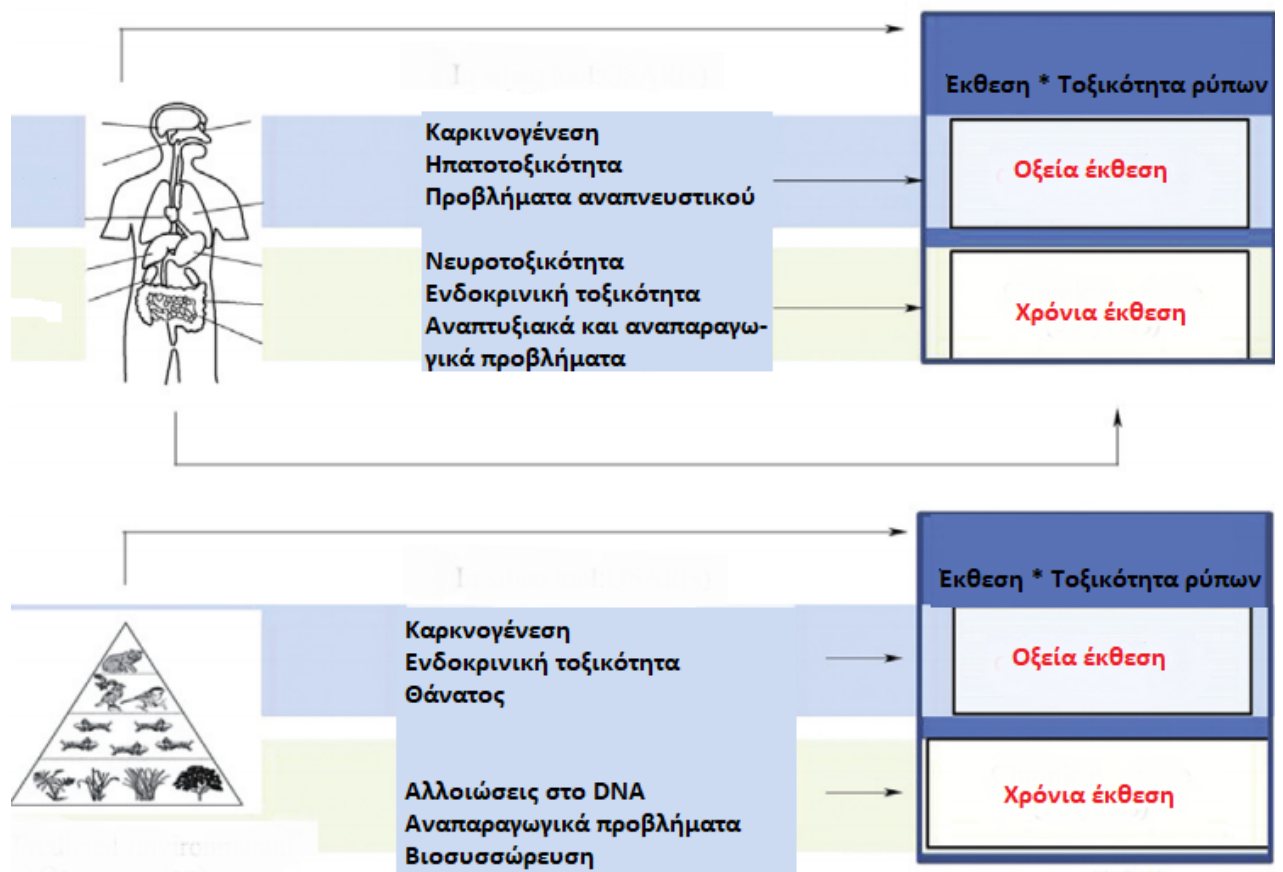
1.5 Περιβαλλοντική επιβάρυνση και επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

Ένα ποσοστό των αναδυόμενων ρύπων στο θαλάσσιο περιβάλλον εισέρχεται στους οργανισμούς (φυτικούς και ζωικούς) μέσω της τροφής, της αναπνοής και του δέρματος, μεταβολίζεται και συσσωρεύεται στους ιστούς τους με αποτέλεσμα την εκκίνηση της έκφρασης της τοξικής τους δράσης. Η βιοσυσώρευση εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως περιβαλλοντικούς, το είδος και η συγκέντρωση του ρύπου, ο χρόνος έκθεσης, η μετεωρολογία, το φυσικό υπόβαθρο κ.α.

Το πρώτο βήμα για την εκτίμηση του κινδύνου που μπορούν να προκαλέσουν οι αναδυόμενοι ρύποι είναι να διερευνηθεί ο βαθμός έκθεσης των θαλάσσιων οργανισμών σε αυτούς. Γενικά, η οξεία έκθεση (υψηλές δόσεις σε σύντομο χρονικό διάστημα) παρατηρείται μόνο σε σχετικά υψηλές δόσεις και δεν αναμένεται σε χαμηλές περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις (Schriks et al. 2009), με εξαίρεση την περίπτωση των οιστρογονικών ορμονών, που διαταράσσει άμεσα τα ενδοκρινικά συστήματα των ψαριών, και έχει αποδειχθεί ότι η έκθεση ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορεί να οδηγήσει σε δυσμενείς επιπτώσεις. Περιπτώσεις οξείας έκθεσης μπορούν να έχουν ως αποτέλεσμα ακόμη και τον θάνατο, ενώ η χρόνια έκθεση (χαμηλές συγκεντρώσεις επί μακρόν) οδηγεί σε μεταλλάξεις στο DNA και τα βιομόρια των θαλάσσιων οργανισμών, με προβλήματα στο ενδοκρινικό, αναπαραγωγικό και το νευρικό σύστημα. Ειδικότερα για τους θαλάσσιους οργανισμούς όπως τα δίθυρα μαλάκια, τα οποία δεν μπορούν να μεταβολίσουν τους αναδυόμενους ρύπους, η επιβάρυνση μπορεί να είναι σημαντική, για αυτό άλλωστε και χρησιμοποιούνται ως δείκτες ρύπανσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος (Brumovský et al., 2017). Μία από τις σημαντικότερες επιπτώσεις των αναδυόμενων ρύπων στα μαλάκια και οστρακοειδή είναι η σταδιακή πάχυνση του κελύφους με επερχόμενο θάνατο από ασφυξία. Πέρα όμως από τα ψάρια και τα θαλασσινά, τα τελευταία χρόνια η λεύκανση που παρατηρείται στους κοραλλιογενείς υφάλους, έχει συνδεθεί με διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες, συνεπώς και με την παρουσία των αναδυόμενων ρύπων, κυρίως με τα αντηλιακά, μιας και η αυξημένη τουριστική δραστηριότητα στις περιοχές που βρίσκονται οι ύφαλοι οδηγεί σε αυξημένα επίπεδα αυτών στη θάλασσα (Mitselmore et al., 2019).

Οι επιπτώσεις τους στην υγεία του ανθρώπου είναι πολλαπλές. Η μακροχρόνια έκθεση του ανθρώπου σε αναδυόμενους ρύπους αυξάνει την πιθανότητα καρκινογένεσης, προβλημάτων αναπαραγωγής, ασθενειών του ενδοκρινικού και

ανοσοποιητικού συστήματος, νευροαναπτυξιακών προβλημάτων αλλά και μαθησιακών δυσκολιών. Επιπλέον, λόγω της ιδιότητάς τους να βιοσυσσωρεύονται στον λιπώδη ιστό καθ' όλη τη διάρκεια της ζωής του ανθρώπου αποτελούν πηγή χρόνιας εσωτερικής έκθεσης επειδή ελευθερώνονται συνεχώς από τον λιπώδη ιστό στην κυκλοφορία και στα ζωτικά όργανα με μεγάλη περιεκτικότητα σε λίπος (Borg et al., 2015). Τα τελευταία χρόνια, την επιστημονική κοινότητα απασχολεί έντονα το θέμα της επίδρασης στην υγεία του ανθρώπου του «κοκτέιλ» των περιβαλλοντικών ρύπων με τα οποία έρχεται σε επαφή σε όλη τη διάρκεια της ζωής του. Μέχρι πρότινος την έρευνα απασχολούσε το αντίκτυπο που έχει στην ανθρώπινη υγεία κάθε ρύπος μεμονωμένα. Ωστόσο με αυτόν τον τρόπο δε λαμβάνονται υπόψη τα φαινόμενα συνέργειας που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των ρύπων. Συνεπώς, αξιολογώντας μεμονωμένα την επίδραση που έχει κάθε ρύπος ξεχωριστά, υποτιμάται πιθανώς η επίδραση του κινδύνου από το σύνολο των ρύπων στην ανθρώπινη υγεία (Hernandez et al., 2017).



Εικόνα 2: Επιπτώσεις αναδύομενων ρύπων

(Πηγή: Geissen et al, 2015)

Μια από τις πιο σημαντικές δυσμενείς επιπτώσεις πολλών αναδυόμενων ρύπων στον ανθρώπινο οργανισμό αλλά και στα ψάρια και τα θηλαστικά της θάλασσας είναι η ενδοκρινική διατάραξη. Ως ενδοκρινικός διαταράκτης έχει οριστεί ο παράγοντας που παρεμβαίνει στη σύνθεση, έκκριση, μεταφορά, πρόσδεση ή εξάλειψη των φυσικών ορμονών στο σώμα, οι οποίες είναι υπεύθυνες για τις διαδικασίες αναπαραγωγής, ανάπτυξης και/ή συμπεριφοράς και τη διατήρηση της ομοιόστασης. Μιμούνται τις φυσικές ορμόνες, τροποποιώντας ή μπλοκάροντας τη λειτουργία τους, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται δυσμενείς επιπτώσεις στον οργανισμό. Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων δρουν οι ενδοκρινικοί διαταράκτες έχουν περιγραφεί από τους επιστήμονες μετά από εκτεταμένες μελέτες σε ζώα :

- Μπορούν να μιμηθούν εν μέρει ή εξολοκλήρου τη δράση των φυσικών ορμονών στο σώμα όπως είναι τα οιστρογόνα, τα ανδρογόνα, οι ορμόνες του θυρεοειδούς και ενδεχομένως να προκαλέσουν υπερέκκριση.
- Δρουν ανταγωνιστικά μέσω πρόσδεσης στους υποδοχείς των ενδογενών ορμονών μέσα στο κύτταρο. Παραδείγματα χημικών ενώσεων που μπλοκάρουν ή ανταγωνίζονται τις ορμόνες είναι τα αντι-οιστρογόνα και τα αντι-ανδρογόνα.
- Παρεμβαίνουν ή μπλοκάρουν τις φυσικές ορμόνες ή τους υποδοχείς τους, τροποποιώντας για παράδειγμα τον μεταβολισμό τους στο ήπαρ.

Με αυτόν τον τρόπο εμπλέκονται στις μεταβολικές λειτουργίες, την αποθήκευση λίπους, την ανάπτυξη της οστικής μάζας και στο ανοσοποιητικό σύστημα, ενώ επηρεάζουν ολόκληρη τη φυσιολογική λειτουργία του ενδοκρινικού συστήματος.

Η έκθεση σε ενδοκρινικούς διαταράκτες πραγματοποιείται μέσω της τροφής, της σκόνης, του νερού, καθώς και μέσω της εισπνοής αερίων και σωματιδίων που βρίσκονται στον αέρα, ή απλώς μέσω της επαφής με το δέρμα, για παράδειγμα κατά την εφαρμογή προϊόντων προσωπικής φροντίδας ή τη δερματική απορρόφηση μέσω του θαλάσσιου νερού. Ως αποτέλεσμα της έκθεσης θεωρούνται οι αναπαραγωγικές, ανοσοποιητικές, νευροαναπτυξιακές διαταραχές, αλλά και για ενδοκρινικές ανωμαλίες και ασθένειες συμπεριλαμβανομένου του καρκίνου και της παχυσαρκίας. Ενίοτε, οι επιδράσεις ενός ενδοκρινικού διαταράκτη δεν γίνονται αντιληπτές παρά μόνο μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα από την έκθεση. Οι επιδράσεις αυτές μπορούν επίσης να κληρονομηθούν στις μελλοντικές γενιές (NIHS, 2010, Polyzos et al., 2012).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΤΑ ΑΝΤΗΛΙΑΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ

2.1 Ηλιακή ακτινοβολία

Η ηλιακή ακτινοβολία αποτελείται από τις υπεριώδεις ακτίνες (UVR), τις ορατές ακτίνες (visible) και τις υπέρυθρες ακτίνες (IR). Οι υπεριώδεις ακτίνες αποτελούνται από τις UVC (190-280nm), που σχεδόν εξολοκλήρου αναχαιτίζονται από το όζον της ατμόσφαιρας, τις UVB (280-320nm) και τις UVA (320-400nm) που και οι δύο διαπερνούν την επιδερμίδα προκαλώντας προβλήματα. Οι ορατές ακτίνες (400-800nm) διαπερνούν το σύνολο του δέρματος και ευθύνονται κυρίως για τις φωτοδυναμικές αντιδράσεις. Τέλος, οι υπέρυθρες ακτίνες (>800nm) διαπερνούν επίσης όλο το δέρμα και έχουν κυρίως θερμαντική δράση (WHO, 2020).

Η έκθεση στον ήλιο έχει ευεργετικές ιδιότητες αν αντιμετωπιστεί με σύνεση και προσοχή. Η ορατή ακτινοβολία έχει σημαντική επίδραση στον ψυχισμό τη σωματική και συναισθηματική μας σταθερότητα, στο βιολογικό ρολόι και στο ρυθμό της ζωής. Μέσω της έκθεσης σε αυτή, διεγείρεται η έκκριση μιας ορμόνης στην επίφυση, της μελατονίνης, η οποία έχει αντικαταθλιπτική δράση, ρυθμίζει το βιολογικό μας ρολόι και κατευθύνει τον ρυθμό του βραδινού ύπνου. Οι υπέρυθρες ακτινοβολίες παρέχουν ουσιαστικά προστατευτικές ιδιότητες με την θερμαντική τους δράση, διότι λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας του σώματος, προκαλεί την διακοπή της έκθεσης στον ήλιο και παράλληλα προκαλούν πάχυνση της κερατίνης στιβάδας και μελάγχρωση του δέρματος. Την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία από τον ήλιο τη χρειάζεται κάθε άνθρωπος για την παραγωγή της βιταμίνης D. Περίπου το 90% της απαιτούμενης ποσότητας βιταμίνης D σχηματίζεται από την ηλιακή ακτινοβολία, και χρησιμοποιείται από τον οργανισμό για την ενίσχυση και ενδυνάμωση του ανοσοποιητικού συστήματος και των οστών, ενώ στην ιατρική η φωτοθεραπεία με χρήση ακτινών UV -A, UV -B χρησιμοποιείται θεραπευτικά για τις δερματοπάθειες όπως η ψωρίαση, λεύκη, ομαλός λειχήνας (Raja et al., 2009).

Στον αντίποδα, οι βλαπτικές δράσεις της ηλιακής ακτινοβολίας στον οργανισμό ταξινομούνται σε οξείες και βραχυπρόθεσμες ως εξής:

- Οξείες
- Ηλιακό ερύθημα και έγκαυμα: Η έκθεση έχει σαν αποτέλεσμα την πρόκληση, μέσα σε χρονικό διάστημα ολίγων λεπτών, δερματικού ερυθήματος. Αν συνεχιστεί η έκθεση στον ήλιο το ερύθημα δύναται να εξελιχθεί σε έγκαυμα.

- Φωτοδερματοπάθειες: Η έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία προκαλεί σε ορισμένα άτομα την εμφάνιση φωτοδερματοπαθειών ή επιδεινώνει υποκείμενα νοσήματα όπως ο ερυθρηματώδης λύκος.
- Φωτοευαισθητοποίηση: Η υπεριώδης ακτινοβολία ενοχοποιείται για την πρόκληση φωτοευαισθησίας σε άτομα που παίρνουν συγχρόνως ορισμένα φάρμακα.
 - Βραχυπρόθεσμες
- Φωτογήρανση: Η χρόνια έκθεση στον ήλιο έχει σαν αποτέλεσμα την συσσωρευτική δράση της ακτινοβολίας, λόγω της οποίας προκαλείται γήρανση του δέρματος (ξηράνση, δυσχρωμίες, μελαγχρωματικές κηλίδες, ρυτίδες), αλλάζοντας τη δομή του κολλαγόνου και της ελαστίνης.
- Φωτοκαρκινογένεση: Παράγονται δραστικές ελεύθερες ρίζες, προκαλούνται βλάβες στη δομή του DNA των κυττάρων, οι οποίες μπορεί να καταλήξουν σε μεταλλάξεις των κυττάρων και καρκινογένεση.
- Οφθαλμικές βλάβες: Καταρράκτης, φωτοκερατίτιδα (Βέρρος Κ.).

2.2 Κατηγορίες και ιδιότητες αντηλιακών

Το ανθρώπινο δέρμα έχει τη δυνατότητα να προσαρμόζεται στα μικρά μήκη κύματος της υπεριώδους ακτινοβολίας, αναπτύσσοντας φυσικούς μηχανισμούς προστασίας, υπό την προϋπόθεση ότι η έκθεση του στην ηλιακή ακτινοβολία δεν είναι συνεχής και για μεγάλο χρονικό διάστημα. Όταν όμως η έκθεση αυξάνεται απότομα ο προστατευτικός αυτός μηχανισμός δεν μπορεί να αποδώσει. Έτσι, εδώ και αρκετά χρόνια που η ελάττωση της συγκέντρωσης του όζοντος στη στρατόσφαιρα είναι σημαντική, οι επιστήμονες και οι γιατροί συνιστούν την καθημερινή χρήση φωτοπροστατευτικών ουσιών, με γνωστότερη από αυτές τα αντηλιακά.

Τα αντηλιακά είναι παρασκευάσματα που κυκλοφορούν με τη μορφή κρέμας, αλοιφής, γαλακτώματος, αφρού και εκνεφώματος. Με τον όρο αντηλιακά αναφερόμαστε σε φίλτρα προστασίας που μπλοκάρουν τη βλαπτική δράση της υπεριώδους ακτινοβολίας UVA και UVB στο δέρμα. Αποτελούνται από ένα μόνο φίλτρο ή από συνδυασμό οργανικών αντηλιακών φίλτρων και ανόργανων φωτοανακλαστών, που είναι ενσωματωμένα σε ένα κοσμετολογικό έκδοχο. Σκεδάζουν την ηλιακή ακτινοβολία ή τη μετατρέπουν σε άλλη λιγότερο επικίνδυνη. Είναι αποτελεσματικά εφόσον γίνεται σωστή επιλογή και χρήση τους με συχνή

επάλειψη μεγάλης ποσότητας. Ωστόσο δεν αποτρέπουν ολοκληρωτικά το έγκαυμα, όσο υψηλό δείκτη και αν έχουν, σε πολύωρη έκθεση ανάλογα με το φωτότυπο του ατόμου. Τα τελευταία χρόνια κυκλοφορούν στην αγορά αντηλιακά προϊόντα ειδικά για τα μαλλιά, που παρέχουν προστασία από τον ήλιο και το χλώριο της θάλασσας και η σύστασή τους και ο τρόπος δράσης τους είναι παρόμοιος με των αντηλιακών για το δέρμα.

Τα φίλτρα τα οποία περιέχουν είναι δύο ειδών, οργανικά και ανόργανα φίλτρα. Τα οργανικά, περιέχουν οργανικές ουσίες που έχουν την ικανότητα να απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία. Η απορρόφηση αυτή αλλάζει την ενεργειακή κατάσταση του μορίου και το καθιστά ανενεργό. Κατά τη διάρκεια αυτής της αντίδρασης εκπέμπονται ακτίνες χαμηλής ενέργειας με τη μορφή θερμότητας πάνω στο δέρμα. Έτσι, εμποδίζουν τις ακτίνες που εισχωρούν να φτάσουν στα βαθύτερα στρώματα του οργανισμού και προκαλέσουν καταστροφές στα κύτταρα. Τα φίλτρα αυτά θεωρούνται αρκετά ισχυρά, με το μειονέκτημά τους να έγκειται στη πιθανή δημιουργία αλλεργικών αντιδράσεων, λόγω των ενώσεων που εμπεριέχουν. Τα αντηλιακά με ανόργανα φίλτρα αποτελούνται κυρίως από ορυκτά όπως οξείδιο του τιτανίου ή οξείδιο του ψευδαργύρου. Τα φίλτρα αντανακλούν όλο το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας, δεν ξεπλένονται με το νερό και καθίστανται ανενεργά μετά την παρατεταμένη έκθεση στον ήλιο, αδυνατώντας να προστατέψουν από την υπεριώδη ακτινοβολία μετά από κάποιο χρονικό διάστημα. Τα ανόργανα φίλτρα, παρά το γεγονός ότι κοσμητικά δεν είναι τόσο αποδεκτά (δίνουν μία άσπρη χροιά στο δέρμα και απλώνονται δύσκολα), παρέχουν προστασία έναντι όλων των ειδών της ηλιακής ακτινοβολίας και δεν προκαλούν αλλεργικές αντιδράσεις, μιας και παρασκευάζονται από ανόργανες ενώσεις (Τέλλα Ε., 2014).

Είναι αναγκαίο τα αντηλιακά να πληρούν μερικές προϋποθέσεις και να διαθέτουν τις παρακάτω ιδιότητες για την αποτελεσματική χρήση τους.

- Να απορροφά την UVA , UVB ακτινοβολία, την υπέρυθη και μέρος της ορατής ακτινοβολίας. Οι ακτίνες αυτές έχουν συνεργατική δράση και επιδρούν βλαπτικά στις δομές του δέρματος, επομένως το αντηλιακό θα πρέπει να προστατεύει από το σύνολο της ηλιακής ακτινοβολίας και όχι από μεμονωμένες ακτινοβολίες.

- Να απλώνεται εύκολα και ομοιόμορφα στο δέρμα. Για να επιτευχθεί κατά το δυνατό καλύτερη φωτοπροστασία, είναι απαραίτητο να επιλεγθεί η γαληνική μορφή του εξωτερικού φωτοπροστατευτικού παράγοντα σε συνάρτηση με τη θέση εφαρμογής του.
- Να μην επηρεάζει την ακεραιότητα του εξωτερικού δέρματος.
- Να έχει μακρά διάρκεια δράσης.
- Να είναι άοσμο και άχρωμο.
- Να είναι ανθεκτικό και αδιάλυτο στο νερό και τον ιδρώτα.
- Να επιτρέπει το μαύρισμα
- Να μην είναι ερεθιστικό και αλλεργιογόνο
- Να μην παρουσιάζει τοξική δράση. Τα ανόργανα φίλτρα είναι αδρανείς παράγοντες, οι οποίοι δεν διασπώνται και δεν διαπερνούν την επιδερμίδα. Έτσι, είναι τα μόνα που χαρακτηρίζονται από πλήρη έλλειψη τοξικότητας και χρησιμοποιούνται χωρίς επιφυλάξεις σε παιδικά αντηλιακά.

Από την άλλη, ορισμένα αντηλιακά με οργανικά φίλτρα, μπορούν να διαπεράσουν το δέρμα και να αλληλεπιδράσουν με το κυτταρικό DNA (Χατζηαντωνίου, Τμήμα Φαρμακευτικής).

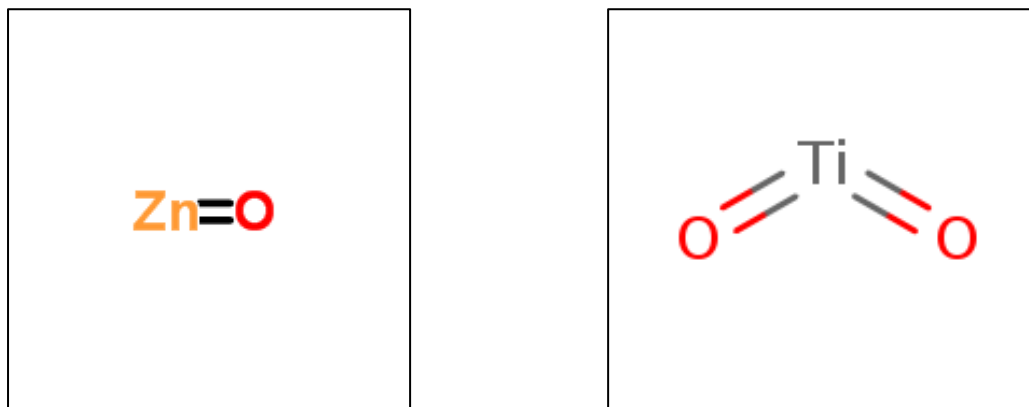
Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθούμε στον **Συντελεστή Ηλιακής Προστασίας** (Sun Protection Factor- SPF). Ο SPF είναι δείκτης προστασίας από την ακτινοβολία UVB, η οποία ευθύνεται κυρίως για το ηλιακό έγκαυμα. Το νούμερο που αναγράφεται σημαίνει πόσος περισσότερος χρόνος μεσολαβεί ώστε το προστατευόμενο με αντηλιακό δέρμα να υποστεί έγκαυμα, σε σύγκριση με το μη προστατευμένο δέρμα. Ωστόσο, η δραστηριότητα του αντηλιακού στο δέρμα μας συνεχώς μειώνεται με τον χρόνο, επομένως ο δείκτης προστασίας έχει μόνο ενδεικτική τιμή. Χρησιμοποιώντας σαν κριτήριο την ελάχιστη δόση της ακτινοβολίας που προκαλεί ερύθημα, ο δείκτης προστασίας πρακτικά αντιπροσωπεύει ένα συντελεστή που πολλαπλασιάζει τον χρόνο έκθεσης στον ήλιο που απαιτείται για να εμφανιστεί ερύθημα. Πολλοί παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν την αποτελεσματικότητα του δείκτη, όπως το πάχος της στρώσης του αντηλιακού προϊόντος πάνω στο δέρμα ή η εφίδρωση. Η επιλογή του αντηλιακού με τον κατάλληλο δείκτη προστασίας, γίνεται με βάση τον φωτότυπο του καθενός, δηλαδή την ευαισθησία του ατόμου στον ήλιο.

2.3 Συστατικά και πρώτες ύλες παρασκευής αντηλιακών

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο Κεφάλαιο, τα φίλτρα UV που περιέχονται στα αντηλιακά είναι δύο ειδών, ανόργανα και οργανικά φίλτρα.

Ανόργανα φίλτρα

Επί του παρόντος, υπάρχουν δύο κύρια ανόργανα φίλτρα UV που χρησιμοποιούνται παγκοσμίως, το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) και διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂).



Εικόνα 3: Οξείδιο ψευδαργύρου και διοξείδιο του τιτανίου

(Πηγή: www.sigmaaldrich.com)

Παρέχουν την πιο ολοκληρωμένη προστασία για όλους τους τύπους δέρματος και θεωρούνται ασφαλή προς χρήση. Το οξείδιο του ψευδαργύρου προσφέρει καλύτερη προστασία από την ακτινοβολία UVA, ενώ το διοξείδιο του τιτανίου από την UVB, λόγω του υψηλότερου δείκτη διάθλασής του. Λόγω αισθητικού αποτελέσματος (η σκεδαζόμενη ακτινοβολία εκλαμβάνεται ως λευκό χρώμα στο δέρμα), οι ανόργανοι παράγοντες ήταν μη δημοφιλείς μέχρι πρόσφατα, όταν εισήχθησαν οι ακόμη μικρότερες σωματιδιακές τους μορφές (<200nm), χάρη στις οποίες το αισθητικό αποτέλεσμα που αφήνουν είναι πιο αποδεκτό, αν και φαίνεται να μην παρουσιάζουν την ίδια αποτελεσματικότητα.

Τα τελευταία χρόνια επίσης, κυκλοφορούν στην αγορά νέα ανόργανα φίλτρα από οξείδια του σιδήρου, τα οποία δεν προσδίδουν στην επιδερμίδα λευκό χρώμα, και φαίνεται να προτιμώνται από τους καταναλωτές, αν και η αποτελεσματικότητά τους είναι μειωμένη συγκριτικά με τα οξείδια τιτανίου και ψευδαργύρου (Sambandan και Ratner, 2010).

Οργανικά φίλτρα

Τα αντηλιακά με οργανικά φίλτρα περιέχουν οργανικές ουσίες που έχουν την ικανότητα να απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία. Εμποδίζουν τις ακτίνες που εισχωρούν, να φτάνουν στα βαθύτερα στρώματα του οργανισμού και να καταστρέψουν την δομή των κυττάρων. Οι χημικές ουσίες που περιέχουν μπορούν να πυροδοτήσουν αλλεργικές αντιδράσεις. Τα συγκεκριμένα φίλτρα απορροφούν ένα μικρό φάσμα υπεριώδους ακτινοβολίας, μετατρέποντας την υπεριώδη ακτινοβολία σε θερμική ενέργεια μέσω χημικής αντίδρασης. Τα οργανικά μόρια των ουσιών αποτελούνται συνήθως από έναν αρωματικό δακτύλιο, συζευγμένο με καρβονυλικές ομάδες. Κάθε ουσία έχει διαφορετικό εύρος και μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης της ακτινοβολίας, γι' αυτό και ο συνδυασμός περισσότερων φίλτρων παρέχει προστασία σε μεγαλύτερο εύρος.

Στον Πίνακα 2 που ακολουθεί αναφέρονται οι κυριότερες οργανικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ως φίλτρα αντηλιακών (Cadena-Aizaga et al., 2020).

Πίνακας 2: Κυριότερα οργανικά φίλτρα

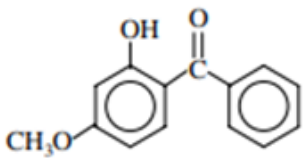
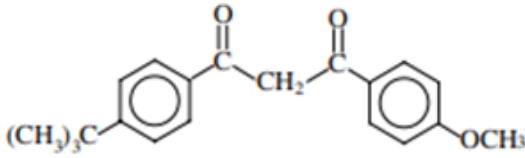
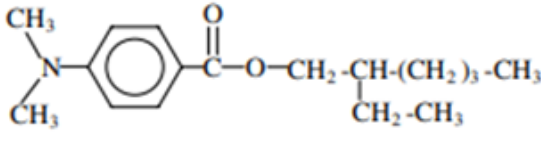
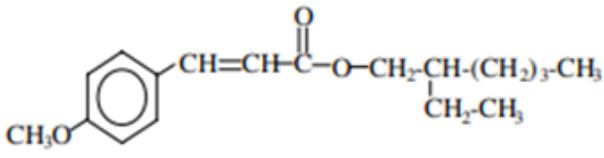
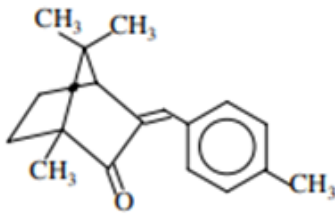
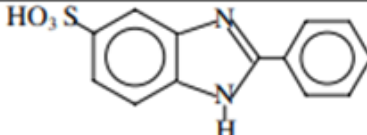
(Πηγή: Cadena-Aizaga et al., 2020)

Οργανική ομάδα	Ονομασία
Βενζοφαινόνες	Βενζοφαινόνη-3 Βενζοφαινόνη -4
Βενζοϊκό οξύ και παράγωγα του	Αμινοβενζοϊκό οξύ, Αιθοξυλιωμένο 4-αμινοβενζοϊκό αιθύλιο, 2-[-4-(διαιθυλαμινο)-2-υδροξυβενζοϊλο] - εξυλεστέρας
Σαλικυλικό οξύ	Σαλικυλικό 2-αιθυλεξύλιο, 3,3,5-Τριμεθυλκυκλο- 2-υδροξυβενζόλιο
Κιναμωμικό οξύ	4-μεθοξυκινναμωμικό 2- αιθυλεξύλιο, Ισοάμυλο- p- μεθοξυκινναμωμικό
Παράγωγα καμφοράς	Μεθυλοθειική N,N,N- τριμεθυλ-4-(2-οξοβορν- 3-υλιδενομεθυλ)ανιλίνη 3,3'-(1,4-φαινυλενοδιμεθυλενο) δις (7,7-διμεθυλ-2-οξοδικυκλο-[2.2. 1] επτ-1-υλομεθανοσουλφονικό οξύ
Τριαζίνες	2,4,6-τριανιλινο-(π-καρβο-2'-αιθυλεξυλ-1'-οξυ)- Δις(2-αιθυλεξυλ) εστέρας του 4,4-((6-((1,1-

	διμεθυλαιθυλ)αμινο)καρβονυλο)φαινυλ)αμινο)1,3,5-τρίαζινο-2,4-δυλο)διμινο)διβενζοϊκού οξέος, -2,4-δισ((4-(2-αιθυλεξυλοξυ)-2-υδροξυ)-φαινυλο)-6-(4-μεθοξυφαινυλο)-(1,3,5)-τρίαζίνη
Βενζοτρίαζόλες	Μεθυλενο- βενζο- τετραμεθυλ- βουτυλοφαινόλη
Παράγωγα του βενζιμιδαζολίου	2-φαινυλοβενζιμιδοζολο-5-σουλφονικό οξύ και τα άλατά του με κάλιο, νάτριο και τριαιθανολαμίνη
Παράγωγα του διβενζο-μεθανίου	1-(4-τριτ.βουτυλοφαινυλο)-3-(4-μεθοξυφαινυλο)προπανοδιόνη-1,3/ Αβοβενζόνη
Κρυλένια	Οκτοκρυλένιο

Οι τέσσερις κυριότερες κατηγορίες οργανικών φίλτρων είναι: τα παράγωγα βενζοφαινόνης, τα παράγωγα μεθόξυ κινναμωμικού οξέος, τα παράγωγα σαλικυλικού οξέος και το π-αμινοβενζοϊκό οξύ και τα παράγωγά του. Οι βενζοφαινόνες είναι αρωματικές κετόνες παράγωγα της διβενζοϋλμεθάνης, ικανές για μερική απορρόφηση στο εύρος φάσματος της UVA. Κυριότερα παράγωγα της που χρησιμοποιούνται στα αντηλιακά είναι η Βενζοφαινόνη-3, Βενζοφαινόνη-4 και Βενζοφαινόνη-8. Τα παράγωγα του μεθόξυ κινναμωμικού οξέος είναι κυρίως αμίνες και εστέρες του, με κυριότερους εκπροσώπους τα 4-μεθοξυκινναμωμικό (DEA) και 4-μεθοξυκινναμωμικό 2- αιθυλεξύλιο. Τα παράγωγα του σαλικυλικού οξέος, όπως ο σαλικυλικός οκτυλεστέρας και η σαλικυλική τριαιθανολαμίνη θεωρούνται τα πιο ασφαλή φίλτρα υπεριωδών ακτινών, χωρίς ωστόσο να εξασφαλίζουν υψηλή προστασία παρά μόνο σε συνδυασμό με άλλες. Το π-αμινοβενζοϊκό οξύ (γνωστό ως PABA) και τα παράγωγά του (γλυκερο-π-αμινοβενζοϊκό οξύ, αιθυλενο-διυδροξυ-προπυλο-π-αμινοβενζοϊκό οξύ, διμεθυλ-π-αμινοβενζοϊκό οξύ) είναι τα γνωστότερα και ευρέως χρησιμοποιούμενα οργανικά φίλτρα (Palm, 2007).

Οι μοριακές δομές ορισμένων οργανικών μορίων που χρησιμοποιούνται ως φίλτρα φαίνονται στην ακόλουθη Εικόνα (Giokas et al., 2007).

Βενζοφαινόνη-3	
1-(4-τριπ.βουτυλοφαινυλο)-3-(4-μεθοξυφαινυλο)προπανοδιόνη-1,3 Αβοβενζόνη	
Αιθοξυλιωμένο 4-αμινοβενζοϊκό αιθύλιο (PABA)	
4-μεθοξυκινναμωμικό 2- αιθυλεξύλιο	
3-(4'-μεθυλοβενζυλιδενο)-d-1-καμφορά	
2-φαινυλοβενζιμιδοζολο-5-σουλφονικό οξύ	

Εικόνα 4: Γνωστότερα οργανικά φίλτρα αντηλιακών

(Πηγή: Giokas et al., 2007)

Πέρα από τις ανόργανες και οργανικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στα αντηλιακά σαν φίλτρα, στη σύνθεση ενός αντηλιακού ενσωματώνονται και άλλες χημικές ουσίες με λειτουργική δράση. Ορισμένες από αυτές είναι:

- Λιπαντικά και ενυδατικά βοηθητικά της επιδερμίδας, πχ. καροτέλαιο, κήροι, αλόη, εκχυλίσματα βοτάνων.
- Παράγοντες που δρουν ενάντια στη λειτουργία των ελευθέρων ριζών, πχ., βιταμίνες C και E, ιχνοστοιχεία, ουσίες χηλικοποιήσεως του σιδήρου, φλαβονοειδή.

- Αντιφλεγμονώδεις παράγοντες
- Παράγωγα πετρελαίου, πχ. βαζελίνη ή απλοί υδρογονάνθρακες, όπως ο ισοπροπυλεστέρας
- Νερό

Πέρα από τη χημική σύνθεση των αντηλιακών, σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται για την παρασκευή τους εκχυλίσματα από φυτικές πρώτες ύλες, τα οποία διαθέτουν στη σύστασή τους τα απαιτούμενα οργανικά φίλτρα. Έτσι λοιπόν, στις πρώτες ύλες για τη σύνθεση των αντηλιακών συγκαταλέγονται τα αβοκάντο, αμαρυλλίδα, αμυγδαλέλαιο, βούτυρο κακάο, ελαιόλαδο, καροτέλαιο που λαμβάνεται από το καρότο, ηλιέλαιο, καλέντουλα, πράσινο τσάι, σησαμέλαιο, ρύζι κ.α.

2.4 Φυσικοχημικές ιδιότητες των συστατικών τους

Η δομή και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των πιο δημοφιλών φίλτρων UV δείχνουν ότι για την κατανομή τους στο περιβάλλον αλλά και για τη πιθανή διαδερμική τους απορρόφηση από το ανθρώπινο σώμα, διάφοροι μηχανισμοί μπορούν να διαδραματίσουν καθοριστικό ρόλο.

Τα περισσότερα οργανικά μόρια που χρησιμοποιούνται ως φίλτρα περιέχουν στο μόριό τους έναν αρωματικό δακτύλιο συνδεδεμένο με μια ακόρεστη πλευρική αλυσίδα. Τα μόρια αυτά διαθέτουν (Z) - και (E) -ισομερή, αλλά τα εμπορικά προϊόντα είναι κυρίως (E) -ισομερή. Είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά και σταθερά έναντι της βιοδιάσπασης, ενώ παρουσιάζουν έντονη λιποφιλικότητα και υδροφοβικότητα, με αποτέλεσμα να μη διαλύονται στο νερό. Για να προσδιορίσει κανείς την πορεία τους στο νερό είναι χρήσιμη η τιμή του συντελεστή κατανομής K_{ow} . Ο συντελεστής οκτανόλης-νερού K_{ow} αντιστοιχεί στον λόγο της συγκέντρωσης διαλυμένης ουσίας στην οκτανόλη προς τη συγκέντρωσή της στο νερό. Όταν η τιμή του K_{ow} είναι μεγαλύτερη του 4, η ουσία είναι θεωρείται λιπόφιλη, δηλαδή δεν διαλύεται εύκολα στο νερό, αλλά συσσωρεύεται στο λίπος. Από την άλλη, όταν η τιμή του λόγου είναι μικρότερη από 1, η ουσία θεωρείται υδρόφιλη και διαλύεται εύκολα στο νερό. Για τις ενώσεις που παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 2 έχει υπολογισθεί ο K_{ow} τους, ο οποίος σε ορισμένες περιπτώσεις όπως πχ της 2,4,6-τριανιλινο-(π-καρβο-2'-αιθυλεξυλ-1'-οξυ)- 1,3,5-τριαζίνης ήταν 14,03, κάτι που δείχνει τη μεγάλη λιποφιλικότητα της ένωσης και ότι μπορεί να παραμένει αδιάλυτη στο νερό και να μεταφέρεται στο

υδάτινο οικοσύστημα. Η διαλυτότητα (S) παρέχει επίσης πληροφορίες για την πιθανή κατανομή των ενώσεων μεταξύ στο περιβάλλον όπως στο έδαφος, τα ιζήματα και το νερό (Cadena-Aizaga et al., 2020).

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των μορίων παίζουν ρόλο όπως αναφέρθηκε και στη διαδερμική απορρόφηση. Υπάρχουν τρεις κύριες οδοί για την είσοδο των συστατικών στον οργανισμό, μέσω του δέρματος: μέσω της διπλής λιπιδικής στιβάδας, μέσω των κερατοκυττάρων και μέσω θυλακίων και αδένων (Lane, 2013). Ανάλογα λοιπόν με τη δομή των μορίων, τα συστατικά θα εισέλθουν στον οργανισμό μέσω αυτών των τριών πιθανών διαδρομών. Για παράδειγμα, οι ιδιαίτερα λιπόφιλες ενώσεις με πολύ υψηλό συντελεστή οκτανόλης/ νερού τείνουν να διεισδύουν χρησιμοποιώντας τη διαδρομή μέσω της διπλής λιπιδικής στιβάδας, λόγω της πλούσιας σε λιπίδια φύσης της, ενώ τα μόρια με μεγάλο μοριακό βάρος, διαχέονται αρκετά αργά μέσω των αδένων. Ωστόσο, όλες οι ουσίες οι οποίες χρησιμοποιούνται στα εμπορικά διαθέσιμα προϊόντα έχουν εγκριθεί ύστερα από κατάλληλες τοξικολογικές μελέτες και η πιθανή διαδερμική τους απορρόφηση δεν αποτελεί κίνδυνο για τη δημόσια υγεία.

2.5 Νομοθετικό πλαίσιο

Σύμφωνα με τον κανονισμό της Ευρωπαϊκής Ένωσης Νο 1223/2009 τα αντηλιακά κατηγοριοποιούνται ως καλλυντικά προϊόντα, και παράλληλα σύμφωνα με τον κανονισμό Νο 655/2013 τα προϊόντα αυτά πρέπει να διαθέτουν ορισμένα κριτήρια. Η παρουσίαση ενός καλλυντικού προϊόντος και ιδίως η μορφή, η οσμή, το χρώμα, η εμφάνιση, η συσκευασία, η σήμανση, ο όγκος ή οι διαστάσεις του δεν θα πρέπει να θέτουν σε κίνδυνο την υγεία και την ασφάλεια των καταναλωτών. Επιπλέον, επειδή τα αντηλιακά έχουν αξιοσημείωτη σημασία στην προστασία έναντι στην υπεριώδη ακτινοβολία, η ετικέτα τους παίζει πολύ σημαντικό ρόλο αφού αφορούν τη δημόσια υγεία. Η προστασία που παρέχει το κάθε προϊόν, πρέπει να χαρακτηρίζεται ως «χαμηλή», «μέτρια», «υψηλή» ή και «πολύ υψηλή» με βάση τον δείκτη ηλιακής προστασίας (SPF) που έχει υπολογιστεί. Με αυτόν τον τρόπο οδηγείται και ο καταναλωτής στην κατάλληλη επιλογή. Δεν επιτρέπεται ένδειξη SPF μεγαλύτερη του 50+ αλλά και παραγωγή και πώληση αντηλιακού με δείκτη προστασίας χαμηλότερο του 6. Σημαντικό σημείο στις οδηγίες και τις προτάσεις της Ευρωπαϊκής Ένωσης, είναι η ανάγκη για ξεκάθαρη επισήμανση της σημασίας εφαρμογής της σωστής

ποσότητας αντηλιακού, ενώ απαραίτητο είναι η συσκευασία να φέρει συγκεκριμένο τυποποιημένο λογότυπο UVA σε στρογγυλό σχήμα.

Ο κατάλογος με τα φίλτρα υπεριώδους ακτινοβολίας που επιτρέπονται στα καλλυντικά προϊόντα, περιέχεται στο παράρτημα VI του Κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1223/2009 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, με τελευταία τροποποίηση στις 12/08/2016. Επί του παρόντος, η ευρωπαϊκή νομοθεσία ορίζει τη μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση για κάθε φίλτρο UV στα καλλυντικά προϊόντα (Ε.Ε., 1223/2009). Επιτρέπει τη χρήση 27 φίλτρων UV σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 2% έως 15%, εκ των οποίων μόνο δύο είναι ανόργανα (το διοξείδιο του τιτανίου και το οξείδιο του ψευδαργύρου), ενώ τα υπόλοιπα είναι οργανικά. Στον ίδιο Κανονισμό παρατίθενται και πίνακες με ουσίες που απαγορεύονται να χρησιμοποιούνται για την παραγωγή και σύνθεση των αντηλιακών προϊόντων.

Πίνακας 3: Κατάλογος φίλτρων που επιτρέπονται στα καλλυντικά προϊόντα από την Ε.Ε.

(Πηγή: Ε.Ε. 1223/2009)

A.A	Χημική ονομασία	Όνομασία του κοινού γλωσσarium συστατικών	Μέγιστη συγκέντρωση σε έτοιμο παρασκεύασμα
1	Μεθυλοθειική Ν,Ν,Ν- τριμεθυλ-4-(2-οξοβορν- 3-υλιδενομεθυλ)ανιλίνη	Camphor Benzalkonium Methosulfate	6%
2	2-υδροξυ-βενζοϊκό 3,3,5-τριμεθυλοκυκλοεξυλεστέρας/	Homosalate	10%
3	2-υδροξυ-4-μεθοξυβενζοφαινόνη/Οξυβενζόνη	Benzophenone-3	6%
4	2-φαινυλοβενζιμιδοξολο-5-σουλφονικό οξύ και τα άλατά του με κάλιο, νάτριο και τριαιθανολαμίνη	Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid	8% (σε οξύ)
5	3,3'-(1,4-φαινυλενοδιμεθυλενο) δις (7,7-διμεθυλ-2-οξοδικυκλο-[2.2. 1] επτ-1-υλομεθανοσουλφονικό οξύ) και τα άλατά του	Terephthalylidene Dicapthor Sulfonic Acid	10% (σε οξύ)
6	1-(4-τριτ.βουτυλοφαινυλο)-3-(4-μεθοξυφαινυλο)προπανοδιόνη-1,3/ Αβοβενζόνη	Butyl Methoxydibenzoylmethane	5%
7	α-(2-οξοβορν-3-υλιδενο) τολουόλο-4-σουλφονικό οξύ και τα άλατά του/ Αβοβενζόνη	Benzylidene Camphor Sulfonic Acid	6% (σε οξύ)
8	2-κυανο-3,3-διφαινυλακρυλικός 2-αιθυλεξυλεστέρας/Οκτοκρυλένιο	Octocrylene	10 % (σε οξύ)
9	4 Πολυμερές του Ν- {(2 και 4)-[2-οξοβορν-3-υλιδενο]μεθυλο}βενζυλ} ακρυλαμιδίου	Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor	6%
10	4-μεθοξυκινναμωμικό 2- αιθυλεξύλιο	Ethylhexyl Methoxycinnamate	10%
11	Αιθοξυλιωμένο 4-αμινοβενζοϊκό αιθύλιο	PEG-25 PABA	10%
12	4-μεθοξυκινναμωμικό ισοπεντύλιο	Isoamyl p-methoxycinnamate	10%
13	2,4,6-τριανινο-(π-καρβο-2'-αιθυλεξυλ-1'-οξύ)- 1,3,5-τριαζίνη	Ethylhexyl Triazone	5%
14	2-(2Η-βενζοτριαζολ-2- υλ)-4-μεθυλο-6-(2-μεθυλο-3-(1,3,3,3-τετραμεθυλο-1-(τριμεθυλοσιλυλ)οξύ)δισυλοξανυλο)προπυλο)φαινόλη	Drometrizole Trisiloxane	15%
15	Δις(2-αιθυλεξυλ) εστέρας του 4,4-((6-((1,1-διμεθυλαιθυλ)αμινο)καρβονυλο)φαινυλ)αμινο)1,3,5-τριαζινο-2,4-	Diethylhexyl Butamido Triazone	10%

	διυλο)διιμνο)διβενζοϊκού οξέος		
16	3-(4'-μεθυλοβενζυλιδενό)-d-1-καμφορά	4-Methylbenzylidene Camphor	4%
17	Σαλικυλικό 2-αιθυλεξύλιο	Ethylhexyl Salicylate	5%
18	4-(διμεθυλαμινο)βενζοϊκό 2-αιθυλεξύλιο	Ethylhexyl Dimethyl PABA	8%
19	2-υδροξυ-4-μεθοξυ-βενζοφαινονο-5-σουλφονικό οξύ και το νατριούχο άλας του/Sulisobenzone	Benzophenone-4, Benzophen one-5	5% (σε οξύ)
20	2,2'-μεθυλενο-δις(6-(2H)-βενζοτρίαζολ-2-υλο)-4-(1,1,3,3-τετραμεθυλοβουτυλο)φαινόλη/ Bisotrizole	Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol	10%
21	Άλας με νάτριο του 2,2'-δις(1,4-φαινυλενο)- 1H-βενζιμιδαζολο-4,6- δισουλφονικού οξέο	Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetrasulfonate	10% (σε οξύ)
22	2,4-δις((4-(2-αιθυλεξυλοξυ)-2-υδροξυ)-φαινυλο)-6-(4-μεθοξυφαινυλο)-(1,3,5)-τριαζίνη/ βεμοτριζινόλη	Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine	10%
23	Διαιθυλοβενζαλομηλονική διμεθικόνη	Polysilicone-15	10%
24	Βενζοϊκό οξύ, 2-[-4-(διαιθυλαμινο)-2-υδροξυβενζοϋλο]-εξυλεστέρας	Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate	10%
25	2,4,6-τρις [1,1'-διφαινυλ]-4-υλο-1,3,5-τριαζίνη, συμπεριλαμβανομένης της χρήσης ως νανοϋλικού	Tris-biphenyl triazine Tris-biphenyl triazine (nano)	10%
26	Διοξείδιο του τιτανίου	Titanium Dioxide	25%
27	Οξείδιο του ψευδαργύρου	Zinc Oxide	25%

Στην Αμερική, ο κυβερνητικός οργανισμός FDA κατατάσσει τα αντηλιακά στα φαρμακευτικά προϊόντα και όχι στα καλλυντικά, σε αντίθεση με την Ευρωπαϊκή Ένωση. Προς το παρόν, υπάρχουν συνολικά 16 φίλτρα UV που η χρήση τους επιτρέπεται από τον FDA, και άλλα 8 φίλτρα είναι υπό εξέταση. Τα 16 φίλτρα ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες: κατηγορία I, GRASE (αναγνωρίζονται ως ασφαλή και αποτελεσματικά), τα οποία είναι το οξείδιο του ψευδαργύρου και το οξείδιο του τιτανίου, κατηγορία II, όχι GRASE, τα οποία είναι το παρααμινοβενζοϊκό οξύ και τα παραγωγα του σαλικυλικού οξέος και κατηγορία III, για την οποία τα δεδομένα ασφαλείας είναι ανεπαρκή και περιλαμβάνει τα υπόλοιπα φίλτρα (FDA, 2019).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΤΑ ΑΝΤΗΛΙΑΚΑ ΩΣ ΑΝΑΔΥΟΜΕΝΟΣ ΡΥΠΟΣ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

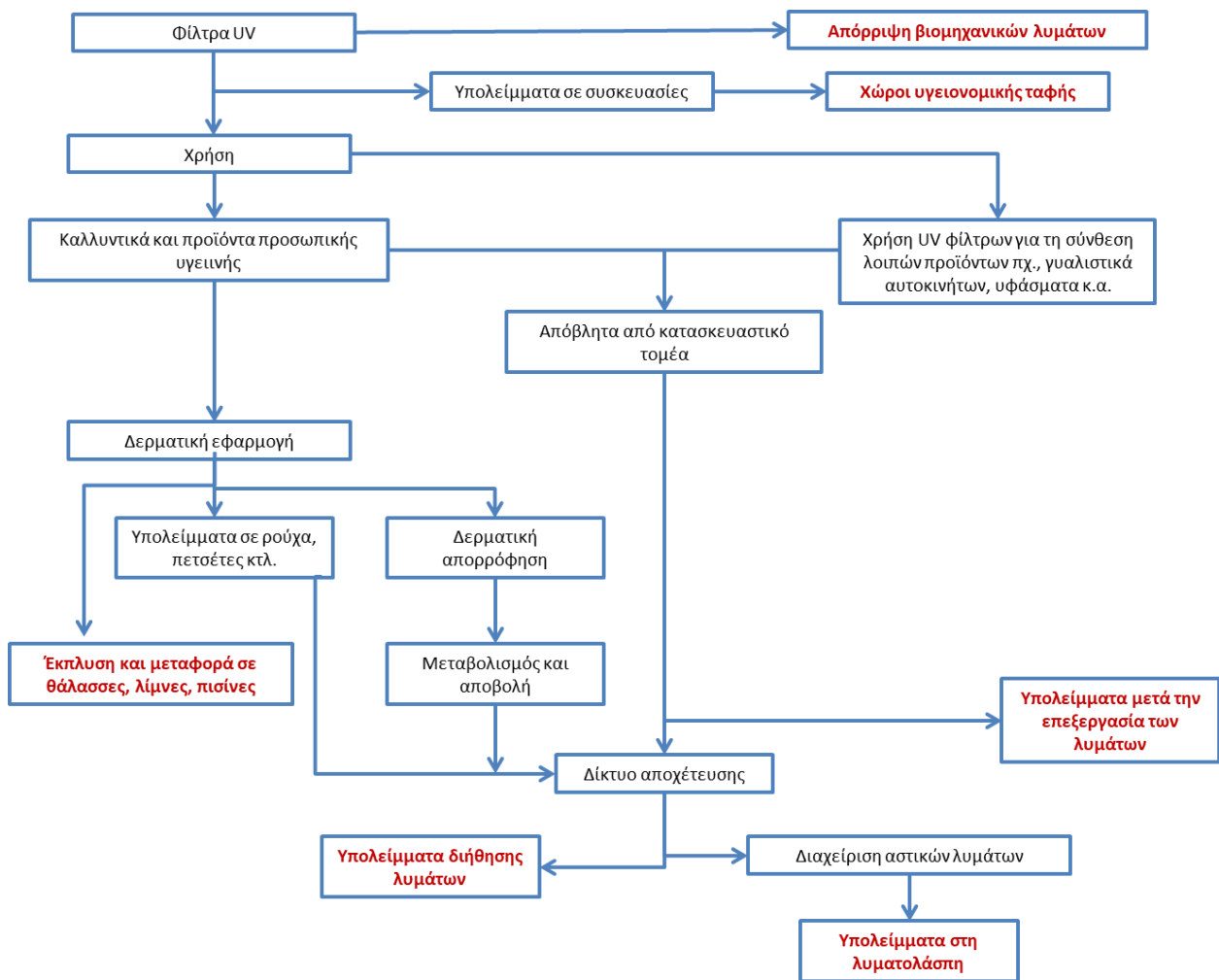
3.1 Εισαγωγή και πορεία των αντηλιακών στο θαλάσσιο περιβάλλον

Τα φίλτρα υπεριώδους ακτινοβολίας εισέρχονται στο περιβάλλον μέσω δύο κύριων οδών: με άμεση εισροή από ανθρώπινες δραστηριότητες μέσω έκπλυσης από το δέρμα και τα ρούχα κατά τη διάρκεια ψυχαγωγικών και τουριστικών δραστηριοτήτων και με έμμεση εισροή μέσω βιομηχανικών απορρίψεων, λυμάτων, απορροών και απορρίψεων σε επίπεδο νοικοκυριού.

Ο παράκτιος τουρισμός είναι ο ταχύτερα αναπτυσσόμενος τομέας όσον αφορά στην τουριστική βιομηχανία. Ο αριθμός των τουριστών αυξήθηκε από 463 εκατομμύρια το 1992 σε 763 εκατομμύρια το 2004, σε παγκόσμιο επίπεδο, και το 2022 ο αριθμός αυτός αναμένεται να φτάσει το 1,50 δισεκατομμύριο (Honey και Krantz, 2007). Η περιοχή της Μεσογείου είναι, μακράν, ο κορυφαίος τουριστικός προορισμός στον κόσμο, που λαμβάνει περισσότερα από 330 εκατομμύρια τουρίστες ετησίως. Υπολογίζεται πως το καλοκαίρι, η πυκνότητα των τουριστών είναι 2,9 άτομα ανά μέτρο ακτής της Μεσογείου, και διπλασιάζεται λαμβάνοντας υπόψη τον μόνιμο πληθυσμό. Είναι λοιπόν προφανές ότι οι χώρες της Μεσογείου, όπως η Ελλάδα, η Ιταλία, η Κροατία, η Ισπανία, η Τουρκία, το Μαρόκο, η Τυνησία, η Κύπρος κτλ., παρόλο που επωφελούνται οικονομικά από τον τουρισμό, είναι επίσης εκτεθειμένες σε έντονη τουριστική πίεση, με σημαντικές επιπτώσεις στα παράκτια οικοσυστήματά τους. Η ηλιοφάνεια που επικρατεί στις χώρες αυτές, ιδιαίτερα τους καλοκαιρινούς μήνες κάνει τη χρήση των αντηλιακών απαραίτητη για την διασφάλιση της ανθρώπινης υγείας. Το αποτέλεσμα από την εκτεταμένη χρήση τους, λόγω μαζικών τουριστικών εισροών, είναι η εισαγωγή τους στο υδάτινο και ιδιαίτερα στο θαλάσσιο περιβάλλον (Tovar-Sánchez et al., 2019), στο οποίο πλέον ανιχνεύονται σε επικίνδυνα υψηλές συγκεντρώσεις. Εκτός Μεσογείου, το νησιωτικό σύμπλεγμα της Χαβάη, οι Κανάριες νήσοι, η Αυστραλία, το Μαϊάμι, η Καλιφόρνια και διάφορες χώρες της Ασίας έχουν έρθει με αντιμέτωπες με το πρόβλημα των αντηλιακών ως ρύποι στο θαλάσσιο περιβάλλον τους, λόγω αυξημένης τουριστικής προσέλευσης.

Όσον αφορά στην έμμεση εισροή των αντηλιακών, οι ενώσεις που απελευθερώνονται στα λύματα και φτάνουν στα εργοστάσια επεξεργασίας λυμάτων, ενδέχεται να μεταφερθούν στη λυματολάσπη λόγω της υψηλής λιποφιλικότητάς τους και της

δυσκολίας να βιοαποικοδομηθούν. Αυτή η λυματολάσπη μπορεί να προορίζεται για χώρους υγειονομικής ταφής ή να χρησιμοποιείται στη γεωργία, και επομένως οι ενώσεις να εισέλθουν στα υπόγεια ύδατα. Επιπλέον, ένα κλάσμα μετά την επεξεργασία των λυμάτων, που δύνανται να περιέχει τα αντηλιακά φίλτρα απορρίπτεται απευθείας σε φυσικές παροχές νερού, κυρίως θάλασσες ή ακόμη και λίμνες και ποτάμια, από όπου κατανέμονται ταχέως και ευρέως τόσο στο ύδατα, όσο και στα ιζήματα και τους ζωντανούς οργανισμούς όπου και βιοσυσσωρεύονται



Σχήμα 2: Κύριες οδοί εισόδου αντηλιακών στο περιβάλλον

(Πηγή: Giokas et al., 2007)

(Gago-Ferrero et al., 2011). Μετά την είσοδό τους στο θαλάσσιο περιβάλλον, ορισμένα οργανικά φίλτρα UV υφίστανται φωτοαποικοδόμηση κατά την έκθεσή τους στην υπεριώδη ακτινοβολία ή βιοαποικοδομούνται από τους οργανισμούς. Κατά συνέπεια, συχνά δεν ανιχνεύονται ή ανιχνεύονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, λόγω της υποβάθμισής τους σε μικρότερα μόρια.

Η πορεία των αντηλιακών στο θαλάσσιο περιβάλλον, μετά την είσοδό τους, εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Σύμφωνα με υπολογισμούς ισοζυγίου μάζας, διάφοροι μηχανισμοί συμβάλουν στην απομάκρυνσή τους από τη στήλη νερού, χωρίς ωστόσο ποτέ να απομακρύνονται σε ποσοστό 100%. Η σχετικά υψηλή τιμή του συντελεστή K_{oc} (συντελεστής οργανικού άνθρακα- Organic carbon) που διαθέτουν, υποδηλώνει ότι αυτές οι ενώσεις συνδέονται με στερεά σωματίδια, ειδικά με εκείνα με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικές ύλες, έτσι είναι δυνατό να απομακρύνονται από τη στήλη νερού μέσω διαδικασιών προσρόφησης και καθίζησης.

Για παράδειγμα, η ένωση 4-μεθοξυκινναμωμικό 2- αιθυλεξύλιο (EMC- Ethylhexyl methoxycinnamate) αποδείχθηκε ότι διασπάται σχετικά γρήγορα στα επιφανειακά νερά, παρά τις υψηλές τιμές του συντελεστή K_{ow} και του K_{oc} . Σε περιβάλλον που υπάρχουν εισροές από δίκτυα επεξεργασίας αποβλήτων, το ποσοστό απομάκρυνσης του EMC ήταν 1,03% ανά ώρα, με τον αντίστοιχο χρόνο ημίσειας ζωής στις 0,67 ώρες. Ο χρόνος ημίσειας ζωής μιας δραστικής- τοξικής ουσίας είναι ο χρόνος που απαιτείται ώστε η συγκέντρωση της ουσίας στο αίμα ή το πλάσμα να μειωθεί κατά 50%. Ο χρόνος αυτός ήταν 6 φορές υψηλότερος από το ρυθμό ζήτησης του βιολογικού οξυγόνου (BOD) στο ίδιο περιβάλλον (Sabaliunas et al., 2000). Το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand, BOD) αναφέρεται στην βιοοξείδωση ενός λύματος και είναι η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται να λάβουν οι αερόβιοι μικροοργανισμοί, για να αναπτυχθούν και να πεθάνουν, καταναλώνοντας τα θρεπτικά οργανικά συστατικά που περιέχονται σε ποσότητα λύματος ενός λίτρου, στους 20 °C. Το απαιτούμενο οξυγόνο μετριέται σε mg/ L. Από την άλλη, η ένωση 3-(4'-μεθυλοβενζυλιδενο)-d-1-καμφορά (MBC- 4-methylbenzylidene camphor) αν και θεωρείται χημικά σταθερή και μη βιοαποικοδομήσιμη, παρουσίασε ασυνήθιστα ποσοστά ρυθμού απομάκρυνσης σε νερά λίμνης που δεν μπορούν να οφείλονται μόνο στην αραίωση και σε καθίζησης.

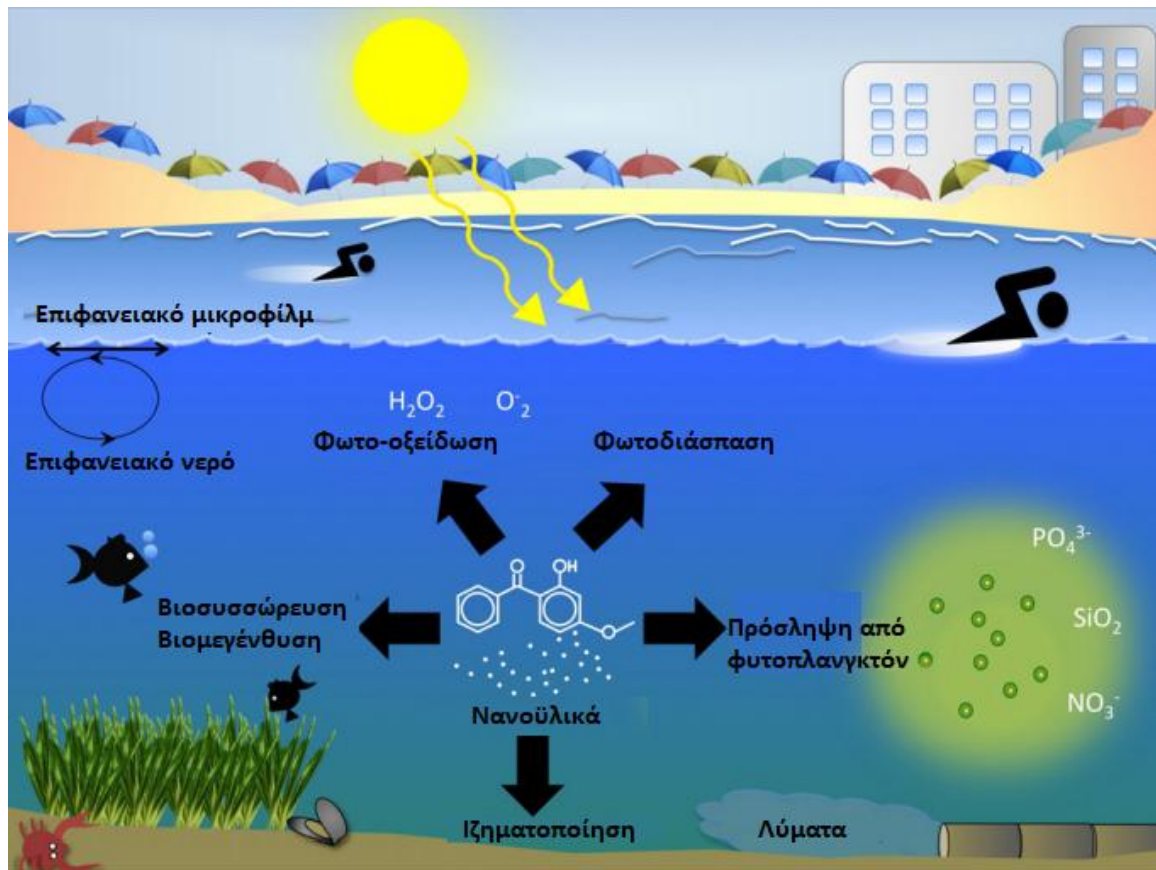
Με βάση αυτά τα δεδομένα, φαίνεται πως άλλοι μηχανισμοί απομάκρυνσης, όπως τα φωτοχημικά φαινόμενα, είναι περισσότερο αποτελεσματικοί και ευθύνονται για την απομάκρυνση των ρύπων από τα νερά. Η διάσπαση των χημικών ενώσεων των αντηλιακών κάτω από την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας είναι ένας από αυτούς τους μηχανισμούς, ο οποίος οδηγεί στο σχηματισμό οξειδωτικών ριζών ως προϊόντα της αντίδρασης, που μπορούν να εμπλέκονται σε πολλές τοξικές επιδράσεις. Το 2-φαινυλοβενζιμιδοζολο-5-σουλφονικό οξύ (PBS- Phenylbenzimidazole sulfonic acid)

έδειξε ισχυρές οξειδωτικές ιδιότητες όταν ακτινοβολήθηκε με υπεριώδη ακτινοβολία σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα, δημιουργώντας μια ποικιλία ελευθέρων ριζών και δραστικών μορφών οξυγόνου. Ομοίως, το Αιθοξυλιωμένο 4-αμινοβενζοϊκό αιθύλιο PABA βρέθηκε να παράγει μονομοριακό οξυγόνο, ενώ και για άλλες ενώσεις (π.χ. βενζοφαινόνη-3 και EMC) ανιχνεύθηκαν ελεύθερες ρίζες μετά την ακτινοβόλησή τους σε υδατικά διαλύματα. Σε νερό πισίνας και στη θάλασσα, το EDP φαίνεται να είναι ιδιαίτερα ευπαθές στην ηλιακή ακτινοβολία, με εκτιμώμενο χρόνο ημίσειας ζωής τις 32-39 ώρες υπό φυσικές συνθήκες ηλιοφάνειας, ενώ η διαλυμένη οργανική ύλη που υπάρχει στο περιβάλλον βρέθηκε να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση του PABA, λόγω συμβολής στην καθυστέρηση της φωτολυτικής αντίδρασης. Γενικά, σύμφωνα με τα πρόσφατα ερευνητικά δεδομένα η διαλυμένη οργανική ύλη, τα νιτρικά ιόντα και το χλώριο παίζουν καθοριστικό ρόλο στη φωτοχημική απομάκρυνση των αντηλιακών στο θαλάσσιο περιβάλλον (Giokas et al., 2007).

3.2 Φυτικοχημικές διεργασίες και μετασχηματισμοί

Όπως αναφέρθηκε, τα φωτοχημικά φαινόμενα είναι εκείνα τα οποία θα καθορίσουν τελικά την τύχη των αντηλιακών στο υδάτινο περιβάλλον. Η φωτοδιάσπαση και η φωτοενεργοποίηση της τοξικότητας των UV-φίλτρων είναι οι δυο διεργασίες στις οποίες υπόκεινται συνήθως μετά την είσοδό τους στο νερό. Αυτές οι διεργασίες φωτο αποικοδόμησης και ενεργοποίησης μπορεί να συμβούν απευθείας στα επιφανειακά νερά ή και με έμμεση φωτόλυση των ουσιών. Η άμεση φωτόλυση συνεπάγεται την διάσπαση της ένωσης αμέσως μετά την απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας, ενώ η έμμεση φωτόλυση περιλαμβάνει και άλλους παράγοντες που καθιστούν την ουσία πιο ευαίσθητη στην ηλιακή ακτινοβολία. Τέτοιοι παράγοντες είναι η διαλυμένη οργανική ύλη (Dissolved Organic Matter-DOM), τα είδη δραστικού οξυγόνου (Reactive Oxygen Species- ROS) ή άλλες ανόργανες ουσίες (π.χ. νιτρικά ιόντα, διττανθρακικά, NaCl ή TiO₂). Ο φωτοϊσομερισμός μερικών οργανικών φίλτρων UV μπορεί να συμβεί σε φυσικά νερά, όπως συμβαίνει με την 3-(4'-μεθυλοβενζυλιδενο)-d-1-καμφορά (4-MBC), ενώ άλλα όπως η βενζοφαινόνη-3 (BZ-3) χάνει τις δυο μεθυλομάδες της και διασπάται σε βενζοφαινόνη-1 (BZ-1). Κατά την παρουσία διαλυμένης οργανικής ύλης, υπεριώδους ακτινοβολίας ή δραστικών μορφών οξυγόνου, το παρα-αμινοβενζοϊκό οξύ (PABA) πολυμερίζεται σε δραστικά ενδιάμεσα προϊόντα (Zhou et al., 2013), ενώ το όκτο-μεθοξυκινναμωμικό οξύ (OMC) μπορεί να

φωτοαποικοδομηθεί, σε διμερή και κυκλοδιμερή. Πέρα όμως από την επίδραση που μπορεί να έχουν οι δραστικές μορφές οξυγόνου στη φωτοδιάσπαση και ενεργοποίηση των φίλτρων μην ξεχνάμε πως αυτά τα ίδια αποτελούν προϊόντα φωτοδιάσπασης των οργανικών ουσιών. Έχει αποδειχθεί ότι κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία τα οργανικά φίλτρα UV BZ-3, οκτοκρυλένιο (OCR), OMC, 2-φαινυλοβενζιμιδοζολο-5-σουλφονικό οξύ και τα άλατά του με κάλιο, νάτριο και τριαιθανολαμίνη (PBS), το PABA κ.α. βρισκόμενα σε υδατικά διαλύματα μπορούν να διασπαστούν προς σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων ROS. Οι Sánchez-Quiles και Tovar Sánchez (2014) απέδειξαν ότι τα αντηλιακά μπορεί να αυξήσουν τη συγκέντρωση του H₂O₂ έως 270 nM την ημέρα στα νερά μιας παραλίας της Μεσογείου. Αυτές οι οξειδωτικές μορφές οξυγόνου μπορούν να προκαλέσουν βλάβες στα λιπίδια, τις πρωτεΐνες και το DNA και είναι πιθανό να δημιουργήσουν υψηλά επίπεδα στρες στους θαλάσσιους οργανισμούς. Άλλες μελέτες έχουν δείξει ότι τα ανόργανα φίλτρα UV μπορούν επίσης να παράγουν μορφές ROS, ιδιαίτερα τοξικές για το θαλάσσιο φυτοπλαγκτόν (Miller et al., 2012). Η τοξικότητα του νανο-TiO₂ ενεργοποιείται λόγω των φωτοχημικών του ιδιοτήτων, κάτω από την ηλιακή ακτινοβολία, και εξαρτάται από την ένταση της ακτινοβολίας, τη δομή του κρυστάλλου και τη συγκέντρωση των νανοσωματιδίων.



Εικόνα 5: Κατανομή μετά τις φυσικοχημικές διεργασίες

(Πηγή: Sambandan et al., 2011)

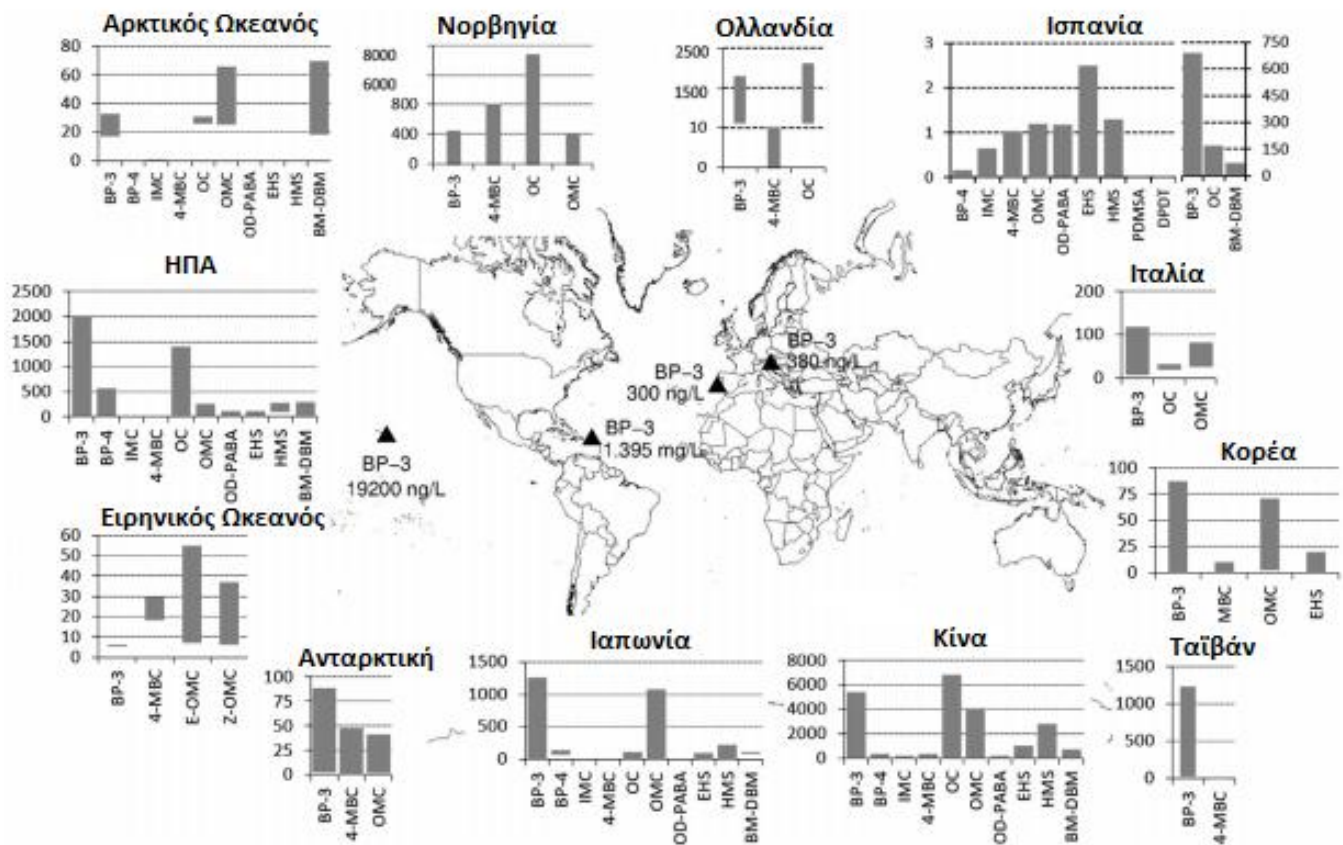
3.3 Αναλυτική μεθοδολογία προσδιορισμού και επίπεδα συγκεντρώσεων αντηλιακών στο θαλάσσιο περιβάλλον

Για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των επιπέδων των αντηλιακών και των προϊόντων διάσπασής τους χρησιμοποιούνται κυρίως χρωματογραφικές τεχνικές, λόγω της αυξημένης ευαισθησίας και εκλεκτικότητάς τους. Για τον προσδιορισμό των πολικών, λιγότερο πτητικών οργανικών φίλτρων, οι οποίες είναι σχετικά υδρόφιλες χρησιμοποιείται η υγρή χρωματογραφία (Liquid Chromatography- LC), ενώ για τις πτητικές ενώσεις και τα προϊόντα διάσπασής τους προτιμάται η αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography- GC). Η υγρή χρωματογραφία LC υψηλής απόδοσης (High Pressure Liquid Chromatography) σε συνδυασμό με διάφορους ανιχνευτές (συστοιχίας διοδίων -DAD ή υπεριώδους ακτινοβολίας- UV), χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των οργανικών φίλτρων UV σε καλλυντικά και σε περιβαλλοντικά δείγματα, όπως θαλασινό νερό, ιζήματα και οργανισμούς. Ωστόσο, τόσο οι αέριοι χρωματογράφοι όσο και οι υγροί όταν συζευχθούν με ανιχνευτές φασματομετρίας μαζών (Mass Spectrometry) και

ειδικότερα με τετραπολικούς αναλυτές μαζών (MS/MS και Time of Flight- TOF) μπορούν να επιτύχουν ιδιαίτερα χαμηλά όρια ανίχνευσης (Limits of detection –LOD) των οργανικών ουσιών σε διάφορα υποστρώματα και επομένως μπορούν να ταυτοποιήσουν την ύπαρξη αναδύομενων ρύπων, όπως τα αντηλιακά, ακόμη και σε συγκεντρώσεις της τάξεως των ppb (parts per billion- μέρη στο δισεκατομμύριο). Οι φασματομετρικές τεχνικές βασίζονται στον διαχωρισμό και την ταυτοποίηση των ιοντικών θραυσμάτων των μορίων, με βάση τον λόγο της μάζας προς το φορτίο τους (m/z). Ανάλογα με την πολικότητα που παρουσιάζουν τόσο τα φίλτρα, όσο και τα προϊόντα διάσπασής τους ή οι μεταβολίτες τους, επιλέγεται κατάλληλος τρόπος ιοντισμού των ενώσεων (αρνητικός ή θετικός).

Διερευνώντας την υπάρχουσα βιβλιογραφία, διακρίνουμε πως η GC είναι η συνηθέστερη τεχνική για τον προσδιορισμό των επιπέδων των οργανικών φίλτρων σε θαλασσίνο νερό, ιζήματα και οργανισμούς. Αν και η GC σε συνδυασμό με ανιχνευτές MS ή MS/MS αποδίδει χαμηλά LOD, απαιτείται συνήθως ένα επιπλέον στάδιο παραγωγοποίησης των πολικών μη πτητικών ενώσεων των σταθερών οργανικών φίλτρων, που εμπεριέχουν στο μόριό τους υδροξυλιωμένες ομάδες, πχ. βενζοφαινόνες, σαλικυλικά οξέα. Παρόλα αυτά, για μελέτες που αποσκοπούν σε ταυτοποίηση όλων των ειδών και του εύρους των φίλτρων και των παραγώγων τους, η LC θεωρείται η ενδεδειγμένη αναλυτική μεθοδολογία, αν και εμπεριέχει κάποια σφάλματα που είναι δυνατό να αλλοιώσουν τις πραγματικές τιμές των συγκεντρώσεων, για αυτό και πρέπει να εφαρμόζεται προσεκτικά (Salvador και Chisvert, 2005, Kotnik et al. 2014, Baron et al., 2013). Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες με στόχο τον προσδιορισμό των επιπέδων των αντηλιακών φίλτρων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Οι περισσότερες από αυτές ποσοτικοποιούν τα επίπεδά τους στο θαλασσίνο νερό και τα ιζήματα.

Επίπεδα συγκεντρώσεων στο θαλασσίνο νερό



Σχήμα 3: Παγκόσμια κατανομή και συγκεντρώσεις φίλτρων στο θαλασσινό νερό (ng L^{-1})

(Πηγή: Cadena-Aizaga et al., 2020)

Έχουν εντοπιστεί τα περισσότερα οργανικά φίλτρα UV που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση των αντηλιακών σε δείγματα θαλασσινού νερού που έχουν συλλεχθεί σε όλο τον κόσμο. Στο παραπάνω Σχήμα 3 απεικονίζεται η κατανομή και οι συγκεντρώσεις των οργανικών φίλτρων που έχουν εντοπισθεί παγκοσμίως. Οι περισσότερες δειγματοληψίες ελέγχου διενεργούνται κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, όπου αναμένονται και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις. Σημαντικές εποχιακές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων έχουν παρατηρηθεί στο Χονγκ Κονγκ, την Ιαπωνία, την Κορέα και τις Μεσογειακές χώρες, όπου παρατηρήθηκαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις κατά το χειμώνα. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η συγκέντρωση των φίλτρων αυξήθηκε έως 4,4 φορές κατά τη διάρκεια της περιόδου διακοπών (Ιούνιος-Αύγουστος), σε σύγκριση με την περίοδο πριν από αυτές. Δεκατέσσερις από τις είκοσι πέντε ενώσεις που επιτρέπονται να χρησιμοποιούνται ως φίλτρα στην Ε.Ε. εντοπίστηκαν στο θαλασσινό νερό από διάφορες χώρες. Σχεδόν όλες οι οικογένειες φίλτρων UV (εκτός από τις τριαζίνες και τα παράγωγα του βενζυλμαλονικού εστέρα) έχουν εντοπιστεί, ακόμη και σε χώρες που δεν υπάρχει έντονη ανθρώπινη δραστηριότητα, λόγω

μεταφοράς τους από θαλάσσια ρεύματα ή μέσω αέριων σωματιδίων της ατμόσφαιρας.

Το οργανικό φίλτρο βενζοφαινόνη-3 (BP-3) είναι εκείνο που ανιχνεύεται συχνότερα, σε όλες τις χώρες, μιας και η χρήση του επιτρέπεται από τη νομοθεσία παγκοσμίως, έρχεται πρώτο στις προτιμήσεις των καταναλωτών και επίσης έχει τον χαμηλότερο ρυθμό φωτοαποικοδόμησης από τα υπόλοιπα οργανικά φίλτρα UV. Το BP-3 εμφανίζεται σε συγκεντρώσεις από ng L^{-1} έως mg L^{-1} . Η υψηλότερη συγκέντρωση του BP-3 ($1,395 \text{ mg L}^{-1}$) έχει βρεθεί στον κόλπο Trunk του Αγίου Ιωάννη, Παρθένου Νήσοι ΗΠΑ, όταν 180 κολυμβητές ήταν παρόντες στον κόλπο την ώρα της δειγματοληψίας, ενώ ο κόλπος δέχεται έως και 2000 επισκέπτες την ημέρα. Υψηλές συγκεντρώσεις έχουν εντοπιστεί και στη Χαβάη ($19,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), στον κόλπο Maunaloa, αλλά και στην Γαλικία της Ισπανίας ($692 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), σε δείγματα νερού που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Και στην Κίνα, ανιχνεύθηκαν χαμηλότερες αλλά σημαντικές συγκεντρώσεις BP-3 (5429 ng L^{-1}) σε δείγματα που συλλέχθηκαν από μια δημοφιλή παραλία στο Χονγκ Κονγκ κατά τη διάρκεια της θερινής περιόδου, καθώς και από το κανάλι Victoria Harbour κοντά στο οποίο βρίσκεται μονάδα επεξεργασίας λυμάτων, στην οποία καταλήγει το 70% των απορρίψεων από τον πληθυσμό του Χονγκ Κονγκ, κάτι που επισημαίνει την επιβάρυνση των υδάτων από τις έμμεσες οδούς. Στην Ισπανία και συγκεκριμένα σε δείγμα νερού από το νησί Γκραν Κανάρια, ανιχνεύθηκε το BP-3 σε σημαντικές συγκεντρώσεις, με μέση τα $3316,7 \text{ ng L}^{-1}$, για αρκετούς μήνες, λόγω του παρατεταμένου καλοκαιριού που επικρατεί στη συγκεκριμένη περιοχή. Στη Νότια Καρολίνα (ΗΠΑ), την Ολλανδία, την Ιαπωνία και την Ταϊβάν, το BP-3 έχει επίσης εντοπιστεί με μέσες συγκεντρώσεις παρουσίας τα 10 – 2013, 10 – 1540, 9– 1258 και 18,8- 1233 ng L^{-1} αντιστοίχως, με τις τιμές να αντιστοιχούν σε δείγματα που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού σε παραλίες όπου διενεργούνται διάφορες δραστηριότητες αναψυχής. Άλλες ευρωπαϊκές χώρες, όπως η Νορβηγία, η Σλοβενία και η Πορτογαλία, παρουσιάζουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις, της τάξεως των 13 – 439, 96 – 380 και $<300 \text{ ng L}^{-1}$ αντιστοίχως (Cadena-Aizaga et al., 2020).

Το δεύτερο φίλτρο UV που ανιχνεύεται συχνότερα στο θαλασσινό νερό είναι το όκτο-μεθοξυκιναμωμικό οξύ ή μεθοξυκιναμωμικό αιθυλεξύλιο ή οκτινοξάτη (OMC). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις έχουν βρεθεί στην Κίνα (4043 ng L^{-1}), την Ισπανία (1200 ng L^{-1}) και την Ιαπωνία (1080 ng L^{-1}). Οι υψηλές τιμές αντιστοιχούν σε

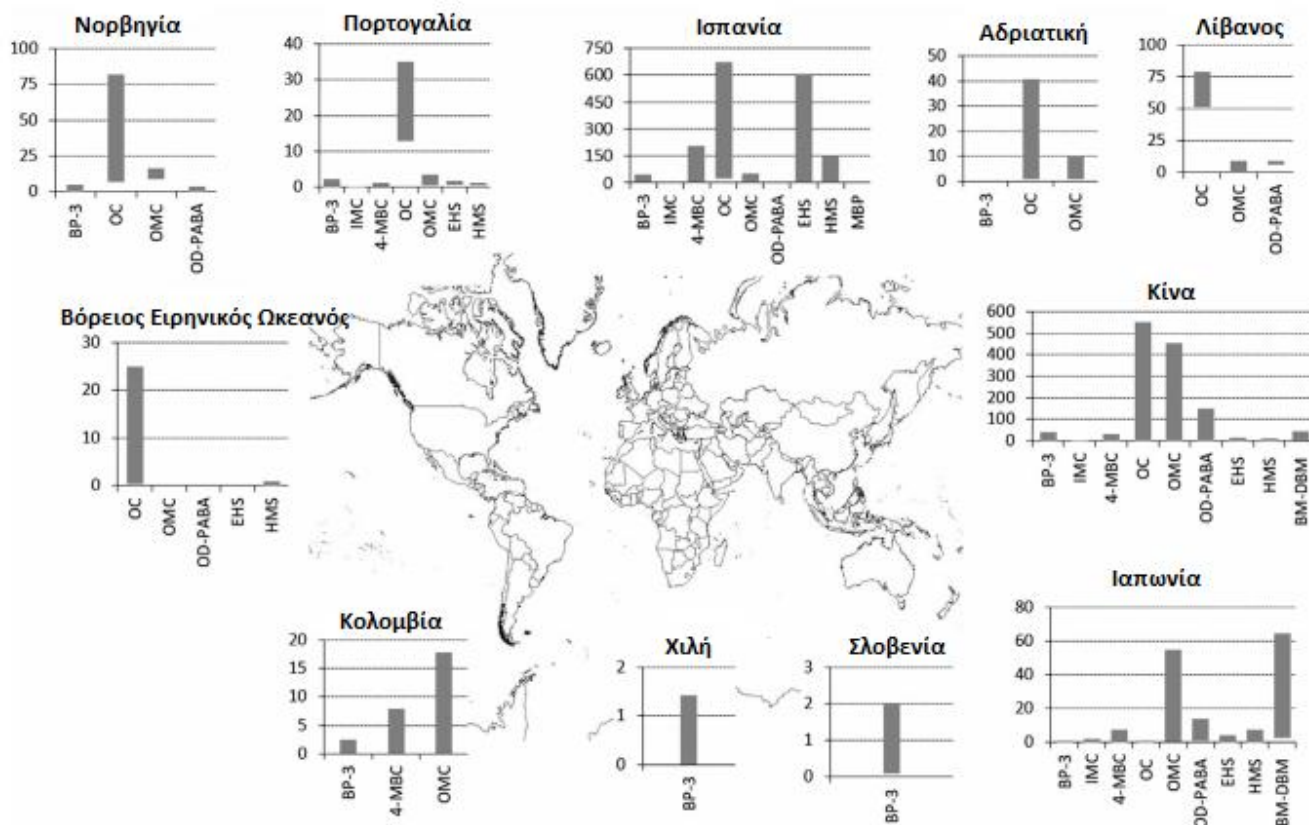
δείγματα που συλλέχθηκαν από παραλίες κατά τη θερινή περίοδο. Άλλη συχνά προσδιοριζόμενη ένωση σε δείγματα θαλασσινού νερού είναι το οκτοκυκλένιο (OC), για την οποία η μέγιστη συγκέντρωση ($171 \mu\text{g L}^{-1}$) ανιχνεύθηκε σε περιοχές έντονης κολυμβητικής δραστηριότητας στην Ισπανία κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Στη Νορβηγία, υψηλή συγκέντρωση του OC (7301 ng L^{-1}) εντοπίστηκε σε δείγματα που συλλέχθηκαν από πολυσύχναστη παραλία κατά τη θερινή περίοδο, όπου η πλειονότητα των κολυμβητών ήταν παιδιά.

Το φίλτρο διμεθυλ-PABA έχει ανιχνευθεί σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από $0,03$ έως 1187 ng L^{-1} στην Αρκτική, την Κίνα, την Ιαπωνία, την Ισπανία και τις ΗΠΑ. Ωστόσο, δεν έχει ανιχνευθεί τόσο σε χώρες με αρκετό τουρισμό, όπως η Ισπανία, μιας και τείνει να καταργηθεί η χρήση της, λόγω φωτοαλλεργικών επιδράσεων που επιδεικνύει. Παρόλα αυτά, η χρήση του ακόμη επιτρέπεται με βάση τη νομοθεσία της ΕΕ (Tsui et al., 2014, Bratkovics et al., 2013).

Σχετικά με τα ανόργανα φίλτρα UV, οι Sánchez-Quiles και Tovar Sánchez (2014) υπολόγισαν ότι σε μια τουριστική παραλία κατά τη διάρκεια μιας θερινής ημέρας, περίπου 4 κιλά νανοσωματιδίων TiO_2 θα μπορούσαν να απελευθερωθούν από αντηλιακά στο νερό. Σε μια πιο γενική εκτίμηση, οι Wong et al. (2010) υπολόγισαν ότι περίπου 250 τόνοι νανοσωματιδίων TiO_2 θα μπορούσαν ενδεχομένως να καταλήξουν στις παγκόσμιες θάλασσες από τα αντηλιακά.

Επίπεδα συγκεντρώσεων σε ιζήματα

Τα ιζήματα θεωρούνται ως ένα υπόστρωμα στα οποία ανιχνεύονται οι οργανικές λιπόφιλες ενώσεις σε υψηλές συγκεντρώσεις, ιδιαίτερα όταν αυτά βρίσκονται σε τοποθεσίες κοντά σε μονάδες επεξεργασίας λυμμάτων. Λόγω της έλλειψης φωτός στα



Σχήμα 4: Παγκόσμια κατανομή και συγκεντρώσεις φίλτρων στα ιζήματα (ng g^{-1})

(Πηγή: Cadena-Aizaga et al., 2020)

βάθη στα οποία βρίσκονται τα ιζήματα, οι ενώσεις οι οποίες εναποτίθενται σε αυτά, δεν φωτοδιασπώνται εύκολα.

Οι πληροφορίες σχετικά με τα επίπεδα των ενώσεων των αντηλιακών στα ιζήματα είναι περιορισμένες, συγκριτικά με εκείνες για την παρουσία τους στο θαλάσσιο νερό. Το Σχήμα 4 παρουσιάζει την παγκόσμια κατανομή και τις συγκεντρώσεις των οργανικών φίλτρων UV στα θαλάσσια ιζήματα.

Οι οργανικές ενώσεις με $\log K_{ow}$ μεταξύ 4 και 7 είναι εκείνες που τείνουν να βιοσυσσωρεύονται σε ιζήματα και οργανισμούς, λόγω της υδροφοβικότητάς τους. Το UV φίλτρο που ανιχνεύεται συχνότερα στα ιζήματα είναι το οκτοκυρλένιο- OC, πιθανώς λόγω της υψηλής λιπόφιλης συμπεριφοράς του ($\log K_{ow} = 6,88$) και της τάσης να προσροφάται στα ιζήματα ή στην οργανική ύλη. Η μέγιστη συγκέντρωσή του που έχει προσδιοριστεί, εκφρασμένη σε ξηρό βάρος (dry weight- d.w.), ήταν σε ιζήματα από το νησί Γκραν Κανάρια της Ισπανίας και ήταν της τάξεως των $670 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ Η δεύτερη υψηλότερη συγκέντρωση του OC, $551 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$, μετρήθηκε σε ιζήματα προερχόμενα από δύο αλιευτικά λιμάνια της Κίνα (Nakata et al., 2009).

Μια άλλη ένωση που προσδιορίζεται συχνά στα ιζήματα είναι το OMC, για την οποία η υψηλότερη συγκέντρωση ($456 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$) προσδιορίστηκε σε δείγματα ιζημάτων από αλιευτικό λιμάνι της Κίνας, όπου και αυτό βρισκόταν κοντά σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων (Huang et al., 2016).

Το BP-3 είναι επίσης μια ένωση που υπάρχει στα ιζήματα, παρόλα αυτά, εντοπίζεται σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις ($0,05\text{-}47 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$) λόγω του χαμηλότερου $\log K_{ow}$ (4.79), και έτσι είναι λιγότερο πιθανό να βρεθεί σε αυτό το υπόστρωμα σε σχέση με τις άλλες ενώσεις.

Η υψηλότερη συγκέντρωση του διμεθυλ-BAPA ανιχνεύθηκε και πάλι σε δείγματα από την Κίνα ($150 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$), ενώ στην Ισπανία, βρέθηκε σε συγκεντρώσεις $10,2 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ Σε άλλες τοποθεσίες, όπως η Ιαπωνία, ο Λίβανος, ο Βόρειος Ειρηνικός Ωκεανός και η Νορβηγία οι συγκεντρώσεις του στα ιζήματα ήταν μεταξύ $0,8$ και $13,9 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ και σχετίζονται με απορρίψεις λυμάτων από διαφορετικές πηγές.

Και στην περίπτωση των ιζημάτων παρατηρείται μια εποχιακή διακύμανση των επιπέδων στις συγκεντρώσεις των φίλτρων, η οποία σχετίζεται τόσο με τη θερμοκρασία όσο και με τα επίπεδα υγρασίας στην ατμόσφαιρα (Cadena-Aizaga et al., 2020). Στον Πίνακα 4 που ακολουθεί, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα ποσοτικά στοιχεία που έχουν προκύψει από διάφορες μελέτες για την παρουσία των οργανικών φίλτρων στο θαλασσινό νερό και τα ιζήματα.

Πίνακας 4: Ποσοτικά στοιχεία παρουσίας οργανικών φίλτρων στο θαλασσινό νερό και τα ιζήματα

Ουσία	Είδος δείγματος	Μέση τιμή συγκεντρώσεων σε ένα σημείο δειγματοληψίας	Εύρος μέσων τιμών συγκεντρώσεων πολλών σημείων δειγματοληψίας	Περιοχή	Αναφορά
Βενζοφαινόνη-3 (BP-3)	Θαλασσινό νερό	$1,395 \text{ mg L}^{-1}$		Παρθένοι Νήσοι, ΗΠΑ	Downs et al., 2016
Βενζοφαινόνη-3 (BP-3)	Θαλασσινό νερό	$19,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$		Χαβάη, ΗΠΑ	Downs et al., 2016
Βενζοφαινόνη-3 (BP-3)	Θαλασσινό νερό	$692 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$		Γαλικία, Ισπανία	Vila et al., 2016
Βενζοφαινόνη-3 (BP-3)	Θαλασσινό νερό	5429 ng L^{-1}		Χονγκ Κονγκ, Κίνα	Tsui et al., 2014
Βενζοφαινόνη-3	Θαλασσινό	$3316,7 \text{ ng L}^{-1}$		Γκραν Κανάρια,	Sánchez-

(BP-3)	νερό			Ισπανία	et al., 2014
Βενζοφαινόνη-3 (BP-3)	Θαλασσινό νερό		10 – 2013 ng L ⁻¹	Νότια Καρολίνα, ΗΠΑ	Cadena-Aizaga et al., 2020
Βενζοφαινόνη-3 (BP-3)	Θαλασσινό νερό		10 – 1540 ng L ⁻¹	Ολλανδία	Cadena-Aizaga et al., 2020
Βενζοφαινόνη-3 (BP-3)	Θαλασσινό νερό		9 – 1258 ng L ⁻¹	Ιαπωνία	Cadena-Aizaga et al., 2020
Βενζοφαινόνη-3 (BP-3)	Θαλασσινό νερό		18,8 – 1233 ng L ⁻¹	Ταϊβάν	Cadena-Aizaga et al., 2020
Βενζοφαινόνη-3 (BP-3)	Θαλασσινό νερό		13 – 439,9 ng L ⁻¹	Νορβηγία	Kotnik et al., 2014
Βενζοφαινόνη-3 (BP-3)	Θαλασσινό νερό		96 – 380 ng L ⁻¹	Σλοβενία	Langford et al., 2018
Βενζοφαινόνη-3 (BP-3)	Θαλασσινό νερό		< 300 ng L ⁻¹	Πορτογαλία	Cadena-Aizaga et al., 2020
Οκτινοξάτη (OMC)	Θαλασσινό νερό	4043 ng L ⁻¹		Κίνα	Tsui et al., 2014
Οκτινοξάτη (OMC)	Θαλασσινό νερό	1200 ng L ⁻¹		Ισπανία	Vila et al., 2016
Οκτινοξάτη (OMC)	Θαλασσινό νερό	1080 ng L ⁻¹		Ιαπωνία	Sankoda et al., 2015
Οκτινοξάτη (OMC)	Ιζήματα	456 ng g ⁻¹		Κίνα	Huang et al., 2016
Οκτοκρυλένιο (OC)	Θαλασσινό νερό	171 µg L ⁻¹		Ισπανία	Vila et al., 2016
Οκτοκρυλένιο (OC)	Θαλασσινό νερό	7301 ng L ⁻¹		Νορβηγία	Langford et al., 2018
Οκτοκρυλένιο (OC)	Ιζήματα	670 ng g ⁻¹		Γκραν Κανάρια, Ισπανία	Sankoda et al., 2015
Οκτοκρυλένιο (OC)	Ιζήματα	551 ng g ⁻¹		Κίνα	Nakata et al., 2009
διμεθυλ-PABA	Θαλασσινό νερό		0,03 – 1187 ng L ⁻¹	Κίνα/ Ιαπωνία	Tsui et al., 2014
διμεθυλ-PABA	Θαλασσινό νερό	5,8 ng L ⁻¹		Γκραν Κανάρια, Ισπανία	Bratkovics et al., 2013
διμεθυλ-PABA	Ιζήματα	150 ng g ⁻¹		Κίνα	Tsui et al., 2014
διμεθυλ-PABA	Ιζήματα		0,8 – 13,9 ng g ⁻¹	Βόρειος Ειρηνικός Ωκεανός/ Νορβηγία	Langford et al., 2018

3.5 Ρύπανση από υλικά συσκευασίας







Ένα ακόμη περιβαλλοντικό πρόβλημα το οποίο εγείρεται, λόγω της εκτεταμένης χρήσης των αντηλιακών, είναι η ρύπανση από τα υλικά συσκευασίας. Αν και το είδος αυτών των ρύπων δεν θεωρείται ως αναδυόμενος, όπως τα φίλτρα UV των αντηλιακών, η συμβολή τους στην περιβαλλοντική ρύπανση είναι σημαντική, αν αναλογιστεί κανείς την ποσότητα των συσκευασιών που απορρίπτεται μετά τη χρήση των αντηλιακών, σε παγκόσμια κλίμακα.

Γενικά, τα υλικά συσκευασίας θα πρέπει να πληρούν κάποια βασικά κριτήρια προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για τη συσκευασία των αντηλιακών και γενικότερα των καλλυντικών προϊόντων. Κάθε υλικό συσκευασίας θα πρέπει να εμποδίζει την ποιοτική υποβάθμιση του συσκευασμένου προϊόντος λόγω της επίδρασης εξωτερικών παραγόντων, να αντέχει στις μηχανικές καταπονήσεις και φθορές, να μην είναι τοξικό, να έχει χαμηλό κόστος και να είναι φιλικό προς το περιβάλλον. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στις συσκευασίες των αντηλιακών είναι το γυαλί και το πλαστικό.

Το γυαλί ως υλικό συσκευασίας χρησιμοποιείται ευρύτατα με το πέρασμα των χρόνων και αποτελείται από τρία φυσικά συστατικά: άμμο, ασβεστόλιθο και ανθρακικό νάτριο. Οι κυριότεροι λόγοι για τους οποίους το γυαλί χρησιμοποιείται στις συσκευασίες είναι η αδιαπερατότητά του, η χημική του αδράνεια με τα συστατικά των αντηλιακών, η αντοχή στη διάβρωση, η δυνατότητα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησής του και το γεγονός ότι δεν διασπάται σε επιβλαβείς χημικές ουσίες στο έδαφος ή στους ωκεανούς. Ωστόσο, στα βασικότερα μειονεκτήματά του συγκαταλέγεται η ευθραυστότητά του και το βάρος του, που δεν το καθιστά εύκολο στη μεταφορά. Δεδομένου του υψηλού ποσοστού ανακύκλωσης των γυάλινων συσκευασιών, προς επαναχρησιμοποίησή τους, στις περισσότερες χώρες, της αντοχής που επιδεικνύουν στη διάσπαση και της φύσης των συστατικών από τα οποία αποτελούνται, η περιβαλλοντική επιβάρυνση που προκύπτει από τις γυάλινες συσκευασίες των αντηλιακών σχετίζεται κυρίως με τη διαδικασία παραγωγής τους, και όχι με την απόρριψή τους μετά τη χρήση. Τα περιβαλλοντικά ζητήματα που προέρχονται από αυτή τη διαδικασία είναι καύση ορυκτών καυσίμων, η απελευθέρωση οξειδίων του αζώτου στην ατμόσφαιρα και αέριων σωματιδίων λόγω των καύσεων και των διεργασιών τήξης και η εξάντληση φυσικών πόρων για την παραγωγή ενέργειας. Παρόλα αυτά, οι τελικές εκπομπές και η επιβάρυνση του

υδάτινους περιβάλλοντος από τις γυάλινες συσκευασίες δεν θεωρείται ως μείζον περιβαλλοντικό πρόβλημα (Saner et al., 2012).

Η πλειοψηφία των αντηλιακών προϊόντων συσκευάζεται σε πλαστικές συσκευασίες, λόγω του χαμηλού τους κόστους και των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Τα πλαστικά αντιπροσωπεύουν μια μεγάλη ομάδα οργανικών πολυμερών που περιλαμβάνει συνθετικά, ημι-συνθετικά ή φυσικά υλικά, τα οποία είναι ελαστικά και μπορούν να λάβουν επιθυμητό σχήμα ως στερεά αντικείμενα. Κατά την IUPAC πολυμερή καλούνται οι χημικές ενώσεις ή τα υλικά, τα μόρια των οποίων αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες (άτομα, μόρια ή και ολόκληρες ενώσεις) συνδεδεμένες μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς με τέτοιο τρόπο ώστε οι ιδιότητές τους να παραμένουν αμετάβλητες κατά την προσθαφαίρεση δομικών μονάδων (IUPAC, 1996). Κατά τον πολυμερισμό, μικρά μόρια, που ονομάζονται μονομερή, συνδυάζονται με χημικό τρόπο για να δημιουργήσουν μεγαλύτερα μόρια τα λεγόμενα μακρομόρια. Ο συνδυασμός εκατοντάδων τέτοιων μακρομορίων σχηματίζει ένα πολυμερές, οι ιδιότητες του οποίου προκύπτουν από τις διάφορες τεχνικές πολυμερισμού που εφαρμόζονται και από το είδος των μονομερών που το απαρτίζουν. Γενικά, τα πλαστικά είναι ελαφριά, παρουσιάζουν υψηλή συγκολλητική ικανότητα και σκληρότητα, είναι ελαστικά, έχουν μικρή θερμική αγωγιμότητα, χαμηλό σημείο τήξης, παρουσιάζουν αντοχή στο χρόνο, είναι αδιαπέραστα από το νερό και ελαφριά (Seppala et al., 1991). Τα πιο συνηθισμένα πλαστικά, τόσο από φυσικά όσο και από συνθετικά πολυμερή, που χρησιμοποιούνται ως υλικά συσκευασίας αντηλιακών και άλλων προϊόντων είναι το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) και το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PETE). Πολλά από αυτά τα πλαστικά είδη είναι ανακυκλώσιμα και διαχωρίζονται ανάλογα με το υλικό τους, με μια διεθνώς αναγνωρίσιμη σήμανση, η οποία βρίσκεται συνήθως στο κάτω μέρος της συσκευασίας. Η σήμανση αυτή απεικονίζεται με το σύμβολο της ανακύκλωσης (ένα τρίγωνο, το οποίο σχηματίζεται από τρία βέλη) και κατατάσσει τα είδη του πλαστικού ανάλογα με την πρώτη τους ύλη, ανεξάρτητα με το αν ανακυκλώνονται ή όχι. Τα προϊόντα διαχωρίζονται με έναν αριθμό από το ένα έως το επτά (1-7), ο οποίος είναι τοποθετημένος μέσα στο τρίγωνο και υποδηλώνει σε ποια κατηγορία υπάγεται το πλαστικό.

ΣΗΜΑΝΣΗ	ΥΛΙΚΟ	ΕΦΑΡΜΟΓΗ
 1 PET	Πολυαιθυλένιο terephthalate (PET)	Μπουκάλια για νερό ή χυμούς, αναψυκτικά, υλικά συσκευασίας τροφίμων
 2 HDPE	Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE)	Πλαστικά μπουκάλια (ιδίως για τρόφιμα και καλλυντικά), φιλμ, πλαστικές τσάντες, καθίσματα
 3 PVC	Πολυβινυλικό χλωρίδιο Υηprlasticised (UPVC) ή πλαστικοποιημένο πολυβινυλικό χλωρίδιο (PPVC)	Πιστωτικές κάρτες, φιλμ περιτυλίγματος, εύκαμπτες συσκευασίες αποθήκευσης και υλικά περιτυλίγματος τροφίμων
 4 LDPE	Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE)	Διαφανείς μεμβράνες περιτυλίγματος τροφίμων, πλαστικές τσάντες, εύκαμπτες συσκευασίες αποθήκευσης
 5 PP	Πολυπροπυλένιο (PP)	Συσκευασίες γιαουρτιού, κύπελλα για γλυκά και μαργαρίνες, ιατρικές συσκευασίες, περιτυλίγματα σνακ, μπουκάλια σαμπουάν, κ.ά.
 6 PS	Πολυστυρόλιο (CP) ή εκτάσιμο πολυστυρόλιο (EPS)	Κύπελλα και πιάτα μιας χρήσης (για ζεστά ή κρύα), συσκευασίες γαλακτοκομικών, κ.ά.
 7 OTHER	Άλλο, συμπεριλαμβανομένου νάλον και ακρυλικού	Ειδικές κατασκευές

Εικόνα 6: Κωδικοποίηση πλαστικών συσκευασιών

(Πηγή: www.wikipedia.com)

Ο καθορισμός της τύχης των πλαστικών συσκευασιών των αντηλιακών στο περιβάλλον, μετά τη χρήση τους είναι αρκετά δύσκολος, λόγω της πολλαπλότητας των πηγών και των διαδρομών εισόδου στο περιβάλλον. Πολλοί είναι εκείνοι οι οποίοι είτε αφήνουν τις άδειες συσκευασίες των αντηλιακών στις ακτές ή τις απορρίπτουν σε μη κατάλληλους κάδους. Ωστόσο, αν και αρκετοί ανακυκλώνουν τις συσκευασίες των αντηλιακών, μόνο ένα μικρό ποσοστό των πλαστικών απορριμμάτων ανακυκλώνεται επιτυχώς. Το υψηλό κόστος της ανακύκλωσής τους σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος παραγωγής νέων πολυμερών καθιστούν τη διαδικασία ανακύκλωσης μη κερδοφόρα, έως και επιζήμια, αν παράλληλα δεν επιδοτείται από κυβερνητικές επιδοτήσεις. Έτσι λοιπόν, τα πλαστικά έχουν εντοπιστεί σε ολόκληρο τον κόσμο, στην ατμόσφαιρα και κυρίως στο θαλάσσιο περιβάλλον από τα επιφανειακά ύδατα ως τα βάθη, μέσω πλήθους εισόδων.

Μόλις βρεθούν στο περιβάλλον, τα πλαστικά μπορούν να υποστούν αποδόμηση μέσω αβιοτικών ή και βιοτικών διεργασιών, μείωση της δομικής τους ακεραιότητας και κατακερματισμό τους σε μικρότερα θραύσματα (da Costa, 2018). Η αβιοτική αποδόμηση εξαρτάται από τον τύπο του πολυμερούς από το οποίο έχει

παρασκευαστεί το πλαστικό και πραγματοποιείται μέσω φωτολυτικής διάσπασης ή υδρόλυσης. Ωστόσο, αυτοί οι μηχανισμοί αποδόμησης μπορούν να οδηγήσουν στην παράλληλη απελευθέρωση παραπροϊόντων αποδόμησης ή σε προϊόντα που δεν μπορούν να αποδομηθούν από το φυσικό περιβάλλον. Οι βιολογικοί μηχανισμοί της αποδόμησης των πλαστικών περιλαμβάνουν αρχικά την υδρόλυση της πολυμερικής αλυσίδας, λόγω της ενζυματικής δραστηριότητας και στη συνέχεια την περαιτέρω διάσπασή της από τους ζωντανούς οργανισμούς σε υδατοδιαλυτά ολιγομερή και μονομερή (Lambert et al., 2014). Τα μικρότερα αυτά θραύσματα, είναι γνωστά ως δευτερογενή πλαστικά και τα ακόμη μικρότερα ως «νανοπλαστικά», με τάξη μεγέθους μικρότερη του 1 μm.

Η αλληλεπίδραση των θαλάσσιων οργανισμών με τα πλαστικά οδηγεί σε ένα ευρύ φάσμα συνεπειών, τόσο άμεσων όσο και έμμεσων, συμπεριλαμβανομένου και του θανάτου, ειδικότερα σε περίπτωση κατάποσης των πλαστικών. Πέρα όμως από την κατάποση, πιθανές είναι η εμπλοκή- παγίδευση των ζώων, η περαιτέρω μεταφορά των πλαστικών από τους οργανισμούς, η δημιουργία νέων ενδιαιτημάτων και η εισβολή νέων ειδών σε ξένα οικοσυστήματα. Επιπρόσθετα, μεγάλες συγκεντρώσεις των αποδομημένων πλαστικών ή μικροπλαστικών μπορούν να είναι βλαπτικές για τις οικοφυσιολογικές λειτουργίες που εκτελούνται από τους θαλάσσιους οργανισμούς. Η μακροχρόνια πρόσληψη μικροπλαστικών από τους θαλάσσιους οργανισμούς οδηγεί σε φαινόμενα βιοσυσσώρευσης, οι επιπτώσεις των οποίων είναι όλο και δυσμενέστερες, όσο ανεβαίνουμε τα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας, κορυφή της οποίας είναι ο άνθρωπος.

Επιπρόσθετα, η αποτέφρωση των πλαστικών συσκευασιών, μεταξύ των οποίων και των αντηλιακών, δεν είναι μια εντελώς ακίνδυνη πρακτική. Αν και εφαρμόζεται κυρίως στις Σκανδιναβικές χώρες, αλλά και στην Γαλλία, Γερμανία κα., η καύση των πλαστικών έχει ως πιθανό αποτέλεσμα την έκλυση τοξικών ρύπων ως παραπροϊόντα της αντίδρασης, τα οποία απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα. Οι τοξικοί αυτοί ρύποι ανήκουν στους Ανθεκτικούς Οργανικούς Ρύπους. Οι διοξίνες και τα παρόμοια με τις διοξίνες πολυχλωριωμένα διφαινύλια καθώς και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες συγκαταλέγονται στους γνωστότερους από αυτούς ρύπους και παράγονται κυρίως κατά την καύση πλαστικών (Richards et al., 2017). Διαθέτουν ένα συγκεκριμένο συνδυασμό φυσικοχημικών ιδιοτήτων που τους επιτρέπει να διασπείρονται εύκολα στο περιβάλλον και να παρουσιάζουν τις τοξικές

τους δράσεις. Σε αντίθεση με τα φίλτρα των αντηλιακών, που αποτελούν αναδυόμενοι ρύποι και α αποτελέσματα της δράσης τους δεν είναι ακόμη γνωστά, τα παραπροϊόντα αυτά είναι εκτενώς μελετημένα και οι οξείες και χρόνιες τοξικές επιδράσεις τους στην ανθρώπινη υγεία είναι γνωστές εδώ και αρκετά χρόνια. Λόγω φυσικοχημικών διεργασιών που πραγματοποιούνται στον πλανήτη, οι ρύποι αυτοί πλέον ευρέως κατανεμημένοι σε αρκετές περιοχές. Αυτή η εκτεταμένη ρύπανση του περιβάλλοντος σε παραπροϊόντα της καύσης των πλαστικών έχει ως αποτέλεσμα την παρατεταμένη έκθεση πολλών ειδών, τη βιοσυσσώρευση των ρύπων σε αυτά και τελικά την ανθρώπινη έκθεση.

Συμπερασματικά λοιπόν, μπορούμε να κατηγοριοποιήσουμε τις επιπτώσεις που έχει η απελευθέρωση πλαστικών συσκευασιών των αντηλιακών στο θαλάσσιο περιβάλλον σε:

- Αισθητική υποβάθμιση των παράκτιων περιοχών και θαλασσών
- Κατάποση των πλαστικών και μικροπλαστικών από τους θαλάσσιους οργανισμούς, που οδηγεί σε φυσική απόφραξη ή ψευδή κορεσμό
- Απελευθέρωση χημικών ουσιών από τις διεργασίες αποδόμησης των πλαστικών, οι οποίες βιοσυσσωρεύονται στους οργανισμούς και εκφράζουν την τοξική τους δράση
- Έμμεση έκθεση των ζωντανών οργανισμών σε ανθεκτικούς τοξικούς ρύπους λόγω διεργασιών καύσης (Crawford και Quinn, 2017).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

4.1 Τοξικότητα αντηλιακών στο θαλάσσιο περιβάλλον

Μετά την είσοδο των φίλτρων UV ή των προϊόντων διάσπασής τους στο θαλάσσιο περιβάλλον, ενεργοποιείται ο μηχανισμός έκφρασης της τοξικής τους δράσης. Οι Balmer et al. (2004) εξέτασαν την παρουσία τεσσάρων φίλτρων UV [(3-(4'-μεθυλοβενζυλιδενο)-d-1-καμφορά (4-MBC), βενζοφαινόνη-3 (BP3), οκτινοζάτη (OMC) και οκτοκρυλένιο (OC)] σε λύματα, επιφανειακά ύδατα και ιστούς ψαριών σε λίμνες στην Ελβετία. Τα λύματα είχαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις φίλτρων UV, με το 4-MBC να ανιχνεύεται σε επίπεδα $2,7 \mu\text{g L}^{-1}$ σε αυτά, ενώ στα επιφανειακά ύδατα και στους ιστούς ψαριών βρέθηκε σε συγκεντρώσεις $35 \mu\text{g L}^{-1}$ και 123ng g^{-1} λιπιδικού ιστού, αντιστοίχως, γεγονός που καταδεικνύει τη βιοσυσσωρευση στους οργανισμούς. Τα επιστημονικά δεδομένα για την παρουσία των φίλτρων και των προϊόντων διάσπασής τους στους ιστούς και τα όργανα των υδρόβιων οργανισμών είναι πλέον σημαντικά. Τα φίλτρα UV θεωρούνται πως βιοσυσσωρεύεται στα ψάρια σε επίπεδα παρόμοια με εκείνα των PCB και του DDT, λόγω της υψηλής λιποφιλίας τους και σταθερότητάς τους στο περιβάλλον (Balmer et al., 2004).

Παράδειγμα της τοξικής τους δράσης είναι το *Daphnia magna*, ένα καρκινοειδές ζωοπλαγκτόν, το οποίο σύμφωνα με μελέτες, η βραχυπρόθεσμη έκθεση 48 ωρών σε διάφορα φίλτρα, είχε ως αποτέλεσμα το θάνατό του (Brausch et al., 2011). Η πλειονότητα των μελετών έχει επικεντρωθεί στις επιπτώσεις της χρόνιας έκθεσης των θαλάσσιων οργανισμών. Οι Scmitt et al. (2008), διερεύνησαν τις επιδράσεις τους στα βενθικά ασπόνδυλα και παρατήρησαν σημαντική μείωση στην αναπαραγωγική ικανότητα του *Potamopyrgus antipodarum* (σαλιγκάρι της λάσπης) καθώς και αυξημένη θνησιμότητα όταν εκτίθεται στο 3-BP και το 4-MBC για 56 ημέρες. Οι Paredes et al. (2011) υπολόγισαν την EC_{50} (η συγκέντρωση μιας ουσίας στο νερό στην οποία το 50% των υδρόβιων οργανισμών εμφανίζει ένα ορισμένο επίπεδο αποτελέσματος) των BP-3, 4-MBC και benzophenone-4 (BP-4), για τη μικροάλγη *Isochrysis galbana*, και βρήκαν τιμές $13,87 \text{ng mL}^{-1}$, $74,72 \text{ng mL}^{-1}$ και $171,45 \text{ng mL}^{-1}$ αντιστοίχως. Στο πρωτόζωο *Tetrahymena thermophile* οι τιμές EC_{50} των BP-3 και 4-MBC, που θα μπορούσαν να αναστείλουν την ανάπτυξη βρέθηκαν στα $7,5 \text{mg L}^{-1}$ και 5.1mg L^{-1} αντιστοίχως.

Η τοξικότητα των φίλτρων για τα θαλάσσια ασπόνδυλα, όπως τα *Mytilus galloprovincialis* (μούδια), *Paracentrotus lividus* (αχινοί) και *Siriella armata*, βρέθηκε εξίσου σημαντική. Τα 4-MBC και OMC ήταν τα πιο τοξικά. Η EC₅₀ για το 4-MBC κυμαίνονταν από 192,63 $\mu\text{g L}^{-1}$ για το *S. armata* έως 853,74 $\mu\text{g L}^{-1}$ για το *P. Lividus*, ενώ για το OMC στα 199,43 $\mu\text{g L}^{-1}$ για το *S. armata* έως τα 3118,18 $\mu\text{g L}^{-1}$ για το *M. Galloprovincialis*. Το BP-4 παρουσίασε τη χαμηλότερη τοξικότητα συγκριτικά με τα υπόλοιπα.

Όσον αφορά στη λειτουργία τους ως ενδοκρινικοί διαταράκτες, οι ορμονικές επιδράσεις (οιστρογονικές, αντιοιστρογόνες, ανδρογόνες κτλ.) των φίλτρων UV έχουν μελετηθεί εκτενώς χρησιμοποιώντας in vitro τεστ σε ανθρώπινα κύτταρα, ψάρια και βάτραχους. Διάφορες μελέτες που διεξήχθησαν σε ψάρια έδειξαν ότι αυξημένες συγκεντρώσεις των οργανικών φίλτρων UV στους οργανισμούς, μπορούν να προκαλέσουν αλλαγές στην έκφραση των γονιδίων και στις ορμονικές οδούς, για παράδειγμα συγκεντρώσεις της τάξης των $\mu\text{g L}^{-1}$ των BZ-3, BZ-4 ή OMC προκάλεσαν αναστολή στην έκφραση των γονιδίων που εμπλέκονται στις στεροειδείς ορμόνες του *Danio rerio* (zebrafish) σε δύο διαφορετικά στάδια της ζωής του (Sánchez et al. 2015). Η βενζοφαινόνη-1 (BP-1) θεωρείται πως είναι ο πιο ισχυρός διαταράκτης, με το παράγωγό του 4- υδροξυ βενζοφαινόνη (4HB) να είναι η μόνη άλλη ένωση που έχει δείξει σημαντική οιστρογονική δράση σε έκθεση κάτω του 1 mg L⁻¹. Η βενζοφαινόνη-3 φαίνεται να επιδεικνύει και αυτή ισχυρή οιστρογονική δράση, όπως πχ. στα ψάρια *Oncorhynchus mykiss* και *P. promelas* που μετά από έκθεση 14 ημερών και 21 ημερών αντιστοίχως, παρατηρήθηκε αναστολή στην ορμόνη VTG, που συνδέεται με την ικανότητα εκκόλαψης των αυγών.

Τα αμφίβια δεν θεωρούνται τόσο ευαίσθητα όσο τα ψάρια στην έκθεσή τους στα αντηλιακά φίλτρα. Ωστόσο, δεν υπάρχουν επαρκείς in vivo μελέτες τοξικότητας σε αμφίβιους οργανισμούς. Παρόλα αυτά, αυξημένες συγκεντρώσεις των φίλτρων στους ιστούς τους, είναι αρκετά πιθανό να προκαλέσουν φαινόμενα τοξικότητας και ορμονικής διαταραχής (Brausch et al., 2011).

4.2 Επιπτώσεις και επίπεδα στη θαλάσσια χλωρίδα και πανίδα

Διάφορες είναι οι αρνητικές επιπτώσεις των UV φίλτρων στο θαλάσσιο οικοσύστημα, που έχουν περιγραφεί σε πλήθος μελετών. Οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί επικεντρώνονται στις αρνητικές επιδράσεις που έχει η έκθεση στα φίλτρα UV σε θαλάσσια είδη όπως τα κοράλλια, το φυτοπλαγκτόν, άλγη, ζωοπλαγκτόν, καρκινοειδή, μαλάκια, αχινούς, μικροοργανισμούς όπως βακτήρια και μύκητες, ψάρια, ερπετά αλλά και θηλαστικά της θάλασσας. Στην Εικόνα 7, παρουσιάζονται οι σημαντικότερες αρνητικές επιδράσεις των αντηλιακών στους θαλάσσιους οργανισμούς.



Εικόνα 7: Μερικές από τις επιπτώσεις των αντηλιακών στο θαλάσσιο περιβάλλον

(Πηγή: Fivenson et al., 2021)

Οι περισσότερες μελέτες τοξικότητας ανέφεραν επιδράσεις των φίλτρων στην περιοχή των συγκεντρώσεων μεταξύ 100 mg L^{-1} έως 5 mg L^{-1} , με το μεγαλύτερο μέρος των συγκεντρώσεων των ενώσεων αυτών σε παραλίες με υψηλή επισκεψιμότητα να κυμαίνονται μεταξύ $10\text{-}1000 \text{ ng L}^{-1}$ (Fivenson et al., 2021).

Γενικά, παρατηρείται μια ποικιλία στις επιπτώσεις που έχουν στους διάφορους οργανισμούς, η οποία εξαρτάται τόσο από το είδος των χημικών ενώσεων, από τα επίπεδά τους στους οργανισμούς, αλλά και από την ίδια τη φύση των οργανισμών. Σχετικά με την παρουσία τους στην άλγη και τα φύκη, τα είδη στα οποία έχουν εντοπιστεί κατά κύριο λόγο, οργανικά φίλτρα είναι τα *Asparagopsis taxiformis*, *Halopteris filicina*, *Padina pavonica*, *Sporochonus pedunculatus* και *Lobophora variegata* (Montesdeoca-Esponda et al. 2021). Εντοπίστηκαν μόνο στα δείγματα που συλλέχθηκαν μεταξύ Μαΐου και Ιουνίου, το οποίο οφείλεται στον μεγαλύτερο αριθμό επισκεπτών σε παραλία των Κανάριων Νήσων, στην οποία διενεργήθηκε η

δειγματοληψία. Οι Lozano et al. (2020), διερεύνησαν την τοξικότητα των φίλτρων έναντι των ετερότροφων βακτηρίων της θάλασσας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το 26% των μελετώμενων οργανισμών ήταν ευαίσθητα σε τουλάχιστον ένα οργανικό φίλτρο UV. Το BP3 αποδείχθηκε ότι επηρεάζει αποκλειστικά τη λειτουργία των αρνητικών (-) κατά gram βακτηρίων, ενώ τα υπόλοιπα επηρέασαν τόσο τα αρνητικά όσο και τα θετικά (+) κατά gram είδη. Επιπρόσθετα, οι Campos et al. (2017), έδειξαν πως κάτω από την επίδραση της έκθεσης σε BP3, 4-MBC και OC, αναστάλη η ανάπτυξη των προνυμφών του σκουληκιού *Chironomus riparius*, ενώ αλλοιώθηκε η κυτταρική δομή της άλγης *Desmodesmus subspicatus* και της μικροάλγης *Isochrysis galbana*, μετά από την έκθεσή τους στις ενώσεις αυτές.

Μελέτες για τις επιπτώσεις των φίλτρων στους οργανισμούς, που έχουν πραγματοποιηθεί σε εργαστηριακή κλίμακα, έδειξαν ότι υπάρχουν ορισμένες σημαντικές επιδράσεις των φίλτρων UV στα ψάρια. Συγκεκριμένα, η έκθεση του *Danio rerio*, γνωστό και ως ψάρι ζέβρα, σε οκτοκρυλένιο φάνηκε να μεταβάλλει την ανάπτυξη του εγκέφαλου και του ήπατος, ενώ η έκθεση του το ιαπωνικού ψαριού *Oryzias latipes*, σε BP-3 σε εργαστηριακό περιβάλλον, οδήγησε σε μειωμένη παραγωγή αυγών, μικρότερο ποσοστό εκκόλαψης, καθώς και στην παρουσία μιας πρωτεΐνης που υπάρχει στα θηλυκά, και στα αρσενικά είδη (Fivenson et al., 2021). Οι Molins-Delgado et al., (2017), ανίχνευσαν την παρουσία των οργανικών φίλτρων BP-3, 4-MBC, OC, OMC, PABA και των μεταβολιτών τους στον οργανισμό των ψαριών *Mugil liza*, κατανεμημένα σε διάφορες συγκεντρώσεις σε κάθε όργανο, συμπεριλαμβανομένων και των βράγχιων. Η υψηλότερη συγκέντρωση του BP-3 προσδιορίστηκε στο συκώτι των ψαριών. Στην Ελβετία, χαμηλές αλλά ανιχνεύσιμες ποσότητες φίλτρων UV βρέθηκαν σε ψάρια γλυκού νερού, κυρίως του φίλτρου 4-MBC, ενώ σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε μακαλιάρους από τη Νορβηγία, το συκώτι τους βρέθηκε να περιέχει σημαντικές ποσότητες οκτοκρυλενίου (στο 80% των δειγμάτων) και οξυβενζολίου (στο 50% των δειγμάτων) (Shneider και Lim, 2019). Γενικά, η πλειοψηφία των επιδράσεων των αντηλιακών στα ψάρια περιλαμβάνει τη θνησιμότητα, τη δημιουργία οξειδωτικού στρες, τις βιοχημικές αποκρίσεις και τη μεταβολή της γονιδιακής έκφρασης που σχετίζεται με φαινόμενα ενδοκρινικής διατάραξης, τη νευροτοξικότητα και την τοξικότητα στο ήπαρ, διαταραχή στο αναπαραγωγικό σύστημα και αναστολή της ενζυματικής δράσης (Huang et al., 2021).

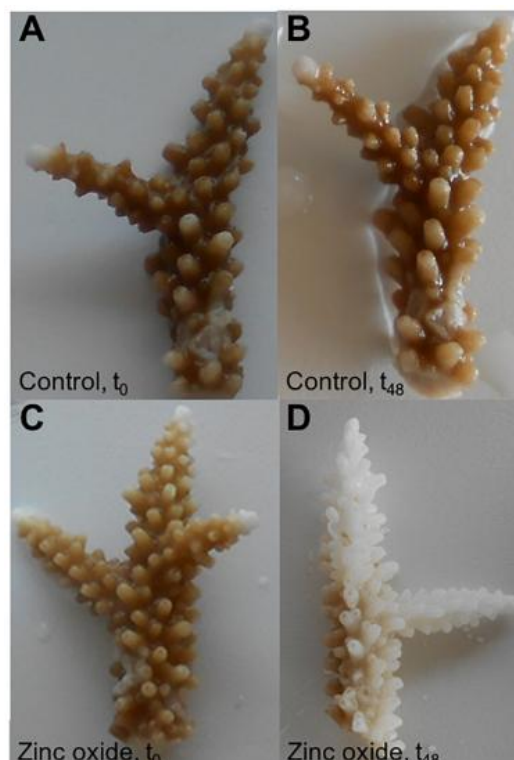
Οι Araújo et al. (2020), αξιολόγησαν την ικανότητα απώθησης και την τοξικότητα τριών εμπορικών αντηλιακών σε γαρίδες του είδους *Palaemon varians*, που υπάρχουν στη Βαλτική και τον Ατλαντικό ωκεανό, και μέσω εργαστηριακών δοκιμών, διαπίστωσαν πως ο πληθυσμός των γαρίδων μειώνεται μετά από ένα σύντομο σχετικά χρονικό διάστημα έκθεσης, είτε γιατί απομακρύνονται ώστε να αποφύγουν την έκθεση ή πεθαίνουν. Η απομάκρυνσή τους αναμένεται να πραγματοποιηθεί σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ η θνησιμότητα αναμένεται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις και κάτω από συνθήκες αναγκαστικής έκθεσης. Η ικανότητα απομάκρυνσης για την αποφυγή της έκθεσης έχει παρατηρηθεί και σε άλλα είδη, όπως τα ψάρια *D. Magna* και *P. Reticulate*, σηματοδοτώντας έτσι μια ακόμη αρνητική επίπτωση των οργανικών φίλτρων στο θαλάσσιο περιβάλλον, αυτή της μετακίνησης- μετανάστευσης ορισμένων ειδών και την εισαγωγή τους σε νέα περιβάλλοντα, διαταράσσοντας την ισορροπία του υδάτινου οικοσυστήματος (Fleeger et al., 2003).

Η παρουσία των οργανικών φίλτρων έχει εντοπιστεί και στα δελφίνια. Οι Gago-Ferrero et al. (2013) προσδιόρισαν τα επίπεδα του OC στο ήπαρ των δελφινιών από τη Βραζιλία, με την ονομασία *Pontoporia blainvillei*, τα οποία κυμάνθηκαν έως και τα 782 ng g⁻¹ υγρού βάρους, ενώ οι Alonso et al. (2015) μελέτησαν τη δυνατότητα μεταφοράς των ουσιών από τη μητέρα στο έμβρυο, μέσω του πλακούντα. Από όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν, η ένωση OC είχε τις υψηλότερες συγκεντρώσεις μεταξύ των οργανικών ενώσεων, στους μύες των εμβρύων δελφινιών, ωστόσο ανιχνεύθηκαν και άλλες, όπως τα 4-MBC, OMC και PABA. Ίχνη συγκεντρώσεων τεσσάρων οργανικών φίλτρων βρέθηκαν επίσης στο αίμα νεογνών χελωνών του είδους *Caretta caretta*, που ζουν στην Αδριατική θάλασσα, με το BP-3 να εμφανίζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Οι συνολικές συγκεντρώσεις των αντηλιακών κυμαίνονταν από μη ανιχνεύσιμες έως 28,43 μg mL⁻¹, ενώ η παρουσία σχεδόν όλων των γονιδιακών βιοδεικτών φλεγμονής, οξειδωτικού στρες και ορμονικής δραστηριότητας συσχετίστηκαν θετικά με τις συγκεντρώσεις των οργανικών φίλτρων στο αίμα. Η πρόσφατη αυτή μελέτη ήταν η πρώτη που απέδειξε πως οι χημικές ουσίες τείνουν να βιοσυσσωρεύονται και να προκαλούν δυσμενείς επιπτώσεις στις θαλάσσιες χελώνες, ενώ παράλληλα ανέγειρε ανησυχίες για τις επιδράσεις που ενδεχομένως έχει το συνολικό μείγμα των οργανικών ρύπων στο οποίο εκτίθενται οι χελώνες σε όλη τη διάρκεια της ζωής τους (Cocci et al., 2020).

Μία από τις δυσμενέστερες επιπτώσεις των αντηλιακών φίλτρων και των μεταβολιτών τους στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι η λεύκανση των κοραλλιών. Η λεύκανση των κοραλλιών αναφέρεται στην απώλεια βασικών συμβιωτικών μονοκυτταρικών αλγών του είδους *Symbiodinium*, που ζουν μέσα στις νέες αναπτυσσόμενες αποικίες κοραλλιών που ονομάζονται πολύποδες κοραλλιών. Οι άλγες αυτές που παρέχουν την απαραίτητη τροφή, αλλά και το χρώμα του κοραλλιού, αποκολλώνται από το ζώο αποχρωματίζοντάς το. Τα BP-3, OMC, OC και οι μεταβολίτες τους θεωρούνται ως μια μεγάλη απειλή για τους κοραλλιογενείς υφάλους σε όλο τον κόσμο. Υπολογίζεται ότι ετησίως περίπου 14.000 τόνοι αντηλιακών, εκ των οποίων το 10% της σύνθεσής τους περιέχει BP-3, καταλήγουν στο θαλασσινό νερό περιοχών με κοραλλιογενείς υφάλους (Schneider και Lim, 2019). Σύμφωνα με τις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, η τοξικότητα των αντηλιακών έναντι των κοραλλιών εκφράζεται σε εύρος συγκεντρώσεων μεταξύ 10 και 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ και σχετίζονται τόσο με το είδος των ενώσεων που εμπεριέχουν τα αντηλιακά που καταλήγουν στους κοραλλιογενείς υφάλους, όσο και με το είδος των κοραλλιών το οποίο προσβάλλουν. Μετά την έκθεση σε αυτές τις συγκεντρώσεις, η άλγη των κοραλλιών αρχίζει να μειώνεται ή ακόμη και να καταστρέφεται εντελώς, ενώ αλλοιώνεται η δομή της κυτταρικής μεμβράνης των κοραλλιών. Τα αποτελέσματα της τοξικής τους δράσης αναμένονται να παρατηρηθούν εντός 18- 48 ωρών μετά την έκθεση, ενώ η πλήρης λεύκανση συμβαίνει εντός 96 ωρών. Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι το ποσοστό της επίδρασης των φίλτρων UV στη λεύκανση των κοραλλιών είναι σημαντικά μικρότερο από εκείνο άλλων παραγόντων που θέτουν σε κίνδυνο τη βιωσιμότητά τους, π.χ. η αύξηση της θερμοκρασίας των ωκεανών, η αλλαγή στο pH, το περιεχόμενο οξυγόνου κ.α. (Fivenson et al., 2021).

Η παρακάτω εικόνα αποτυπώνει την επίδραση των μη επικαλυμμένων νανοσωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύρου σε κοράλλια του είδους *Acropora*, σύμφωνα με τους Corinaldesi et al. (2018). Η εικόνα A και B αντιστοιχούν στο δείγμα ελέγχου της δοκιμής, το οποίο δεν εκτέθηκε σε κάποιο αντηλιακό παράγοντα, ενώ οι C και D στο δείγμα που εκτέθηκε στο ZnO. Στις A και C αποτυπώνεται η χρονική στιγμή 0, ενώ στις B και D φαίνονται τα κοράλλια 48 ώρες μετά την έκθεση. Είναι προφανές ότι το ανόργανο φίλτρο είναι δυνατό να προκαλέσει μια πλήρη, και δυνητικά μη αναστρέψιμη λεύκανση των κοραλλιών, λόγω της ταχύτατης

θνησιμότητας που προκαλεί στη συμβιωτική άλγη και της διέγερσης της μικροβιακής δράσης στο θαλασσινό νερό που περιβάλλει τα κοράλλια.



Εικόνα 8:Λεύκανση του κοραλλιού *Acropora* κάτω από την επίδραση του ZnO

(Πηγή: Corinaldesi et al., 2018)

Οι αρνητικές επιδράσεις των ανόργανων φίλτρων έχουν μελετηθεί εκτενέστερα και σε άλλους θαλάσσιους οργανισμούς. Οι Sureda et al. σε μελέτη τους το 2018, έδειξαν πως η χρήση αντηλιακών με διοξείδιο του τιτανίου, σε συγκεντρώσεις παρόμοιες με εκείνες που είχαν βρεθεί σε παλαιότερη μελέτη στα παράκτια νερά της Μαγιόρκα, προκάλεσαν μια φυσιολογική απόκριση στα μύδια του είδους *Mytillus galloprovincialis*, που κυριαρχεί στα νερά της Μεσογείου, χωρίς ωστόσο να υπάρχουν ενδείξεις για βλάβες στους ιστούς. Μέσω εργαστηριακών δοκιμών όμως, διαπίστωσαν πως η έκθεση σε υψηλότερες συγκεντρώσεις είναι ικανή να προκαλέσει οξειδωτική βλάβη, η οποία μπορεί να θέσει σε κίνδυνο ακόμη και τη ζωή των προσβεβλημένων οργανισμών. Επιπρόσθετα, η οξεία έκθεση σε αντηλιακό με διοξείδιο του τιτανίου, οδηγεί σε προοδευτική αύξηση της συγκέντρωσης αυτής της ένωσης στους ιστούς του *M. Galloprovincialis*, με αποτέλεσμα τη βιοσυσσώρευση της στα μύδια και κυρίως στα βράγχια και τον πεπτικό αδένα τους (Sureda et al., 2018). Σε συμφωνία με αυτά τα αποτελέσματα, οι Guan et al. (2018) διερεύνησαν τη

νευροτοξικότητα που επιδεικνύουν τα νανοσωματίδια TiO₂ των αντηλιακών, έναντι των δίθυρων μαλακίων *Tegillarca granosa*, γνωστά και ως αχιβάδες του Ειρηνικού. Σε in vivo μελέτη τους, μικρές ποσότητες από τα νανοσωματίδια, φάνηκαν να επηρεάζουν τη λειτουργικότητα ορισμένων νευροδιαβιβαστών και να καταστέλλουν την έκφραση των γονιδίων που σχετίζονται με τους νευροδιαβιβαστές, οδηγώντας στην καταστολή ορισμένων φυσιολογικών λειτουργιών των οργανισμών (Guan et al., 2018).

Πίνακας 5: Τοξικές τιμές συγκεντρώσεων αντηλιακών στους θαλάσσιους οργανισμούς

Ουσία	Θαλάσσιος Οργανισμός	Τιμή ανιχνευθείσας συγκέντρωσης πάνω από την οποία προκαλείται τοξική δράση	Αναφορά
3-(4'-μεθυλοβενζυλιδενο)-d-1-καμφορά (4-MBC)	Ψάρια- λιπιδικός ιστός	123 ng g ⁻¹	Balmer et al., 2004
3-(4'-μεθυλοβενζυλιδενο)-d-1-καμφορά (4-MBC)	Μικροάλγη <i>Isochrysis galbana</i>	EC ₅₀ : 74,72 ng mL ⁻¹	Paredes et al., 2011
3-(4'-μεθυλοβενζυλιδενο)-d-1-καμφορά (4-MBC)	Πρωτόζωο <i>Tetrahymena thermophile</i>	EC ₅₀ : 5,1 mg L ⁻¹	Paredes et al., 2011
3-(4'-μεθυλοβενζυλιδενο)-d-1-καμφορά (4-MBC)	Ασπόνδυλο <i>Siriella armata</i>	EC ₅₀ : 192,63 µg L ⁻¹	Scmitt et al., 2008
3-(4'-μεθυλοβενζυλιδενο)-d-1-καμφορά (4-MBC)	<i>Paracentrotus lividus</i> (αχινοί)	EC ₅₀ : 853,74 µg L ⁻¹	Scmitt et al., 2008
3-(4'-μεθυλοβενζυλιδενο)-d-1-καμφορά (4-MBC)	<i>Mytilus galloprovincialis</i> (μούδια)	EC ₅₀ : 199,43 µg L ⁻¹	Scmitt et al., 2008
Βενζοφαινόνη-3 (BP-3)	Μικροάλγη <i>Isochrysis galbana</i>	EC ₅₀ : 13,87 ng mL ⁻¹	Paredes et al., 2011
Βενζοφαινόνη-3 (BP-3)	Πρωτόζωο <i>Tetrahymena thermophile</i>	EC ₅₀ : 7,5 mg L ⁻¹	Paredes et al., 2011

Βενζοφαινόνη-3 (BP-3)	<i>Danio rerio</i> (zebrafish)	< 1 mg L ⁻¹	Sánchez et al., 2015
Βενζοφαινόνη-3 (BP-3)	Ψάρι <i>Oryzias latipe</i>	5,2 mg L ⁻¹	Fivenson et al., 2021
Βενζοφαινόνη-3 (BP-3)	Ψάρι <i>Mugil liza</i>	3,1 mg L ⁻¹	Molins-Delgado et al., 2017
Βενζοφαινόνη-3 (BP-3)	Χελώνα <i>Caretta caretta</i>	28,43 µg mL ⁻¹	Cocci et al., 2020
Βενζοφαινόνη-3 (BP-3)	Κοραλλιογενείς ύφαλοι	Μεταξύ 10 και 300 µg L ⁻¹	Schneider και Lim, 2019
Βενζοφαινόνη-4 (BP-4)	Μικροάλγη <i>Isochrysis galbana</i>	EC ₅₀ : 171,45 ng mL ⁻¹	Paredes et al., 2011
Οκτινοζάτη (OMC)	Ασπόνδυλο <i>Siriella armata</i>	EC ₅₀ : 199,43 µg L ⁻¹	Scmitt et al., 2008
Οκτινοζάτη (OMC)	<i>Mytilus galloprovincialis</i> (μύδια)	EC ₅₀ : 31118 µg L ⁻¹	Scmitt et al., 2008
Οκτοκρυλένιο (OC)	Δελφίνια- <i>Pontoporia blainvillei</i>	782 ng g ⁻¹	Gago-Ferrero et al., 2013
Οξειδίο ψευδαργύρου (ZnO)	Κοραλλι <i>Acropora</i>	-	Corinaldesi et al., 2018

Από τον προηγούμενο Πίνακα διαπιστώνουμε πως τα φίλτρα UV (3-(4'-μεθυλοβενζυλιδενο)-d-1-καμφορά (4-MBC), βενζοφαινόνη-3 (BP3), οκτινοζάτη (OMC) και οκτοκρυλένιο (OC) είναι αυτά που εντοπίζονται κυρίως στους θαλάσσιους οργανισμούς. Πιο τοξικό φαίνεται πως είναι το BP-3, μιας και η τοξική του δράση ενεργοποιήθηκε στα χαμηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης που ανιχνευθηκαν συγκριτικά με τα υπόλοιπα φίλτρα, ενώ στη σειρά τοξικότητας που επιδεικνύουν ακολουθούν το 4-MBC, ακολούθως το OMC και το OC. Η τοξικότητα του BP-3 διαπιστώνεται και από το γεγονός ότι η τοξική του δράση δεν περιορίζεται μόνο στους μικρότερους οργανισμούς, όπως άλγες κτλ., αλλά εμφανίζεται και σε μεγαλύτερους θαλάσσιους οργανισμούς, όπως χελώνες, ψάρια κ.α.

4.3 Επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό

Όλα τα παραπάνω ευρήματα για την παρουσία των αντηλιακών φίλτρων στους θαλάσσιους οργανισμούς, εκ των οποίων πολλοί είναι βρώσιμοι από τον άνθρωπο, υποδηλώνουν ότι είναι πιθανή η βιοσυσσωρεύσή τους στον ανθρώπινο οργανισμό, κυρίως μέσω της διατροφικής κατανάλωσης ψαριών και θαλασσινών που έχουν εκτεθεί στα φίλτρα UV.

Σε μελέτη τους, οι Calafat et al. (2008) εντόπισαν BP-3 στο 96,8% των δειγμάτων ούρων από 2517 ενήλικες στις ΗΠΑ. Το επίπεδο των συγκεντρώσεων κυμάνθηκε μεταξύ 0,4 έως 21,700 mg L⁻¹, με μέση τιμή τα 22,9 mg L⁻¹, ενώ σε μόλις 30 άτομα από το σύνολο των εθελοντών δεν ανιχνεύθηκαν καθόλου ίχνη του BP-3. Οι Schlumpf et al. (2008) ανέφεραν στα αποτελέσματά τους την παρουσία BP-3, 4-MBC, OMC, OC και άλλων φίλτρων στο μητρικό γάλα 34 γυναικών. 27 από αυτές τις γυναίκες ανέφεραν χρήση κάποιου τύπου καλλυντικού προϊόντος που περιέχει φίλτρα UV, τα οποία και ανιχνεύθηκαν σε 26 από τα 27 δείγματα μητρικού γάλακτος. Τα ευρήματα αυτά αντικατοπτρίζουν την ευρεία παρουσία των φίλτρων, καθώς και τις πιθανές συνέπειες της άμεσης και έμμεσης έκθεσης σε αυτά μέσω του περιβάλλοντος, το οποίο είναι ιδιαίτερα ανησυχητικό, μιας και η έκθεση των εμβρύων μέσω της μητέρας μπορεί να προκαλέσει διαταραχές στην ομαλή ανάπτυξή τους και ανωμαλίες στην εγκυμοσύνη.

Μελέτες σε ζώα έχουν δείξει ότι προκαλείται διαταραχή του υποθαλάμου των επινεφριδίων της υπόφυσης, συμπεριλαμβανομένων και των υποδοχέων των οιστρογόνων, της προγεστερόνης και των ανδρογόνων, όταν τα πειραματόζωα εκτέθηκαν σε βενζοφαινόνη και παράγωγα του κινναμωμικού οξέος. Ανιχνεύσιμα επίπεδα των ενώσεων αυτών έχουν βρεθεί στα ανθρώπινα ούρα, στον ορό και στο μητρικό γάλα. Φαίνεται πως και οι δυο συγκεκριμένες ενώσεις μειώνουν τα επίπεδα της θυρεοειδικής ορμόνης T4 στον οργανισμό, μέσω της λόγω της αναστολής της 5'-δεϊδινάσης, ενός ενζύμου που καταλύει τη μετατροπή της T4 σε T3. Επιπλέον, διάφορες μελέτες έχουν αναφέρει στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ της έκθεσης σε βενζοφαινόνη κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης και διαφόρων αποτελεσμάτων κατά τη γέννηση. Μία από αυτές τις μελέτες ανέφερε μικρότερη διάρκεια εγκυμοσύνης σε γυναίκες που κυοφορούν αρσενικά έμβρυα ενώ δύο μελέτες ανέφεραν υψηλότερα βάρη γέννησης στα αρσενικά νεογνά, όταν οι μητέρες είχαν εκτεθεί στη βενζοφαινόνη (Siller et al., 2018). Η ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των

οργανικών φίλτρων των μεταβολιτών τους, κυρίως του BP-3, στα ούρα και το αίμα έχει συσχετιστεί και με άλλα προβλήματα υγείας, όπως το οξειδωτικό στρες, μείωση της ποιότητας τους σπέρματος, αναπτυξιακές και αναπαραγωγικές δυσλειτουργίες, ανωμαλίες στην ηπατική λειτουργία, σύνδρομο πολυκυστικών ωοθηκών, οστεοαρθρίτιδα, αλλεργίες, ακόμη και διαβήτη. Ειδικότερα για το τελευταίο, φάνηκε θετική συσχέτιση μεταξύ του 4-HB, ενός μεταβολικού προϊόντος του BP-3, και της εμφάνισης διαβήτη (Li et al., 2018).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1 Συμπεράσματα της μελέτης

Τα τελευταία χρόνια, η σύσταση για χρήση αντηλιακής προστασίας προτείνεται σε καθημερινή βάση, λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας στον πλανήτη και τα υψηλά επίπεδα υπεριώδους ακτινοβολίας. Τα φίλτρα UV που χρησιμοποιούνται στα αντηλιακά προϊόντα και καλλυντικά είναι είτε οργανικές χημικές ενώσεις που απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία ή ανόργανες ουσίες που έχουν την ικανότητα να αντανακλούν την ηλιακή υπεριώδη ακτινοβολία, όπως το διοξείδιο του τιτανίου. Τα οργανικά και ανόργανα φίλτρα, καθώς και πολλά άλλα συστατικά που περιλαμβάνονται στη σύνθεση των αντηλιακών που κυκλοφορούν στο εμπόριο, καταλήγουν στο θαλάσσιο περιβάλλον είτε άμεσα, ως συνέπεια των τουριστικών δραστηριοτήτων και των δραστηριοτήτων αναψυχής, ή έμμεσα ως λύματα, μέσω των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων. Ειδικότερα σε παράκτιες περιοχές με αυξημένο τουρισμό, όπως οι Μεσογειακές χώρες, τα νησιά του Ειρηνικού κ.α., τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των συστατικών των αντηλιακών στο θαλάσσιο περιβάλλον έχουν βρεθεί αρκετά υψηλά. Η τοξικότητα των οργανικών και ανόργανων φίλτρων UV έχει αποδειχθεί για ένα πλήθος υδρόβιων οργανισμών. Τα φίλτρα UV αναστέλλουν την ανάπτυξη του θαλάσσιου φυτοπλαγκτόν και τείνουν να βιοσυσσωρεύονται στο λιπώδη ιστό των ψαριών και των θηλαστικών από όπου περνούν στα ανώτερα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας μέσω του φαινομένου της βιομεγέθυνσης, καταλήγοντας τελικά στον ανθρώπινο οργανισμό όπου και είναι πιθανό να προκαλέσουν προβλήματα στην υγεία.

Στην παρούσα μελέτη έγινε μια ανασκόπηση των αντηλιακών ως ένας νέος *αναδυόμενος ρύπος* στο θαλάσσιο περιβάλλον, που προκύπτει κυρίως από τον παράκτιο τουρισμό. Αν και οι επιπτώσεις τους στο οικοσύστημα και τους ζωντανούς οργανισμούς δεν έχουν ακόμη μελετηθεί εκτενώς και δεν υπάρχει ακόμη κάποιο κανονιστικό πλαίσιο για τη χρήση τους και τον έλεγχο της παρουσίας τους από κρατικούς φορείς, θεωρούνται ως πιθανή απειλή. Διερευνήθηκαν οι οδοί εισόδου των φίλτρων των αντηλιακών, η διασπορά και η κατανομή τους στο περιβάλλον, μετά την απελευθέρωσή τους, καθώς οι επιπτώσεις που έχουν στους ζωντανούς οργανισμούς. Στα κυριότερα συμπερασματικά σημεία της μελέτης συμπεριλαμβάνονται τα εξής:

- Τα κύρια συστατικά των αντηλιακών (οργανικά και ανόργανα φίλτρα UV) καταλήγουν στο θαλασσινό νερό μέσω κολυμβητικών και ψυχαγωγικών δραστηριοτήτων ή μέσω των συστημάτων επεξεργασίας λυμάτων
- Μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον
- Η παρουσία αυτών των συστατικών έχει ανιχνευθεί και σε λίμνες και ποτάμια, μέσω της στήλης νερού
- Τα φίλτρα UV μετά την είσοδό τους στη θάλασσα, μπορούν να φωτοαποικοδομηθούν ή να διασπαστούν με άλλους τρόπους σε τοξικά υποπροϊόντα, με κυριότερο εκπρόσωπο τις δραστικές ρίζες οξυγόνου
- Αυξημένες συγκεντρώσεις των οργανικών και ανόργανων φίλτρων, αλλά και των προϊόντων διάσπασής τους έχουν ανιχνευθεί στο θαλασσινό νερό, στα ιζήματα, στους ιστούς ψαριών ακόμη και βιολογικά υγρά του ανθρώπου όπως πχ. το μητρικό γάλα
- Σε παράκτιες περιοχές όπως η Μεσογειακές χώρες, τα νησιά του Ειρηνικού κ.α. τα επίπεδα των συγκεντρώσεων είναι υψηλότερα συγκριτικά με εκείνα απομακρυσμένων χωρών χωρίς τουριστική δραστηριότητα
- Συγκεκριμένα, το BP-3 ανιχνεύθηκε σε εύρος τιμών συγκεντρώσεων μεταξύ 13 ng L^{-1} και $1,39 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ στο θαλασσινό νερό, το OMC προσδιορίστηκε στα 450 ng L^{-1} έως $4,04 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, το OC μεταξύ 170 ng L^{-1} και $7,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ και το διμεθυλ-PABA στα 150 ng L^{-1} . Οι τιμές συγκεντρώσεων των φίλτρων στα ιζήματα ήταν σε επίπεδα ng g^{-1} . Γενικά, στο θαλασσινό νερό προσδιορίζονται συχνότερα τα υδρόφιλα οργανικά φίλτρα και όχι τόσο τα λιπόφιλα, τα οποία και συσσωρεύονται στους οργανισμούς και τα ιζήματα.
- Η παρουσία των φίλτρων στην πανίδα και τη χλωρίδα της θάλασσας συνδέεται με αρνητικά δεδομένα που αφορούν την υγεία των ζωντανών οργανισμών
- Αναστέλλουν τη διεργασία της φωτοσύνθεσης στο φυτοπλαγκτόν
- Ως λιπόφιλες ενώσεις, όταν βρεθούν στο θαλάσσιο περιβάλλον, βιοσυσσωρεύονται στους λιπώδεις ιστούς των ζωντανών οργανισμών
- Στα θαλάσσια θηλαστικά μεταφέρονται από τη μητέρα στο έμβρυο μέσω του πλακούντα

- Θεωρούνται υπεύθυνα και για τη λεύκανση των κοραλλιών, αν και το φαινόμενο αυτό αποδίδεται κυρίως στο μίγμα των ρύπων που καταλήγει στους κοραλλιογενείς υφάλους
- Τα συστατικά των αντηλιακών, όπως το PABA, το OC, το BP-3 κ.α. σχετίζονται με φαινόμενα νευροτοξικότητας, αναπτυξιακής και ηπατικής τοξικότητας, βλάβες στο αναπαραγωγικό σύστημα, ορμονικές διαταραχές, αναστολή ενζυματικής δράσης
- Τα φίλτρα λειτουργούν ως ενδοκρινικοί διαταράκτες, προκαλώντας μεταβολές στο ορμονικό σύστημα των οργανισμών
- Πιο τοξικό για τους θαλάσσιους οργανισμούς φαίνεται πως είναι το BP-3 και ακολούθως το 4-MBC, το OMC και τελευταίο το OC. Ωστόσο, τα δεδομένα αναφορικά με τη σειρά τοξικότητας των φίλτρων είναι ελλιπή, μιας και δεν έχουν προσδιοριστεί όλες οι οργανικές ενώσεις των αντηλιακών που ενδεχομένως έχουν βιοσυσσωρευθεί στους οργανισμούς.
- Η παρουσία τους και η βιοσυσσωρευσή τους στον ανθρώπινο οργανισμό έχει αποδειχθεί από πλήθος μελετών που επισημαίνουν και τις αρνητικές επιδράσεις που δύναται να προκαλέσουν στην υγεία του ανθρώπου

5.2 Προοπτικές για τη Μεσόγειο θάλασσα

Στις παράκτιες περιοχές της Ευρωπαϊκής Ένωσης ο τουρισμός είναι πλέον μία από τις μεγαλύτερες και ταχύτερα αναπτυσσόμενες βιομηχανίες. Ωστόσο, τα παράκτια οικολογικά συστήματα δέχονται αυξανόμενη πίεση από τις ζημιές και ρύπανση που προκαλείται από τη μαζική εισροή τουριστών, απειλώντας άμεσα τους περιβαλλοντικούς πόρους από τους οποίους εξαρτάται η οικονομική ανάπτυξη. Μέχρι σήμερα, οι επενδύσεις που έχουν πραγματοποιηθεί στις χώρες της Μεσογείου και αφορούν στον τουριστικό τομέα, εστιάζουν κυρίως στη δημιουργία ενός δικτύου υπηρεσιών για την κάλυψη της βαριάς και ανεξέλεγκτης τουριστικής ζήτησης των τελευταίων ετών. Θα πρέπει όμως να τεθούν επί τάπητος όλα τα περιβαλλοντικά προβλήματα που προκύπτουν από τον μαζικό τουρισμό και τα κράτη μέλη να δημιουργήσουν ένα κανονιστικό πλαίσιο για τους ρύπους που καταλήγουν στο θαλάσσιο οικοσύστημα. Ενώ άλλοι αναδυόμενοι ρυπαντικοί και μολυσματικοί παράγοντες (π.χ. τα μικροπλαστικά) έχουν αναγνωριστεί ως καίριο θαλάσσιο πρόβλημα στη Μεσόγειο (UNEP / MAP, 2015), ο κίνδυνος από τη χρήση των αντηλιακών στα νερά της Μεσογείου δεν έχει ακόμη αποσαφηνιστεί και

αντιμετωπιστεί. Δεδομένου ότι η Μεσόγειος αποτελεί ένα κλειστό σύστημα, με περιορισμένη ανταλλαγή νερών με τον ωκεανό, υψηλό χρόνο παραμονής των επιφανειακών υδάτων και με oligοτροφικά νερά, η εκτεταμένη εισροή των αντηλιακών φίλτρων εγκυμονεί σημαντικούς κινδύνους για την ποιότητα των υδάτων, τους φυσικούς πόρους και για όλους τους οργανισμούς που φιλοξενούνται στα νερά της Μεσογείου.

Οι μελλοντικές προοπτικές των διεθνών τουριστικών αφίξεων στις χώρες των κρατών μελών αναφέρονται σε συνεχή αύξηση της εισροής των επισκεπτών: λαμβάνοντας υπόψη μόνο τις διεθνείς αφίξεις στις ευρωπαϊκές χώρες στην περιοχή της Μεσογείου, αυτές φαίνονται να αυξηθούν κατά μέσο όρο στα 2,6 εκατομμύρια άτομα ετησίως έως το 2030 (UNWTO, 2017). Δεδομένης της τρέχουσας και της μελλοντικής μαζικής εισροής επισκεπτών είναι σκόπιμο να κατανοήσουμε πλήρως την παρουσία, τον χρόνο παραμονής, τη συμπεριφορά, την πορεία, τις διεργασίες, τις οικοτοξικολογικές επιπτώσεις και τη βιοσυσώρευση των αντηλιακών φίλτρων στο θαλάσσιο περιβάλλον και να διατεθούν οι κατάλληλοι οικονομικοί και μη πόροι ώστε να αναπτυχθούν νέες οικολογικές και φιλικές προς το περιβάλλον συνθέσεις αντηλιακών, που παράλληλα προστατεύουν επαρκώς τον άνθρωπο από την ηλιακή ακτινοβολία. Επιπλέον, κρίνονται απαραίτητες και άλλες δράσεις, που αφορούν σε βελτιστοποιημένες τεχνολογίες αποτελεσματικής απομάκρυνσης των φίλτρων UV από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, ώστε να καταλήγουν στη θάλασσα όσο το δυνατόν λιγότερες από τις επικίνδυνες αυτές χημικές ουσίες (Tovar-Sánchez et al., 2019)

5.3 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Λαμβάνοντας υπόψη όλα αυτά τα δεδομένα, κρίνεται απαραίτητη η συνεχής μελέτη της εισόδου και της πορείας των αντηλιακών στο περιβάλλον, των επιπτώσεών τους, αλλά και ο προσδιορισμός των επιπέδων τους στο θαλάσσιο οικοσύστημα, ενώ παράλληλα, όπως ήδη αναφέρθηκε, είναι σημαντική η συνεχής έρευνα και ανάπτυξη νέων καινοτόμων προϊόντων που θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν την υπάρχουσα τεχνολογία σύνθεσης και παραγωγής τους.

Απαιτείται περαιτέρω έρευνα για τα επίπεδα των φίλτρων και των προϊόντων αποδόμησής τους στο θαλάσσιο νερό και άλλων χωρών, σε άλλους θαλάσσιους οργανισμούς αλλά και σε οργανισμούς που ζουν σε ιζήματα και εδάφη, ώστε να

αξιολογηθεί καλύτερα και πιο ολοκληρωμένα η επίδραση που έχουν τα φίλτρα UV σε αυτούς. Ακόμη, η καθιέρωση αξιόπιστων βιοδεικτών έκθεσης θεωρείται ένα σημαντικό εργαλείο για μελέτες βιοσυσσώρευσης, τοξικολογικές μελέτες και μελέτες ανθρώπινης βιοπαρακολούθησης (human biomonitoring), μιας και ο μηχανισμός τοξικής δράσης των φίλτρων είναι πιθανό να εκφράζεται σε μεγαλύτερο ποσοστό μέσω των προϊόντων μεταβολισμού τους και όχι τόσο μέσω των ίδιων.

Τέλος, ενδιαφέρον θα παρουσίαζε μια διερεύνηση για τη λειτουργία και τον τρόπο δράσης των οργανικών και ανόργανων φίλτρων σε συνδυασμό με άλλους αναδυόμενους και μη ρύπους, και το τελικό αντίκτυπο που έχει αυτό το μίγμα χημικών στους ζωντανούς οργανισμούς, μιας και έως πρότινος η επιστημονική κοινότητα αντιμετώπιζε τις επιδράσεις κάθε χημικής ένωσης ξεχωριστά, χωρίς να λαμβάνονται υπόψη τα τυχόν συνεργατικά φαινόμενα που προκύπτουν όταν ένας οργανισμός εκτεθεί ταυτόχρονα σε πλήθος ρυπαντών και μολυσματικών ουσιών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνόγλωσση

1. Βαλαβανίδης Αθ. Ελεύθερες ρίζες στην Οργανική Χημεία. Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών. Αθήνα 2006.
2. ΕΚΠΑ- Ανοικτά ακαδημαϊκά μαθήματα- Χημεία Περιβάλλοντος, Ρύπανση υδάτων. Ανακτήθηκε από: <https://opencourses.uoa.gr/modules/units/?course=CHEM3&id=523>
3. Ευρωπαϊκός Κανονισμός 1223/ 2009 για τα Καλλυντικά προϊόντα.
4. Κωνσταντίνος Δ. Βέρρος, «Η βλαπτική επίδραση της υπερϊώδους ακτινοβολίας στο δέρμα», σελ. 1-3. Ανακτήθηκε από: [http://lap.physics.auth.gr/uvnet.gr/uploads/d_%C7%20%E2%EB%E1%F0%F4%E9%EA%DE%20%E5%F0%DF%E4%F1%E1%F3%E7%20%F4%E7%F2%20%D5%F0%E5%F1%E9%FE%E4%EF%F5%F2%20%E1%EA%F4%E9%ED%EF%E2%EF%EB%DF%E1%F2%20%F3%F4%EF%20%C4%DD%F1%EC%E1%20\(WWW.UVNET.GR\)_v1.pdf](http://lap.physics.auth.gr/uvnet.gr/uploads/d_%C7%20%E2%EB%E1%F0%F4%E9%EA%DE%20%E5%F0%DF%E4%F1%E1%F3%E7%20%F4%E7%F2%20%D5%F0%E5%F1%E9%FE%E4%EF%F5%F2%20%E1%EA%F4%E9%ED%EF%E2%EF%EB%DF%E1%F2%20%F3%F4%EF%20%C4%DD%F1%EC%E1%20(WWW.UVNET.GR)_v1.pdf)
5. Τέλλα Ελ., 2014. Αντηλιακά. Γιατί πρέπει να προστατευτούμε από τον ήλιο. Χημικά Χρονικά, Ιούλιος 2014.
6. Χατζηαντωνίου Σοφία, «Νεότερες Εξελίξεις στην Τεχνολογία και στη Νομοθεσία των Αντηλιακών Προϊόντων», Εργαστήριο Φαρμακευτικής Τεχνολογίας, Τμήμα Φαρμακευτικής Πανεπιστήμιο Πατρών.

Ξενόγλωσση

7. Alonso, M.B., Feo, M.L., Corcellas, C., Gago-Ferrero, P., Bertozzi, C.P., Marigo, J., Flach, L., Meirelles, A.C.O., Carvalho, V.L., Azevedo, A.F., Torres, J.P.M., Lailson Brito, J., Malm, O., Diaz-Cruz, M.S., Eljarrat, E., Barceló, D. 2015. Toxic heritage: maternal transfer of pyrethroid insecticides and sunscreen agents in dolphins from Brazil, Environ. Pollut. 207, 391-405.
8. Araújo, C.V., Rodríguez-Romero, A., Fernandez, M., Medina, M.M., Tovar-Sanchez, A., 2020, Chemosphere, 257, 127190.

9. Balmer, M.E., Buser, H.-R., Muller, M.D., Poiger, T., 2004. Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss lakes. *Environ. Sci. Technol.* 39, 953–962.
10. Barón, E., Gago-Ferrero, P., Gorga, M., Rudolph, I., Mendoza, G., Zapata, A.M., Díaz-Cruz, S., Barra, R., Ocampo-Duque, W., Páez, R.M. Darbra, M., Eljarrat, E., Barceló, D., 2013. Occurrence of hydrophobic organic pollutants (BFRs and UV-filters) in sediments from South America, *Chemosphere* 92 309–316.
11. Borg D., Lund B.O., Lindquist N.G., Håkansson H., 2013. Cumulative health risk assessment of 17 perfluoroalkylated and polyfluoroalkylated substances (PFASs) in the Swedish population. *Environ. Int.* 59:112-23.
12. S. Bratkovics, E. Wirth, Y. Sapozhnikova, P. Pennington, D. Sanger, 2015. Baseline monitoring of organic sunscreen compounds along South Carolina's coastal marine environment, *Mar. Pollut. Bull.* 8, 23.
13. J.M. Brausch, G.M. Rand, 2011. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere*, 82, 1518-1532.
14. Brumovský M., Becanova J., Kohoutek J., Borghini M., Nizzetto L., 2017. Contaminants of emerging concern in the open sea waters of the Western Mediterranean. *Environmental Pollution*, 229, 976-983.
15. Cadena-Aisaga, Montesdeoca-Esponda S., Padron M.E., Sosa-Ferera Z., Santana-Rodríguez J., 2020. Organic UV filters in marine environments: An update of analytical methodologies, occurrence and distribution. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 25, 79.
16. Campos, D., Gravato, C., Quintaneiro, C., Golovko, O., Žlábek, V., Soares, A., Pestana, J.L.T., 2017. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 143, 210-216.
17. Corinaldesi, C., Marcellini, F., Nepote, E., Damiani, E., Danovaro, R., 2018. Impact of inorganic UV filters contained in sunscreen products on tropical stony corals (*Acropora spp.*). *Science of the Total Environment*, 637-638, 1279-1285.
18. Costa J.P. 2018. Degradation of polyethylene microplastics in seawater: Insights into the environmental degradation of polymers. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 53, 866-875.

19. Crawford C., B. Quinn, 2017. The biological impacts and effects of contaminated microplastics. *Microplastic Pollutants*. Elsevier: Kidlington, UK, p. 159-178.
20. Cocci, P., Mosconi, G., Palermo, F.A., 2020. Sunscreen active ingredients in loggerhead turtles (*Caretta caretta*) and their relation to molecular markers of inflammation, oxidative stress and hormonal activity in wild populations. *Marine Pollution Bulletin*, 153, 111012.
21. Eltawil M.A., Zhengming Z., Yuan L., 2009. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13, 2245–2262.
22. Farré M., Pérez S., Kantiani L., Barceló D., 2008. Trends in Analytical Chemistry, 27, 991-1007.
23. FDA- F. Registry, in Sunscreen Drug Products for Over-the-Counter Human Use, ed. F. A. D. Administration, Federal Registry, 2019, p. 6204–6275.
24. Fivenson, D., Sabzevari, N., Qiblawi, S., Blitz, J., Norton, B., Norton, S., 2021. Sunscreens: UV filters to protect us: Part 2-Increasing awareness of UV filters and their potential toxicities to us and our environment. *International Journal of Women’s Dermatology*, 7, 45-69.
25. Fleeger, J.W., Carman, K.R., Nisbet, R.M., 2003. Indirect effects of contaminants in aquatic ecosystems. *Sci. Total Environ.* 317, 207-233.
26. P. Gago-Ferrero, M.B. Alonso, C.P. Bertozzi, J. Marigo, L. Barbosa, M. Cremer, E.R. Secchi, A. Azevedo, J. Lailson-Brito, J.P.M. Torres, O. Malm, E. Eljarrat, M.S.Díaz-Cruz, D. Barceló, 2013. First determination of UV filters in marine mammals. Octocrylene levels in Franciscana dolphins, *Environ. Sci. Technol.* (2013).
27. Gago-Ferrero, P., Cruz, M.S., Barcelo, D., 2011. Occurrence of multiclass UV filters in treated sewage sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere*, 84, 1158-1165.
28. Geissen V., Mol H., Klumpp E., Umlauf G., Nadal M., van der Ploeg M., van de Zee S., Ritsema C., 2015. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research* 3, 57–65.
29. Giokas D., Salvador A., Chisvert A., 2007. UV filters: From sunscreens to human body and the environment. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 26, No. 5.

30. Guan, X., Shi, W., Zha, S., Rong, J., Su, W., Liu, G., 2018. Neurotoxic impact of acute TiO₂ nanoparticle exposure on a benthic marine bivalve mollusk, *Tegillarca granosa*. *Aquatic Toxicology* 200, 241-246.
31. Hernández F. and Tsatsakis A.M. 2017. Human exposure to chemical mixtures: Challenges for the integration of toxicology with epidemiology data in risk assessment, *Food and Chemical Toxicology*, 103: 188-193.
32. Honey, M., Krantz, D., 2007. *Global Trends in Coastal Tourism*, Marine Program World Wildlife Fund. Center on Ecotourism and Sustainable Development, Washington, DC.
33. Houtman C.J., 2010. *Journal of Integrative Environmental Sciences*, 7 (4), 271–295.
34. Huang, Y., Cheuk-Fung Law, J., Lam, T.K., Leung, K.S.Y., 2021. Risks of organic UV filters: a review of environmental and human health concern studies. *Science of the Total Environment*, 755, 142486.
35. IUPAC (1996). GLOSSARY OF BASIC TERMS IN POLYMER SCIENCE. *Pure & Appl. Chem.*, 68(12): 2287-231.
36. W. Huang, Z. Xie, W. Yan, W. Mi, W. Xu, 2016. Occurrence and distribution of synthetic musks and organic UV filters from riverine and coastal sediments in the Pearl River estuary of China, *Mar. Pollut. Bull.*
37. Klaunig J., Wang Z., Pu X., Zhou S. Oxidative stress and oxidative damage in chemical carcinogenesis. *Toxicology and Applied Pharmacology* 254(2011) 86-99
38. Konstantinou I., Lambropoulou D., Albanis T., 2010. Photochemical transformation of Pharmaceuticals in the aquatic environment: Reaction pathways and intermediates, in *Xenobiotics in Urban Water Cycle: Mass flows, Environmental process, Mitigation and Treatment strategies*, Environmental Pollution Series, Fatta-Kassinos D., Bester K., and Kummerer K. eds., Springer-Verlag, 16,179-194.
39. K. Kotnik, T. Kosjek, U. Krajnc, E. Heath, 2014. Trace analysis of benzophenonederived compounds in surface waters and sediments using solid-phase extraction and microwave-Assisted extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*

40. Lambert, S., C. Sinclair, A. Boxall, 2014. Occurrence, degradation, and effect of polymer-based materials in the environment. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 227, 1-53.
41. Lane, M.E., 2013. Skin penetration enhancers. *Int. J. Pharm.* 447, 12–21.
42. K.H. Langford, K.V. Thomas, 2008. Inputs of chemicals from recreational activities into the Norwegian coastal zone, *J. Environ. Monit.*
43. Lapworth D.J., Baran N., Stuart M.E., Ward R.S., 2012. *Environmental Pollution*, 163, 287-303.
44. Li, A.J., Xue, J., Lin, S., Al-Malki, A.L., Al-Ghamdi, M.A., Kumosani, T.A., Kannan, K., 2018. Urinary concentrations of environmental phenols and their association with type 2 diabetes in a population in Jeddah, Saudi Arabia. *Environ. Res.* 166, 544–552.
45. Lozano, C., Matallana-Surget, S., Givens, J., Nouet, S., Arbuckle, L., Lebaron, P., 2020. Toxicity of UV filters on marine bacteria: Combined effects with damaging solar radiation. *Science of the Total Environment*, 722, 137803.
46. Matamoros V., Calderon-Preciado D., Dominguez C., Bayona J.M., 2012. *Analytica Chimica Acta.*, 722, 8– 20.
47. Miller, R.J., Bennett, S., Keller, A.A., Pease, S., Lenihan, H.S., 2012. TiO₂ nanoparticles are phototoxic to marine phytoplankton. *PLoS ONE* 7, e30321.
48. Mitcelmore, C., He, K., Gonsior M., Hain E., Heyes A., Clarck C., Younger R., Schmitt-Kopplin P., Feerick A., Conway A., Blaney L., 2019. Occurrence and distribution of UV-filters and other anthropogenic contaminants in coastal surface water, sediment, and coral tissue from Hawaii. *Science of the Total Environment*, 670, 398-410.
49. D. Molins-Delgado, R. Muñoz, S. Nogueira, M.B. Alonso, J.P. Torres, O. Malm, R. L. Ziolli, R.A. Hauser-Davis, E. Eljarrat, D. Barceló, M.S. Díaz-Cruz, Occurrence of organic UV filters and metabolites in lebranche mullet (*Mugil liza*) from Brazil, *Sci. Total Environ.*, 27, 85.
50. Montesdeoca-Esponda, S., Torres-Padrón, M.E., Sosa-Ferrera, Z., Santana-Rodríguez, J.J., 2021. Fate and distribution of benzotriazole UV filters and stabilizers in environmental compartments from Gran Canaria Island (Spain): A comparison study. *Science of the Total Environment*, 756, 144086.
51. H. Nakata, S. Murata, R. Shinohara, J. Filatreau, T. Isobe, S. Takahashi, S. Tanabe, 2009. Occurrence and concentrations of persistent personal care

- products, organic UV Filters, in the Marine Environment, *Interdiscip. Stud. Environ. Chem. Environ. Res. Asia*.
52. El Najjar, N. H. , M. Deborde, R. Journal, and N. K. Vel Leitner, 2013. Aqueous chlorination of levofloxacin: kinetic and mechanistic study, transformation product identification and toxicity, *Water Res*, vol. 47, 121-9.
 53. Palm MD, O'Donoghue MN. Update on photoprotection. *Dermatol Ther* 20, 360-76.
 54. Polyzos, S.A., Kountouras, J., Deretzi, G., Zavos, C., Mantzoros, C.S., 2012. The emerg-ing role of endocrine disruptors in pathogenesis of insulin resistant: a concept implicating nonalcoholic fatty liver disease. *Curr. Mol. Med.* 12 (1), 68–82.
 55. Raja K. Sivamani et al., 2009. The benefits and risks of ultraviolet (UV) tanning and its alternatives: the role of prudent sun exposure”, *Dermatol Clin.* 27, 149–156.
 56. Richards G., Agranovski I.E., 2017 Dioxin-like pcb emissions from cement kilns during the use of alternative fuels. *Journal of hazardous materials*, 323, 698-709.
 57. Richarson S.D. and T. Ternes, 2014. Water analysis: emerging contaminants and current issues, *Anal Chem*, vol. 86, pp. 2813-2848.
 58. D. Sabaliunas, S.F. Webb, S. Peeters, W.S. Eckhoff, 2000. Environmental Concentrations, Fate and Safety of the Organic UV Filter Octyl Methoxycinnamate in Surface Waters, Poster Presentation. (<http://www.great-er.org>).
 59. A. Salvador, A. Chisvert, 2005. Sunscreen analysis: a critical survey on UV filtersdetermination, *Anal. Chim. Acta* 8.
 60. Sambandan D., Ratner D., 2011. Sunscreens: An overview and update. *Journal of American Medical Dermatology*, 64, 4, 748-754.
 61. Sánchez-Quiles, D., Tovar-Sánchez, A., 2014. Sunscreens as a source of hydrogen peroxide production in coastal waters. *Environ. Sci. Technol.* 48, 9037–9042.
 62. Sánchez-Quiles, D., Tovar-Sánchez, A., 2015. Are sunscreens a new environmental risk associated withcoastal tourism? *Environment International* 83, 158–170.

63. K. Sankoda, K. Murata, M. Tanihata, K. Suzuki, K. Nomiyama, R. Shinohara, 2015. Seasonal and diurnal variation of organic ultraviolet filters from personal care products used along the Japanese Coast, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 7, 106.
64. Saner, D., Walser, T., Vadenbo, C.O., 2012. End-of-life and waste management in life cycle assessment. *Int. J. Life Cycle Assess.* 17, 504–510.
65. Schriks, M, Heringa, M B, van der Kooi, M M, de, V P and van Wezel, A P. 2009. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water Res*, 44: 461–476.
66. Schneider, S., Lim, H.W., 2019. Review of environmental effects of oxybenzone and other sunscreen active ingredients. *J Am Acad Dermatol*, 80, 266-71.
67. Schmitt, C., Oetken, M., Dittberner, O., Wagner, M., Oehlmann, J., 2008. Endocrine modulation and toxic effects of two commonly use UV screens on the aquatic invertebrates *Potamopyrgus antipodarum* and *Lumbriculus variegatus*. *Environ. Pollut.* 152, 322–329.
68. Seppala J., Linko Y., Su T. (1991) Photo- and biodegradation of high volume thermoplastics, Report. *Acta Polytechnica Scandinavica. Chemical Technology*, Helsinki, Series No. 198. Finland Acad of Technology, pp. 1-33.
69. Sijm D.T.H.M., Rikken M.G.J., Rorije E., Traas T.P., Mclachlan M.S., Peijnenburg W.J.G.M., Transport, 2007. Accumulation and Transformation Processes in Risk Assessment of Chemicals, van Leeuwen C.J. and Vermeire T.G. eds., 73-158.
70. Siller A., Blaszkak S., Lazar M., Harken E.O., 2018. Update about the effects of the sunscreen ingredients oxybenzone and octinoxate on humans and the environment. *Plastic Surgical Nursing* 38, 4, 158-161.
71. Schneider, S.L., Lim H.W., 2019. Review of environmental effects of oxybenzone and other sunscreen active ingredients. *J Am Acad Dermatol.* 80, 1, 266–71.
72. Suedel, B.C., Boraczek, J.A., Peddicord, R.K., Clifford, P.A. and Dillon, T.M., 1994. Trophic transfer and biomagnification potential of contaminants in aquatic ecosystems. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 136: 21–89.

73. Sureda, A., Capó, X., Busquets-Cortés, C., Tejada, S., 2018. Acute exposure to sunscreen containing titanium induces an adaptive response and oxidative stress in *Mytilus galloprovincialis*, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 149, 58-63.
74. Thomaidi, V., A. Stasinakis, V. Borova, N. Thomaidis, 2015. Is there a risk for the aquatic environment due to the existence of emerging organic contaminant in treated domestic waste waters, *J Hazard Mater*, vol. 283, 740-747.
75. Thomaidis, N., A. Asimakopoulos and A. Bletsou, 2012. Emerging Contaminants: A tutorial mini review ", *Globalnest*, vol. 14, 70-79.
76. Tovar-Sánchez, A., Sánchez-Quiles, D., Basterretxea, G., Benedé, J.L., Chisvert, A., Salvador, A., Moreno-Garrido, I., Blasco, J., 2013. Sunscreen products as emerging pollutants to coastal waters. *PLoS ONE* 8, e65451.
77. Tovar-Sánchez, A., Sánchez-Quiles, D., Rodríguez-Romero, A., 2019. Massive coastal tourism influx to the Mediterranean Sea: The environmental risk of sunscreens. *Science of the Total Environment* 656, 316–321.
78. M.M.P. Tsui, H.W. Leung, T.-C. Wai, N. Yamashita, S. Taniyasu, W. Liu, P.K.S. Lam, M.B. Murphy, Occurrence, distribution and ecological risk assessment of multiple classes of UV filters in surface waters from different countries, *Water Res.* 67 (2014) 55–65.
79. UNEP, 2015. United Nations Environment Programme Mediterranean Action Plan (No. UNEP(DEPI)/MED BUR.79/7), UNEP/MAP Midterm Strategy 2016–2021 - Draft Issues Paper. Antalya, Turkey, 3–4 February 2015.
80. UNWTO Tourism Highlights, 2017 Edition | Tourism Market Trends UNWTO. URL. <http://mkt.unwto.org/publication/unwto-tourism-highlights>
81. M. Vila, M. Celeiro, J.P. Lamas, T. Dagnac, M. Llompart, C. Garcia-Jares, 2016. Determination of fourteen UV filters in bathing water by headspace solidphase microextraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry, *Anal. Methods*, 6, 58-62.
82. Wong, S.W.Y., Leung, P.T.Y., Djurisić, A.B., Leung, K.M.Y., 2010. Toxicities of nano zinc oxide to five marine organisms: influences of aggregate size and ion solubility. *Anal. Bioanal. Chem.* 396, 609–618.
83. World Health Organization (WHO). (2020). UV radiation. <https://www.who.int/uv/faq/whatisuv/en/index2.html>

84. Zhou, L., Ji, Y., Zeng, C., Zhang, Y., Wang, Z., Yang, X., 2013. Aquatic photodegradation of sunscreen agent p-aminobenzoic acid in the presence of dissolved organic matter. *Water Res.* 47, 153–162.
85. www.sigmaaldrich.com