



TALLINNA TEHNICAÜLIKOOL  
INSENERITEADUSKOND  
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**PÄIKESEKAITSEFILTRID KUI ESILEKERKIVAD  
SAASTEAINED VEES**

**SUNSCREENS AS EMERGING POLLUTANTS IN WATER**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Renate Aavik

Üliõpilaskood 35250 KAKB

Juhendaja: Eneliis Kattel, teadur

Tallinn 2020

# **AUTORIDEKLARATSIOON**

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

"10" august 2020

Autor: Renate Aavik

/allkirjastatud digitaalselt/

Töö vastab bakalaureusetööle esitatud nõuetele

"10" august 2020

Juhendaja: Eneliis Kattel

/allkirjastatud digitaalselt/

Kaitsmisele lubatud

"....." august 2020.

Kaitsmiskomisjoni esimees: Marina Trapido

/ nimi ja allkiri /

## **Lihtlitsents lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks ja reprodutseerimiseks**

Mina *Renate Aavik* (sünnikuupäev: 17.09.1994)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

*Päikesekaitsefiltrid kui esilekerkivad saasteained vees ,*

mille juhendaja on

*Eneliis Kattel*

1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja elektroonilise avaldamise eesmärgil, sealhulgas TTÜ raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas TTÜ raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta kolmandate isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ja teistest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Renate Aavik

*(allkirjastatud digitaalselt)*

*"10" august 2020*

# Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

## LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** Renate Aavik, 135250 KAKB  
Õppekava, peeriala: KAKB02/09, keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia  
**Juhendaja:** Teadur Eneliis Kattel, 620 2854

### Lõputöö teema:

(eesti keeles) *Päikesekaitsefiltrid kui esilekerkivad saasteained vees*

(inglise keeles) Sunscreens as emerging pollutants in water

### Lõputöö põhieesmärgid:

1. Anda ülevaade päikesekaitsevahendite koostisest ning enim kasutatud ühenditest
2. Kirjeldada päikesekaitsefiltrite mõjusid keskkonnale
4. Tuua välja päikesekaitsefiltrite vesikeskkonda sattumise ja seal käitumise viise ning esitada võimalikud veest eemaldamise meetodid

### Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Tutvuda teemakohase teaduskirjandusega	05.2019
2.	Lõputöö kirjutamine	05.2020
3.	Lõputöö viimistlemine (vormistus, eesti ja inglise keelsed kokkuvõtted)	07.2020

**Töö keel:** eesti

**Lõputöö esitamise tähtaeg:** "10" august 2020

**Üliõpilane:** Renate Aavik ..... "27" jaanuar 2020  
/allkiri/

**Juhendaja:** Eneliis Kattel ..... "27" jaanuar 2020  
/allkiri/

**Programmijuht:** Marina Trapido ..... "27" jaanuar 2020  
/allkiri/

# SISUKORD

LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU .....	6
SISSEJUHATUS .....	7
1. PÄIKESEKAITSEVAHENDID.....	8
1.1 Päikesekaitsevahendite koostis.....	8
1.1.1 Enimkasutatud päikesekaitsefiltrid .....	11
1.1.2 Päikesekaitsefaktor (SPF) ja selle ülesanne .....	15
1.2 Regulatsioonid päikesekaitsevahenditele.....	18
2. PÄIKESEKAITSEFILTRID VESIKESKKONNAS .....	21
2.1 Vette sattumise viisid .....	21
2.2 Käitumine vees.....	23
3. PÄIKESEKAITSEFILTRITE VÕIMALIKUD VEEST ÄRASTAMISE MEETODID .....	27
KOKKUVÕTE .....	30
ABSTRACT .....	32
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU .....	33

## LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU

AVO – avobensoon

BF-3 – bensofenoon-3 ehk oksübensoon

BHT – biokeemiline hapnikutarve

EU – Euroopa Liit

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – vesinikperoksiid

MA – metüültranilaat

4-MBC – 4-metüülbensülideen

MPR – membraanbioreaktor

PABA – para-aminobensoehape

SPF – päikesekaitsefaktor

SRT – tahkete osakeste retentsiooniaeg

TiO<sub>2</sub> – titaandioksiid

UV – ultraviolettkiirgus

ZnO - tsinkoksiid

## SISSEJUHATUS

Inimeste suurenenud teadlikkus nahavähist on toonud kaasa ulatuslikuma päikesekaitsevahendite kasutamise. Selle tõttu on tekkinud uus mere- ja veekeskonna saasteainete liik, milleks on päikesekaitsevahendites sisalduvad ultraviolettfiltrid (UV-filtrid). Päikesekaitsevahendites sisalduvad UV-filtrid on vajalikud selleks, et kaitsta nahka kahjuliku ultraviolettkiirguse (UV-kiirguse) eest ning minimeerida kahju, mida see kiirgus võib põhjustada inimese tervisele. Päikesekaitsevahendi aktiivsed komponendid võivad olla orgaanilised ja anorgaanilised UV-filtrid, mis on võimelised UV-kiirgust muundama, hajutama või neelama. Kui orgaaniline UV-filter neelab UV-kiirgust kindlal lainepikkusel, siis anorgaaniline UV-filter suudab pakkuda laiaspektrilist kaitset, olles võimeline UV-kiirgust peegeldama, hajutama ja neelama. Tänu sellele kasutatakse UV-filtreid peaaegu alati omavahel kombineerituna, kuna nii saavutatakse suurem päikesekaitsefaktor (SPF). SPF näitab teoreetiliselt, kui kaua aega võib inimene päikese käes viibida enne nahapõletuse teket.

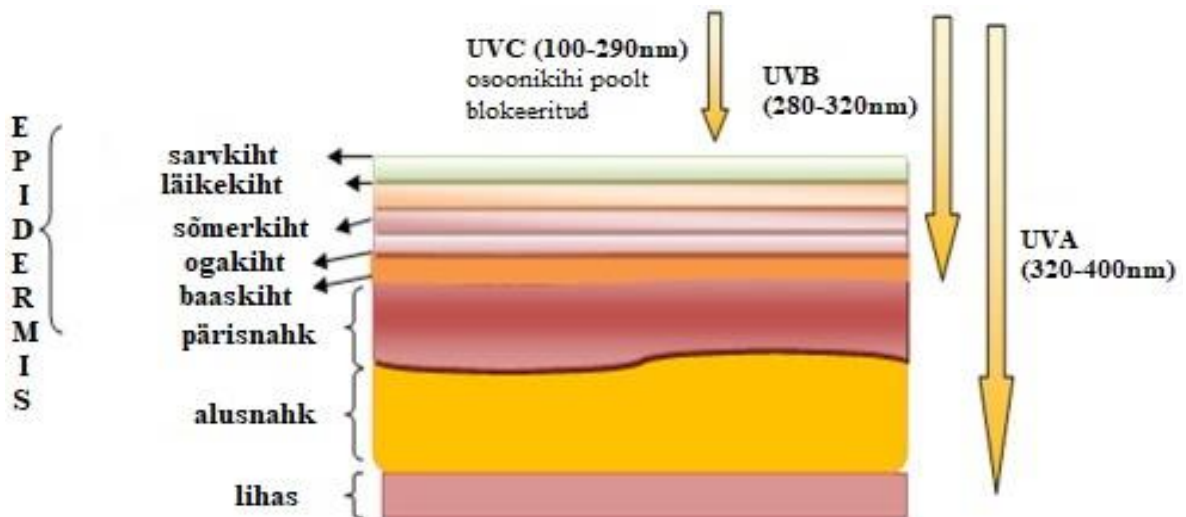
Tänu kasvavale rannikuturismile on hakatud suuremat tähelepanu pöörama UV-filtrite mõjule vesikeskkonnale. Uuringud on näidanud, et rannikualad on muutunud nende ühendite suhtes tundlikuks. Vesikeskkonda vabanevad UV-filtrid nii otseste kui ka kaudsete sisendite kaudu, mille tagajärjel võivad need sattuda näiteks nii mudasse, setetesse, veeorganismidesse kui ka bioakumuleeruda toiduahelasse. Otsesene sisend looduslikesse vetesse toimub erinevate veega seotud vaba aja tegevuste tagajärjel ja/või kaudselt reoveepuhastite heitvetest. Orgaaniliste ja anorgaaniliste UV-filtrite toksilisus on leidnud tõestust veeorganismides. On leitud, et UV-filtrid pidurdavad fütoplanktonite kasvu ja soodustavad korallide pleegitamist, mis sageli lõppeb nende hukkumisega. Bioakumulatsiooni käigus on leitud, et UV-filtrite sisaldus kalades on kõrge, mis võib viia isaste kalade feminiseerumiseni ja vähendada kalade paljunemist.

Antud bakalaureusetöö eesmärgiks on kirjandusallikate põhjal uurida päikesekaitsevahendite koostist ja anda ülevaade enim kasutatavatest ühenditest. Sellest tulenevalt tutvuda ka päikesekaitsefiltrite mõjuga keskkonnale ning anda ülevaade, kuidas need vesikeskkonda satuvad ja kuidas oleks võimalik neid sealt eemaldada.

# 1. PÄIKESEKAITSEVAHENDID

## 1.1 Päikesekaitsevahendite koostis

Päikesekaitsevahendid liigitatakse nahahooldusvahenditeks, mille peamiseks ülesandeks on tagada kaitse päikese kahjuliku ultraviolettkiirguse eest ning on mõeldud välispidiseks kasutamiseks naha pealmistel kihtidel [1]. Nahk on organ, mis koosneb kahest koekihist, sisemisest pärisnahast ja välimisest epidermist (Joonis 1). Neljast rakukihi epidermisest välispidisem, mitte elav keratiniseeritud kiht, mida kutsutakse sarvkihiks, loob kaitsva füüsilise barjääri keskkonnamõjude, sealhulgas ka UV-kiirguse, vastu [2]. UV-kiirgus jõuab päikeselt maapinnale lainepikkuste vahemikus ligikaudu 290-440 nanomeetrit (nm), jagunedes UVA- (320-400 nm) ning UVB-kiirguseks (280-320 nm) [3]. UVC-kiirgus (100-290 nm) maapinnani ei jõua, vaid neeldub osoonikihis [4].



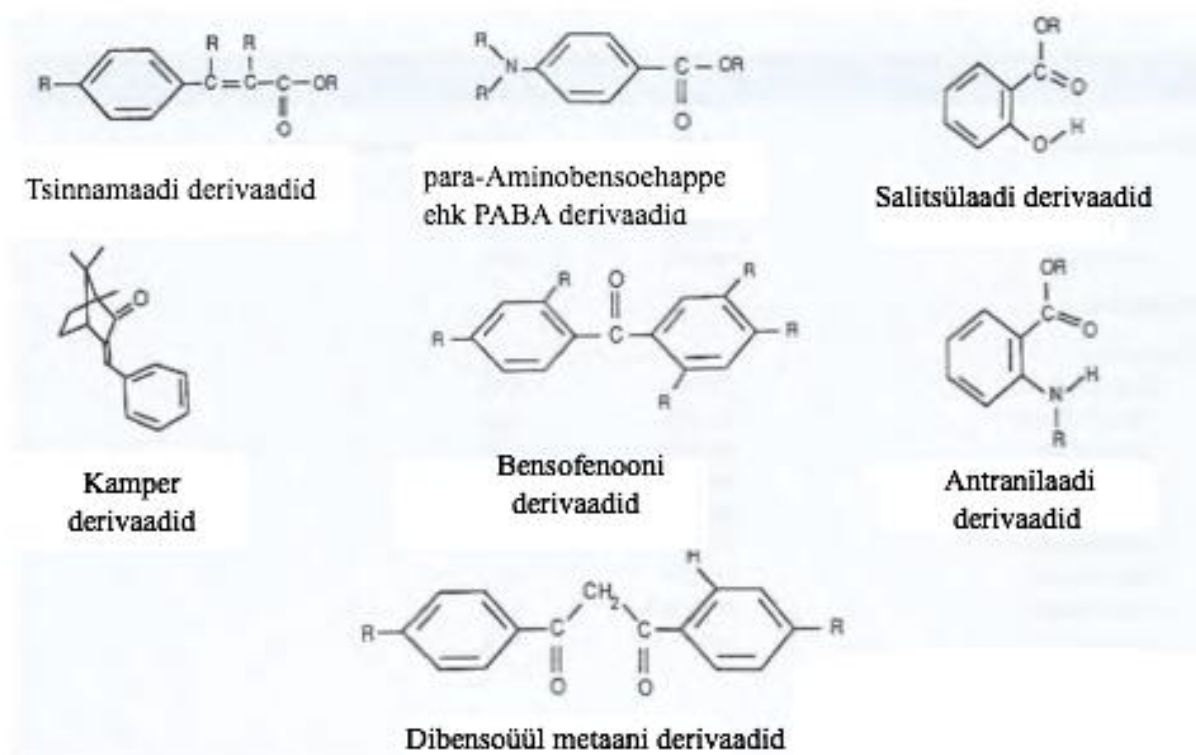
**Joonis 1.** Skemaatiline esitus inimese naha erinevatest kihtidest ja UV-kiirguse tungimisest inimese nahakihtidesse [4]

UVA-kiirgus moodustab ligikaudu 95% maapinnale jõudvast UV-kiirgusest, olles järjepidev kogu päeva vältel [5]. Tänu UVA-kiirgusele paraneb organismi ainevahetus ja vereringe, tugevneb immuunsus, nahk päevitub ning pakseneb naha sarvkiht [6]. Pikema lainepikkuse tõttu sügavamale nahakihtidesse (pärisnahka) tungides, põhjustab UVA-kiirgus päevitamisel pigmendilaike, kiiret nahapunetust ja varast naha vananemist [5, 6]. Olenemata sellest, et UVA-kiirgus moodustab suure osa maapinnale jõudvast UV-kiirgusest, on UVB-kiirgus tunduvalt intensiivsema toimega. Moodustades ainult umbes 5% maapinnale jõudvast UV-kiirgusest, on UVB-kiirguse mõju kõige tugevam keskpäeval,



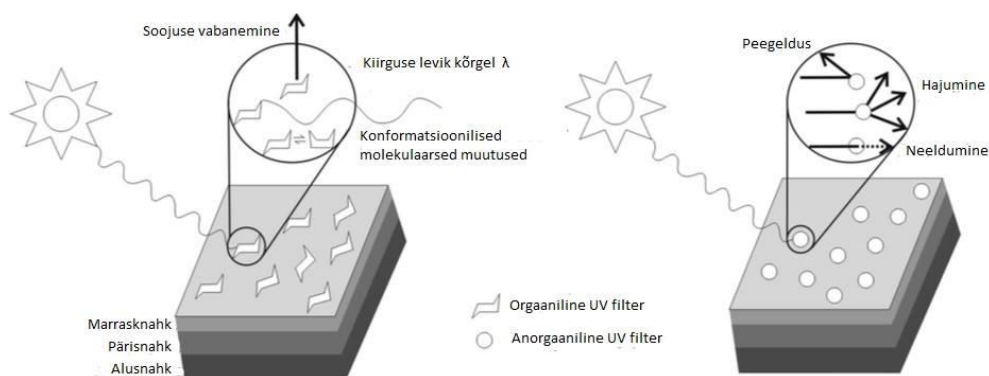
intensiivsuse kõrgaeg on vahemikus kell 11-15. Tungides ainult naha pealis- ehk sarvkihti, soodustab UVB-kiirgus pigmendi tekkimist, mille tulemuseks on nähtav päevitus. Lisaks aitab UVB-kiirgus kaasa immuunsuse tugevnemisele ja D-vitamiini tekkimisele. Üleliigsel kokkupuutel kiirgusega võib aga kaasnedada päikesepõletus, DNA kahjustumine, kroonilised silmakahjustused, naha vananemine ja paksenemine ning immuunsüsteemi nõrgenemine [3, 6].

Olenemata UVA- ning UVB-kiirguse erinevatest mõjudest inimese organismile, on need mõlemad kantserogeensed. Täielikuks ja efektiivseks kaitseks nahavähi vastu peavad päikesekaitsevahendid blokeerima nii UVB- kui ka UVA-kiirgust [7]. Selleks sisaldavad päikesekaitsetooted UV-filtreid. UV-filtrid jagunevad orgaanilisteks ehk keemilisteks filtriteks ning anorgaanilisteks ehk füüsikalisteks filtriteks. Orgaanilised UV-filtrid on klassifitseeritud UVA- ning UVB-filtriteks. UVA-filtriteks on bensofenooni derivaadid, dibensoüülmetaani derivaadid ja antranilaadid ning UVB-filtriteks para-aminobensoehape (PABA) ja selle derivaadid, salitsülaadid, tsinnamaadid ja kampri derivaadid (Joonis 2) [8, 9].



**Joonis 2.** Päikesekaitsevahendites peamiselt kasutatavad seitse suuremat orgaanilise UV-filtri derivaati [9]

Orgaanilised ehk keemilised päikesekaitsefiltrid on ained, mis neelavad UV-kiirgust ja seeläbi muudavad selle ohutuks energiaks, mis ei avalda nahale kahjulikku toimet. Orgaanilised UV-filtrid jagunevad tavaliselt aromaatsseteks ühenditeks, koosnedes karboksüülrühmadest. Absorbeerijatena on orgaanilistel UV-filtritel elektrone vabastav grupp, amiin- või metoksürühm, asendatud aromaatsse tsükli orto- või para- asendiga. UVA-kiirguse neelajad on kõik orto-asendis, lihtsustades vesiniksideme elektronide delokaliseerimist [9]. Saades energiat UV-footonitelt, võivad orgaanilised filtrid toimida kolmel viisil: emiteerida kiirgust kõrgemal lainepikkusel, vabastada pealelangevat UV-kiirgust soojusena või läbida molekulaarseid muutusi ehk süsinikuahelad võivad võtta erinevaid kujusid. Orgaaniliste kaitsemolekulide toimimisviis on pöörduv, mistõttu saab sama molekul toimida korduvalt [10]. Pääaegu alati kombineeritakse orgaanilisi UV-filtreid mõne teise koostisaine, näiteks anorgaaniliste filtritega, kuna need üksi ei anna piisavalt kõrget päikesekaitsefaktorit ega laia spektriga neeldumist [8]. Seevastu anorgaanilised filtrid, põhiliselt titaandioksiid ja tsinkoksiid, peegeldavad või hajutavad nähtava UV- ja infrapunakiirgust üle laia spektri (Joonis 3) [5].



**Joonis 3.** Orgaaniliste ja anorgaaniliste UV-filtrite toimemehhanism [10]

Võrreldes orgaaniliste UV-filtritega pakuvad anorgaanilised UV-filtrid suuremat kaitset päikese kiirguse eest ja ei lahustu vees. Lisaks on anorgaaniliste filtrite kasutamine päikesekaitsevahendites ajapikku suurenenud tänu sellele, et need ei tekita ärritavaid reaktsioone, eriti toodetes, mis on mõeldud lastele ja tundliku nahaga inimestele. Kuna orgaanilised UV-filtrid ei taga piisavalt kõrget SPF-kaitset, kasutatakse neid kombineerituna anorgaaniliste UV-filtritega. Kosmeetikatööstuses on leitud, et TiO<sub>2</sub>-ga segatuna on võimalik saavutada muljetavaldav SPF-kaitse ja UV-filtrite laiaulatuslik absorptsioon UVB ja UVA piirkonnas [8].

Lisaks UV-filtritele moodustavad väga suure osa päikesekaitsevahendite koostisest pehmendajad ja emulgaatorid. Pehmendajate roll on oluline, kuna need võimaldavad mõningate UV-filtrite lahustumist (näiteks bensoaatester), ebastabiilsete UV-filtrite fotostabiilsust (näiteks butüüloktüülsalitsülaad) ning suurendavad sensoorset vastuvõtlikkust rasvumise ja kleepuvuse osas. Emulgaatorid on amfiifilised molekulid, mis vähendavad pindpinevust kahe segunematu vedeliku vahel, mängides olulist rolli emulsiooni stabiilsuses, konsistentsis, naha tundlikkuse suhtes ja toote koostises [11].

Teiste koostisosadena võib päikesekaitsevahenditest leida ka säilitusaineid, värvaineid (näiteks ammoniumsulfaat, vase pulber, raud-ammoniumferrotsüaniid), kile moodustavaid aineid (näiteks akrülaadid ja akrüülamiidid), lõhnaaineid, pindaktiivseid aineid, viskoossust kontrollivaid aineid (näiteks kaaliumtsetüülfosfaat) ning samuti ka antioksidante nagu vitamiin C ja E [11, 12]. Päikesepõletuse kaitseks ja leevendamiseks on päikesekaitsevahenditesse lisatud näiteks karotenoide, polüfenoole, vetikate ekstrakte, seleeni ja vitamiin A [11].

### **1.1.1 Enimkasutatud päikesekaitsefiltrid**

#### **Orgaanilised UV-filtrid**

Bensofenoone on grupp keemilisi ühendeid, mis kuuluvad aromaatsete ketoonide rühma. Olles kergesti resoneeruvad, vajavad need madalamat energiakogust, mis võimaldab neil elektronide üleminekut pikemal lainepikkusel [9]. Bensofenoone on UV-kiirguse neelajad, pakkudes laiaulatuslikku kaitset UVB- ja UVA-kiirguse eest [5, 13]. Tänu sellele on need laialdast kasutust leidnud igapäevatoodetes nagu näiteks plastikust valmistatud esemetes, et kaitsta neid murenemise ja hapraks muutumise eest ning värvainetes ja tekstiilis, et kaitsta neid pleekimise eest [13]. Bensofenoon-3 (2-hüdroksü-4-metoksübensofenoon, BF-3) ehk oksübensoon on üks tuntumatest bensofenooni derivaatide hulka kuuluvatest orgaanilistest UV-filtritest. Sarnaselt teistele orgaanilistele UV-filtritele on BF-3 fotostabiilne, potentsiaalselt bioakumuleeruv ja lipofiilne ühend [14]. Enim kasutatakse BF-3 päikesekaitsevahendites ja muudes isiklikes hügieenitarvetes nagu näiteks kreemides, šampoonides ja juukselakkides. Samuti on need kasutusel lõhna võimendajatena ja lisaainetena toidus [15]. 2017. aastani võis BF-3 sisaldus kõigis hügieenitarvetes olla kuni 10%, kuid alates 2017. aasta septembrist on Euroopa Liidus BF-3 sisalduse maksimaalne määr viidud päikesekaitsevahendites kuni 6%-ni ja muudes kosmeetikatoodetes kuni 0,5%-ni [13]. Põhjus, miks lubatud kogust on vähendatud, võib tuleneda sellest, et aastakümneid turul olnud BF-3 on viimastel aastatel üldsusele tuntuks saanud kui potentsiaalselt kahjulik toksiline aine, mis inimorganismi sattudes mõjutab

viljakust ja lapse arengut [16]. Samuti on uuringutest selgunud, et BF-3 imendub koheselt, 2% ulatuses, pärast manustamist nahakihtidesse. See on osutunud suureks probleemiks päikesekaitsevahendite kasvava kasutamise tõttu, et kaitsta nahka kahjuliku UV-kiirguse eest. Lisaks sellele soodustab suurenenud päikesekaitsevahendite kasutamine BF-3 levikut veevarustusse, mille kaudu toimub sellega kokkupuude nii välispidiselt kui ka suu kaudu [15]. Uuringud on näidanud, et oma osakeste väikese suuruse tõttu tungib BF-3 teiste UV-filtritega võrreldes sügavamatesse nahakihtidesse, mille tulemusena võivad need naha kaudu ja süsteemse imendumise korral põhjustada kontaktdermatiiti ehk nahapõletikku ning naha stabiliseerumist, mille tulemusena muutub nahk tundlikuks [14, 17].

Avobensoon (AVO), tuntud ka kui butüülmetoksüdibensoüülmetaan, on üks peamisi UVA-filtreid, mida kosmeetikatoodetes kasutatakse tänu selle laiale absorptsioonivahemikule neeldumismaksimumiga 357 nm [1, 18]. AVO sisaldus päikesekaitsevahendites on vahemikus 3,0-10,0% [19]. Olenemata suurest UVA-kiirguse neeldumisvõimest laguneb AVO aga suures ulatuses UV-kiirguse toimel. Sellest tulenevalt väheneb kaitse UVA-kiirguse eest, mille tagajärjeks on efektiivsuse vähenemine ning fotolagunemise produktide tekkimine [20]. Üks tund päikesekiirgust vähendab AVO kaitseomadusi 50-60% ning selle tõttu võib AVO mõjutada ka teiste aktiivsete koostisosade stabiilsust [5]. AVO fotokeemilist käitumist on põhjalikult uuritud ning on leitud, et selle fotolagunemine toimub peamiselt keto-enooltautomeeria kaudu, kui aktiivne enooli vorm muundub ketovormiks, mille absorptsioon toimub UVC piirkonnas (260-280 nm). See tautomeer neelab valgust ja jõuab kolmiktasandini, mis vastutab enamiku AVO kahjulike mõjude eest. See omakorda võib viia selliste fotolagunemise produktide tekkimiseni nagu arüülglükosaalid ja bensüülid, mida sageli seostatakse fotoallergiliste ja -toksiliste reaktsioonidega [20].

Antranilaadid, nagu näiteks metüül-antranilaat (MA), on orto-asendiga aminobensoaadid. See võimaldab neil elektronide hõlpsat delokaliseerimist ja maksimaalse neeldumise nihutamist [9]. MA on looduslikult esinev ühend, mida leidub erinevates lilledes ja puuviljades. Tänu oma iseloomulikule aroomile on MA laialdast kasutust leidnud erinevates isikliku hügieeni vahendites nagu näiteks kehakreemides, parfüümides ning kosmeetikatoodetes. Kuna MA on võimeline neelama UVA-kiirgust, lisatakse seda ka UV-kiirguse kahjulike mõjude vähendamiseks päikesekaitsetoodetele [21]. Antranilaadid on stabiilsed ja ohutud ning UV-kiirgusega kokkupuutel mittelagustuvad, mistõttu on need levinud päikesekaitsevahendite koostisosad [9, 22].

Para-aminobensoehape (PABA) ja selle estri derivaadid on kasutust leidnud mitmesugustes isikliku hügieeni vahendites UVB-kiirguse neelajatena [23]. PABA kasutamise teeb keeruliseks asjaolu, et see koosneb kahest väga polaarset rühmast,

amino- ja karboksüülhape, millel on benseeni tuumas para-orientatsioon. Need polaarsed rühmad indutseerivad vesiniksidemeid kas molekulidevaheliselt, mis põhjustavad kosmeetilistes preparaatides ebasobivat kristalliliselt füüsikalist olekut või lahustitega, mille tulemuseks on PABA hea lahustumine vees ja märkimisväärne lahusti mõju absorptsioonispektrile [9]. PABA oli üks enim kasutatavatest koostisosadest päikesekaitsevahendites aastatel 1943 kuni 1980; ajani, kuni avastati, et see võib põhjustada DNA defekte, allergilisi reaktsioone ja värvimuutusi riidel [24]. Seoses kahtlustega PABA ohutuse osas, on loodud selle derivaadid, mis kaitsevad päikesekaitsevahendeid kahe polaarse rühma mõjude, põhiliselt füüsiliste aspektide ja vees lahustuvuse eest. Üheks selliseks ühendiks on etüülheksüüldimetüül-PABA, üks tõhusamaid UVB-absorbeerijaid oma kõrge ekstinktsioonikoefitsiendiga [9].

Salitsülaadid olid esimesed UVB-filtrid, mida päikesekaitsevahendite valmistamiseks kasutati. Ortomeeridena on salitsülaatidel võimalik sisemiste vesiniksidemete moodustumine, mis vähendab elektronide võimet ühineda teiste koostisainete, lahustite või bioloogiliste [9]. Olenemata sellest, et salitsülaadid on ühed nõrgimad orgaanilise UVB-kiirguse absorbeerijad, on need üsna ohutud, ja kuna neid on kosmeetikatoodetesse lihtne lisada, kasutatakse neid tavaliselt teiste lahustumatute koostisosade lahustitena [5, 9]. Tuntumateks salitsülaatideks on oktsalaat, homosalaat ja trolamiini salitsülaat. Nii oktsalaat kui ka homosalaat on väga fotostabiilsed ning neid lisatakse teistele aktiivsetele päikesekaitsetoodete komponentidele fotolagunemise vähendamiseks. Erinevalt trolamiini salitsülaadist, mida leidub näiteks juuksehooldusvahendites, on need hüdrofoobsed [5].

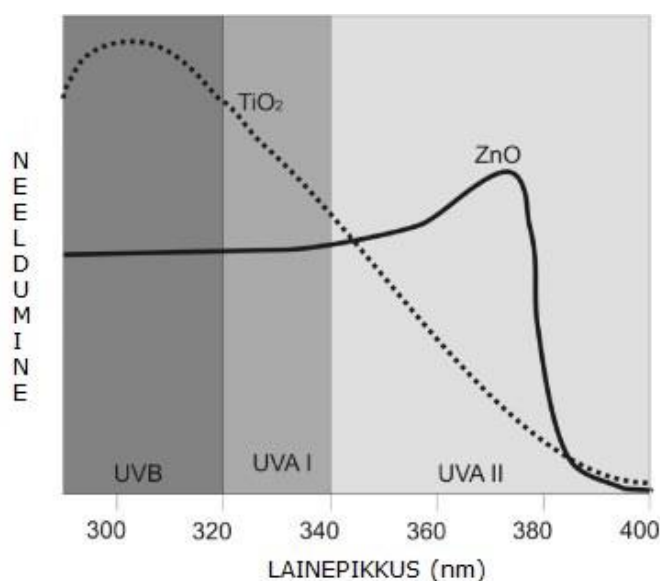
Tsinnamaadid, sealhulgas tsinoksaat ja oktüülmetoksütsinnamaat, on ühed levinumad UVB-filtrid, kuna ei põhjusta nahal ärritust [5]. Olles suhteliselt nõrgad UV-kiirguse neelajad, kasutatakse tsinnamaate kombineerituna teiste UV-filtritega, et saavutada piisav kaitse kahjuliku päikesekiirguse eest [25]. Kõige sagedamini leiavad tsinnamaadid kasutust veekindlates päikesekaitsevahendites, kuna need on vees mittelahustuvad [9]. Lisaks sellele koosnevad need polaarsetest õlidest, mistõttu võivad need nahale jätta pärast pealekandmist rasvase kihi [25].

Kamper on odav looduslik ühend, mis oli üks esimesi taime metaboliite, mida eraldati keemiliselt puhtal kujul. Laialdast kasutust on kamper leidnud kosmeetikavahendites aroomina, toiduainetes maitselisandina ning kodumajapidamises kasutatavate pesuvahendite koostisosana [26]. Kampri derivaatide klassi kuuluvatest UV-filtritest on kõige levinum 4-metüülbensülideen kamper (4-MBC) [27]. 4-MBC neelab UVB-kiirgust kõige tõhusamalt 300 nm juures ja on seetõttu kasutust leidnud UVB-filtrina nahale jõudva UV-kiirguse intensiivsuse vähendamiseks [26, 27]. Kaubanduslikud päikesekaitsetooted sisaldavad 4-MBC kuni 4% [28]. Olenemata kampri derivaatide

tõhususest on need toksilised ühendid [26]. 4-MBC kuulub kemikaalide rühma, mida nimetatakse endokriinseid häireid põhjustavateks aineteks [29]. Antud kemikaalid võivad häirida inimeste hormoonide tootmist ja aktiivsust endokriinsüsteemis, mis kontrollib suurt osa organismi talitlusest [30]. Viimastel aastatel on avastatud 4-MBC sattumist keskkonda ning leitud selle jälgi ka looduslikest vetest ja sellest tulenevalt ka kaladest. Paljudel neist sünteetilistest või looduslikest ainetest on östrogeenne ja/või antiandrogeenne aktiivsus, mis võib kaasa tuua olulisi muutusi ökosüsteemis ja eriti inimese endokriinse telje normaalses arengus [29].

### Anorgaanilised UV-filtrid

Peamised päikesekaitsevahendites kasutatavad anorgaanilised ained on titaandioksiid ( $\text{TiO}_2$ ) ja tsinkoksiid ( $\text{ZnO}$ ) [10]. Need ühendid pakuvad laiaspektrilist UV-kaitset, peegeldades või hajutades nähtavat UV- ja infrapunakiirgust, tagades naharakkude DNA kaitse [5, 10].  $\text{TiO}_2$  UV-kiirguse spektrivahemik on lai, pakkudes kaitset UVA II-st kuni UVB-piirkonnani. Kuna  $\text{TiO}_2$  kaitse ulatub üle kogu spektri, on seda võimalik kasutada iseseisvalt [10]. Lisaks on  $\text{TiO}_2$  laialdaselt kasutatav oma heade keemiliste omaduste, masstootmise lihtsuse ja suhteliselt madalate tootmiskulude tõttu. Aine on keemiliselt inertne, mis tähendab, et see reageerib harva teiste keemiliste ainetega, mis võib muuta selle enda keemilist koostist või ümbritseva keskkonna keemilist olemust [31]. Seevastu  $\text{ZnO}$  kaitse ulatub ainult UVA-spektrisse, mistõttu kasutatakse seda segatuna teiste UV-filtritega, et pakkuda laiaulatuslikku kaitset kogu päeva vältel (Joonis 4) [10].



**Joonis 4.**  $\text{TiO}_2$  ja  $\text{ZnO}$  UV-filtrite neeldumine UVA ja UVB piirkonnas [10]

Üks teadaolevatest ebasoodsatest omadustest TiO<sub>2</sub> ja ZnO puhul on see, et need on suutlikud moodustama päikesekaitsevahendites valget kilet ("white film"), mis nahale pealekandmisel jätab paksu valge, läbipaistmatu väljanägemise. Toodete selline omadus muudab nende kasutamise päikesekaitsevahendites ebameeldivaks ja on seetõttu tarbijate seas vähem eelistatud. [10, 31]. Seda põhjustavad nende oksiidide kaks eriomadust: osakeste suur suurus (üle 200 nm), mis võimaldab peegeldada mitte ainult UV-kiirgust, vaid ka nähtavat valgust (lainepikkus 400-700 nm) ning nende kõrge murdumisnäitaja, mis on muutumatu. Seetõttu toodavad paljud tootjad mikroniseeritud või nanoosakestena anorgaanilisi UV-filtreid, sest osakeste suuruse vähendamine parandab kaubanduslike päikesekaitsetoodete koostise väljanägemist ning suurendab UV-kiirguse imendumist [10]. Mikroniseeritud osakeste suurus on viidud vahemikku 20-150 nm, tagades laia spektriga UV-kaitse nii UVB kui ka UVA II vastu, mille lainepikkus on vahemikus 315-340 nm [31]. See võimaldab nende kasutamist kosmeetikatoodetes, mis on suunatud kasutamiseks päikese kahjuliku UV-kiirguse eest [10].

Titaandioksiidi ja tsinkoksiidi on alati peetud ohututeks alternatiivideks orgaanilistele UV-filtritele tänu nende keemiliselt inertsele olekule. Mikro- ja nanoosakestest koosnevate ravivormide kasutuselevõttuga on nende omadusi aga päikesekaitsevahendites põhjalikumalt uuritud. Uuringute käigus on leitud, et anorgaaniliste UV-filtrite kokkupuutel UV-kiirgusega tekitavad nanoosakesed reaktiivseid hapniku ühendeid, mis võivad põhjustada naharakkudes DNA kahjustusi ja nanoosakeste endi tungimist läbi naha. Võrreldes orgaaniliste UV-filtritega, omavad anorgaanilised UV-filtrid suuremat pinna reaktsioonivõimet, kuna nanoosakestel on suurem proportsionaalne pindala [31]. Kahjuks ei ole need uuringud aga kinnitust leidnud, kuna *in vitro* testid sea nahaga, mida kasutatakse laialdaselt selle sarnasuse tõttu inimese omaga, näitavad, et paiksel manustatud TiO<sub>2</sub> ja ZnO preparaadid ei ole võimelised tervet puutumata nahka läbima. Arvatakse, et nahk saab oma kaitsefunktsiooni täita epidermise sarvkihis paiknevate keratinotsüütide abil, mis takistavad anorgaaniliste ühendite tungimist naha sügavamatesse kihtidesse. Seetõttu järeldatakse, et siiani on TiO<sub>2</sub> ja ZnO paiksel kasutamisel tehtud uuringud näidanud, et neid materjale saab ohutult kasutada, kuna need ei suuda märkimisväärses koguses läbi naha imenduda [10].

### **1.1.2 Päikesekaitsefaktor (SPF) ja selle ülesanne**

Päikesekaitsetooted toimivad kahel viisil: need kas blokeerivad valikuliselt UVB-kiirgust, võimaldades UVA-kiirgusel moodustada ühtlast päevitust nahal või blokeerivad nii UVB-kui ka UVA-kiirguse, tagades kaitse kogu UV-spektri eest, mis maapinnale ulatub.

Päikesekaitsevahendid toodetakse keemiliselt ja fotokeemiliselt aktiivsena, kuna orgaaniliste päikesekaitsevahendite absorptsioonivõime on aja jooksul muutuv. Lisaks sisaldavad päikesekaitsevahendid, mis koosnevad mitmesugustest anorgaanilistest ja orgaanilistest UV-kiirgust absorbeerivatest kemikaalidest, päikesekaitsefaktorit (SPF). [2] UVB-kiirguse kaitset mõõdetakse päikesekaitsevahendites SPF-iga, mis teoreetiliselt näitab seda, et tooted, millel on kõrge SPF, pakuvad suuremat kaitset päikesekiirguse ohtlike mõjude eest kui need, millel on madal SPF. Päikesekaitsefaktorit mõõdetakse kui UV-kiirguse vahetunde, mis on vajalik kaitstud naha põletamiseks (koos päikesekaitsevahendiga) ning sama naha põletamiseks ilma kaitseta (päikesekaitsevahendita). SPF mõõdetakse järgmise seosega:

$$\text{SPF} = \text{MED kaitstud nahal} / \text{MED kaitsmata nahal} \text{ (MED = erüteemiline minimaalne annus).}$$
  
[32]

See tähendab, et kui kasutatakse toodet, mille SPF on 50, siis võib inimene viibida 50 korda kauem päikese käes enne päikesepõletuse saamist, juhul, kui päikesekaitsevahendit on kantud nahale paksusega 2 mg/cm<sup>2</sup>. Antud suurus ei ole kindlate reeglitega paika pandud, vaid on soovituslik, kui tahetakse maksimaalset kaitset. 2 mg/cm<sup>2</sup> võrdub ligikaudu 36 grammiga ehk umbes kuue teelusikatäie suuruse kogusega keskmise täiskasvanu keha kohta [28]. Teadlased on oma uurimuste käigus leidnud, et nahale kantav kogus jääb tavaliselt ainult 0,5–0,8 mg/cm<sup>2</sup> vahele nii täiskasvanutel kui ka lastel. Sel juhul on SPF 50 päikesekaitsevahendi "tegelik eluiga" kõigest SPF 3-5 juures, mis tähendab, et kaitse ei ole enam 50-kordne, vaid ainult kolme- kuni viiekordne [7]. Tabelis 1 on välja toodud Euroopa Komisjoni soovituslikud märgistused päikesekaitsetoodetele ja nendega seotud päikesekaitsefaktoritele minimaalse kriitilise lainepikkuse juures, milleks on 370 nm. Päikesekaitsetoodete kategooriad peaksid olema toodetel märgitud vähemalt sama nähtavalt kui päikesekaitsefaktor [6].



**Tabel 1.** Euroopa Komisjoni soovituslikud märgistused päikesekaitsetoodetele [6]

Märgistusel esitatud kategooria	Märgistusel esitatud päikesekaitsefaktor	Möödetud päikesekaitsefaktor	Kaitsetase UVB kiirguse vastu
"Nõrk kaitse"	"6"	6 – 9,9	83,3% - 90%
	"10"	10 – 14,9	90% - 93,3%
"Keskmine kaitse"	"15"	15 – 19,9	93,3% - 95%
	"20"	20 – 24,9	95% - 96%
	"25"	25 – 29,9	96% - 96,7%
"Tugev kaitse"	"30"	30 – 49,9	96,7% - 98%
	"50"	50 – 59,9	98% - 98,3%
"Väga tugev kaitse"	"50+"	60 ≤	

UVA kaitsefaktor moodustab 1/3 tootel märgitud päikesekaitsefaktorist [6]. Kaitset UVA-kiirguse mõju eest mõõdetakse püsiva pigmendi tumenemise, PPD (*Persistent Pigment Darkening*) kaitsefaktoriga. Antud tehnika on välja töötatud Jaapanis ja on tootjate poolt regulaarset kasutust leidnud. Kahjuks on leitud antud kaitsefaktoril mõningaid puudusi. Püsiva pigmendi tumenemise kaitsefaktorit ei tehta nahatüübile 1, mis on päikesekaitsekahjustuse suhtes kõige tundlikum nahatüüp. Lisaks lainepikkuste puhul, mis on väiksemad kui 320 nm, ei ole määratletud toimivat spektrit [32].

Nahatüüpide klassifitseerimine toimub vastavalt selle UV-tundlikkusele. 1975. aastal esitas pikaajaline Harvardi ülikooli dermatoloogiprofessor Thomas B. Fitzpatrick nahatüübi arvutamiseks klassifikatsioonisüsteemi, mis põhineb inimese etnilisel päritolul ning vastuvõtlikkusel päikesepõletuse ja päevituse suhtes mitte-hispaanlastest valgetes populatsioonides. Fenotüüpsetele tunnustele, nagu juuste ja silmade värv, ei saa valge nahaga inimese UV-kiirgusele reageerimise otsustamisel tugineda. Seepärast töötati välja klassifikatsioonisüsteem, mis põhineb lühikesel isiklikul vestlusel patsiendi päikesepõletuse ja päevituse kohta. Klassifikatsioon tugines patsiendi reageerimisele esimesele kaitsmata päikese käes viibimisele umbes 45–60 minutit varajase Bostoni suve keskpäeval: „Kui

valulik on teie päikesepõletus (st erüteemi intensiivsus, tursed ja ebamugavustunne) pärast 24 tundi? " ja "Kui palju päevitust nädala jooksul tekib?" Neile kahele küsimusele vastamise põhjal tuvastati valge nahaga osalejate hulgas neli rühma (naha fototüübid I – IV). Hiljem lisati fototüübid V (pruun nahk) ja VI (must nahk), lähtudes nahavärvist, mitte päikese reageerimisvõimest, andes Fitzpatricki naha fototüüpide klassifikatsioonile kuju, nagu me seda tänapäeval teame (Tabel 2) [33].

**Tabel 2.** Fitzpatricki nahatüüpide klassifikatsioon [33]

<b>Fitzpatricki nahatüüp</b>	<b>Naha reaktsioon</b>
I	alati põleb, kunagi ei päevitu
II	tavaliselt põleb, päevitub keskmisest vähem (raskustega)
III	vahel kerge põletus, päevitub keskmiselt
IV	põleb harva, päevitub keskmisest rohkem (kergusega)
V	pruun nahk
VI	must nahk

## 1.2 Regulatsioonid päikesekaitsevahenditele

Päikesekaitsevahendite koostised ja kontsentratsioonid on riigiti erinevad ja legaliseeritud kas kohalike või rahvusvaheliste organisatsioonide poolt [34]. Regulatsioonid on vajalikud selleks, et vältida segadust tootjate hulgas ning aidata neil valida sobivaid koostisaineid, et oleks tagatud piisav kaitse UV-kiirguse eest ning vähendada terviseriske [32]. Kahjuks on regulatsioonide võrdlemine küllaltki keeruline, peamiselt seetõttu, et kosmeetikatooteid määratletakse riigiti erinevalt. Päikesekaitsekreemid on näiteks Ameerika Ühendriikides klassifitseeritud kui käsimüügiravimid ("*over the counter*", OTC), mis tähendab seda, et neid ei käsitleta kosmeetikatoodetena, vaid ravimitena. Antud otsuse võttis 1970. aastal vastu Ameerika Ühendriikide Toidu- ja Raviamet (*United States Food and Drug Administration*) [34]. USA regulatsiooni kohaselt on "SPF"

väljendatud "UVB päikesepõletuse kaitsefaktorina", et eristada UVB- ja UVA-kiirguse bioloogilisi mõjusid ning nende mõõtmiseks vajalikke erinevusi. UVA kaitse määramiseks on võetud kasutusele hindamissüsteem, mis koosneb 4-tähe süsteemist: madal, keskmine, kõrge või kõrgeim. Antud süsteem põhineb *in vivo* ja *in vitro* katsetel. Samuti on UVB kaitsefaktori määramiseks loodud neljal kategoorial põhinev süsteem. Madal UVB päikesepõletuse kaitse on vahemikus SPF 2-15, keskmine kaitse vahemikus SPF 15-30, kõrge kaitse vahemikus SPF 30-50 ning kõrgeim UVB kaitse on toodetel, mille kaitse on suurem kui SPF 50 [35]. Väga suurt rõhku pannakse ka märgistuse sõnastusele, kuhu ja kuidas kirjutada asjakohast teavet, näiteks kas toode on veekindel või kui palju vähendab laia spektriga päikesekaitsevahend (SPF>15) naha vananemise ning nahavähi riski [34]. Tooted, millel on näiteks märgistus "veekindel" või "higistamisvastane", ei ole seadusega lubatud, kuna need väited ületähtsustavad toote efektiivsust. Kui tahetakse tuua välja, et toode on "veekindel" ja sobilik kasutamiseks vees, siis peab etiketil selgesti olema välja toodud efektiivsuse kestvus, näiteks kas 40 minutit või 80 minutit. Tootja peab tarbijat põhjalikult informeerima, kuidas saavutada kõige efektiivsem kaitse päikesekiirguse eest. Kui toode ei ole "veekindel", peab tootja etiketil kindlasti välja tooma soovitusel, millist kreemi tuleks kasutada ujumise ajal ja kui tihedalt tuleks seda peale kanda [32].

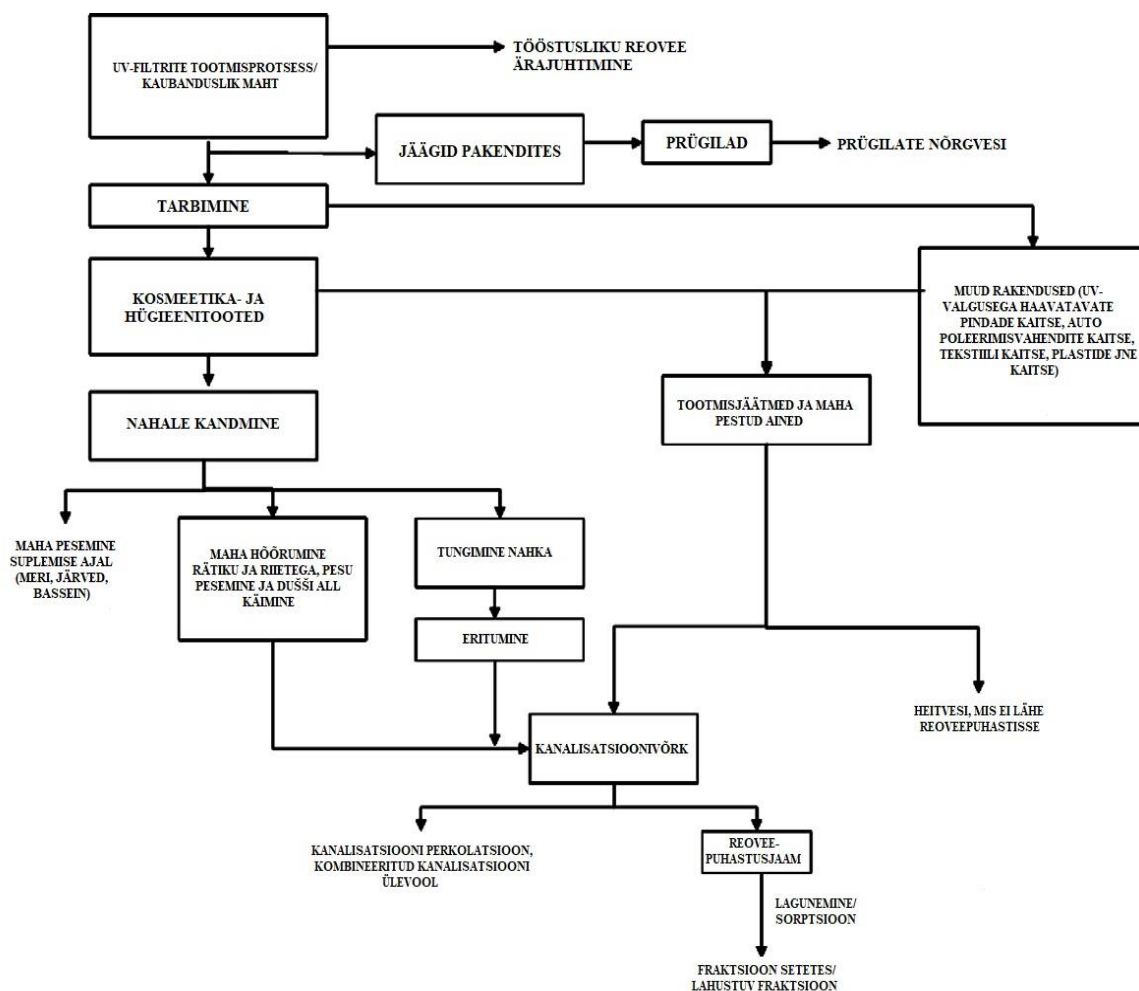
Euroopa Liidus reguleerib päikesekaitsevahendite koostist EU määrus EC/1223/09, mis tagab kõikidele liikmesriikidele sama õigusliku raamistiku, mis põhineb koostisosade negatiivsetel ja positiivsetel loenditel. Erinevalt Ameerika Ühendriikidest, loetakse EU-s päikesekaitsevahendid kosmeetikatoodeteks. Vastavalt EU määrusele nimetatakse "kosmeetikatoodeteks" mis tahes ainet või segu, mis on ette nähtud kokkupuuteks inimkeha väliste osadega (nahk, juuksed, küüned, huuled, välised suguelundid) või hammaste ja suuõõne limaskestaga, mille ainsaks eesmärgiks on nende kaitsmine, puhastamine, keha lõhna parandamine või hea seisundi säilitamine. Praeguse määruse loetelus on 28 UV-filtrit koos konkreetsete kontsentratsioonipiirangutega ning juhised toodete märgistamiseks. Ettevaatusabinõud ja kasutusjuhised-soovitused toote kaitse kohta tuleb näidata märgistusel. Madalaim lubatud SPF suurus on 6 ning lubatud madalaim lainepikkus 370 nm. UVA kaitse peab olema vähemalt 1/3 UVB kaitsest [30]. Tooted, mille SPF on 6, 10, 15, 20, 25, 30, 50 ja 50+, on lubatud tarbijale kasutamiseks ning on jaotatud nelja kategooriasse: madal (SPF 6, 10), keskmine (SPF 15, 20, 25), kõrge (SPF 30, 50) ning väga kõrge (SPF 50+). Tegelikku kaitset UVA-kiirguse eest tähistab tähesüsteem, mis peaks aitama tarbijatel paremini mõista kaitse efektiivsust. Antud meetme töötas välja Boots'i ettevõtte Nottinghamis, Suurbritannias ning see põhineb UVA/UVB suhtel. Tähesüsteem ulatub ühest viieni, kus 1=minimaalne päikesekaitse, 2=mõõdukas, 3=hea, 4=parem ning 5=kõige parem [32].

Lisaks võib välja tuua Austraalia päikesekaitse regulatsioonid tulenevalt riigi geograafilisest ja meteoroloogilisest asendist. Päikesekaitsevahendid klassifitseeritakse peamiselt kosmeetilisteks ja terapeutilisteks toodeteks. Ravimtoimega päikesekaitsevahendid jagunevad neljaks: 1) primaarsed päikesekaitsevahendid, mille SPF on 4 või suurem; 2) sekundaarsed päikesekaitsevahendid, mis ei ole reguleeritud kosmeetikatoodeteks; 3) primaarsed ja sekundaarsed päikesekaitsevahendid SPF 4 või enama väärtusega, mis sisaldavad putukatõrjevahendit; 4) tooted, mis sisaldavad päikesekaitsevahendit ja mille SPF on väiksem kui 4. Kosmeetilisteks päikesekaitsevahenditeks loetakse aga see-eest tooteid, mis sisaldavad päikesekaitsetoodetele sarnaseid omadusi, kuid toodete peamine eesmärk ei tohi olla päikesekaitsevahend ega ravimtoimeline toode. Antud tooteid reguleerib Riikliku Tööstusomandi Teavitamis- ja Hindamissüsteem (*National Industrial Chemicals Notification & Assessment Scheme*, NICNAS) erinevalt ravimtoimelisi tooteid reguleerivast TGA-st (*Therapeutic Goods Administration*). Sarnaselt Ameerika Ühenedriikides ja Euroopas toimivale UVB jaotussüsteemile on ka Austraalias SPF toime jaotatud nelja kategooriasse: madal, keskmine, kõrge ja väga kõrge, kuid erinevus on selles, et Austraalias on lubatud madalaima klassi SPF-väärtuste laiem valik (4, 6, 8, 10). Antud jaotussüsteem on kasutusel sekundaarsete päikesekaitsevahendite märgistamisel [34].

## 2. PÄIKESEKAITSEFILTRID VESIKESKKONNAS

### 2.1 Vette sattumise viisid

Palju aastaid on UV-filtrite kasutamise põhiprobleemiks olnud nende negatiivsete mõjude leevendamine tulenevalt kokkupuutest päikesevalgusega ja terviseriskide vähendamisega inimesele. Alles viimastel aastatel on hakatud tähelepanu pöörama nende mõjule elukeskkonnale. Uuringud on näidanud, et suur osa UV-filtreid akumulereub vesikeskkonda nii otseste kui ka kaudsete allikate kaudu (Joonis 5) [1].



**Joonis 5.** UV-filtrite jaotumine keskkonnas (Ilma kontuurita viited viitavad sellele, et need lähevad potentsiaalselt keskkonda) (modifitseeritud) [1]

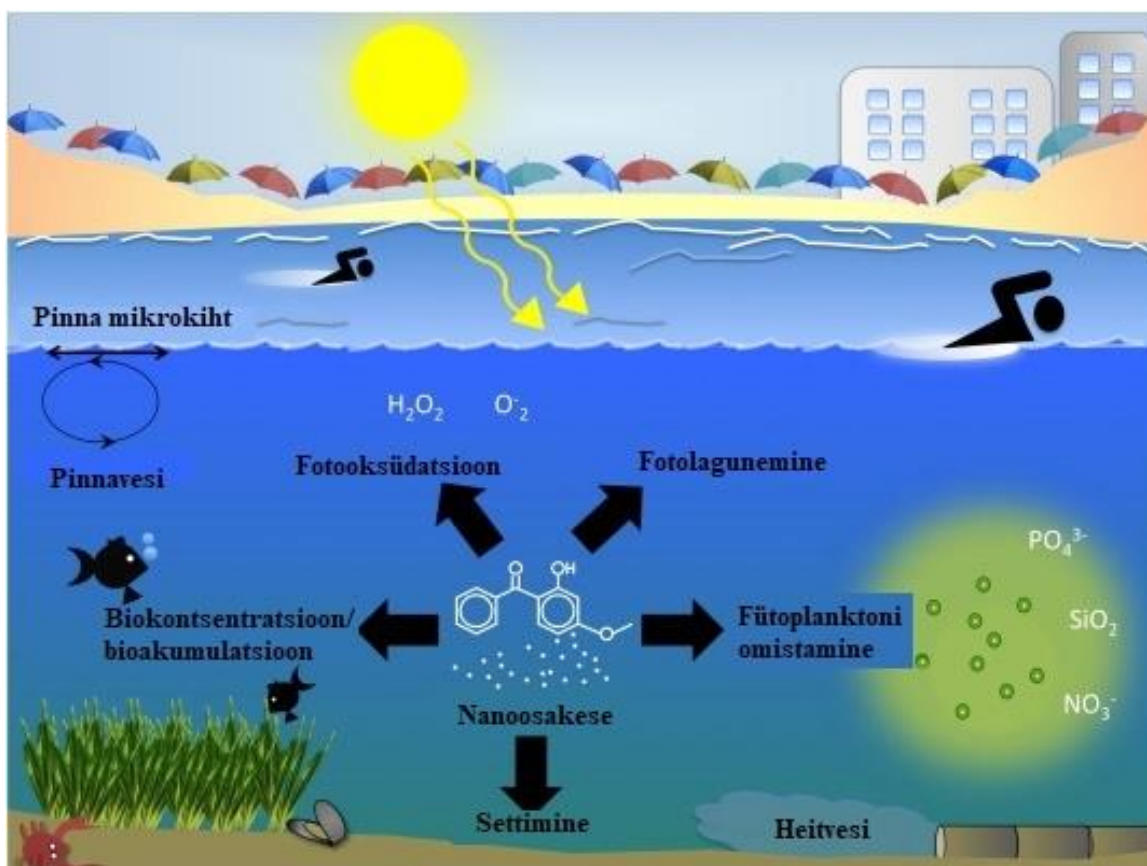
Otsene sisend looduslikesse vetesse (ookeanid, järved, jõed) tuleneb ujumisest ja suplemisest ning tööstuslike reovete heitkogustest [1]. Kaudne sisend on peamiselt seotud olmejäätmete heitmetega, nagu näiteks dušši kasutamisel tekkiv heitvesi ja uriini eritumine, ning heitvee puhastamisega reoveepuhastusjaamades. UV-filtrite peamised keskkonnaprobleemid tulenevad sellest, et need on lipofiilsed ja neil on suur kalduvus kontsentreerida ja/või koguneda muldades ja setetes, sealhulgas ka kalades, molluskites ja korallides [36].

UV-filtrite suurenenud vabanemine keskkonda on viinud selleni, et neid peetakse uueks saasteainete klassiks [36]. Maailma rannikupiirkondade rahvastik ja rannikuturism kasvavad jõudsalt. Seetõttu suureneb päikesekaitsevahendite ja muude kosmeetikatoodete kasutamine, mis sisaldavad UV-filtreid. See omakorda viib aga selleni, et maailma rannikualad muutuvad nende ühendite suhtes tundlikuks [11]. Enim on rannikuvetest avastatud bensofenoon-3 ja -4 (BF-3 või oksübensoon; BF-4), etüülheksüülmetoksütsinnamaati (EHMC), homosalaati (HMS), 4-metüülbensülideen kamperit (4-MBC), dimetüülaminohüdroksübensoüülheksüülbensoaati (DHHB), tsinkoksiidi ning titaandioksiidi [36]. Peamiselt on ühendeid avastatud suplusveekogudest (jõed, järved, mereveed) kontsentratsioonidega kuni 10 µg/l. Kõrgeimad kontsentratsioonid on mõõdetud keskpäeval, vahemikus kell 14 kuni 18, kui päikesekaitsevahendite kasutamine on kõige intensiivsem päikesevalguse intensiivistumise ja sellega kokkupuute tõttu [12].

Seireprogrammides, kus jõevee proove kogutakse valitud reoveepuhastusjaamadest üles- ja allavoolu koos sissetuleva ja heitvee reoveega, on leitud, et heitveed on ühed peamised vee ökosüsteemi UV-filtritega saastajaid [37]. Reoveepuhastid omavad vee ringlussevõtu protsessis tähtsat rolli. Nende ülesandeks on vees olevate tahkete osakeste töötlemine. Inimeste tarbitud vesi läbib puhasteid enne jõgedesse ja ojadesse tagasijõudmist. Tulenevalt UV-filtrite madalast vees lahustumisest, kõrgest lipofiilsusest ja kõrgest orgaanilise süsiniku-vee koefitsiendist, on neid keeruline reoveepuhastitest eemaldada. See tähendab aga seda, et peale heitvee töötlemisprotsessi lastakse reoveel uuesti veevarustusse siseneda. Näitena võib tuua, et Arktikas on tuvastatud UV-filtreid, mis viitab sellele, et veevoolud hajutavad filtreid kaugemale nende esialgsest sadestumisest. Sellel võib olla keskkonnale märkimisväärne mõju [38].

## 2.2 Käitumine vees

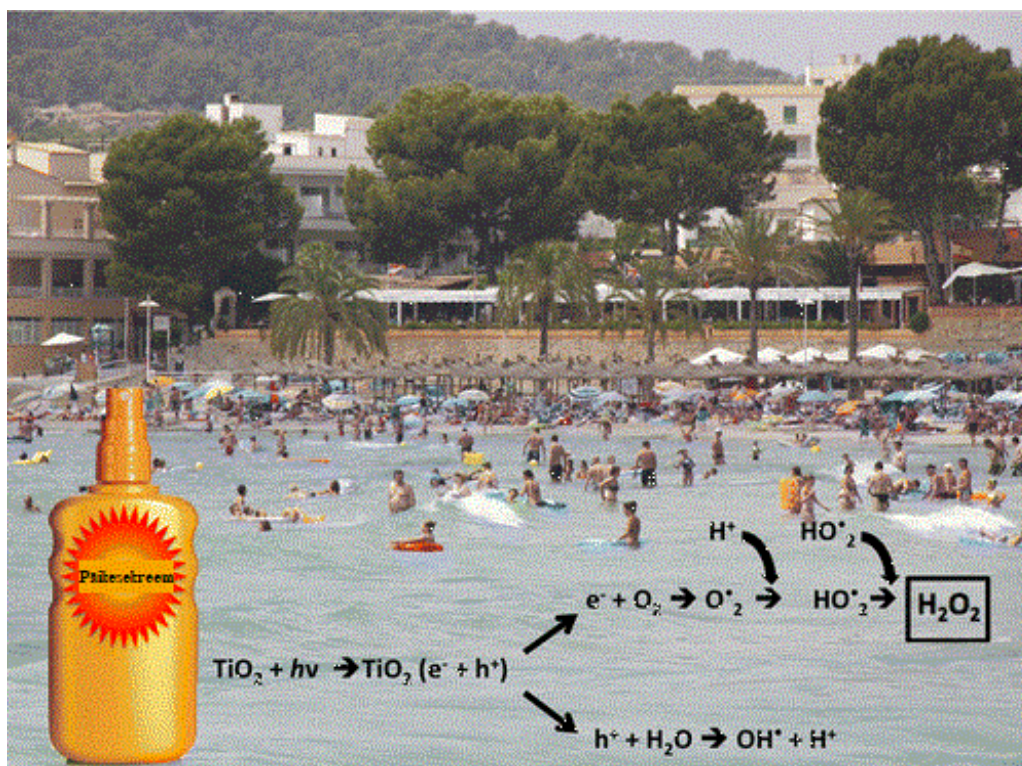
Päikesekaitsevahendite koostisosad on keskkonna toksiliste kemikaalide allikad. Pärast merekeskkonda jõudmist, kas otseselt vee huvitegevuse tagajärjel ja/või reoveepuhastite heitveest, vabanevad päikesekaitsevahendite komponendid erinevatesse elukeskkonna osadesse nagu näiteks pinnasesse, mudasse, setetesse ja veeorganismidesse ning võivad olla bioloogiliselt kontsentreeritud ja/või bioakumuleeruda toiduahelasse. Nii orgaanilised kui ka anorgaanilised UV-filtrid võivad omakorda laguneda sekundaarseteks ühenditeks või põhjustada ärritust päikesevalguse toimel, tekitades fütoplanktonitele toksilise toimega reaktiivsete hapnikuühendite kõrgemaid kontsentratsioone. Teised päikesekaitsevahenditest vabanevad komponendid ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_2$  ja  $\text{NH}_4^+$ ) lahustuvad kergesti merevees ja võivad soodustada vetikate kasvu (Joonis 6) [11].



**Joonis 6.** Päikesekaitsevahendite käitumine vees [11]

Vahemere piirkond on maailma üks külastatavamaid reisisihtkohti nii rahvusvaheliseks kui ka siseturismiks. Aastaks 2030 jõuab Maailma Turismiorganisatsiooni andmetel

Vahemere piirkond 264 miljoni turistini, mis tähendab, et keskmiselt külastab neid alasid umbes 3 miljonit turisti aastas. Vaatamata inimeste suurenenud teadlikkusele turismi majanduslikest ja keskkonnaalastest mõjudest, on uuringud päikesekaitsetoodete kasutamise seotud riskide osas suhteliselt väikesed [39]. Praeguseks on teadlased laboratoorsete ja väliuuringute käigus kindlaks teinud, et päikesekaitsevahendite nanoosakesed toodavad merevees vesinikperoksiidi ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), mis põhjustab toksilist mõju fütoplanktonitele [11, 39].  $\text{H}_2\text{O}_2$  on tugev oksüdeeriv ühend, mis tekib fotokeemiliselt anorgaanilistest UV-filtritest ( $\text{TiO}_2$  ja  $\text{ZnO}$  nanoosakesed) päikesekiirguse mõjul. Peamised  $\text{H}_2\text{O}_2$  tekkeallikad merekeskkonnas hõlmavad endas lahustunud orgaaniliste ainete UV-kiirguse neeldumist, atmosfääri sisendeid kuiva ja märja sadestamise kaudu ning selle vetikate bioloogilist tootmist. Maksimaalne  $\text{H}_2\text{O}_2$  kontsentratsioon rannikul, suudmealal ja avamere pinnaveekogudes on umbes  $10^2$  nM [11, 39].



**Joonis 7.** Anorgaaniliste UV-filtrite vabanemine vesikeskkonda päikesekiirguse toimetel [39]

Nanotehnoloogia on maailma üks kõige kiiremini arenevaid valdkondi. Enim toodetud nanoosake kogu maailmas on titaandioksiid (nano- $\text{TiO}_2$ ). Nano- $\text{TiO}_2$  kasutatakse laialdaselt erinevates tööstuslikes rakendustes nagu näiteks isepuhastuvates pinnakatetes, valgusdiodes, päikesepatareides, veepuhastusvahendites ja eriti

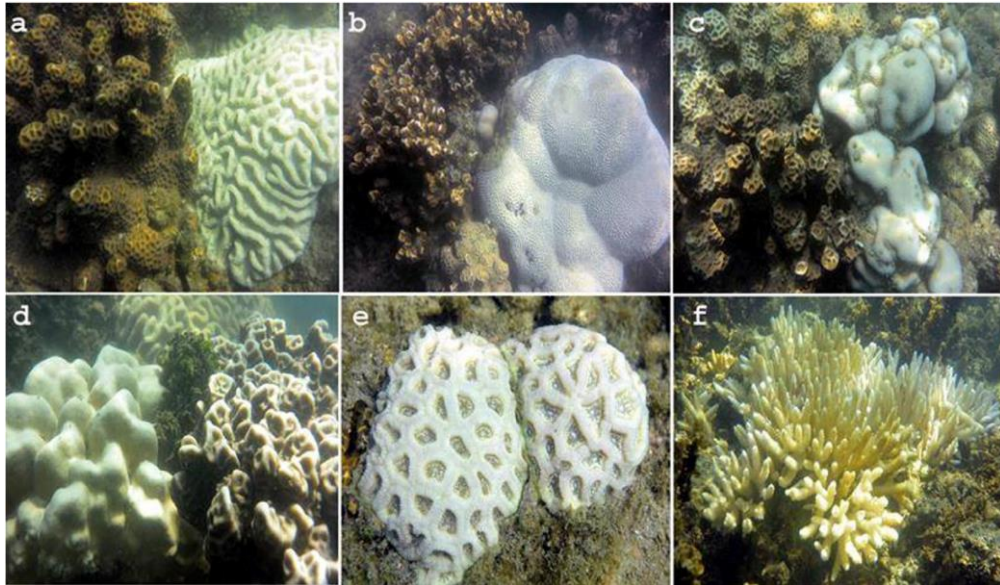


päikesekaitsevahendites UV-kiirguse kaitseks. Selleks, et vältida fotoreaktiivsust ja sellest tuleneva reaktiivsuse toimet inimese nahale, kaetakse päikesekaitsevahendites nano-TiO<sub>2</sub> osakesed ränidioksiidi või alumiiniumoksiidiga. Vaatamata sellele lahustub nano-TiO<sub>2</sub> kattekiht vesikeskkonnas kiiresti, võimaldades reaktiivsete hapnikuühendite tootmist [39].

Ülemaailmsest toodangust umbes 60% nano-TiO<sub>2</sub> ja 80% nano-ZnO kasutatakse kosmeetikatoodete valmistamiseks. Need nanoosakesed võivad jõuda vesikeskkonda kogu nende eluea jooksul õhu saastamise, reoveepuhastite ja/või otsese vabanemise kaudu. Merevees viibides võivad nanoosakesed veeorganisme erineval moel mõjutada: adsorbeerumine mikroorganismide pinnale, sissetungimine rakkude tasandil, filtri püüdmine sööjaorganismide poolt, põhjaorganismide allaneelamine setetes ning kalade poolt omastamine [11]. Nanoosakesed vabanevad rannikuvetesse ja kogunevad setetesse [39]. Teadlaste poolt on leitud, et turismipiirkonnas võib suvepäeval vesikeskkonda vabaneda päikesekaitsevahenditest umbes 4 kg TiO<sub>2</sub> nanoosakesi [11].

Orgaaniliste UV-filtrite sisaldus maailma veekogudes (ookeanides) pole täpselt teada. Leitud on, et kui inimese poolt peale kantav keskmine kogus päikesekaitsevahendit on 2 mg/cm<sup>2</sup>, võib aastas korallrahude aladele koguneda 4000-14000 tonni päikesekaitsetooteid. Kõige sagedamini on korallriffide aladelt tuvastatud järgnevaid orgaanilisi UV-filtreid: BF-3, oktüülmetoksütsinnamaat (OMC), 2-etüülheksüüldimetüül PABA ja 4-MBC. Need neli ühendit on näidanud negatiivset mõju rakkudele ja kudedele nii selgroogsetel kui ka selgrootutel. Saasteained häirivad östrogeeni signaalülekanne teid, kutsuvad esile paljunemispatoologiaid ja vähendavad kalade paljunemisvõimet ning on troofilistel tasemetel otseselt mürgised selgrootutele, sealhulgas Vahemere rannakarp (*Mytilus galloprovincialis*), lilla merisiil (*Paracentrotus lividus*), müsidi krevetid (*Siriella armata*), *Stylophora pastilaata* korallvastsed ja algloomadele *Tetrahymena thermophila* [40].

Korallrifid on meie keskkonna üks olulisemaid komponente, toetades koguni 1 miljonit kala-, selgrootute- ja vetikaliike. Korallid kuuluvad ainuõssete ehk kõrveraksete (*Cnidaria*) perekonda, mis on pehmete kehadega loomad, kes elavad vetikatega (zooksantell) sümbioosis. Zooksantellide (*Zooxanthellae*) fotosüntees annab korallidele energiat ja vetikad ise tagavad korallide erksad värvid. Koralli kasvades moodustab see hargnevaid struktuure, mis kulmineeruvad riffidega. Kui korallrifid puutuvad kokku ookeani temperatuuri soojenemise ja/või saasteainete oksüdatiivse stressiga, väljutavad nad vetikad oma pinnalt, muutes koralli valgeks (tuntud ka kui pleegitamine) (Joonis 8). See protsess viib koralli sageli hukkumiseni [38].



**Joonis 8.** Erinevad korallide pleegitamise mustrid lõuna India näitel [41]

Tänu UV-filtrite lipofiilsetele omadustele võivad need bioakumuleeruda ja biomagnifitseeruda läbi toiduahela ning nende olemasolu on seotud östrogeense toimega [42]. Bioakumulatsioon kirjeldab nähtust, kus kemikaalid saavutavad organismides aja jooksul kõrgema kontsentratsiooni kui vesikeskkonnas. Bioakumulatsiooni uurimise käigus on leitud, et oksübensooni tase kalades on kõrgem kui vees endas [38]. Kalade puhul on BF-3 toime sarnane imetajatega, põhjustades sisesekretsioonisüsteemi häireid, moduleerides östrogeeni retseptori signalisatsiooni radu. Kalade krooniline kokkupuude oksübensooniga toob kaasa munatootmise vähenemist, isastel kaladel vitellogeniini valgu esilekutsumist ning munade koorumise olulise vähenemise [43]. Vitellogeniini sisaldus isastes kalades viitab võimalikule feminiseerumisele, millel on ilmne mõju paljunemisele [38].

Biomagnifikatsioon viitab kontseptsioonile, et kemikaalid muutuvad kontsentreeritumaks ja kahjulikumaks, kui liigutakse toiduahelas kõrgemale. Kemikaale ei eemaldata ega lagundata madalamate organismide poolt; seega, kui loom tarbib antud madalama järgu organisme, saavutab ta suurema kemikaali kontsentratsiooni. See aga viitab võimalikule negatiivsele mõjule inimestele, kes söövad mereande, ehkki selgeid kahjulikke mõjusid inimestele pole täheldatud [38].

### 3. PÄIKESEKAITSEFILTRITE VÕIMALIKUD VEEST ÄRASTAMISE MEETODID

Järjest enam on hakatud tähelepanu pöörama UV-filtite eemaldamisele reoveepuhastitest, peamiselt keskkonnateadlikkuse suurenemise ja reovee korduvkasutamise nõuete tõttu. Reoveepuhastid on tavaliselt ette nähtud tahkete ainete, hõljuvate osakeste, toitainete ja lahustunud biolagunevate orgaaniliste ainete eemaldamiseks, kuid ei ole spetsiaalselt ette nähtud tekkivate saasteainete, näiteks UV-filtrite eemaldamiseks [44]. UV-filtrite liikumine reoveepuhastite kaudu vastuvõtuveekogudesse on üks olulisemaid veekeskonna saastumise viise [45].

Reoveepuhastusjaamades toimub reovee primaarne ja sekundaarne töötlemine. Primaarne töötlemine on mehhaniline ja/või füüsikalise-keemiline, mille eesmärgiks on eemaldada vähemalt pool suspendeeritud materjalist ja vähemalt 20% biokeemilisest hapnikutarvest (BHT) dekanteerimise/setitamise/selitamise, flotatsiooni ja koagulatsiooni protsesside kaudu. Primaarse sadestamisega eemaldatakse tahked ained raskusjõu mõjul ja vesi liigub aeglaselt läbi settemahuti või basseini minimaalse turbulentsiga sisenemis- ja väljumiskohtades ning setted kogunevad reaktori põhjas. Saasteainete eemaldamine primaarmudast sõltub tavaliselt nii ühendite sorptsioonikoefitsiendist kui ka reovee heljumi sisaldusest. Kõrgema  $K_{ow}$  väärtusega ühendid sorbeeruvad primaarmudadele, mis tähendab, et madala koefitsiendiga UV-filtrid, näiteks bensofenoonide derivaadid, eemaldatakse väiksemas koguses. Ühendite, mille  $\log K_{ow} > 4$ , puhul toimub setetest eemaldamine 30-70% ulatuses. Sellisteks ühenditeks on näiteks 4-metüülbensüüliden, oktüülmetüül PABA (ODP) ja etüülhesüülmetoksütsinnamaat (EMC). Ehkki primaarne töötlemine on reoveepuhastusjaamas hädavajalik, pole selle võimekus eemaldada UV-filtreid kuigi tõhus, välja arvatud need ühendid, mille  $K_{ow}$  on piisavalt kõrge, et võimaldada kiiret imbumist primaarmudasse [37].

Kirjanduses on mainitud primaarse töötlemismeetodina ka koagulatsioon-flokulatsiooni. Seda meetodikat rakendatakse tavaliselt enne settimist ja seda kasutatakse mitte ainult suspendeeritud tahkete osakeste eemaldamiseks, vaid ka BHT, keemilise hapnikutarve (KHT) ja bakteripopulatsiooni suurendamiseks esmastes asustuskohtades. Lisatakse koagulandid ja heitvett segatakse turbulentselt. Sellele protsessile järgneb tavaliselt osakeste moodustumine, mille käigus aglomeeritakse väikesed osakesed täpselt määratletud flokkideks, pikemat aega kergelt loksutades. Kahjuks ei ole see meetod eriti tõhus madala  $K_{ow}$  sisaldusega UV-filtrite eemaldamiseks [37].

Primaarsele töötlemisele järgneb sekundaarne töötlemine, mida mõnikord nimetatakse

ka bioloogiliseks töötlemiseks. Sekundaarse töötlemise eesmärk on tagada biokeemiline hapnikutarbimine kaugemale sellest, mis on võimalik primaarse töötlemisega. Seda on võimalik saavutada, kui muuta orgaanilised jäätmed (bioloogilise töötlemise kaudu) stabiliseeritud ja madala energiatarbimisega ühenditeks mikroorganismide abil. Kuna on täheldatud, et nii primaarne kui sekundaarne puhastamine ei suuda enamikku orgaanilistest saasteainetest eemalda, omavad keerukamad reoveepuhastid juba ka kolmanda astme töötlemist, mida nimetatakse täiustatud reovee töötlemiseks. See järgneb sekundaarsele töötlemisele ja hõlmab tavaliselt fosfori eemaldamist või nitrifikatsiooni. Nitrifikatsiooni käigus muundatakse ammoniaaklämmastik nitraatlämmastikuks, saades nitrifitseeritud heitvee. Sel hetkel pole lämmastikku tegelikult eemaldatud, see on muudetud selliseks vormiks, mis pole veorganismidele mürgine ja mis ei põhjusta täiendavat hapnikutarvet. Bioloogiline denitrifikatsioon eemaldab heitveest lämmastiku. Kui bakterid puutuvad kokku nitrifitseeritud elemendiga hapniku puudumisel, redutseerivad nad nitraadid lämmastiku gaasiks, mis väljub heitveest. Mõningad uurimused mainivad bioloogilist nitrifikatsiooni ja denitrifikatsiooni, aga siiski ei ole võimalik järeldada, kas see töötlemine mõjutab UV-filtrite eemaldamist, kuna ühendite kontsentratsiooni kohta teavet ei anta [37].

Kui sekundaarne heitvesi juhitakse ujumiseks kasutatavasse veekogusse või veevoolu allavoolu, on reovee oluliseks puhastamise etapiks desinfitseerimine. Enamlevinud desinfitseerimiskemikaalid ja oksüdeerijad on kloor, kloordioksiid, osoon ja kaaliumpermanganaat. Uuritud on osoonimise mõju UV-filtrite eemaldamisele. Osoon on tugev oksüdeeriv gaas, mis reageerib enamiku orgaaniliste ja paljude anorgaaniliste molekulidega. Kahjuks aga on selle töötlemise efektiivsus madal – võimaldab eemaldada umbes 20% BF-3-st, 25% 4-MBC-st ja 28% EMC-st. See võib olla tingitud madalast osooni kontsentratsioonist (5-6 mg/l), lühikesest hüdraulilisest viibest (3 tundi) ning samuti konkureerivatest reaktsioonidest teiste orgaaniliste saasteainetega. Lisaks saab desinfitseerimiseks kasutada ka veepuhastusprotsessis filtreerimist. Reovee filtreerimine on füüsikaline protsess, mida kasutatakse suspendeeritud ja kolloidsete osakeste eraldamiseks graanulite vahelisest materjalist. Samuti saab seda kasutada ka mikroorganismide ja viiruste eemaldamiseks [37].

UV-filtrite puhastamiseks reoveepuhastusjaamadest on soovitatud ka vee töötlemist membraanbioreaktorites (MBR) tahke osakeste retentsiooniajaga (SRT). Pikem SRT võimaldab MBR-süsteemil toota vähem jäätmemuda. See soodustab aeglaselt kasvavate bakterite paljunemist, parandades reaktoris mikroobide mitmekesisust ja saavutades ühendite parema biolagunemise. Üks MBR-tehnoloogia eeliseid aktiveeritud mudaprotsesside puhul on selle võime töötada suure biomassi kontsentratsiooniga. Seda tüüpi reaktorid parandavad mõnede ühendite eemaldumist mudale adsorbeerimise ja

sellele järgneva biolagundamise kaudu. Pikaajaline tahkete osakeste retentsiooniaeg annab membraanbioreaktorile suurema biolagunemise kiiruse [37].

Primaarsetes ja sekundaarsetes töötlusprotsessides esinevad puudused päikesekaitsevahendite eemaldamiseks reoveepuhastusjaamadest. Vajalikud oleksid edasised uuringud, aga kahjuks on selles valdkonnas tehtud vähe katsetusi, mis annaks korraliku ülevaate päikesekaitsevahendite ärastamise meetoditest [37].

## KOKKUVÕTE

Antud bakalaureusetöö seadis fookusesse päikesekaitsevahendite koostises sisalduvad päikesekaitsefiltrid kui esilekerkivad saasteained vees. Töö eesmärk oli kirjanduse põhjal anda ülevaade peamistest päikesekaitsevahendites leiduvatest komponentidest ning nende mõjust keskkonnale.

Töö käigus tehti kindlaks, et päikesekaitsevahendid sisaldavad UVB- kui ka UVA-kiirguse blokeerimiseks UV-filtreid, mis omakorda jagunevad orgaanilisteks ja anorgaanilisteks. Peamisteks orgaanilisteks UV-filtriteks on bensofenooni derivaadid, dibensoülmetaani derivaadid, antranilaadid, para-aminobensoehape ja selle derivaadid, salitsülaadid, tsinnamaadid ja kampri derivaadid. Antud ühendid neelavad UV-kiirgust ja seeläbi muudavad selle inimese jaoks ohutuks. Peaaegu alati kasutatakse orgaanilisi UV-filtreid kombineerituna anorgaaniliste filtritega, sest need pakuvad suuremat kaitset päikesekiirguse eest. Peamised päikesekaitsevahendites kasutatud leidvad anorgaanilised UV-filtrid on  $\text{TiO}_2$  ja  $\text{ZnO}$ .

Tulenevalt päikesekaitsevahendite suurenenud kasutamisest ja rannikuturismi jõudsast kasvamisest, on hakatud uurima nende mõju elukeskkonnale. Leitud on, et suur osa UV-filtreid akumulereerub vesikeskkonda nii otseste kui ka kaudsete sisendite kaudu. Otsene sisend tähendab seda, et kemikaalid vabanevad veekeskonda näiteks ujumise käigus. Kaudne sisend on seotud olmejäätmete heitmetega. Kuna reoveepuhastid omavad vee töötamise protsessis tähtsat rolli, on heitveed ühed peamised vee ökosüsteemi UV-filtritega saastajad. Tulenevalt UV-filtrite madalast lahustumisest vees ja kõrgest lipofiilsusest, on neid keeruline reoveest eemaldada. Selleks kasutatakse reoveepuhastusjaamades primaarset ja sekundaarset töötlemist. Kahjuks pole suudetud tõestada, et reoveepuhastuses kasutatavate etappide rakendamine suudaks täielikult UV-filtrid eemaldada, et takistada nende sattumist vastuvõtvasse veekogudesse.

Päikesekaitsevahendid võivad vabaneda erinevatesse elukeskkonna osadesse nagu näiteks pinnasesse, mudasse ja veorganismidesse ning bioakumuleeruda toiduahelasse. Praeguseks on teadlased uuringute käigus kindlaks teinud, et päikesekaitsevahendites sisalduvad nanoosakesed toodavad merevees vesinikperoksiidi, mis põhjustab toksilist mõju fütoplanktonitele. Veekeskonda vabanevad saasteained häirivad östrogeeni signaalülekanne teid, kutsuvad esile paljunemispatoogiaid ja vähendavad kalade paljunemisvõimet ning on troofilistel tasemetel otseselt mürgised selgrootutele.

Antud bakalaureusetöös tehti kindlaks, millised päikesekaitsefiltrid satuvad veekeskkonda ja kuidas need seal käituvad, aga kahjuks pole praeguseks hetkeks piisavalt informatsiooni, kuidas saaks UV-filtreid efektiivselt veest ärastada.

## **ABSTRACT**

This bachelor's thesis focused on sunscreens as emerging pollutants in water. The aim of this work was to give an overview of the main components found in sunscreens and their impact on the living environment.

The research found that sunscreens contain UV filters to block UVB as well as UVA radiation, which are divided into organic and inorganic. The main organic UV filters are benzophenone derivatives, dibenzoylmethane derivatives, anthranilates, para-aminobenzoic acid and its derivatives, salicylates, cinnamates and camphor derivatives. They absorb UV radiation and thus make it safe for humans. Organic UV filters are almost always used in combination with inorganic filters, because they offer greater protection against solar radiation. The main inorganic UV filters used in sunscreens are  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$ .

Due to the increased use of sunscreens and the enhanced growth of coastal tourism, studies about their impact on the living environment has begun. It has been found that a large proportion of UV filters accumulate in the aqueous medium through both direct and indirect inputs. Direct input means that chemicals are released into the aquatic environment, for example during swimming. Indirect input is related to municipal waste emissions. As wastewater treatment plants play an important role in the water treatment process, wastewater is one of the main pollutants in the aquatic ecosystem with UV filters. Due to the low solubility of UV filters in water and their high lipophilicity, they are difficult to remove from wastewater treatment plants. For this purpose, primary and secondary treatment is used in wastewater treatment plants. Unfortunately, it has not been possible to demonstrate that the wastewater treatment steps could completely remove the UV filters to prevent them from entering the receiving waters.

Sunscreens can be released into various compartments of the living environment, such as soil, sediments and aquatic organisms, and bioaccumulate in the food chain. To date, researchers have found that nanoparticles in sunscreen products produce hydrogen peroxide in seawater, which causes toxic effects on phytoplankton. Contaminants released into the aquatic environment disrupt estrogen signaling pathways, induce reproductive pathologies and reduce the reproductive capacity of fish, and are directly toxic to invertebrates at trophic levels.

This study identified which sunscreens are released into the aqueous environment and how they behave there, but unfortunately there is currently insufficient information on how UV filters can be effectively removed from water.



## KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] Giokas, D. L., Salvador, A., Chisvert, A. (2007). UV filters: From sunscreens to human body and the environment. - *Trends in Analytical Chemistry*, 26 (5), 360-374.
- [2] Toedt, J., Koza, D., Van Cleef-Toedt, K. Chemical Composition of Everyday Products. Ameerika Ühendriik: Greenwood Publishing Group, 2005.
- [3] Young, A. R., Claveau, J., Rossi, A. B. (2017). Ultraviolet radiation and the skin: Photobiology and sunscreen photoprotection. - *Journal of the American Academy of Dermatology*, 76 (3), S100-S109.
- [4] Jain, P., Rahi, P., Pandey, V., Asati, S., Soni, V. (2017). Nanostructure lipid carriers: A modish contrivance to overcome the ultraviolet effects. - *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4 (2), 89-100.
- [5] Sambandan, D. R., Ratner, D. (2011). Sunscreens: An overview and update. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 64 (4), 748-758.
- [6] Andmebaasid [WWW].  
<https://www.terviseamet.ee/et/keskkonnatervis/inimesele/fuusikalised-tegurid/paike> (01.05.2020).
- [7] Robert, S. (2017). Sun protection strategies. - *Medicine*, 45 (7), 444-447.
- [8] Serpone, N., Dondi, D., Albini, A. (2007). Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and skincare products. - *Inorganica Chimica Acta*, 360 (3), 794-802.
- [9] Vainio, H., Biancini, F. IARC Handbooks of Cancer Prevention: Sunscreens. 5. International Agency for Research on Cancer World Health Organization, 2001.
- [10] Manaia, E. B., Kaminski, R. C. K., Corrêa, M. A., Chiavacci, L. A. (2013). Inorganic UV filters. - *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 49 (2), 201-209.
- [11] Sánchez-Quiles, D., Tovar-Sánchez, A. (2015). Are sunscreens a new environmental risk associated with coastal tourism? - *Environment International*, 83, 158-170.
- [12] 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 (6), e65451

- [13] Krause, M., Frederiksen, H., Sundberg, K., Jørgensen, F. S., Jensen, L. N., Nørgaard, P., Jørgensen, C., Ertberg, P., Juul, A., Drzewiecki, K. T., Skakkebaek, N. E., Andersson, A. M. (2018). Presence of benzophenones commonly used as UV filters and absorbers in paired maternal and fetal samples. - *Environment International*, 110, 51–60.
- [14] Kim, S., Choi, K. (2014). Occurrences, toxicities, and ecological risks of benzophenone-3, a common component of organic sunscreen products: A mini-review. - *Environment International*, 70, 143–157.
- [15] Vega-Garzon, L. P., Gomez-Miranda, I. N., Peñuela, G. A. (2018). Benzophenone-3 ultrasound degradation in a multifrequency reactor: Response surface methodology approach. - *Ultrasonics Sonochemistry*, 43, 201–207.
- [16] Ghazipura, M., McGowan, R., Arslan, A., Hossain, T. (2017). Exposure to benzophenone-3 and reproductive toxicity: A systematic review of human and animal studies. - *Reproductive Toxicology*, 73, 175–183.
- [17] González, M. T. P., Fumagalli, F., Benevenuto, C. G., da Silva Emery, F., Gaspar, L. R. (2017). Novel benzophenone-3 derivatives with promising potential as UV filters: Relationship between structure, photoprotective potential and phototoxicity. - *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 101, 200–210.
- [18] Kawakami, C. M., Máximo, L. N. C., Fontanezi, B. B., da Silva, R. S., Gaspar, L. R. (2017). Diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate (DHHB) as additive to the UV filter avobenzene in cosmetic sunscreen formulations - Evaluation of the photochemical behavior and photostabilizing effect. - *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 99, 299–309.
- [19] Vallejo, J. J., Mesa, M., Gallardo, C. (2011). Evaluation of the avobenzene photostability in solvents used in cosmetic formulations. - *Vitae*, 18 (1), 63–71.
- [20] Kawakami, C. M., Gaspar, L. R. (2015). Mangiferin and naringenin affect the photostability and phototoxicity of sunscreens containing avobenzene. - *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 151, 239–247.
- [21] Gambetta, C., Natera, J., Massad, W. A., García, N. A. (2013). Methyl anthranilate as generator and quencher of reactive oxygen species: A photochemical study. - *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 269, 27–33.
- [22] Rodrigues, N. D. N., Cole-Filipiak, N. C., Horbury, M. D., Staniforth, M., Karsili, T. N. V., Peperstraete, Y. Stavros, V. G. (2018). Photophysics of the sunscreen

- ingredient menthyl anthranilate and its precursor methyl anthranilate: A bottom-up approach to photoprotection. - *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 353, 376–384.
- [23] Rossiter, H. A., Wilson Arnholt, K. M., Robinson, E., Schmidtke Sobeck, S. J. (2017). Tuning the electron acceptor moiety of aminobenzoate derivatives and its spectroscopic impact. - *Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry*, 349, 238–243.
- [24] Li, A. J., Sang, Z., Chow, C. H., Law, J. C. F., Guo, Y. Leung, K. S. Y.(2017). Environmental behavior of 12 UV filters and photocatalytic profile of ethyl-4-aminobenzoate. - *Journal of Hazardous Materials*, 337 115–125.
- [25] Mulliken J. S, Russak J. E., Rigel, D. S. (2012). The Effect of Sunscreen on Melanoma Risk. - *Dermatologic Clinics*, 30 (4), 369–376.
- [26] Sokolova, A. S., Yarovaya, O. I., Shernyukov, A. V., Gatilov, Y. V., Razumova, Y. V., Zarubaev, V. V., Tretiak, T. S., Pokrovsky, A. G., Kiselev, O. I., Salakhutdinov, N. F. (2015). Discovery of a new class of antiviral compounds: Camphor imine derivatives. - *European Journal of Medicinal Chemistry*, 105, 263–273.
- [27] Völkel, W., Colnot, T., Schauer, U. M. D., Broschard, T. H., Dekant, W. (2006). Toxicokinetics and biotransformation of 3-(4-methylbenzylidene)camphor in rats after oral administration. - *Toxicology and Applied Pharmacology*, 216 (2), 331–338.
- [28] Araújo, M. J., Rocha, R. J. M., Soares, A. M. V. M., Benedé, J. L., Chisvert, A., Monteiro, M. S. (2018). Effects of UV filter 4-methylbenzylidene camphor during early development of *Solea senegalensis* Kaup, 1858. - *Science of The Total Environment*, 628–629, 1395–1404.
- [29] Carou, M. E., Deguiz, M. L., Reynoso, R., Szwarcfarb, B., Carbone, S., Moguilevsky, J. A., Scacchi, P. Ponzio, O. J. (2009). Impact of the UV-B filter 4-(Methylbenzylidene)-camphor (4-MBC) during prenatal development in the neuroendocrine regulation of gonadal axis in male and female adult rats. - *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 27 (3), 410–414.
- [30] Andmebaasid [WWW]. <http://kemikaalimaailm.sm.ee/kemikaalid/endokriinseid-haireid-pohjustavad-kemikaalid.html> (06.07.2020).
- [31] Trivedi, M., Murase, J. (2017). Titanium dioxide in sunscreens. Application of Titanium Dioxide. 61-70

- [32] Latha, M. S., Martis, J., Shobha, V., Shinde, R. S., Bangera, S., Krishnankutty, B., Bellary, S., Varughese, S., Rao, P., Naveen Kumar, B. R. (2013). Sunscreening Agents. - *The Journal of Clinical and Aesthetic Dermatology*, 6 (1), 16–27.
- [33] Gupta, V., Sharma, V. K. (2019). Skin Typing: Fitzpatrick Grading and Others. - *Clinics in Dermatology*, 37 (5), 430-436. [34] Pirotta, G. (2015). An overview of sunscreen regulations in the world. - *Monographic special issue: Sun care - H&PC<sub>Today</sub> - Household and Personal Care Today*, 10 (4), 17–24.
- [35] Hexsel, C. L., Bangert, S. D., Hebert, A. A. Lim, H. W. (2008). Current sunscreen issues: 2007 Food and Drug Administration sunscreen labelling recommendations and combination sunscreen/insect repellent products. - *Journal of the American Academy of Dermatology*, 59 (2), 316–323.
- [36] Impacts of sunscreens on coral reefs. International Coral Reef Initiative briefing. Sweden: 2018.
- [37] Ramos, S., Homem, V., Alves, A., Santor, L. (2016). A review of organic UV-filters in wastewater treatment plants. - *Environment International*, 86, 24-44.
- [38] Schneider, S. L., Lim, H. W. (2019). Review of environmental effects of oxybenzone and other sunscreen active ingredients. - *Journal of the American Academy of Dermatology*, 80 (1), 266-271.
- [39] Sanchez-Quiles, D., Tovar-Sanchez, A. (2014). Sunscreen as a Source of Hydrogen Peroxide Production in Coastal Waters. - *Environmental Science and Tehnology*, 48 (16), 9037-9042.
- [40] Horricks, R. A., Tabin, S. K., Edwards, J. J., Lumsden, J. S., Marancik, D. P. (2019). Organic ultraviolet filters in nearshore waters and in the invasive lionfish (*Pterois volitans*) in Grenada, West Indies. - *PloS One*, 14 (7), e0220280.
- [41] Thinesh, T., Meenatchi, R., Jose, P. A., Kiran, G. S., Selvin, J. (2019). Differential bleaching and recovery pattern of southeast Indian coral reef to 2016 global mass bleaching event: Occurrence of stress-tolerant symbiont *Durusdinium* (Clade D) in corals of Palk Bay. - *Marine Pollution Bulletin*, 145, 287-294.
- [42] Sharifan, H., Klein, D., Morse, A. N. (2016). UV filters are an environmental threat in the Gulf of Mexico: a case study of Texas coastal zones. - *Oceanologi*, 58 (4), 327-335.
- [43] Downs, C. A., Kramarsky-Winter, E., Segal, R., Fauth, J., Knutson, S., Bronstein, O., Ciner, F. R., Jeger, R., Lichtenfeld, Y., Woodley, C. M., Pennington, P., Cadenas,

- K., Kushmaro, A., Loya, Y. (2016). Toxicopathological Effects of the Sunscreen UV Filter, Oxybenzone (Benzophenone-3), on Coral Planulae and Cultured Primary Cells and Its Environmental Contamination in Hawaii and the U.S. Virgin Islands. – *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 70, 265-288.
- [44] Liu, Y-S., Ying, G-G., Shareef, A., Kookana, R. S. (2012). Occurrence and removal of benzotriazoles and ultraviolet filters in a municipal wastewater treatment plant. – *Environmental Pollution*, 165, 225-232.
- [45] Kupper, T., Plagellat, C., Brändli, R. C., de Alencastro, L. F., Grandjean, D., Tarradellas, J. (2006). Fate and removal of polycyclic musk, UV filters and biocides during wastewater treatment. – *Water Research*, 40 (14), 2603-2612.