

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Ekologie a ochrana prostředí

Studijní obor: Ochrana životního prostředí



Endokrinní disruptory ve spotřebitelském zboží

Endocrine disruptors in consumer goods

Typ závěrečné práce:

Bakalářská práce

Vedoucí závěrečné práce:

Mudr. Miroslav Šuta

Praha, 2019

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci vypracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu a je totožná s elektronickou verzí vloženou do SIS.

V Praze, dne 4. 1. 2019

.....

Alžběta Pařízková

Poděkování

Děkuji svému školiteli Mudr. Miroslavovi Šutovi, za odborné konzultace a věnovaný čas a také panu doc. Ing. Petru Klusoňovi, Dr. za velmi cenné rady a vstřícnost. Rovněž děkuji své rodině a nejbližším, za podporu po celou dobu mého studia.

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá výskytem vybrané skupiny organických látek s podezřením na endokrinně disruptivní aktivitu, používaných jako UV filtry v běžných kosmetických výrobcích. Byl vytvořen rozsáhlý soubor kosmetických výrobků prodávaných v drogeriích, lékárnách a parfumeriích. Ty byly dále členěny na výrobky určené pro dospělé, pro děti a na výrobky deklarované jako bioprodukty. Celkově tento soubor čítal 156 odlišných položek a byl nashromážděn ve 40 drogeriích, 20 lékárnách a 10 parfumeriích. Místa pro sběr dat se nalézala jak ve velkých městech, tak na jejich okrajích, v nákupních centrech, na menších i malých městech a to na více místech ČR. Z hlediska sortimentu se jednalo o opalovací krémy, oleje a emulze, o krémy a emulze pro péči o tělo, o balzámy a balzámy na rty a dále o vlasovou kosmetiku. U těchto produktů byl sledován výskyt sedmi organických sloučenin z databáze SIN List, které se do produktu přidávají jako složky obsažené UV bariéry. Ty mohou být potenciálně značně rizikové pro svou endokrinně disruptivní aktivitu. Jsou to tyto sloučeniny: ethylhexyl methoxycinnamat; benzofenon-1, benzofenon-2, benzofenon-3; 4,4-dihydroxybenzofenon; 4-methylbenzyliden kamfor; 3-benzyliden kamfor. Pro tuto skupinu sloučenin byl zpracován přehled jejich alternativních označení (empirické, obchodní a další), včetně chemického sumárního a strukturního vzorce. Ze souboru 7 potenciálně rizikových UV organických filtrů se ve výrobcích na českém trhu, bez ohledu na typ prodávajícího (drogerie, lékárna, parfumerie), vyskytují pouze dva z nich, nebo jejich kombinace. Zbývajících 5 látek nebylo zachyceno. Jedná se o sloučeninu ethylhexyl methoxycinnamat a o sloučeninu benzofenon-3. Běžná kosmetika z drogerií, tedy nejlevnější sortiment, obsahuje obecně velmi malé množství produktů s organickým filtrem. U produktů pro děti ve zboží v drogeriích UV filtry nebyly vůbec nalezeny. Situace v lékárnách je také vcelku uspokojivá. Naopak drahá produkce z parfumerií je těchto sloučenin „plná“, včetně jejich kombinací. U bio produktů se sledované UV filtry nevyskytovaly.

Klíčová slova: endokrinní disruptory, UV filtry, kosmetické výrobky

Abstract

The Thesis focuses on the group of specific organic compounds with a potential risk of their endocrine disruptive effect, and appearing as UV filters in various cosmetic products. An extended list of such products was created on the basis of search in drugstores, pharmacies and perfume shops. The products were further grouped as cosmetics for adults, children, and those declared as bio products. The source data collection counted 156 individual products, with origin in 40 drugstores, 20 pharmacies, and 10 perfume shops. The data collection sites were distributed in big cities, their suburb parts, shopping parks, and small towns on many places in the Czech Republic. The products were mostly sun protection creams, oils and emulsions, body creams and emulsions, lips balsams, and hair cosmetics. In these items an occurrence of 7 organic compounds (suspected endocrine disruptors) from the SIN List, used as parts of UV filters, was followed. The compounds of interest were: ethylhexyl methoxycinnamate; benzophenone-1, benzophenone-2, benzophenone-3; 4,4-dihydroxyphenone; 4-methylbenzylidene camphor; 3-benzylidene camphor. Alternative names, product brand names, chemical structures, CAS numbers etc. were also collected from various sources. Of this group only ethylhexyl methoxycinnamate and benzophenone-3 (and their combination) were found in the inspected products, regardless of their origin (drugstores, pharmacies, perfume shops). The very common and cheap cosmetics distributed via drugstores contained these UV filters only very rarely in the category for adults consumers. The child category in the drugstore segment was completely free of them. The products retailed in pharmacies might be still seen as quite good in this respect, despite the appearance level was already higher. On the other hand the perfume shops, offering quite expensive sort of cosmetics, were found as distributors of products very rich on these two potentially dangerous chemicals. The products declared as bio were always free of these substances.

Key words: endocrine disruptors, UV filters, cosmetics products

Pracovní hypotézy

Hypotéza 1

Výrobci kosmetiky reagují na požadavky spotřebitelských a nevládních organizací a postupně nahrazují ve svých výrobcích podezřelé endokrinní disruptory, ačkoli jejich užívání není omezeno platnou legislativou.

Hypotéza 2

Existují rozdíly ve výskytu vybraných látek:

- a) mezi různými typy kosmetiky (opalovací krémy, tělová kosmetika, vlasová kosmetika, balzámy na rty atd.);
- b) mezi výrobky pro děti a pro dospělé;
- c) mezi různými cenovými kategoriemi kosmetiky (prodejci – drogerie, lékárny, parfumerie);
- d) produkty deklarovanými jako bio.

Hypotéza 3

Pravděpodobně existují rozdíly ve výskytu různých typů UV organických filtrů uvedených na seznamu SIN List (všechny podezřelé z endokrinně disruptivního účinku).

Cíl práce

Cílem práce je průzkumem českého trhu prověřit výskyt skupiny chemických látek, které jsou používány jako tzv. UV filtry v určitých kosmetických výrobcích, a to na základě informací povinně výrobcem uváděných na obalech kosmetiky. Vybrána byla skupina látek, které jsou podezřelé z vlivů na hormonální systém (tzv. endokrinní disruptory), a které zařadila nevládní organizace Mezinárodní sekretariát pro chemické látky (ChemSec) na tzv. SIN List, tedy mezi látky, jež by vzhledem ke svým vlastnostem měly být ve spotřebním zboží nahrazeny bezpečnějšími alternativami.

Obsah

| | |
|--|----|
| 1. Teoretická část..... | 8 |
| 1.1. Úvod – endokrinní disruptory | 8 |
| 1.2. Opatření ve vztahu k ED | 9 |
| 1.2.1. ED a Evropské unie..... | 10 |
| 1.3. Účinky ED..... | 10 |
| 1.3.1. ED a životní prostředí | 11 |
| 1.3.2. ED a účinky na člověka..... | 12 |
| 1.4. ED a kosmetika | 12 |
| 1.4.1. ED a ochrana před UV zářením | 13 |
| 1.4.2. ED a UV filtry | 14 |
| 1.4.3. Rozdělení UV filtrů..... | 15 |
| 2. Praktická část..... | 16 |
| 2.1. Úvod..... | 16 |
| 2.2. Metodika..... | 17 |
| 2.2.1. Motivační podstata | 17 |
| 2.2.2. Metodika a tvorba databáze zájmových výrobků..... | 18 |
| 2.2.3. Přehled sledovaných organických UV filtrů | 19 |
| 2.3. Výsledky a jejich diskuse | 20 |
| 2.3.1. Základní datový soubor..... | 20 |
| 2.3.2. Identifikace organických UV filtrů ze sledovaného seznamu..... | 20 |
| 2.3.3. Výskyt sledovaných UV filtrů uvnitř jednotlivých souborů výrobků..... | 26 |
| 3. Závěry..... | 32 |
| Přehled použité literatury | 34 |

1. Teoretická část

1.1. Úvod – endokrinní disruptory

Velmi diskutovaným tématem v posledních letech jsou chemické látky, které mohou negativně narušovat hormonální systém u člověka i u jiných živočichů. Nazývají se endokrinní disruptory (ED). Vyskytují se běžně v povrchové i pitné vodě, v jezerech, řekách, oceánech, v sedimentech, v půdě, v zemědělských rostlinných i živočišných produktech, v odpadech atd. K zásadním vlastnostem udávajícím endokrinně disruptivním látkám jejich potenciální nebezpečí patří dlouhý poločas života a perzistence (stálost) v životním prostředí, vysoká chemická stabilita, odolnost vůči degradačním procesům a bioakumulace [1-8].

Endokrinní disruptory ovlivňují hormonální receptory v jádru buněk a protože jsou funkčně podobné přirozenému hormonu, dojde k jejich funkční záměně. Svou přítomností mohou ovlivňovat syntézu, transport, metabolismus nebo vylučování hormonů. Mnoho hormonálně disruptivních látek bývá v organismu transformováno na aktivní metabolity schopné adovat DNA, což vede ke změnám v genetickém kódu a k tvorbě maligního bujení (zhoubné nádory). Dalším rizikem endokrinních disruptorů je vysoká rozpustnost v tucích, související takto s jejich zvýšeným ukládáním v tkáních. Mohou být mobilizovány v průběhu těhotenství či laktace a dostávat se do další generace. Stejně tak se mohou ve značném množství uvolnit z tukových tkání například při rychlém hubnutí prostřednictvím drastických diet, při dlouhodobé těžké fyzické námaze apod. [2-5,7,9]

ED tedy způsobují maligní transformaci buněk a hormonální nerovnováhu související např. s reprodukční dysfunkcí. Vykazují ovšem i neurotoxický, imunotoxický, mutagenní a teratogenní účinek. V posledních letech je diskutován rovněž jejich vliv na stále se zhoršující zdravotní stav populace spojený s rapidním rozvojem tzv. metabolického syndromu, který zahrnuje řadu klinických projevů a biochemických odchylek zvyšujících např. riziko aterosklerózy a jejích přidružených komplikací [2,5,7,9].

Mezi nejrozšířenější endokrinní disruptory patří estrogení hormony – steroidní látky důležité pro vývoj ženských sekundárních znaků a u mužů pro udržování libida a zvyšování růstu svalů. Hlavní ženský přirozený hormon se nazývá 17β -estradiol. Ten je nahrazován syntetickým steroidem 17α -ethinylestradiolem, jenž se využívá jako hlavní estrogenová složka v perorálních antikoncepčních přípravcích [9-15]. Díky vysoké metabolické stabilitě je také součástí celé řady léčiv podávaných při hormonální substituční terapii nebo léčbě poruch menstruačního cyklu. Používá se dále k zabránění rozvoje

osteoporózy u žen v menopauze a k potlačení klimakterických obtíží. Jeho ohromné nadužívání je smutnou skutečností současné doby [6,12,13].

Kromě syntetických pohlavních hormonů mezi významné endokrinní disruptory patří bezo[a]pyren a další polyaromáty (tzv. PAU/PAH) vznikající při spalování (například nafty, ale i při hoření tabáku). Dále různé ftaláty přidávané do plastů, polychlorované bifenyly (tzv. PCB) v minulosti používané pro řadu technických účelů a stále se díky bioakumulaci v životním prostředí hojně vyskytující, také například látka bisfenol A využívaná při výrobě plastů, některé pesticidy a mnoho dalších sloučenin [9,12,13,15,16]. Vzhledem k velkému množství různorodých substancí působících na endokrinní systém lidí i živočichů, je důležité uvažovat nejenom vliv jednoho konkrétního disruptoru, ale i jejich kombinací. Vystavení více endokrinním disruptorům současně, i s odstupem několika let, má zásadní vliv na výsledný účinek v organismu, který může být velmi znásoben [5,9,17].

Endokrinní disruptory jsou tedy exogenní látky, které mají podobný účinek jako hormony a narušují tak svou přítomností jejich přirozené fyziologické funkce. Tuto negativní vlastnost prokazují již při velmi malých koncentracích [5,9]. Z hlediska produktového se jedná o různé chemické látky či směsi látek, jejichž škála výskytu a použití je velmi rozsáhlá. Jsou to pesticidy, syntetické hormony, látky používané při výrobě různých konzumních výrobků jako kosmetiky, léků, hraček, čisticích prostředků či potravin, potravinových doplňků, potravinových obalů atd. [4-6,16-20]. Působení endokrinních disruptorů na hormonální soustavu může vést k vážným zdravotním poškozením. Jedná se zejména o poruchu reprodukce, nervové a psychické poruchy, narušení imunitních funkcí, zvýšený výskyt cukrovky, obezity či rakoviny. Zvláště velké riziko představují tyto látky pro vývoj plodu a u dětí.

1.2. Opatření ve vztahu k ED

Přestože je problematika ED diskutována důkladně teprve v posledním dvacetiletí, jedná se v mnoha případech o zjevné důsledky dlouhodobých procesů kontaminace životního prostředí konkrétními typy chemických sloučenin [5,9,14,16,21]. Podezření na výskyt chemikálií narušujících endokrinní systém v životním prostředí byla vyslovována již od první poloviny 20. století. Skutečný zájem o tuto problematiku nastal však až v 80. letech minulého století, který vyústil v roce 1991 v jejich pojmenování a určitou vymezující definici [5,6,15-17]. Přispělo k tomu tehdy zjištění negativního vlivu hormonální antikoncepce na vodní ekosystémy, kdy se u ryb a zejména pak u rybích samců žijících v blízkosti čistíren odpadních vod, prokázal výskyt reprodukčních abnormalit. Tyto a

mnohé další změny byly později pozorovány i u jiných živočichů, jako například ptáků, plazů, obojživelníků a dalších. Stále častěji byla také vyslovována podezření na značně negativní účinky na člověka [16,18,21-24].

1.2.1. ED a Evropské unie

Legislativní činnost je v rámci Evropské unie pod správou Evropské komise. Ta v roce 1999 vydala takzvanou Strategii pro endokrinní disruptory, jako odpověď na zvyšující se politický a veřejný zájem o tyto skupiny chemických sloučenin [4,7,9,25]. Byla zde stanovena definice endokrinních disruptorů: *Jde o exogenní látku či směs, která mění funkce endokrinního systému a má tak nepříznivý účinek na zdraví intaktního organismu nebo jeho potomků nebo (sub)populace*. Pravidelně jsou vydávána krátkodobá, střednědobá a dlouhodobá doplňující opatření. Cílem je flexibilní reakce společnosti na rozvíjející se poznání problematiky související s ED. Hlavním cílem krátkodobých opatření je shromáždění základních (nových) informací o látkách s nedostatečnými údaji a vytváření seznamů látek k dalšímu hodnocení. Tyto informace jsou pak podkladem k dalšímu zkoumání pro střednědobá a dlouhodobá opatření. Střednědobá opatření se zaměřují na praktické a experimentální činnosti, které mohou zajistit rychlou a přesnou kontrolu podezřelých sloučenin a jejich směsí. Mimo jiné je zde snaha o lepší porozumění mechanismu účinku, vyvinutí nástrojů pro identifikaci a hodnocení látek, zjištění nedostatků v pokynech pro testování a také identifikace alternativních chemikálií, které mohou nahradit nebezpečné látky. Dlouhodobá opatření se týkají především aktualizace, změny nebo úpravy již existujících právních nástrojů na ochranu lidského zdraví, zdraví zvířat, zabránění kontaminace zemědělské produkce i životního prostředí. Především jsou pak zahrnuty změny klasifikace, označování látek, používání či jejich uvedení na trh, jejich správná likvidace atd. [4-7,9,25].

1.3. Účinky ED

Protože se endokrinní disruptory dostávají do životního prostředí v mnoha různých podobách, jejich účinkům je vystavena jak lidská populace, tak většina ostatních živých organismů. Ovlivněn bývá celý ekosystém [4,9]. Mohou se uvolňovat z plastů do potravin, z čisticích a mycích prostředků v domácnostech a průmyslu, vyskytují se v lécích a kosmetice apod. U exponovaných osob jsou vylučovány močí (např. hormonální antikoncepce). Jejich dokonale odstranění je nemožné a tak putují do půd, sedimentů, do povrchových nebo podzemních vod. Hromadí se v mnoha odlišných organismech,

postupují celým potravním řetězcem a působí na všech jeho úrovních. Můžeme je požit s masem a uzeninami, mléčnými výrobky i jinými potravinami, sebekontaminovat prostřednictvím kosmetiky nebo léčiv a doplňků stravy atd. Kontaminace endokrinními disruptory je obvykle nízké koncentrace na velké ploše či ve velkém objemu, ale se závažnými dopady na zdraví i ekosystémy [5,9,16].

Výzkum v oblasti účinků ED je komplikovaný. Charakteristickou a poměrně zásadní stěžující vlastností je, že se jejich efekty mnohdy nečekaně kombinují. Jsou známy jednotlivé účinky, ale často je obtížné odhadnout výsledný efekt na zasažené organismy [7,14,17, 26-28]. Dalšími překážkami jsou rozdílné projevy způsobené množstvím dávky, expozicí v různých etapách života, dokonce v různých ročních obdobích, a někdy i velmi dlouhým intervalem mezi expozicí a objevením příznaků atd. Z těchto a mnoha dalších důvodů stále nejsou definována kritéria pro endokrinně disruptivní vliv a tudíž ani závazné limity, které by stanovily, od jaké úrovně je konkrétní látka považována za škodlivou [4,5,9].

1.3.1. ED a životní prostředí

Prvním hlavním zdrojem ED jsou zdroje plošné, kam řadíme odtoky odpadních vod z městských, zemědělských, lesních oblastí (atd.). Druhým jsou bodově působící zdroje, do kterých spadají především průmyslové odpadní vody a odtoky čistíren odpadních vod. Ty mohou představovat velké riziko, protože se do nich dostávají cizorodé látky z produktů osobní péče, léky a jejich metabolity nebo přímo chemikálie z průmyslu. Postupují do dalších toků, kde se naředí, avšak na vodní organismy mají nežádoucí účinky i ve velmi nízkých koncentracích. Nejvíce poznatků o negativních účincích je zaznamenáno právě u vodních organismů [5,7,9,14,15,18].

Příklady:

Zajímavým případem je rozhodnutí zakázat opalovací krémy na Palau (ostrovy nedaleko Filipín). Důvodem jsou dostatečně průkazné studie ukazující, že látky v nich obsažené jsou jedovaté pro korály a to i v tak malém množství, ve kterém se mohou do moře dostat z krémů návštěvníků místních pláží. Podobný zákaz plánuje od roku 2022 i Havaj [29-33]. Další příklady účinků endokrinních disruptorů byly zaznamenány u některých ryb, například plotice lesklé. U samců se začala projevovat snížená plodnost v důsledku vytvoření jiker ve varlatech.

U jelečka velkohlavého v jezeře Ontario došlo k zásadnímu poklesu celé populace. U samic měkkýšů se pohlavní orgány zvětší natolik, že prasknou a živočich zahyne. Vyhynutí populace může být pak odpovědné za změnu v celém ekosystému [22,23]. Velkým a poměrně známým problémem bylo používání dnes už zakázané látky DDT, sloužící jako přípravek k hubení hmyzu. Kumuluje se v tělech hlodavců, základní složky potravy dravých ptáků. Ti jsou pak v důsledku toho oslabeny nízkou plodností a především měknutím skořápek, což zapříčiňuje úhyn populací. DDT má také na svědomí úbytek aligátorů na Floridě, kterým způsobuje nedostatečný růst pohlavních orgánů a mnohé další [7,9,15,16,24].

1.3.2. ED a účinky na člověka

ED jsou běžně detekovány v povrchových vodách, zdrojích pitné vody [8]. Do organismu však vstupují i s jídlem, léky, kosmetikou, přes kůži či vdechováním znečištěného vzduchu. Většina prokazatelných účinků pochází z laboratorních experimentů a případových studií na různých skupinách osob. V posledních desetiletích dochází globálně k nárůstu výskytu hormonálních poruch a souvisejících nemocí.

Příklady:

Zvyšuje se počet případů rakoviny, u mužů se objevuje rakovina varlat a prostaty, u žen rakovina vaječníků, dělohy a prsu. Dále přibývá výskyt vývojových poruch pohlavních orgánů a celkově klesající plodnost, u mužů je pak pozorována snižující se kvalita spermatu, či vývojové anomálie mužského reprodukčního ústrojí, u žen roste výskyt spontánních potratů, dochází ke změně koncentrace hormonů a zároveň tak menstruačního cyklu. Může docházet ke zvýšenému výskytu obezity, karcinomu štítné žlázy, diabetes mellitus 2. typu, předčasnému nástupu puberty či některých psychických poruch [2-6,9,17].

1.4. ED a kosmetika

K častým zdrojům endokrinních disruptorů patří kosmetické přípravky [5,29-33]. Jejich spotřeba neustále roste, člověk s nimi přichází do kontaktu každý den. Větší spotřeba je prokázána u žen, rizikem jsou zvláště pro ženy těhotné nebo kojící.

Definice kosmetického přípravku podle článku 2 nařízení (ES) č. 1223/2009 zní:
Jedná se o jakoukoliv látku (nebo směs látek), která je určena pro styk s vnějšími částmi lidského těla (pokožkou, vlasovým systémem, nehty, rty a vnějšími pohlavními orgány) nebo se zuby a sliznicemi ústní dutiny, výhradně nebo převážně za účelem jejich čištění,

parfemace, změny jejich vzhledu, jejich ochrany, jejich udržování v dobrém stavu nebo úpravy tělesných pachů. Do produktů se přidávají například konzervanty, aby nedošlo ke znehodnocení produktu a nevyskytly se v něm nežádoucí mikroorganismy, barviva, vonné látky či UV filtry. Lidstvo používá kosmetiku několik tisíc let, což dokazují doklady ze starověkého Egypta a Řecka. Zpočátku se využívaly látky běžně dostupné v přírodě, šlo o nejrůznější minerály, výtažky z rostlin či materiály pocházející z těl zvířat. I zde se projevil rozvoj vědy a průmyslu a postupně se tak začaly v 19. století dostávat do popředí syntetické sloučeniny.

Postupně se začala uplatňovat různá regulatorní opatření. V EU je v platnosti nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 1223/2009 o kosmetických přípravcích. To bylo doplněno (aktualizováno) v rámci přezkumného řízení v roce 2018. Evropská unie v této oblasti využívá databázi zahrnující více než 20 000 rizikových sloučenin a jejich vlastností, včetně seznamu povolených, omezených, zakázaných i „podezřelých“ sloučenin pro kosmetiku. Mimo Evropskou unii se můžeme setkat s výrobky obsahujícími látky, které se v EU již používat nesmějí. Poměrně špatný regulační systém, narozdíl od EU, je například v USA a v Indii, velmi špatný v Číně nebo Rusku.

1.4.1. ED a ochrana před UV zářením

Vážným problémem uplynulých desetiletí je zvyšující se podíl nebezpečného UV-A/B záření ve spektru slunečního světla na zemském povrchu. K expozici dochází při slunění, při sportu, pracovních a rekreačních aktivitách (zahradá apod.). K expozici umělému UV záření se řada osob uchyluje dobrovolně v soláriích. Akutní a chronické účinky ultrafialového záření na lidský organizmus jsou známy. Ke kladným účinkům patří fotosyntéza vitamínu D, případně jeho využití v klinické praxi (fototerapie). Akutní popálení, stárnutí kůže a některé kožní novotvary, včetně rakoviny, patří již jednoznačně k nežádoucím účinkům UV záření [34,35].

Nejběžnější klinicky patrnou časnou reakcí kůže na oslunění je zarudnutí (erytém), které může přejít až do puchýřů. Pozdější odpovědí je pigmentace, která je však značně závislá na vrozené schopnosti tvorby melaninu, hnědého pigmentu v pokožce (a souvisí s fototypem kůže). Hraniční dávka UV záření, která je schopna na kůži vyvolat právě patrný erytém (odečítaný za 18 až 24 hodin po ozáření), se nazývá minimální erytémová dávka (MED). Jde o vysoce individuální hodnotu lišící se podle zařazení do fototypu [34-38]. Tyto skutečnosti jsou řešeny vývojem a používáním slunečních ochranných krémů s UV filtry. Přípravky na ochranu před slunečním zářením se začaly komerčně vyrábět v roce

1928 v USA, od roku 1933 v Německu atd. Jejich vývoj přináší již od 30. let 20. století stále nové preparáty a kompozice [30,33,39].

1.4.2. ED a UV filtry

UV filtry jsou známy pro svou vlastnost chránit pokožku před ultrafialovou složkou slunečního záření, což je elektromagnetické vlnění s vlnovými délkami kratšími než viditelné světlo (od 100 až 400 nm) [30,33,39]. UV záření se dělí na tři skupiny, podle svých biologických účinků. První z nich je dlouhovlnné UVA záření (315 až 400 nm), které tvoří 99 % slunečního UV záření dopadajícího na povrch země. Vyskytuje se v průběhu celého roku. UVA paprsky pronikají do pokožky, kde ovlivňují DNA a pojivovou tkáň a mohou způsobit i rakovinotvorné bujení. Jeho důsledkem je předčasné stárnutí pokožky v důsledku úbytku kolagenu a elastenu, vznik pigmentových skvrn a vrásek [34-38]. Druhé, středněvlnné záření – UVB (280 až 315 nm), je z velké části pohlceno ozonovou vrstvou, zhruba 5 % dopadne přesto na povrch Země. Proniká do vrchních vrstev pokožky a způsobuje opálení. Pokud je však kůže vystavena větší dávce záření, dojde ke spálení. Varovným signálem je zarudnutí kůže a mohou se objevit příznaky spojené s celkovým přehřátím organismu. Opakované a nadměrné vystavení může vést k chronickému poškození, ztrátě elasticity pokožky, vzniku vrásek a kožních karcinomů. Jelikož UV záření snadno proniká vodou, představuje velké likvidační riziko také pro plankton, jakožto významného producenta kyslíku a základní součásti potravních řetězců ve vodách, především v mořích. To se následně může podílet na globálním oteplování, v důsledku nadbytku oxidu uhličitého [34-38]. Posledním typem je krátkovlnné UVC záření (280 až 100 nm), které má nejvyšší energii a je považováno za nejnebezpečnější. Podílí se na vzniku ozonu. Při dopadu na dvojatomární molekulu kyslíku ji dodá potřebnou energii ke vzniku ozonu. Teoreticky by tedy na Zem nemělo toto záření vůbec dopadat, ale vlivem znečištění se ozonová vrstva ztenčuje a není schopna zachytit veškeré toto záření. UVC má prokazatelně silné karcinogenní účinky [34-38].

UV záření má však i pozitivní účinky. Jak již bylo uvedeno, je potřebné pro tvorbu vitamínu D, který ovlivňuje vstřebávání vápníku a fosforu. Využívá se například také při léčbě lupénky, psoriázy nebo některých ekzémů. Sluneční světlo, jehož je UV záření součástí, v neposlední řadě stimuluje imunitní systém atd. [34]

UV filtry většinou nalézáme v opalovacích přípravcích, ale také v denních krémech, balzámech na rty, šamponech, lacích na nehty a vlasy či v parfémeh. Své zařazení mezi

endokrinní disruptory si tato skupina látek „zasloužila“ určitými schopnostmi napodobovat funkci ženských hormonů estrogenů, blokovat mužské hormony či narušovat funkci hormonů štítné žlázy. Některé z nich se mohou podílet na vzniku kyslíkových radikálů, které se reakcí s dalšími molekulami v lidské pokožce podílejí i na vzniku rakoviny [29,30,33,38-41].

Na kosmetických přípravcích určených pro ochranu při opalování je vždy uveden číselný údaj označující stupeň ochrany proti UV záření, tzv. SPF – Sun Protection Factor (Ochranný sluneční faktor). Udává, jaká část UV záření se dostane do kůže, neboli jak dlouho se lze vystavit slunečnímu záření se zcela neopálenou pokožkou. Platí, že čím vyšší UV faktor, tím více záření je absorbováno [29,30,33,34,38-41]. Základním ukazatelem odolnosti proti průniku UV záření je fotoprotektivní faktor textilií.

Ke stanovení SPF se v současné době používají dvě metody [29,30,33,34,38-41]: Metoda *in vitro* – měření probíhá za využití spektrofotometru, který měří rozptýlené a pronikající záření pod definovanou textilií. Provádí se dvakrát ve směru tkáně a dvakrát proti směru tkáně, kde konečná hodnota zobrazuje poměr záření zdroje k záření naměřeného pod vzorkem. Metoda *in vivo* – jedná se o metodu, kdy je kůže bez jakýchkoliv přípravků vybraných subjektů ozařována standardizovanými dávkami UV záření a poté se měří, jaká dávka vyvolá zarudnutí kůže. Na ozařovanou plochu se následně nanese přípravek s testovaným UV filtrem a zaznamenává se, kolikrát se prodlouží doba ozáření, po které se ještě neobjeví zarudnutí pokožky. Toto měření slouží spíše jako ověření výsledků z metody *in vitro*. Pro uvedení přípravku na trh musí být splněny legislativní požadavky na účinnost filtru, musí absorbovat UV záření minimálně z 99,9 %, na voděodolnost a odolnost proti otěru, aplikační vlastnosti, či stabilitu při vyšších teplotách a nesmí se rozpadat na škodlivé látky

1.4.3. Rozdělení UV filtrů

Podle mechanismu působení se UV fitry dělí na ty, které způsobují odraz, rozptyl nebo absorpci UV záření. Podle chemického složení se pak dělí na chemické organické pigmenty, minerální anorganické pigmenty nebo různé skupiny organických nerozpustných pigmentů [29,30].

Chemické organické UV filtry:

Základem jsou chemické organické sloučeniny, které jsou pokožkou absorbovány. Pohlcejí UV paprsky, tím prodlužují jejich vlnovou délku a přeměňují je na teplo.

V hlubokých vrstvách přehřívají pokožku, což s sebou přináší komplikace. Mnohé produkují volné radikály a zvyšují tak poškození a změnu buněk, která může zapříčinit i vznik rakoviny. Některé dokonce narušují hormonální rovnováhu a hromadí se v tělesném tuku, s jejich odstraněním si lidské tělo neumí vždy dobře poradit. Tento typ filtrů v kosmetice stále převládá [29,30,33,39-41].

Minerální UV filtry:

Jedná se o částice anorganických pigmentů o různých velikostech a morfologii, které nepronikají hluboko do pokožky, ale na jejím povrchu vytvoří UV bariéru a záření tedy odrážejí, aniž by měnily charakter filtru [34]. Ačkoliv jsou pro naše tělo nejbezpečnější, od jejich užívání může odrazovat vyšší cena a jejich aplikace, jelikož zanechávají bílý film, hůře se roztírají a mohou být lepkavé, obzvláště u vyšších faktorů. Jsou však voděodolné a působí ihned po nanesení. (Pozn.: Přípravky s certifikací přírodní kosmetika, mohou obsahovat pouze tyto minerální filtry a nesmějí v nich být žádné protibělicí složky.) V minerálních přípravcích na opalování se používají pro specifické fyzikálně chemické vlastnosti především oxid zinečnatý a oxid titaničitý [42-45]. V posledních letech však panují obavy z výskytu nanočástic právě u těchto minerálních filtrů. Jedná se stále o stejné látky, ale jsou rozmělněné na částice o velikostech miliontiny milimetru – nanometrů (nm) [46]. Díky zmenšení částic se do opalovacího krému „dostane“ více UV filtru, aniž by zanechával bílý film na pokožce.

2. Praktická část

2.1. Úvod

Jak již bylo uvedeno v Teoretické části, látky s endokrinně disruptivní aktivitou, nebo s podezřením na tyto projevy, se vyskytují také v kosmetických přípravcích. Mohou zde plnit různé funkce a přinášet různé vlastnosti, např. barevnost a její stálost, vhodné rheologické chování (roztíratelnost), nezasychavost, hydrofilitu nebo hydrofobicitu, tepelnou stálost, vůni, antibakteriální účinky, fázové chování, mechanickou odolnost a mnohé další. Velmi specifickou skupinou sloučenin jsou chemické UV filtry, které jsou nezbytnou součástí opalovacích krémů. Dále se ovšem přidávají i do běžných krémů a emulzí pro péči o tělo, balzámů včetně balzámů na rty, laků na nehty, vlasových sprejů, šamponů, vlasových gelů a kondicionerů atd. V určitých případech, a platí to především pro

anorganické pigmenty na bázi oxidu titaničitého nebo oxidu zinečnatého, plní ve výrobku další funkce, například dodávají bílou barvu, váží na sebe vodu, dodávají objem apod. [30,39,40].

U naprosté většiny opalovacích krémů je UV ochranná bariéra řešena s pomocí kombinace několika chemických individuí. Zpravidla se míchají organické a anorganické složky. Cílem je získat produkt, který poskytuje účinnou ochranu pro celé UV spektrum přítomné na zemském povrchu ve slunečním záření. Některé organické pigmenty po přijetí příslušného energetického kvanta (záření) podléhají rozkladným chemickým reakcím. Jejich nebezpečí pak spočívá v tom, že se mohou podílet na vzniku tzv. volných radikálů. Ty jsou mimořádně reaktivní a atakují řadu přirozených i tělu nevlastních chemických látek v místě jejich vzniku (zde tedy v pokožce). Výsledkem může být poškození buněk s různými, i velmi závažnými, důsledky [29,30,32-34,39-41].

Z hlediska tvorby volných radikálů však nejsou zcela bezpečné ani anorganické pigmenty. Oxid titaničitý podléhá při interakci s UV zářením o vhodné vlnové délce fyzikálně chemickým přeměnám. Jejich výsledkem je tvorba řady velmi reaktivních forem, například OH radikálů, superoxidových radikálů, singletního kyslíku, peroxidických sloučenin atd. [45,47,48]. I ty se mohou dosti zásadně podílet na poškození buněk v místě jejich vzniku a v okolí.

Jiné organické pigmenty používané jako filtry v UV chemických bariérách se vyznačují naopak vysokou stabilitou [41]. Jejich molekuly se nerozkládají a dokáží i poměrně dlouhou dobu odolávat účinkům UV paprsků. V těchto případech se jejich molekuly stabilizují pomocí různých dočasných vazeb a můstek, které mohou například intenzivně vibrovat a takto se zbavují nadbytečné energie. Tyto sloučeniny mohou způsobovat místně značné přehřívání tkání, což může opět vést k iniciaci řady pro organismus nepříznivých následných přeměn. Častý je i výskyt různých enol a keto forem [1] u specifických druhů organických UV filtrů. Přechod z jedné na druhou je spojen se spotřebou nadbytečné energie [31-33,39,40].

2.2. Metodika

2.2.1. Motivační podstata

Problematikou výskytu a regulace sloučenin typu ED se nezabývají pouze orgány Evropské unie, případně odpovídající složky státní správy na národních úrovních, ale i řada nevládních organizací. V České republice je to především sdružení Arnika [49], které

dlouhodobě usiluje prostřednictvím odborných a fundovaně vedených kampaní, diskusí, vzdělávacích aktivit apod. zapojit do problematiky výskytu nebezpečných cizorodých látek co nejširší část veřejnosti. Cílem je vyhledávání (identifikování) těchto látek, například v nově vyráběných nebo dovážených produktech, omezit jejich výskyt, prosazování lepší informovanosti veřejnosti, spolupráce na problematice na národní i mezinárodní úrovni atd. V roce 2017 se členové hnutí Arnika zapojili do projektu vývoje mobilní aplikace, která má obsahovat co nejširší databázi rizikových výrobků na českém trhu. K získání informace postačí naskenovat kód výrobku a poučený spotřebitel se ihned dozví, zda konkrétní produkt obsahuje rizikovou sloučeninu nebo směs sloučenin.

V souvislosti s problematikou řešenou v této práci je významnou nevládní organizací ChemSec (celým názvem Mezinárodní sekretariát pro chemické látky), založenou ve Švédsku roku 2002. Jejím posláním je podpora přísnější kontroly a spotřebitelské eliminace nebezpečných chemických látek. V srpnu 2008 představil sekretariát tzv. SIN databázi (SIN List = Substitute It Now!). Ta obsahuje více než 900 nebezpečných chemických látek, které jsou běžně používány a měly by být co nejdříve nahrazeny [50,51]. Jsou to především sloučeniny podezřelé z karcinogenity, mutagenity, teratogenity, imunotoxicity včetně silných syntetických alergenů a jinak nebezpečné látky. V seznamu je uvedena i řada sloučenin typu ED, skupina 22 látek je z tohoto pohledu označena ze velmi nebezpečnou. Seznam přináší také sedm sloučenin používaných jako organické složky UV filtrů pro kosmetiku opět s vážným podezřením na endokrinně disruptivní aktivitu.

Základní motivací práce bylo pokusit se na dostatečně velkém vzorku v ČR běžně prodávaných kosmetických přípravků prověřit, zda-li se těchto sedm rizikových sloučenin na našem trhu v této specifické kategorii produktů vyskytuje či nikoliv. Pokud by se látky vyskytovaly, pokusit se zařadit „postižené“ produkty do výskytových kategorií a diskutovat možnosti jejich funkční náhrady bezpečnějšími sloučeninami. Konečným uživatelem výsledků práce by mělo být národní nevládní sdružení, které „postižené“ produkty zařadí do spotřebitelské aplikace vyhledávající rizikové výrobky.

2.2.2. Metodika a tvorba databáze zájmových výrobků

Základním úkolem bylo shromáždit dostatečně velký datový soubor, který by umožňoval odpovídající diskusi, vyhodnocení a činění obecnějších závěrů. Datový soubor se skládal z rozsáhlé skupiny kosmetických výrobků užívaných jako opalovací krémy, opalovací oleje, opalovací emulze, krémy a emulze pro běžnou péči o pleť, tělové balzámy a balzámy na rty a dále vlasovou kosmetiku. Tyto produkty pocházely ze tří typů prodejních míst:

z běžných drogerií, z lékáren a ze specializovaných parfumerií. Výrobky byly členěny do skupin pro dospělé, pro děti a na deklarované bioprodukty. V rámci výzkumu bylo navštíveno 40 drogerií, 20 lékáren a 10 parfumerií (výhradně „kamenných“ provozoven). Lékárny byly vybírány tak, aby bylo možno tento typ nabízených výrobků osobně prohlížet, tedy nikoliv pouze s pultovým prodejem. Bylo dbáno na rovnoměrné zastoupení obchodů v centrech velkých měst, nákupních centrech, okrajových městských částí, v menších městech a městysech. Ve venkovských sídlech se v podmínkách ČR tento typ obchodů zpravidla nevyskytuje. Snahou bylo též pokusit se alespoň o určitou rovnoměrnost zkoumání prodejních míst v rámci Čech, moravské regiony nebyly zahrnuty.

Kosmetické výrobky z uvedených zájmových kategorií byly vyhledávány plošně. Každý nově nalezený výrobek tohoto typu byl vyfotografován a zanesen do zdrojové databáze. Na počátku průzkumu položky na seznam přibývaly velmi rychle, postupně se možnosti nalezení nových zájmových produktů snižovaly, a to až do situace, kdy nebylo již možno nalézt žádný nový výrobek. Tedy takový, který by nebyl již zachycen. Takto vznikl základní soubor studovaných výrobků.

2.2.3. Přehled sledovaných organických UV filtrů

Jak bylo již opakovaně uvedeno, některé organické chemické sloučeniny mohou být použity jako efektivní UV filtry pro kosmetické výrobky. Bohužel však řada z nich přináší zdravotní rizika, včetně endokrinně disruptivní aktivity. Seznam rizikových látek vydaný organizací ChemSec, označovaný jako SIN List, jich obsahuje sedm. Tedy sloučenin přímo specifikovaných jako látky používané v kosmetice pro tyto účely, avšak přinášející zvýšená zdravotní rizika. Těchto sedm sloučenin bylo v rámci předkládané práce vyhledáváno u vytvořeného souboru kosmetických výrobků. Jsou to tyto sloučeniny: ethylhexyl methoxycinnamat; benzofenon-1, benzofenon-2, benzofenon-3; 4,4-dihydroxybenzofenon; 4-methylbenzyliden kamfor; 3-benzyliden kamfor.

2.3. Výsledky a jejich diskuse

2.3.1. Základní datový soubor

S pomocí výše popsané metodiky byl postupně vytvořen konečný soubor čítající celkem 156 kosmetických výrobků. Jejich rozložení dle uvedených kategorií udává Tabulka I.

Tab. I. Základní soubor výrobků – přehled rozložení

| Původ | Počet produktů | Počet navštívených míst |
|--|----------------|-------------------------|
| Kosmetické přípravky běžné – drogerie | 53 | 40 |
| Kosmetické přípravky dětské – drogerie | 16 | (40) |
| Kosmetické přípravky běžné – lékárna | 27 | 20 |
| Kosmetické přípravky dětské – lékárna | 18 | (20) |
| Kosmetické přípravky – parfumerie | 32 | 10 |
| Kosmetické přípravky – bioprodukty | 10 | (40 plus 20 plus 10) |
| ----- | | |
| Celkem | 156 | 70 |

Jak vyplývá z Tabulky I, základní datový soubor zahrnoval celkem 156 odlišných položek, odlišných kosmetických produktů. Z tohoto počtu jich 35 % spadalo do kategorie výrobků pro dospělé v drogeriích, 10 % do kategorie výrobků pro děti v drogeriích, 17 % výrobků pro dospělé v lékárnách, 11 % pro děti v lékárnách, 21 % v parfumeriích a 6 % bylo ve všech třech obchodních segmentech deklarováno jako bioprodukty.

2.3.2. Identifikace organických UV filtrů ze sledovaného seznamu

U studovaného souboru 156 kosmetických výrobků byly s pomocí etiket, příbalových letáků, doplňkových informací atd. hledány případně obsažené UV filtry ze seznamu SIN List. Jak již bylo uvedeno, jednalo se o tyto sloučeniny: ethylhexyl methoxycinnamat; benzofenon-1, benzofenon-2, benzofenon-3; 4,4-dihydroxybenzofenon; 4-methylbenzyliden kamfor; 3-benzyliden kamfor. Určitým problémem, zvláště pak pro laickou veřejnost, může být ta skutečnost, že zmiňované sloučeniny se mohou na seznamu obsažených látek u výrobku vyskytovat pod různými názvy (chemickými, obchodními, empirickými atd.). Nelze vyloučit, že někteří výrobci se mohou volbou nejasného názvy pokoušet „zatemnit“ skutečnost a stížit tak možnost rozpoznávat jednotlivé položky, zvláště ty potenciálně rizikové. Nutno poznamenat, že u žádného ze zkoumaných výrobků nebyla prováděna nezávislá chemická analýza. Pro skupinu vyhledávaných UV filtrů

s potenciálním ED účinkem byl zpracován přehled jejich alternativních označení, včetně chemického sumárního a strukturního vzorce. Strukturní vzorce byly vytvořeny pomocí programu ISIS/Draw. Látky byly vyhledávány pomocí CAS čísla, abstraktového čísla (Chemical Abstract Service Number). Toto číslo by mělo být synonymem chemické látky. Tento číselný kód uděluje každé nové sloučenině Americká chemická společnost [52].

Sloučenina 1

Ethylhexyl methoxycinnamat

Vzorec: $C_{18}H_{26}O_3$

CAS No.: 5466-77-3

Další názvy: Octinoxate

2-Ethylhexyl ester kyseliny 4-methoxyskořicové

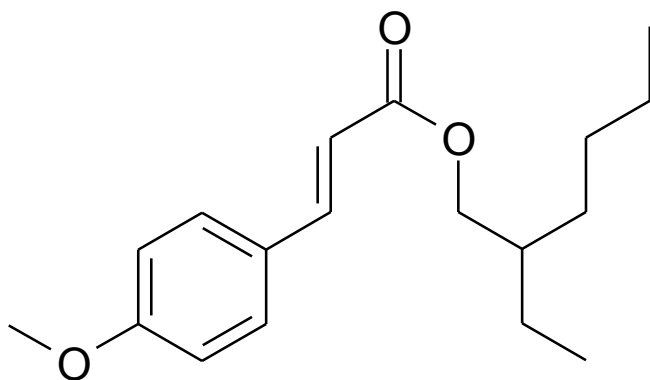
2-Ethylhexyl-4-methoxycinnamate

Ethylhexyl methoxycinnamate

Octyl methoxycinnamate

Eusolex 2292

Jedná se o bezbarvou, ve vodě omezeně rozpustnou sloučeninu. Poskytuje ochranu proti UVB. Působením UV záření se rozkládá a podílí se na vzniku volných radikálů. Z tohoto hlediska je tedy nebezpečná i pro DNA [29,30,33,39,40,41,50-52]. Nepoužívá se pouze ve slunečních krémech, tuto látku můžeme najít také v šamponech, balzámech na rty, rtěnkách, hydratačních krémech či v barvách na vlasy. Přípustná koncentrace činí nejvýše 6 % ve finálním produktu.



Obr. 1. Ethylhexyl methoxycinnamat

Sloučenina 2

Benzofenon-1

Vzorec: $C_{13}H_{10}O_3$

CAS No.: 131-56-6

Další názvy: 2,4-Dihydroxybenzophenone

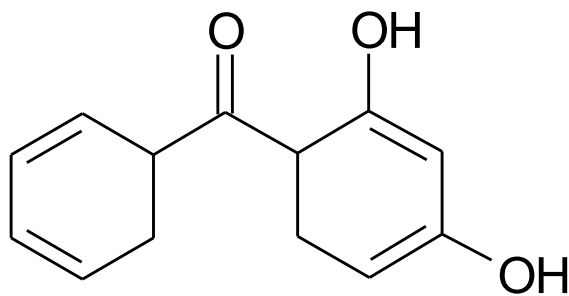
4-Benzoylbenzene-1,3-diol

Speedblock UV-0

(2,4-Dihydroxyphenyl)-phenylmethanone

Benzophenone-1

První ze skupiny sledovaných benzofenonů je světle žlutá krystalická látka, mírně rozpustná ve vodě. Je uváděna jako látka toxická pro vodní organismy, po absorpci pokožkou se může v těle akumulovat, způsobuje podráždění očí a kůže, může způsobit podráždění dýchacích cest a také vyvolat alergickou kožní reakci. Používá se v kosmetice, jako jsou rtěnky či laky na nehty, ale také k výrobě plastových předmětů. Je aktivována slunečním zářením, které ji následně štěpí na volné radikály. Podezřelá z ED aktivity. Přípustná koncentrace činí maximálně 6 % v produktu [29,30,33,39,40,41,50-52].



Obr. 2. Benzofenon-1

Sloučenina 3

Benzofenon-2

Vzorec: $C_{13}H_{10}O_5$

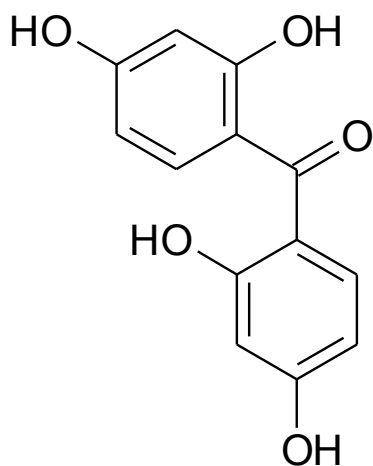
CAS No.: 131-55-5

Další názvy: Bis(2,4-dihydroxyphenyl)methanone

4-(2,4-Dihydroxybenzoyl)benzene-1,3-diol

2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenone
Bis(2,4-dihydroxyphenyl)methanone
Benzophenone-2

Druhý z UV filtrů ze skupiny benzofenonů je omezeně rozpustný ve vodě. Používá se v kosmetických přípravcích a v obalových materiálech k ochraně před poškozením slunečním zářením. Zřejmě vykazuje estrogenní aktivitu a může narušit funkci štítné žlázy. Silný alergen. Přípustná koncentrace v produktu činí opět 6 % [29,30,33,39,40,41,50-52].



Obr. 3. Benzofenon-2

Sloučenina 4

Benzofenon-3

Vzorec: C₁₄H₁₂O₃

CAS No: 131-57-7

Další názvy: 2-Hydroxy-4-methoxybenzone

2-Benzoyl-5-methoxyphenol

Oxybenzone

Eversorb 11

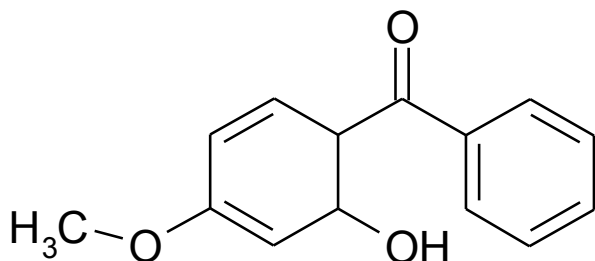
Escalol 567

(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)(phenyl)methanone

4-Methoxy-2-hydroxybenzophenone

Benzophenone-3

Bílá krystalická látka. Nejčastěji se používá v ochranných slunečních přípravcích, absorbuje především v UVA oblasti. Nalezneme ji dále v šamponech, balzámech na rty či rtěnkách, lacích na nehty. Také se používá jako stabilizátor do plastů či jako přísada do barev. Vyvolává alergie, podezřelá z ED účinků. Koncentrace nesmí přesáhnout 6 % v konečném produktu [29,30,33,39,40,41,50-52].



Obr. 4. Benzofenon-3

Sloučenina 5

4,4-Dihydroxybenzofenon

Vzorec: $C_{13}H_{10}O_3$

CAS No: 611-99-4

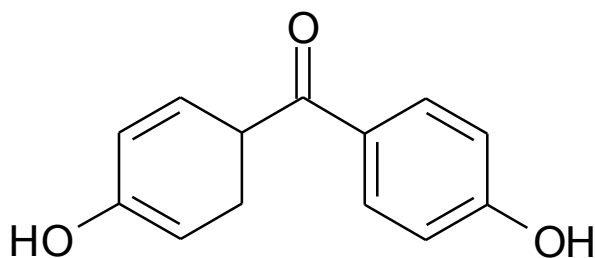
Další názvy: Bis(4-hydroxyphenyl)methanone

Methanone bis(4-hydroxyphenyl)

4-(4-Hydroxybenzoyl)phenol

4,4-Dihydroxybenzophenone

Bílá krystalická látka, vcelku dobře rozpustná ve vodě, opět slouží v různých kosmetických přípravcích, avšak nalézá použití i v barvách a obalových materiálech. Podezřelá z ED účinků, u citlivých osob způsobuje vážné alergické reakce. Koncentrace v kosmetickém produktu maximálně 6 % [29,30,33,39,40,41,50-52].



Obr. 5. 4,4-Dihydroxybenzofenon

Sloučenina 6

4-Methylbenzyliden kamfor

Vzorec: C₁₈H₂₂O

CAS No: 36861-47

Další názvy: 3-(4-Methylbenzylidene)camphor

Enzacamene

Eusolex 6300

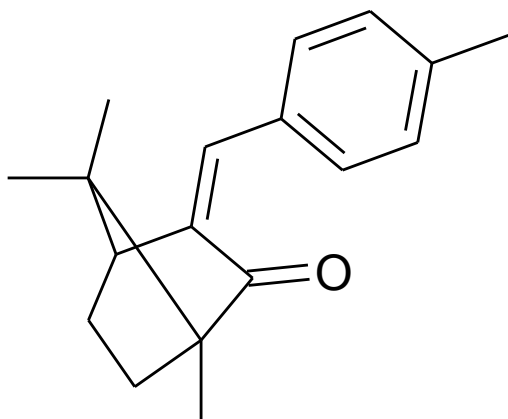
1,7,7-Trimethyl-3-[(4-methylphenyl)methylene]bicyclo[2.2.1]heptan-2-one

1,7,7-Trimethyl-3-(phenylmethylene)bicyclo(2.2.1)heptan-2-one

1,7,7-Trimethyl-3-[(4-methylphenyl)methylene]-2-norbornanone

4-Methylbenzylidene camphor

Jedná se o derivát kafru a používaný jako organický UV filtr pro krémy s účinností proti UVB záření. Silné podezření na ED účinky. Velmi toxická látka pro vodní organismy. Koncentrace v kosmetickém produktu maximálně 2 % [29,30,33,39,40,41,50-52].



Obr. 6. 4-Methylbenzyliden kamfor

Sloučenina 7

3-Benzyliden kamfor

Vzorec: C₁₇H₂₀O

CAS No: 15087-24-8

Další názvy: 1,7,7-Trimethylbicyclo(2.2.1)heptan-2-one-3-benzylidene

1,7,7-Trimethyl-3-(phenylmethylene)bicyclo(2.2.1)heptan-2-one

3-Benzylidenebornan-2-one

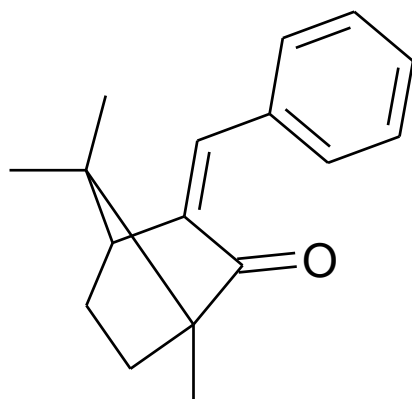
3-Benzylidene-L-camphor

Mexoryl SD

UNISOL S-22

COLIPA No. S61

3-Benzylidene camphor



Obr. 7. 3-Benzyliden kamfor

Opět derivát kafru, velmi strukturně podobný předchozí sloučenině. Jedná se o bílou krystalickou látku, velmi málo rozpustnou ve vodě, dobře rozpustnou v alkoholech. Přidává se jako UV filtr nejenom do kosmetických výrobků, ale i do textilií, papíru atd. Podezření na ED aktivitu, alergen či možnou hepatotoxicitu. Koncentrace v kosmetickém produktu může být maximálně 2 % [29,30,33,39,40,41,50-52].

2.3.3. Výskyt sledovaných UV filtrů uvnitř jednotlivých souborů výrobků

Výskyt sledovaných UV filtrů, popsanych podrobně v předchozí kapitole, ve 156 zkoumaných výrobcích, je uveden Tabulce II.

Tab. II. Výskyt UV filtrů ve sledovaných výrobcích

| Produkt | Cena | Opal. kr. | Vlas. | Pleť. | UV |
|---|----------|-----------|-------|-------|-------|
| | (Kč) | (SPF) | kosm. | kosm. | filtr |
| BĚŽNÉ (pro dospělé) - DROGERIE | | | | | |
| Alverde balzám (50ml) | 129,- | SPF 20 | x | X | - |
| Alverde vitamínové mléko (200ml) | 199,- | SPF 30 | x | X | - |
| Alpecin ochrana pokožky hlavy (100ml) | 359,- | SPF 15 | ✓ | X | 1 |
| Astrid mléko (80ml) | 49,90,- | SPF 10 | x | X | - |
| Astrid sprej (150ml) | 199,- | SPF 30 | x | X | - |
| Astrid balzám na rty (4,8g) | 29,9 | SPF 25 | x | ✓ | 1 |
| Astrid balzám na rty - sport (4,8g) | 39,9 | x | x | ✓ | 1 |
| Astrid sprej (150ml) | 199,- | SPF 30 | x | X | - |
| Astrid mléko (300ml) | 229,- | SPF 30 | x | X | - |
| Astrid olej (200ml) | 199,- | SPF 30 | x | X | - |
| Astrid transparent. (150ml) | 189,- | SPF 30 | x | X | - |
| Astrid krém proti vráskám (50ml) | 109,- | x | x | ✓ | 1 |
| Astrid na obličej (75ml) | 129,- | SPF 30 | x | ✓ | - |
| Balea sens. balzám na rty (9,6g) | 24,90,- | x | x | ✓ | - |
| Blistex balzám na rty (6ml) | 99,- | SPF 10 | x | ✓ | 1 |
| Carroten olej (125ml) | 229,- | SPF 15 | x | X | - |
| Dermacol voděodolné mléko (200ml) | 179,- | SPF 15 | x | X | - |
| Dermacol pleťový krém s balzámem (33,2ml) | 149,- | SPF 30 | x | ✓ | - |
| Dermacol pleťový fluid (50ml) | 199,- | SPF 50 | x | ✓ | - |
| Dove tónovací mléko (200ml) | 159,90,- | x | x | ✓ | - |
| EOS balzám na rty (7g) | 159,- | x | x | ✓ | - |
| Garnier olej (150ml) | 259,- | SPF 30 | x | X | - |
| Garnier mléko (200ml) | 239,- | SPF 30 | x | X | - |
| Garnier mléko (Sensitive) | 259,- | SPF 50 | x | X | - |
| Garnier mléko | 219,- | SPF 20 | x | X | - |
| Labello balzám na rty Sun (5,5ml) | 69,90,- | SPF 50 | x | ✓ | - |
| Labello balzám na rty (5,5ml) | 49,90,- | x | x | ✓ | 1 |
| Neutrogena balzám na rty (4,8g) | 69,90,- | SPF 4 | x | ✓ | 1 |
| Nivea Anti Age krém (50ml) | 234,- | SPF 50 | x | ✓ | - |
| Nivea krém proti vráskám (50ml) | 469,- | x | x | ✓ | - |
| Nivea mléko sensitive (200ml) | 359,- | SPF 50+ | x | X | - |
| Nivea zmatňující pleťový krém (50ml) | 234,- | SPF 50 | x | ✓ | - |
| Nivea mléko (200ml) | 299,- | SPF 30 | x | X | - |
| Nivea olej (200ml) | 189,- | SPF 6 | x | X | - |
| Nivea sprej (200ml) | 329,- | SPF 30 | x | X | - |
| Piz Buin Allergy sprej (200ml) | 539,- | SPF 15 | x | X | - |
| Piz Buin mléko (200ml) | 339,- | SPF 10 | x | X | - |
| Piz Buin Allergy mléko (200ml) | 574,- | SPF 30 | x | X | 4 |

| | | | | | |
|--|---------|---------|---|---|---|
| Sundance roll-on (100ml) | 89,90,- | SPF 30 | x | X | - |
| Sundance mléko(200ml) | 139,- | SPF 50+ | x | X | - |
| Sundance matný fluid (50ml) | 79,90,- | SPF 30 | x | X | - |
| Sundance sprej s karotenem (200ml) | 89,90,- | SPF 15 | x | X | - |
| Sundance kokosová emulze | 79,90,- | SPF 30 | x | X | - |
| Sundance Sensitive gel (150ml) | 159,- | SPF 50+ | x | X | - |
| Sundance fluid (Vegan, Anti Age, 50ml) | 99,- | SPF 30 | x | X | - |
| Sundance fluid (Anti Age, 50ml) | 109,- | SPF 50 | x | X | - |
| Sundance (Antipollution, 50ml) | 99,- | SPF 30 | x | X | - |
| Sundance (Vegan, Antipollution, 50ml) | 109 | SPF 50+ | x | ✓ | - |
| Sundance tyčinka na rty (50ml) | 69,90,- | SPF 50 | x | ✓ | - |
| Sundance tyčinka na rty (50ml) | 29,90,- | SPF 30 | x | ✓ | - |
| Šampon Gliss Kur s UV filtrem (250ml) | 69,- | x | ✓ | X | - |
| Weleda krém (50ml) | 399,- | SPF 30 | x | X | - |
| Weleda mléko (150ml) | 549,- | SPF 30 | x | X | - |
| PRO DĚTI – DROGERIE | | | | | |
| Alverde balzám (150ml) | 139,- | SPF 30 | x | X | - |
| Astrid krém (75ml) | 169,- | SPF 50 | x | X | - |
| Dermacol voděodolné mléko (200ml) | 249,- | SPF 50 | x | X | - |
| Garnier krém (Sensitive) | 199,- | SPF 50+ | x | X | - |
| Garnier sprej (200ml) | 379,- | SPF 50 | x | X | - |
| Garnier mléko (200ml) | 319,- | SPF 30 | x | X | - |
| Nivea sprej (200ml) | 329,- | SPF 50+ | x | X | - |
| Nivea roll-on mléko (50ml) | 199,- | SPF 50+ | x | X | - |
| Nivea Sensitive mléko (200ml) | 359,- | SPF 50+ | x | X | - |
| Sundance sprej (200ml) | 109,- | SPF 30 | x | X | - |
| Sundance roll-on (100ml) | 99,- | SPF 50 | x | x | - |
| Sundance mléko (200ml) | 149,- | SPF 50+ | x | x | - |
| Sundance sprej (200ml) | 179,- | SPF 50+ | x | x | - |
| Sundance krém (100ml) | 99,- | SPF 50 | x | x | - |
| Weleda krém sensitive (50ml) | 349,- | SPF 50+ | x | x | - |
| Weleda mléko sensitive (150ml) | 549,- | SPF 30 | x | x | - |
| BĚŽNÉ – LÉKÁRNA | | | | | |
| Avéne Anti Age krém (50ml) | 598,- | SPF 50+ | x | x | - |
| Avéne sprej (200ml) | 548,- | SPF 50+ | x | x | - |
| Avéne mlha (150ml) | 498,- | SPF 30 | x | x | - |
| Bioderma krém (30ml) | 527,- | SPF 50+ | x | x | - |
| Bioderma olej (200ml) | 532,- | SPF 30 | x | x | 1 |
| Bioderma tyčinka na rty (8g) | 368,- | SPF 50+ | x | ✓ | - |
| Bioderma sprej (400ml) | 747,- | SPF 30 | x | x | - |
| Daylong gelový sprej (150ml) | 560,- | SPF 30 | x | x | 1 |
| Daylong krém (100ml) | 358,- | SPF 25 | x | x | 1 |
| Daylong sensitive pleť. fluid (30ml) | 402,- | SPF 30 | x | ✓ | 1 |

| | | | | | |
|-------------------------------------|--------|---------|---|---|------|
| Eucerin mléko (150ml) | 548,- | SPF 50+ | x | x | - |
| Eucerin transpar. Sprej (200ml) | 456,- | SPF 30 | x | x | - |
| Eucerin gel proti alergii (150ml) | 604,- | SPF 50 | x | x | - |
| LA ROCHE-POSAY pleťový sprej (75ml) | 449,- | SPF 50+ | x | ✓ | - |
| LA ROCHE-POSAY gel krém (50ml) | 549,- | SPF 30 | x | x | - |
| LA ROCHE-POSAY krém (50ml) | 481,- | SPF 30 | x | x | - |
| MedPharma mléko (200ml) | 268,- | SPF 30 | x | x | - |
| MedPharma krém na obličej (50ml) | 253,- | SPF 30 | x | ✓ | - |
| Sebamed mléko (150ml) | 229,- | SPF 30 | x | x | - |
| Sebamed mléko (150ml) | 279,- | SPF 50 | x | x | - |
| Syncare mléko (225ml) | 345,- | SPF 20 | x | x | - |
| Syncare sprej (150ml) | 248,- | SPF 30 | x | x | - |
| Syncare Zinci Sun krém (75ml) | 438,- | SPF 50+ | x | x | 1 |
| Vichy mléčný fluid (200ml) | 488,- | SPF 50 | x | x | - |
| Vichy tyčinka na rty | 370,- | SPF 50 | x | ✓ | - |
| Vichy mléko (300ml) | 510,- | SPF 30 | x | x | - |
| Vichy sprej na obličej (200ml) | 529,- | SPF 30 | x | ✓ | - |
| PRO DĚTI – LÉKÁRNA | | | | | |
| Bioderma sprej (200ml) | 449,- | SPF 50+ | x | x | - |
| Bioderma mléko (100ml) | 290,- | SPF 50+ | x | x | - |
| Bioderma pěna (150ml) | 385,- | SPF 50+ | x | x | - |
| Daylong krém (200ml) | 539,- | SPF 30 | x | x | 1 |
| Daylong krém (150ml) | 789,- | SPF 50+ | x | x | 1 |
| Eucerin Sensitive mléko (150ml) | 449,- | SPF 50+ | x | x | - |
| Eucerin sprej (200ml) | 499,- | SPF 50+ | x | x | - |
| Eucerin mléko s mikropigm. (150ml) | 439,- | SPF 30 | x | x | - |
| LA ROCHE-POSAY sprej (200ml) | 495,- | SPF 50+ | x | x | - |
| LA ROCHE-POSAY mléko (250ml) | 519,- | SPF 50+ | x | x | - |
| LA ROCHE-POSAY gel. mléko (250ml) | 819,- | SPF50+ | x | x | - |
| MedPharma krém (200ml) | 327,- | SPF 50 | x | x | - |
| Sebamed mléko (200ml) | 319,- | SPF 50 | x | x | - |
| Sebamed mléko (200ml) | 299,- | SPF 30 | x | x | - |
| Sebamed krém (75ml) | 269,- | SPF 50 | x | x | - |
| Sebamed krém (75ml) | 239,- | SPF 30 | x | x | - |
| Sebamed sprej (200ml) | 419,- | SPF 50 | x | x | - |
| Vichy sprej (200ml) | 488,- | SPF 50+ | x | x | - |
| BĚŽNÉ – PARFUMERIE | | | | | |
| Biotulin emulze (45ml) | 2199,- | SPF 30 | x | x | - |
| Clinique sprej (144ml) | 800,- | SPF 30 | x | x | - |
| Clinique pleťový krém (50ml) | 520,- | SPF 40 | x | ✓ | 4 |
| Clinique tyčinka na obličej (6g) | 590,- | SPF 35 | x | ✓ | - |
| Dior olej (125ml) | 1199,- | SPF 15 | x | x | 1, 4 |
| Dior emulze (125ml) | 1199,- | SPF 30 | x | x | 1 |

| | | | | | |
|---|--------|---------|---|---|------|
| Elizabeth Arden pleťový krém (50ml) | 780,- | SPF 50 | x | ✓ | 1 |
| Elizabeth Arden tyčinka na obličej (6,8g) | 529,- | SPF 50 | x | ✓ | 1, 4 |
| Elizabeth Arden hydratační krém (50ml) | 1100,- | x | x | ✓ | 1, 4 |
| Estée Lauder pleťový krém (50ml) | 1699,- | SPF 15 | x | ✓ | 1 |
| Estée Lauder denní krém (30ml) | 999,- | SPF 30 | x | ✓ | 4 |
| La Mer pleťový krém (50ml) | 3049,- | SPF 30 | x | ✓ | 4 |
| La Mer fluid (50ml) | 2839,- | SPF 50 | x | x | 4 |
| La Mer mléko (200ml) | 2260,- | SPF 30 | x | x | 4 |
| LANCÔME pleťový krém (50ml) | 2239,- | SPF 15 | x | ✓ | - |
| LANCÔME pleťový fluid (50ml) | 900,- | SPF 50 | x | ✓ | 4 |
| LA PRARIE krém (50ml) | 4790,- | SPF 50 | x | x | 1 |
| Mimitika sprej (75ml) | 340,- | SPF 30 | x | x | 1 |
| Mimitika sprej (75ml) | 340,- | SPF 50 | x | x | 1 |
| Nars tónovací krém (50ml) | 1220,- | SPF 30 | x | ✓ | 1 |
| Nars podkladová báze (30 ml) | 820,- | SPF 35 | x | ✓ | - |
| Shiseido krém proti vráskám (50ml) | 1359,- | Spf 18 | x | ✓ | 1 |
| Shiseido ochranný krém (50ml) | 5879,- | SPF 20 | x | x | 1, 4 |
| Shiseido voděodolný pleťový krém (60ml) | 819,- | SPF 50+ | x | ✓ | - |
| Shiseido sprej (150ml) | 819,- | SPF 50+ | x | x | 4 |
| Shiseido opalovací tyčinka (15g) | | SPF 50+ | x | x | 1, 4 |
| Sisley tónovací mléko (40ml) | 3610,- | SPF 30 | x | ✓ | - |
| Sisley olej na opalování (150ml) | 2290,- | SPF 15 | x | x | - |
| Sisley krém na opalování(60ml) | 4830,- | SPF 30 | x | x | - |
| Smashbox BB cream (30g) | 949,- | SPF 35 | x | ✓ | 1, 4 |
| Smashbox CC cream (30g) | 949,- | SPF 30 | x | ✓ | 1, 4 |
| Smashbox make-up (30ml) | 949,- | SPF 20 | x | ✓ | - |
| BIO | | | | | |
| Acorelle opalovací sprej (100ml) | 620,- | SPF 30 | x | x | - |
| Eco Cosmetics krém (75ml) | 479,- | SPF 50+ | x | x | - |
| Eco Cosmetics mléko (100ml) | 429,- | SPF 30 | x | x | - |
| Eco cosmetics denní krém (50ml) | 379,- | SPF 15 | x | ✓ | - |
| Ladybio pomáda na rty (4,25g) | 289,- | x | x | ✓ | - |
| Lavera balzám na rty (4,5g) | 139,- | SPF 10 | x | ✓ | - |
| Lavera mléko ve spreji (125ml) | 339,- | SPF 20 | x | x | - |
| Lavera Sensitive krém (75ml) | 279,- | SPF 30 | x | x | - |
| Mádara krém na obličej Anti Age (40ml) | 749,- | SPF 30 | x | ✓ | - |
| Mádara krém na tělo (100ml) | 499,- | SPF 30 | x | x | - |

Tabulka II. přináší řadu nečekaných zjištění. Prvním z nich je především skutečnost, že ze souboru 7 potenciálně rizikových UV organických filtrů se ve výrobcích na českém trhu, bez ohledu na typ prodávajícího (drogerie, lékárna, parfumerie), vyskytují pouze dva z nich, nebo jejich kombinace. Zbývajících 5 látek nebylo vůbec zachyceno. Jedná se o

sloučeninu ethylhexyl methoxycinnamat (sl. 1) a o sloučeninu benzofenon-3 (sl. 4). Přičemž velmi hojně je zastoupena především látka 1. Také je zajímavé, že běžná kosmetika z drogerií, tedy nejlevnější sortiment, obsahuje obecně velmi malé množství produktů s tímto organickým filtrem. Látka 4 se zde s jedinou výjimkou nevyskytuje. U produktů pro děti v drogerijním zboží tyto UV filtry nebyly vůbec nalezeny. Situace v lékárnách je také uspokojivá. Naopak drahá produkce z parfumerií je sloučenin 1 a 4 “plná”, včetně jejich kombinací. U bio produktů se sledované UV filtry nevyskytovaly. Souhrnně, bez rozepsání pro jednotlivé výrobky, jsou tyto skutečnosti uvedeny v Tabulce III.

Tab. III. Souhrnný výskyt UV filtrů

| Zdroj | Počet produktů | Četnost | Sl. 1 | Sl. 4 | Sl. 1 + 4 |
|----------------------|----------------|-----------|----------|----------|-----------|
| Běžné – drogerie | 53 | 8x (15 %) | 7x (13%) | 1x (2 %) | - |
| Dětské – drogerie | 16 | - | - | - | - |
| Běžné – lékárna | 27 | 5x (19 %) | 5x (19%) | - | - |
| Dětské – lékárna | 18 | 2x (11 %) | 2x (11%) | - | - |
| Běžné – parfumerie | 32 | 22x (69%) | 8x (25%) | 7x (22%) | 7x (22%) |
| Běžné - bio produkty | 10 | - | - | - | - |

Z celkového počtu 53 výrobků pro dospělé v drogerijním sortimentu jich pouze 15 % obsahovalo látku 1 a 2 % látku 4, v témže segmentu v lékárnách byla zachycena pouze látka 1 a to v 19 % při celkovém počtu zkoumaných produktů 27. Naopak v parfumeriích se UV filtry 1 a 4 vyskytovaly u 69 % zkoumaných výrobků mezi 32 produkty. V dětském zboží v lékárnách byl filtr 1 nalezen v 11 % případů u 18 studovaných výrobků. Bio produkty a dětské produkty v drogeriích žádnou z hledaných látek neobsahovaly. Produktovou souhrnnou distribuci UV filtrů 1 a 4 přináší Tabulka IV.

Tab. IV. Souhrnný výskyt UV filtrů 1 a 4 dle produktů

| Produkt | Drogerie | Lékárna | Parfumerie | BIO |
|---------------------|-----------|-----------|------------|-----|
| Opalovací přípravky | 1x (12 %) | 6x (86 %) | 10x (45 %) | - |
| Vlasová kosmetika | 1x (12 %) | - | - | - |
| Pleťová kosmetika | 6x (75 %) | 1x (14 %) | 12x (54 %) | - |
| Celkem prod. | 8 | 7 | 22 | 0 |

Z tabulky je opět zřejmé, že produkty prodávané v parfumeriích jsou nejzasazenější. Vysoký výskyt sledovaných UV filtrů byl zde zaznamenán jak pro opalovací prostředky tak pro pleťovou kosmetiku. Rovněž výskyt v opalovacích přípravcích prodávaných v lékárnách je oproti těm drogerijním relativně vysoký.

3. Závěry

Pro přehlednost byly hlavní závěry plynoucí z práce zpracovány bodově:

- a) Problematikou výskytu a regulace sloučenin typu ED se nezabývají pouze orgány státní správy na národních úrovních, ale i řada nevládních organizací.
- b) V České republice je to především sdružení Arnika, potenciální uživatel výsledků uvedených v BP. Data budou pravděpodobně použita do vytvářené mobilní aplikace hnutí Arnika pro rychlé odhalování rizikových sloučenin ve výrobcích běžné spotřeby, včetně kosmetických produktů.
- c) Na základě databáze SIN List bylo vybráno 7 UV filtrů pro kosmetiku s podezřením na ED aktivitu. Těchto sedm sloučenin bylo v rámci předkládané práce vyhledáváno u vytvořeného souboru kosmetických výrobků. Jsou to tyto sloučeniny: ethylhexyl methoxycinnamat; benzofenon-1, benzofenon-2, benzofenon-3; 4,4-dihydroxybenzofenon; 4-methylbenzyliden kamfor; 3-benzyliden kamfor.
- d) Základní motivací bylo pokusit se na dostatečně velkém vzorku v ČR běžně prodávaných kosmetických přípravků prověřit, zda-li se těchto sedm rizikových sloučenin na našem trhu v této specifické kategorii produktů vyskytuje či nikoliv.
- e) Byl shromážděn datový soubor, tvořený rozsáhlou skupinou kosmetických výrobků užívaných jako opalovací krémy, opalovací oleje, opalovací emulze, krémy a emulze pro běžnou péči o pleť, tělové balzámy a balzámy na rty a dále vlasovou kosmetiku.
- f) Tyto produkty pocházely ze tří typů prodejních míst: z běžných drogerií, z lékáren a ze specializovaných parfumerií.
- g) Výrobky byly dále členěny do skupin pro dospělé, pro děti a na deklarované bioprodukty. V rámci výzkumu bylo navštíveno 40 drogerií, 20 lékáren a 10 parfumerií (výhradně „kamenných“ provozoven).
- h) S pomocí vlastní metodiky byl postupně vytvořen konečný soubor čítající celkem 156 kosmetických výrobků.

- i) Pro skupinu vyhledávaných UV filtrů s potenciálním ED účinkem byl zpracován přehled jejich alternativních označení (empirické, obchodní a další), včetně chemického sumárního a strukturního vzorce.
- j) Ze souboru 7 potenciálně rizikových UV organických filtrů se ve výrobcích na českém trhu, bez ohledu na typ prodávajícího (drogerie, lékárna, parfumerie), vyskytují pouze dva z nich, nebo jejich kombinace. Zbývajících 5 látek nebylo vůbec zachyceno. Jedná se o sloučeninu ethylhexyl methoxycinnamat (sl. 1) a o sloučeninu benzofenon-3 (sl. 4).
- k) Velmi hojně je zastoupena především látka 1. Běžná kosmetika z drogerií, tedy nejlevnější sortiment, obsahuje obecně velmi malé množství produktů s organickým filtrem. Látka 4 se zde s jedinou výjimkou nevyskytuje. U produktů pro děti ve zboží v drogeriích tyto UV filtry nebyly vůbec nalezeny.
- l) Situace v lékárnách je také uspokojivá. Naopak drahá produkce z parfumerií je sloučenin 1 a 4 „plná“, včetně jejich kombinací.
- m) U bio produktů se sledované UV filtry nevyskytovaly.
- n) Produkty prodávané v parfumeriích jsou „nejzasazenější“. Vysoký výskyt sledovaných UV filtrů byl zde zaznamenán jak pro opalovací prostředky tak pro pleťovou kosmetiku. Rovněž výskyt v opalovacích přípravcích prodávaných v lékárnách je oproti těm drogerijním relativně vysoký.

Přehled použité literatury

- [1] J. McMurry: Organická chemie, VUT v Brně a VŠCHT v Praze, nakl. VUTIUM a VŠCHT v Praze, Brno/Praha 2004.
- [2] I. Linhart: Toxikologie. Interakce škodlivých látek s živými organismy, jejich mechanismy, projevy a důsledky. 2. vydání, nakl. VŠCHT v Praze, Praha 2014.
- [3] H. Lüllmann, K. Mohr, M. Wehling: Toxikologie a farmakologie. Grada, Praha 2009.
- [4] M. Hecker, H. Hollert: Endocrine disruptive screening: regulatory perspectives and needs, *Environmental Science Europe* 23, 1–14 (2011).
- [5] D. Hrubá: Endokrinní disruptory, *Hygiena* 54/1 (2009).
- [6] M. Siglová, J. Macháčková, P. Beneš, K. Waska, M. Minařík: Endokrinní disruptory: Nově objevené toxické působení xenobiotik *Odpadové fórum* 17, 30–31 (2016).
- [7] E. Diamanti-Kandarakis, J.P. Bourguignon, L.C. Giudice, G.S. Hauser, G. Prins, R.T. Zoeller, A.C. Gore: Endocrine-disrupting chemicals: an Endocrine Society scientific statement, *Endocrine reviews* 30, 293–342 (2009).
- [8] L. Racz, R.K. Goel: Fate and removal of estrogens in municipal wastewater. *Journal of Environmental Monitoring* 12, 58–70 (2010).
- [9] T. Cajthaml, Z. Hrsinová Křesinová: Hormonální látky kolem nás: Hrozba 21. století, *Edice Strategie AV 21*, nakl. Academia, Praha 2017.
- [10] M. Fanta: Trendy v hormonální antikoncepci, *Interní medicína* 13, 176–178 (2011).
- [11] M. Kuchař (ed.): *Farmaceutický encyklopedický slovník*, nakl. VŠCHT v Praze, Praha 2014.
- [12] H. Lüllman, K. Mohr, L. Hein: *Barevný atlas farmakologie*, 4. vydání, Grada, Praha 2012.
- [13] F. Hampl, S. Rádl, J. Paleček: *Farmakochemie*, 2. vydání, nakl. VŠCHT v Praze, Praha 2011.
- [14] M.R. Sharpe: Hormones and testis development and the possible adverse effects of environmental chemicals, *Toxicology Letters* 120, 221–232 (2001).
- [15] O. Faass, M. Schlumpf, S. Reolon, M. Henseler, K. Maerker, S. Durrer, W. Lichtensteiger: Female sexual behavior, estrous cycle and gene expression in sexually dimorphic brain regions after pre- and postnatal exposure to endocrine active UV filters, *Neurotoxicology* 30, 249–260 (2009).

- [16] R. Hampl, J. Kubátová, L. Stárka: Steroids and endocrine disruptors – history, recent state of art and open questions, *Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology* 155, 217–223 (2016).
- [17] A. Kortenkamp: Ten years of mixing cocktails: A review of combination effects of endocrine-disrupting chemicals, *Environmental Health Perspectives* 115, 98–105 (2007).
- [18] A. Z. Aris, A. S. Shamsuddin, S. M. Praveena: Occurrence of 17 α -ethinylestradiol in the environment and effect on exposed biota: a review, *Environment International* 69, 104–119 (2014).
- [19] J. Kotyza, P. Soudek, Z. Kafka, T. Vaněk: Léčiva – „nový“ environmentální polutant, *Chemické Listy* 103, 540–547 (2009).
- [20] M. Ezechiáš, K. Svobodová, T. Cajthaml: Hormonal activities of new brominated flame retardants, *Chemosphere* 87, 820–824 (2012).
- [21] G. Streck: Chemical and biological analysis of estrogenic, progestagenic and androgenic steroids in the environment, *Trends in Analytical Chemistry* 28, 635–652 (2009).
- [22] S. Jobling, S. Coey, J.G. Whitmore, D.E. Kime, K.J.W. Van Look, B.G. McAllister, N. Beresford, A.C. Henshaw, G. Brighty, C.R. Tyler, J.P. Sumpter: Wild intersex roach (*Rutilus rutilus*) have reduced fertility, *Biology of Reproduction* 67, 515–524 (2002).
- [23] K.A. Kidd, P.J. Blanchfield, K.H. Mills, V.P. Palace, R.E. Evans: Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States* 104, 8897–8901 (2007).
- [24] L.J. Guillette: Alligators and endocrine disrupting contaminants: A current perspective, *Integrative and Comparative Biology* 40, 438–452 (2007).
- [25] The EU Commission, The Endocrine disruptors – strategy, Brussels 2016/2018. http://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/strategy/being_en.htm.
- [26] M. Stiborová, J. Hudeček, J. Páca, V. Martínek: Enzymy metabolizující kontaminanty životního prostředí, *Chemické Lity* 98, 876–890 (2004).
- [27] T. Cajthaml, Z. Křesinová, K. Svobodová, K. Sigler, T. Řezanka: Microbial transformation of synthetic estrogen 17 α -ethinylestradiol, *Environment Pollution* 157, 3325–3335 (2009).
- [28] Z. Křesinová, K. Svobodová, T. Cajthaml: Mikrobiální degradace endokrinně disruptivních látek, *Chemické Listy* 103, 200–207 (2009).
- [29] R. Danovaro, L. Bongiorno, C. Corinaldesi, D. Giovannelli, E. Damiani, P. Astolfi, L. Greci, A. Pusceddu: Sunscreens cause coral bleaching by promoting viral infections, *Environmental Health Perspectives*, 116, 441–447 (2008).

- [30] J.M. Brausch: A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity, *Chemosphere* 82, 1518–1532 (2011).
- [31] ČT24: Na Palau se už turisté opalovacím krémem nenamazou. Byl zakázán, ničí totiž korály (2018). <https://ct24.ceskatelevize.cz/veda/2640209-na-palau-se-uz-turiste-opalovacim-kremem-nenamazu-byl-zakazan-nici-totiz-koraly>.
- [32] Q. Bu, B. Wang, J. Huang, S. Deng, G. Yu: Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment, *Journal of Hazardous Materials* 15, 189–211 (2013).
- [33] J.C. DiNardo: Dermatological and environmental toxicological impact of the sunscreen ingredient oxybenzone/benzophenone-3, *Journal of Cosmetic Dermatology* 17, 15–19 (2018).
- [34] P. Klusoň, P. Dzik, M. Veselý, L. Kubáč, J. Akrman, V. Wertzová, K. Ettler, T. Obr: Barevné hodiny – chemický expoziční dozimetr, *Chemické Listy* 111, 644–653 (2017).
- [35] ASTM G173-03: Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical Tilted Surface, ASTM International, West Conshohocken, 2012. www.astm.org.
- [36] A.F. McKinlay, B.L. Diffey: A reference action spectrum for ultraviolet induced erythema in human skin. *CIE Research Notes* 6, 17–22 (2012).
- [37] Int. Commission on Illumination: Standard erythema dose, a review. *CIE Technical Report* 125, CIE Austria, Vienna 1997.
- [38] IRPA/INIC Guidelines on limits of exposure to UV radiation (180 to 400 nm), *Health Physics* 49, 331-340 (1985).
- [39] J. A. Ruszkiewicz, A. Pinkas, B. Ferrer, T.V. Peres, A. Tsatsakis, M. Aschnera: Neurotoxic effect of active ingredients in sunscreen products, a contemporary review, *Toxicology Report* 4, 245–259 (2007).
- [40] M. Drzewiecki, A. Krause, M. Klit, J.T. Blomberg, M. Frederiksen, W. Schlumpf, N.E. Lichtensteiger, K.T. Skakkebaek: Sunscreens: are they beneficial for health? An overview of endocrine disrupting properties of UV-filters, *International Journal of Andrology* 35, 424–436 (2012).
- [41] Q.W. Tatsuya Kunisue: Analysis of five benzophenone-type UV filters in human urine by liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *RSC Analytical Methods* 6, 707–713 (2010).
- [42] P. Dytrych, P. Klusoň, O. Šolcová, Š. Kment, V. Straňák, M. Čada, Z. Hubička: Shape selective photoinduced electrochemical behaviour of thin ZnO layers, *Thin Solid Films* 597, 131–135 (2015).

- [43] V. Schmiedová, P. Dzik, M. Veselý, P. Klusoň, O. Zmeškal, M. Morozová: Optical properties of titania coatings, *Molecules* 20, 14552–14558 (2015).
- [44] P. Dytrych, P. Klusoň, P. Dzik, M. Veselý, M. Morozová, Z. Sedláková: Photo-electrochemical properties of ZnO and TiO₂ layers in ionic liquid environment, *Catalysis Today* 230, 152–156 (2014).
- [45] M. Morozová, P. Klusoň, P. Dzik, M. Veselý, M. Baudys, J. Krýsa: The influence of various deposition techniques on the photoelectrochemical properties of the titanium dioxide thin film, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 65, 452–456 (2013).
- [46] P. Klusoň: Skončil věk nanotechnologické nevinnosti? *Vesmír* 89, 286–288 (2010).
- [47] P. Klusoň, L. Poláčková, H. Lusková, T. Cajthaml: “Self activation“ properties of the nanophase titania photocatalyst precursor, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 86, 281–284 (2005).
- [48] H. Bartková, P. Klusoň, L. Bartek, M. Drobek, T. Cajthaml, J. Krýsa: Photoelectrochemical and photocatalytic properties of titanium (IV) oxide nanoparticulate layers, *Thin Solid Films* 515, 8455 – 8459 (2007).
- [49] <https://arnika.org/toxickelatky>
- [50] <https://chemsec.org/business-tool/sin-list/about-the-sin-list/>
- [51] <https://chemsec.org/business-tool/sin-list/methodology/>
- [52] (<http://www.cas.org/>)