

**UNIVERSITE TOULOUSE III PAUL SABATIER  
FACULTE DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES**

ANNÉE: 2020

THESE 2020/TOU3/2078

**THESE**

**POUR LE DIPLÔME D'ETAT DE DOCTEUR EN PHARMACIE**

Présentée et soutenue publiquement  
par

Marie ROUSSEAU

**Les produits de protection solaire  
et leur impact sur les organismes marins**

Le 27 novembre 2020

Directeur de thèse : Isabelle LAJOIE-MAZENC

**JURY**

Président :	BOUTET, Élisabeth
1 <sup>er</sup> assesseur :	LAJOIE-MAZENC, Isabelle
2 <sup>ème</sup> assesseur :	GALINIER, Mathilde

**PERSONNEL ENSEIGNANT**  
**de la Faculté des Sciences Pharmaceutiques de l'Université Paul Sabatier**  
**au 1er octobre 2020**

**Professeurs Emérites**

Mme BARRE A.	Biologie Cellulaire
M. BENOIST H.	Immunologie
M. BERNADOU J.	Chimie Thérapeutique
M. CAMPISTRON G.	Physiologie
M. GAIRIN J.E.	Pharmacologie
Mme NEPVEU F.	Chimie analytique
M. ROUGE P.	Biologie Cellulaire
M. SALLES B.	Toxicologie

**Professeurs des Universités**

**Hospitalo-Universitaires**

Mme AYYOUB M.	Immunologie
M. CESTAC P.	Pharmacie Clinique
M. CHATELUT E.	Pharmacologie
Mme DE MAS MANSAT V.	Hématologie
M. FAVRE G.	Biochimie
Mme GANDIA P.	Pharmacologie
M. PARINI A.	Physiologie
M. PASQUIER C. (Doyen)	Bactériologie - Virologie
Mme ROQUES C.	Bactériologie - Virologie
Mme ROUSSIN A.	Pharmacologie
Mme SALLERIN B.	Pharmacie Clinique
M. VALENTIN A.	Parasitologie

**Universitaires**

Mme BERNARDES-GÉNISSON V.	Chimie thérapeutique
Mme BOUTET E.	Toxicologie - Sémiologie
Mme COUDERC B.	Biochimie
M. CUSSAC D. (Vice-Doyen)	Physiologie
M. FABRE N.	Pharmacognosie
Mme GIROD-FULLANA S.	Pharmacie Galénique
M. GUIARD B.	Pharmacologie
M. LETISSE F.	Chimie pharmaceutique
Mme MULLER-STAU MONT C.	Toxicologie - Sémiologie
Mme REYBIER-VUATTOUX K.	Chimie analytique
M. SEGUI B.	Biologie Cellulaire
Mme SIXOU S.	Biochimie
M. SOUCHARD J-P.	Chimie analytique
Mme TABOULET F.	Droit Pharmaceutique
M. VERHAEGHE P.	Chimie Thérapeutique

## Maîtres de Conférences des Universités

### Hospitalo-Universitaires

M. DELCOURT N.	Biochimie
Mme JUILLARD-CONDAT B.	Droit Pharmaceutique
M. PUISSET F.	Pharmacie Clinique
Mme ROUCH L.	Pharmacie Clinique
Mme ROUZAUD-LABORDE C.	Pharmacie Clinique
Mme SERONIE-VIVIEN S (*)	Biochimie
Mme THOMAS F. (*)	Pharmacologie

### Universitaires

Mme ARELLANO C. (*)	Chimie Thérapeutique
Mme AUTHIER H.	Parasitologie
M. BERGE M. (*)	Bactériologie - Virologie
Mme BON C. (*)	Biophysique
M. BOUJILA J. (*)	Chimie analytique
M. BROUILLET F.	Pharmacie Galénique
Mme CABOU C.	Physiologie
Mme CAZALBOU S. (*)	Pharmacie Galénique
Mme CHAPUY-REGAUD S.	Bactériologie - Virologie
Mme COLACIOS C.	Immunologie
Mme COSTE A. (*)	Parasitologie
Mme DERAËVE C. (*)	Chimie Thérapeutique
Mme ECHINARD-DOUIN V.	Physiologie
Mme EL GARAH F.	Chimie Pharmaceutique
Mme EL HAGE S.	Chimie Pharmaceutique
Mme FALLONE F.	Toxicologie
Mme FERNANDEZ-VIDAL A.	Toxicologie
Mme GADEA A.	Pharmacognosie
Mme HALOVA-LAJOIE B.	Chimie Pharmaceutique
Mme JOUANJUS E.	Pharmacologie
Mme LAJOIE-MAZENC I.	Biochimie
Mme LEFEVRE L.	Physiologie
Mme LE LAMER A-C.	Pharmacognosie
M. LE NAOUR A.	Toxicologie
M. LEMARIE A.	Biochimie
M. MARTI G.	Pharmacognosie
Mme MONFERRAN S.	Biochimie
M. SAINTE-MARIE Y.	Physiologie
M. STIGLIANI J-L.	Chimie Pharmaceutique
M. SUDOR J. (*)	Chimie Analytique
Mme TERRISSE A-D.	Hématologie
Mme TOURRETTE-DIALLO A. (*)	Pharmacie Galénique
Mme VANSTEELANDT M.	Pharmacognosie
Mme WHITE-KONING M. (*)	Mathématiques

(\*) Titulaire de l'habilitation à diriger des recherches (HDR)

## Enseignants non titulaires

### Assistants Hospitalo-Universitaires

Mme LARGEAUD L.	Immunologie
M. LE LOUEDEC F.	Pharmacologie
M. MOUMENI A.	Biochimie
M. PAGES A.	Pharmacie Clinique
Mme SALABERT A.S	Biophysique
Mme TRIBAUDEAU L.	Droit Pharmaceutique

### Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER)

M. François-Xavier TOUBLET	Chimie Thérapeutique
----------------------------	----------------------

## REMERCIEMENTS

**A Madame Elisa Boutet**, pharmacien, enseignant-chercheur, INRAE,

*Madame, vous me faites l'honneur de présider mon jury de thèse, veuillez trouver ici l'assurance de ma profonde reconnaissance et mes remerciements les plus sincères.*

**A Madame Isabelle Lajoie-Mazenc**, enseignant-chercheur INSERM – CRCT,

*Madame, vous m'avez accordé le privilège de m'aider à réaliser ce travail. Je vous remercie de votre soutien et de votre engagement en tant que Directeur de thèse. Je tiens à vous remercier tout particulièrement pour la confiance que vous m'avez accordée et pour votre enthousiasme lors de chacun de nos échanges. Votre motivation et votre bienveillance m'ont été d'une aide précieuse.*

**A Mathilde Galinier**, pharmacien et membre du jury,

*Je te remercie de me faire l'honneur de faire partie du jury de cette thèse. Je te remercie d'être toujours là pour moi, même depuis l'autre bout du monde et de t'impliquer aujourd'hui une fois de plus dans une étape importante de ma vie.*

**A Monsieur Craig Downs**, enseignant-chercheur et directeur de Haereticus Environmental Laboratory, Président du conseil de la mission Global Coral Repository, Etats-Unis,

**A Monsieur Philippe Lebaron**, enseignant-chercheur Sorbonne Université, Observatoire Océanographique de Banyuls-sur-mer,

**A Monsieur Antonio Tovar-Sánchez**, chercheur au CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Cientificas), Espagne,

**A Monsieur Denis Pech**, pharmacien, Responsable R&D Innovation chez Sofia Cosmétiques,

**A Monsieur Hadrien Collot**, président de NIU cosmétiques, co-fondateur de l'ONG Octop'us,

**A Madame Clarisse Bavoux**, pharmacien, toxicologue, responsable règlementaire chez CEHTRA,

**A Madame Céline Couteau**, pharmacien enseignant, auteur du blog Regard sur les Cosmétiques,

*Vous avez chacun pris le temps d'écouter mes questions et m'avez fait l'honneur d'accepter de m'apporter de précieuses informations et pistes de réflexion pour l'élaboration de cette thèse, veuillez trouver ici toute ma reconnaissance et ma considération.*

**A ma mère,**

*Moune, merci pour ton amour et ton soutien dans chaque moment de ma vie. Merci d'être toujours présente pour soutenir mes ambitions et m'aider à accomplir mes rêves. Tu es un modèle pour moi. Merci de m'avoir transmis ta force et tes valeurs et d'avoir fait de moi la femme que je suis aujourd'hui. Merci aussi de m'avoir transmis ton amour de la bonne cuisine et merci pour les bons petits plats que tu me prépareras quand on pourra enfin fêter ma thèse !*

**A mon père,**

*Merci pour ton amour, ton soutien et tes conseils. Merci d'avoir toujours cru en moi. Merci de m'avoir transmis ton amour du sport et de la nature. Merci pour la magnifique table basse que tu vas me faire !*

**A mes grands-parents,**

*A Papi et Mamie, merci pour tout ce que vous m'avez apporté. Votre courage tout au long de votre vie est un exemple pour moi. J'espère que vous êtes fiers de moi, vous me manquez énormément. A Papi Jean-Jacques qui me manque aussi et à Mamie Françoise, j'espère que vous aussi vous êtes fières de moi.*

**A ma tante et marraine,**

*Merci pour tes conseils et de ta bienveillance. Merci d'être toujours là pour moi, et de m'avoir transmis ta force de caractère et ta détermination. Tu as bien soufflé sur ta filleule !*

**A Jolan,**

*Merci pour ton amour et ton soutien. Merci pour ta patience (parfois !). Merci de prendre soin de moi et de me rendre heureuse. Merci pour nos moments de complicité du quotidien. Merci aussi de me trouver trop rigolote !*

**A Mathilde, ma meilleure amie,**

*Merci encore pour ton soutien et ton amour.*

**A Morgane,**

*Merci de faire partie de ma vie et d'apporter tant d'enthousiasme autour de toi ! Merci pour la sincérité de ton amitié. Merci aussi à Igor de te rendre si heureuse car tu le mérites.*

**A mes Fratés, Léa, Louise, Claire, Camille et Andréa, ainsi qu'à mon binôme, Clément,**

*Merci d'avoir fait de ces années de fac des moments inoubliables ! J'ai hâte que nous vivions de nouvelles belles aventures ensemble !*

**A Nono,**

*Merci pour ta bonne humeur et ta joie de vivre, merci de faire partie de ma famille. J'ai hâte d'entendre votre duo avec maman quand on fêtera ma thèse, « tu es de ma famille... ».*

# Table des matières

TABLE DES FIGURES .....	9
TABLE DES TABLEAUX .....	9
INTRODUCTION .....	10
I. Le soleil et la peau .....	12
A. Le soleil et son rayonnement .....	12
1. Généralités .....	12
2. Le rayonnement solaire.....	12
3. Facteurs de variation de l'ensoleillement reçu .....	13
a) La couche d'ozone .....	13
b) Les saisons .....	14
c) La latitude .....	14
d) L'heure de la journée.....	14
e) L'altitude.....	14
f) La couverture nuageuse et la pollution atmosphérique .....	14
g) La nature du sol .....	15
4. Indice UV .....	15
B. La peau .....	16
1. Généralités .....	16
2. Fonctions de la peau.....	16
3. L'épiderme.....	17
a) Les kératinocytes .....	18
b) Les mélanocytes .....	18
c) Les cellules de Langerhans .....	19
d) Les cellules de Merkel .....	19
4. Focus sur la mélanogénèse .....	20
C. Les effets du rayonnement solaire sur la peau .....	21
1. Effets positifs et néfastes : généralités .....	21
2. La dose minimale érythématogène (DME).....	21
3. Focus sur les agressions radicalaires photo-induites .....	21
D. La photoprotection naturelle de la peau .....	23
1. La pilosité.....	23
2. La barrière cornée .....	23
3. La barrière mélanique .....	24

4.	La protection anti-radicalaire .....	25
5.	Les systèmes de réparation de l'ADN.....	25
E.	Notion de capacité personnelle d'adaptation au soleil :.....	25
II.	La photoprotection artificielle.....	26
A.	Les vêtements.....	26
B.	Les produits de protection solaire.....	26
1.	Histoire de la protection solaire .....	26
2.	Définition et généralités.....	28
3.	Détermination de l'indice de protection.....	29
a)	Détermination du FPS pour les UVB.....	29
b)	Détermination du FPS pour les UVA.....	29
c)	Expression des résultats et allégations .....	30
4.	Caractéristiques idéales d'un produit de protection solaire :.....	31
5.	Composition et formulation des produits de protection solaire .....	32
a)	Les filtres UV.....	32
b)	Des actifs complémentaires .....	39
c)	Les excipients.....	41
III.	Les produits de protection solaire et l'environnement marin .....	43
A.	L'océan : une source de vie menacée .....	43
1.	Une exposition de plus en plus importante aux PPS :.....	44
a)	Le marché des filtres solaires : un marché en croissance .....	44
b)	Développement des zones côtières et du tourisme balnéaire.....	44
2.	Origine de ces composés dans les océans.....	45
a)	Libération de crème solaire dans les environnements touristiques tropicaux abritant les récifs coralliens <i>via</i> la baignade :.....	45
b)	Libération <i>via</i> les eaux usées.....	46
B.	Les études prouvant l'impact des PPS sur les organismes marins .....	47
1.	Toxicité des produits de protection solaire sur les organismes marins .....	48
a)	Un bon reflet de l'impact de ces polluants : le blanchiment des récifs coralliens.....	48
b)	Synthèse des études sur l'impact des ingrédients des PPS sur les organismes marins ....	54
2.	Présence de filtres UV dans l'environnement marin .....	61
a)	Une large répartition géographique.....	62
b)	Accumulation dans divers compartiments environnementaux .....	63
c)	Bioaccumulation et biomagnification dans les réseaux trophiques .....	65
IV.	Bilan, ouvertures et recommandations.....	70
A.	Actions et réglementations mises en place par les Pays.....	70

1.	Des initiatives pour sensibiliser .....	70
2.	Des réglementations interdisant certains produits.....	72
a)	Des pays qui se penchent petit à petit sur la question .....	72
b)	Palaos, un modèle .....	72
c)	L'Europe et la France .....	73
3.	Les systèmes de traitement des eaux usées .....	75
B.	Performance des études de toxicité.....	75
1.	Besoin d'uniformiser les études .....	75
2.	Besoin d'études plus exhaustives : beaucoup de filtres et excipients n'ont pas fait l'objet d'études.....	76
3.	Besoin de plus d'études sur les formules globales.....	76
C.	Le rôle des laboratoires cosmétiques.....	76
1.	RSE, communication et image de l'entreprise .....	76
a)	Responsabilité sociale des entreprises.....	76
b)	Tendances cosmétiques 2020 : clean beauty, green beauty, bio .....	77
c)	Greenwashing.....	79
2.	Les produits certifiés bio .....	80
3.	Formulation plus respectueuse de la santé et de l'environnement .....	81
a)	Éviter les filtres là où ils ne sont pas indispensables.....	82
b)	Éviter les filtres les plus nocifs (pour la santé et l'environnement).....	83
c)	Éviter les sprays .....	87
d)	Des formule simplifiées, naturelles, biodégradables .....	87
e)	Des formules résistantes à l'eau .....	87
4.	Nouvelles pistes de recherche et développement.....	87
a)	Filtres naturels.....	87
b)	Voie orale .....	88
D.	Responsabilité du consommateur : conseils pour une conduite plus écoresponsable .....	88
	CONCLUSION .....	90
	ABRÉVIATIONS.....	93
	LEXIQUE .....	94
	REFERENCES .....	96
	ANNEXES.....	100

## TABLE DES FIGURES

Figure 1 - Le rayonnement solaire électromagnétique (2).....	12
Figure 2 - Coupe transversale de peau (11) .....	16
Figure 3 - Coupe transversale de l'épiderme (13).....	17
Figure 4 - Mécanisme de synthèse de la mélanine (10).....	20
Figure 5 - Affiches publicitaires Huile de Chaldée, Ambre Solaire et Nivéa.....	27
Figure 6 - Logo de protection UVA .....	31
Figure 7 - Ingrédients des produits de protection solaire et leurs fonctions (17) .....	32
Figure 8 – Les ressources fournies par les récifs coralliens (30) .....	49
Figure 9 - Classification des cnidaires (30) .....	50
Figure 10 - Symbiose corail et zooxanthelle (30) .....	51
Figure 11 - Blanchiment de différentes variétés de coraux induits par des PPS (28) .....	52
Figure 12 - Effets synergique d'une élévation de température sur le blanchiment du corail induit par des PPS (28) .....	53
Figure 13 – Nombre d'articles de recherche publiés reportant des concentrations de filtres UV organiques dans différentes matrices environnementales .....	62
Figure 14 - Devenir des filtres UV une fois dans la colonne d'eau .....	64
Figure 15 - Exemple de bioamplification (54) .....	66
Figure 16 - Communication du National Park service (58).....	71
Figure 17- Exemple d'autotags "green" .....	80
Figure 18 - Label Protect Land & Sea.....	86

## TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 - Pourcentage de rayonnement réfléchi en fonction de la nature du sol (1).....	15
Tableau 2 - Indice UV et niveaux de risque .....	15
Tableau 3 - Les six phototypes cutanés (10) .....	19
Tableau 4 - Recommandations concernant les gammes de FPS et l'étiquetage des PPS.....	31
Tableau 5 - Filtres UV autorisés selon le tableau de l'annexe VI du règlement (CE) 1223/2009.....	33
Tableau 6 - Extrait du tableau relevant les concentrations de filtres UV et muscs dans les différentes espèces .....	68
Tableau 7 - Liste des ingrédients classés extrêmement préoccupants dans l'étude menée .....	86

## INTRODUCTION

*« L'Océan est en train de mourir... Pas d'Océan, pas de vie. Pas d'Océan, pas de Nous ».*

Sylvia Earle, océanographe

Réchauffement climatique, pollution, pêche industrielle, développement côtier... Depuis quelques années, de nombreux scientifiques communiquent sur l'état inquiétant des océans.

Parmi les menaces qui pèsent sur cet écosystème, les produits de soin de la peau et notamment les filtres solaires, peuvent avoir un impact néfaste sur les organismes aquatiques d'autant plus qu'ils y sont de plus en plus exposés. Le développement du tourisme balnéaire ainsi que la prise de conscience des effets néfastes du soleil et des risques liés à l'exposition induisent une croissance importante du marché des filtres solaires. À mesure que le nombre de touristes visitant les océans du monde augmente, le taux de crème solaire involontairement relargué dans cet environnement marin augmente également. Chaque année, quelques 25 000 tonnes de résidus de crèmes solaires sont déversées dans les océans.

Ces dernières années, des études tentent de mettre en évidence les effets nocifs des produits de soin sur les écosystèmes marins. Ce constat est d'autant plus inquiétant dans les zones hébergeant des récifs coralliens, particulièrement sensibles à ces polluants, véritables réservoirs de biodiversité essentiels pour la santé de notre planète et aujourd'hui plus que jamais menacés.

Il semble donc primordial de prendre conscience de cette situation et d'envisager de nouvelles alternatives afin de diminuer cette source de pollution.

Dans cette thèse je tenterai de renforcer l'information du public ainsi que des professionnels, pharmaciens et chefs de produits, d'alerter sur la présence dans les compositions de substances problématiques à la fois pour la santé et pour l'environnement et d'émettre des propositions vers des solutions plus sûres.

Nous verrons dans un premier temps des généralités sur la peau et le soleil ainsi que sur les produits de protection solaire et leurs compositions. Nous ferons ensuite une synthèse des études qui ont été menées pour analyser l'impact des filtres UV sur les organismes marins et leur accumulation dans l'environnement aquatique. L'objectif de la dernière partie est de dresser un bilan et de proposer des idées, pistes de réflexions ou outils pour limiter l'impact de ces produits.

L'ensemble des données de cette thèse est le bilan de nombreuses recherches au sein de sources bibliographiques et d'échanges avec des scientifiques investis sur ce sujet. Cela étant,

toutes les analyses et les avis obtenus sont un bilan personnel et subjectif. Je ne prétends pas atteindre les connaissances fournies par les chercheurs travaillant sur le sujet mais souhaite simplement favoriser une prise de conscience et apporter des pistes de réflexion.

Afin de faciliter la lecture et la prise d'informations, j'ai décidé de mettre en place un système d'encadrés :

Réflexions, anecdotes

Éléments importants, de synthèse

*« La bonne santé des océans est synonyme de bonne santé pour nous. L'eau de la mer [...] abrite environ 97 % des formes de vie sur Terre, et peut-être même de l'univers. Pas d'eau, pas de vie. Pas de bleu, pas de vert. »*

Sylvia Earle, océanographe

## I. Le soleil et la peau

### A. Le soleil et son rayonnement

#### 1. Généralités

Le soleil est une sphère gazeuse de  $2.10^{27}$  tonnes, de 696 000 km de rayon (soit 100 fois celui de la Terre) et située à 149 000 000 km de la Terre. Source de fascination, symbole de vie et de puissance, le soleil a été placé au centre de nombreux cultes au fil des âges. En effet, les hommes l'ont bien compris, les rayonnements émis par le soleil et arrivant à la surface de la Terre sont indispensables au développement de la vie végétale et animale et par conséquent à la vie humaine. Cependant, l'absorption du rayonnement solaire par la peau est à l'origine de nombreux effets biologiques, bénéfiques mais aussi néfastes, à court ou bien long terme. Si le soleil est indispensable à la vie, son énergie représente également un danger, et l'homme doit apprendre à l'appivoiser et à s'en protéger. (1)

#### 2. Le rayonnement solaire

Le rayonnement solaire représente toutes les radiations électromagnétiques émises par le soleil. Celles-ci sont classées en 3 domaines (fig. 1) :

- radiations ionisantes (rayons cosmiques, gamma, X)
- rayonnement optique (UVC, UVB, UVA, lumière visible, infrarouge)
- ondes hertziennes

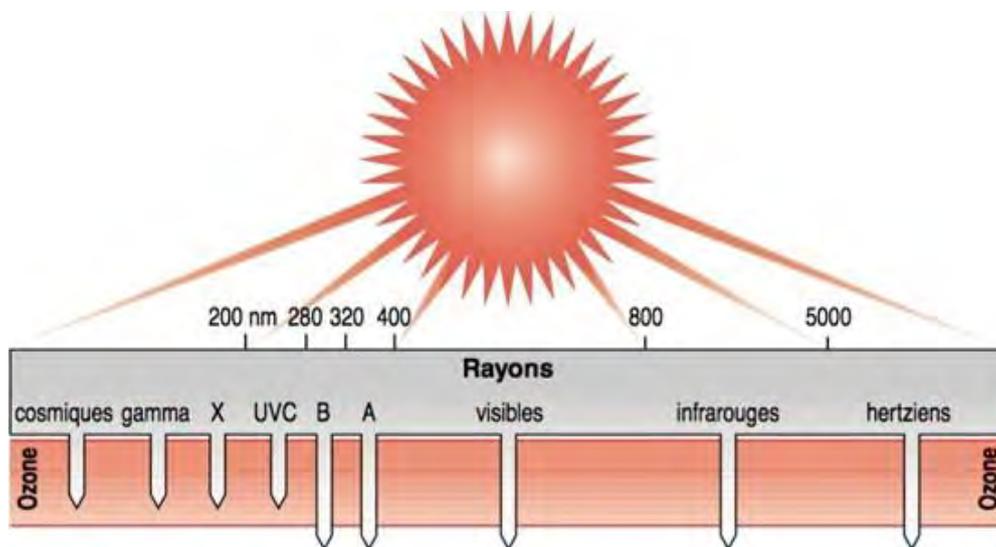


Figure 1 - Le rayonnement solaire électromagnétique (2)

Seulement une partie de ce rayonnement électromagnétique émis par le soleil va atteindre la surface de la Terre. En effet, les constituants des couches atmosphériques et principalement l'ozone, absorbent les photons des longueurs d'onde les plus courtes (radiations ionisantes, UVC et une partie des UVB). Ainsi, seules les radiations de longueurs d'ondes supérieures à 290 nm atteignent la surface de la Terre. (2)

Au niveau du sol, l'énergie solaire est constituée d'environ 55% d'infrarouges (longueur d'onde de 800 à 5000 nm), 40% de lumière visible (longueur d'onde de 400 à 800 nm) et 5% d'ultraviolets.

Ces radiations solaires sont dites « actiniques » c'est-à-dire qu'elles « exercent une action chimique sur diverses substances ». (3)

Les ultraviolets, même s'ils ne constituent que 5% des rayonnements arrivant à la surface du sol, sont les plus connus lorsque l'on parle d'exposition solaire car considérés comme les plus dangereux. On distingue trois domaines de rayonnement UV :

- UVC : compris entre 200 et 280 nm, comme dit précédemment ils sont filtrés par la couche d'ozone.
- UVB : de 280 à 320 nm, ils ne représentent que 2% des UV mais sont extrêmement énergétiques. Ils pénètrent essentiellement dans l'épiderme et agissent directement sur l'ADN en créant des photo-produits qui peuvent aboutir à une transformation cancéreuse de la cellule. Ils provoquent également ce qu'on appelle l'érythème actinique ou coup de soleil. Ces UV sont arrêtés par le verre.
- UVA : de 320 à 400 nm, ils représentent 98% des UV. Ils sont classés en deux catégories : les UVA 2 courts (320-340 nm) et les UVA 1 longs (340-400 nm). Ils pénètrent dans l'épiderme et le derme et sont responsables de réactions photo-oxydatives diverses et peuvent être mutagènes sur l'ADN indirectement *via* la libération d'espèces réactives à l'oxygène. Ils participent donc au risque de cancers cutanés. Leur pénétration dans le derme les rend en grande partie responsables des phénomènes de perte d'élasticité et de vieillissement cutané photo-induit. Ils provoquent le brunissement de la peau lors de l'exposition solaire. Ces UV traversent le verre.

La lumière visible quant à elle pénètre dans les tissus profonds de la peau : l'hypoderme.

Les infrarouges sont absorbés par les structures liquides, ils agitent les molécules d'eau et produisent de la chaleur. (4) (5) (6)

### 3. Facteurs de variation de l'ensoleillement reçu

Le rayonnement solaire reçu à la surface de la terre varie en fonction de nombreux facteurs :

#### a) La couche d'ozone

Comme évoqué précédemment, elle représente un véritable bouclier arrêtant les rayonnements les plus dangereux. Elle est ainsi essentielle à la vie sur terre.

Ces dernières années, un amincissement de cette couche atmosphérique a pu être constaté notamment dû à l'émission de produits industriels (chlorofluocarbones). Au fur et à mesure que son épaisseur diminue, le pouvoir de filtre protecteur que représente l'atmosphère diminue. On estime qu'une réduction de 5% de la quantité d'ozone induirait une augmentation de 10% des UVB à la surface de la terre. Les organismes vivants et l'environnement sont ainsi exposés à une plus forte intensité de rayonnement UV ayant de graves répercussions. (1) (7)

b) Les saisons

Le changement de saison est dû à l'inclinaison de l'axe de rotation de la Terre. Durant le solstice d'hiver, la position de la Terre est telle que l'hémisphère Nord reçoit moins d'ensoleillement et d'énergie solaire que durant l'été. En effet, les rayons du Soleil parviennent de manière oblique et parcourent donc une plus grande distance dans l'atmosphère que durant l'été. En Europe par exemple, l'énergie solaire est maximale en période estivale, début juillet, lorsque le nombre d'heures d'ensoleillement est le plus grand.

c) La latitude

L'absorption atmosphérique des UV sera plus faible lorsque le rayonnement est vertical (trajet plus court). Ainsi, c'est à l'équateur que l'angle d'incidence du rayonnement solaire avec la surface de la Terre est le plus direct. C'est donc là que les rayonnements solaires sont les plus intenses.

d) L'heure de la journée

Lorsque le Soleil est au zénith, il est dans le ciel à son point le plus haut et donc, la quantité d'UV atteignant la surface de la Terre est maximale. A l'inverse, lorsque le Soleil est bas dans le ciel, les rayons UV doivent traverser une couche plus épaisse d'atmosphère et d'ozone qui atténue ses rayonnements.

e) L'altitude

La quantité d'UV reçue augmente de 4% tous les 300m d'altitude. Ainsi, l'intensité des UV est plus élevée en haute montagne qu'au niveau de la mer par exemple. Le rayonnement UV y est donc beaucoup plus violent. (7)

f) La couverture nuageuse et la pollution atmosphérique

Les nuages peuvent avoir une influence sur la quantité de rayonnement UV qui atteint la surface de la Terre. Généralement, les nuages épais bloquent plus efficacement les UV (2/3 des UV bloqués) que les couches nuageuses minces (1/3). Malgré cela, les nuages bloquent plus efficacement les infrarouges que les ultraviolets ce qui diminue la sensation de chaleur ressentie et augmente le risque de surexposition aux UV par diminution de la chaleur ressentie.

La pollution constituée de poussière et de fumées atténue le rayonnement visible et les UVA mais peu les UVB. (1)

g) La nature du sol

Le rayonnement UV incident est réfléchi par la plupart des surfaces. Selon le type de surface, la réflexion varie énormément (tableau 1).

Surface	% de rayonnement rétrodiffusé
Neige	50 à 90
Sable	15 à 25
Eau de mer en mouvement	20
Eau calme de piscine	10
Gazon et herbe	0.5 à 4
Lave noire	2

Tableau 1 - Pourcentage de rayonnement réfléchi en fonction de la nature du sol (1)

Les UV réfléchis auront un impact aussi nocif sur les organismes vivants que les rayonnements directs. (1)

« On bronze plus en bateau ! » : Contrairement à ce que l'on pourrait penser, le pourcentage de rayonnement rétrodiffusés sur l'eau n'est pas si élevé que cela. Cependant, l'inhibition du signal calorifique par le vent et les embruns, augmente le temps d'exposition en bateau.

Concernant la baignade ou les activités aquatiques, l'eau calme laisse passer 90% des UV dont 40% sont encore présents à 50 cm de profondeur. (1)

#### 4. Indice UV

Également appelé index UV, l'indice UV est une échelle internationale utilisée pour quantifier l'intensité du rayonnement UV solaire en un lieu précis et donc, les risques pour la peau. Il s'étend de 1 à 11+ selon la situation géographique, le mois et l'heure. Ainsi par exemple, à 14h à la fin du mois de juin sur la côte d'azur l'index-UV est de 9. Cet index UV permet d'évaluer un niveau de risque et de choisir une photoprotection adaptée (tableau 2). (1) (8) (9)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11+
Faible		Modéré			Fort		Très fort			Extrême

Tableau 2 - Indice UV et niveaux de risque

Lors du choix d'une protection solaire il convient de tenir compte de cet indice UV ainsi que du phototype de l'individu. Nous verrons la notion de phototype dans la partie B.2.b.

## B. La peau

### 1. Généralités

La peau est la structure la plus externe de l'organisme. Il s'agit de l'organe le plus important en termes de surface et de poids chez l'homme. Elle représente une surface d'environ 2m<sup>2</sup> chez une personne adulte et près d'un tiers du poids de l'organisme. (10)

Sa structure complexe est composée de trois couches qui sont, de la plus interne à la plus superficielle (fig. 2) :

- hypoderme
- derme
- épiderme

L'épiderme est recouvert d'un film hydrolipidique.

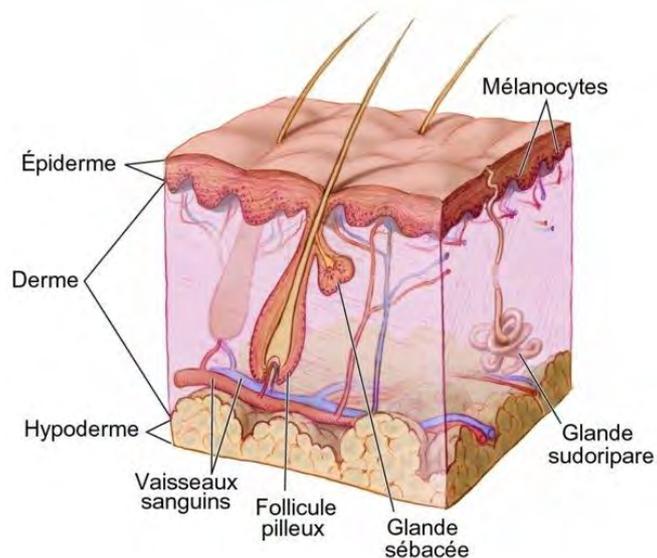


Figure 2 - Coupe transversale de peau (11)

### 2. Fonctions de la peau

Le rôle principal de la peau est d'être une barrière de protection contre les agressions externes :

- les agressions mécaniques (chocs et pressions),
- les agressions chimiques,
- les rayonnements UV,
- les agents pathogènes.

La peau a un rôle de régulateur de la température interne du corps à 37°C grâce au phénomène de transpiration. Elle assure l'homéostasie de l'organisme. Elle possède également une fonction métabolique puisque c'est à son niveau qu'est synthétisée la vitamine D qui joue un rôle essentiel dans l'absorption intestinale du calcium ainsi que la fixation de ce

dernier sur les os. La peau a également un rôle sensoriel : elle permet de capter les stimuli extérieurs (toucher, pression, température, douleur) grâce à des récepteurs spécifiques. (6) (7)

Les glandes sudorales et les follicules pilo-sébacés constituent ce qu'on appelle les annexes cutanées.

Nous allons principalement nous intéresser au rôle de protection contre les rayonnements UV, c'est pourquoi nous nous concentrerons ici sur l'épiderme et principalement sur les kératinocytes et les mélanocytes.

### 3. L'épiderme

L'épiderme constitue la couche la plus superficielle de la peau. Son épaisseur moyenne est de 0,1 mm mais peut varier selon les zones du corps. Il est constitué d'un épithélium pavimenteux stratifié kératinisé composé de 4 types cellulaires (fig.3) : (12) (7)

- kératinocytes (représentent 80% des cellules épidermiques) : synthétisent une protéine protectrice : la kératine
- mélanocytes : sécrètent la mélanine (pigment protecteur des rayonnements solaires)
- cellules de Langerhans : interviennent dans les mécanismes immunitaires
- cellules de Merkel : ont un rôle dans la perception du toucher

L'épiderme n'est pas vascularisé mais contient de nombreuses terminaisons nerveuses sensibles qui permettent de transmettre les informations provenant du milieu environnant.

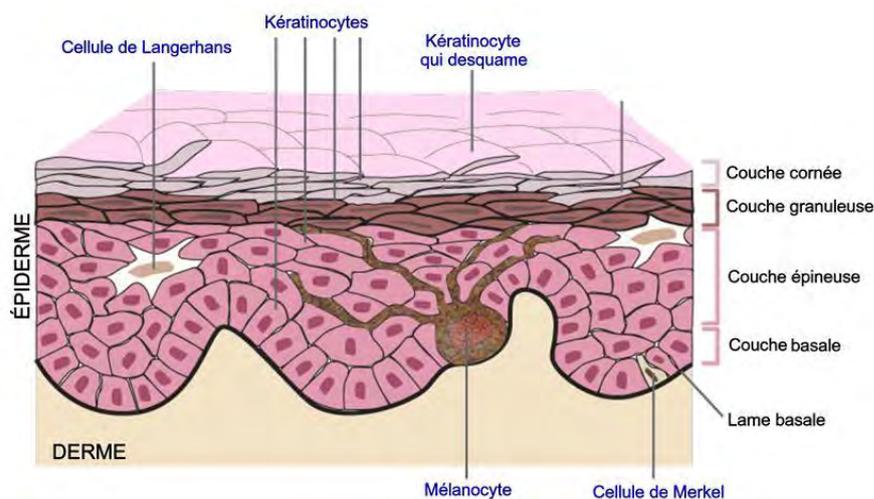


Figure 3 - Coupe transversale de l'épiderme (13)

### a) Les kératinocytes

Les kératinocytes ont la particularité de se transformer progressivement au cours du processus de kératinisation pour former différentes couches au sein de l'épiderme. Ainsi, de la profondeur vers la surface, on trouve :

- la couche basale ou germinative (*Stratum germinativum*)
- la couche épineuse ou couche de Malpighi (*Stratum spinosum*)
- la couche granuleuse (*Stratum granulosum*)
- la couche cornée (*Stratum corneum*)

Le processus de différenciation des kératinocytes dure de 4 à 6 semaines et permet de compenser la perte de cornéocytes (dernier stade de différenciation, cellules ayant perdu leur noyau) au niveau de la couche cornée, lors du phénomène de desquamation. (14)

Cette couche cornée possède un rôle essentiel de protection face au rayonnement solaire que nous verrons par la suite.

### b) Les mélanocytes

Les mélanocytes représentent la deuxième population cellulaire de l'épiderme. Ils se situent au niveau de la couche basale de l'épiderme. Ils sont de forme étoilée et leurs prolongements cytoplasmiques (dendrites) s'insèrent entre les kératinocytes. Les mélanocytes ont pour fonction de synthétiser des mélanines, phénomène de mélanogénèse et de les transférer aux kératinocytes environnants. On retrouve en moyenne 1 mélanocyte pour 36 kératinocytes. L'ensemble représente une unité mélanocytaire.

Il existe deux types de mélanines :

- les eumélanines
- les phéomélanines

Les mélanines ont deux fonctions :

- elles donnent à la peau sa « couleur », sa pigmentation constitutive, les eumélanines étant des pigments brun-noirs et les phéomélanines, des pigments clairs, jaunes-rouges;

Cette pigmentation constitutive s'oppose à la pigmentation facultative ou acquise communément appelée bronzage qui apparaît suite à l'exposition aux ultraviolets et que nous verrons dans le chapitre sur la photoprotection naturelle.

- elles ont également un pouvoir plus ou moins photoprotecteur : les eumélanines absorbent fortement les rayonnements lumineux et exercent ainsi un réel pouvoir photoprotecteur. En revanche, les phéomélanines n'ont pas ou peu de rôle

photoprotecteur et peuvent même, sous l'action des radiations lumineuses, devenir carcinogènes.

La répartition entre les phéomélanines et les eumélanines varie suivant les individus et conditionne leur phototype cutané. Par convention, en fonction de la couleur constitutive de la peau et de ses capacités à développer une pigmentation facultative sous l'effet des rayons ultraviolets, on distingue 6 phototypes cutanés (tableau 3). (10)

Type I	– peau blanche – brûle toujours – ne bronze jamais	Type IV	– peau mate – brûle peu – bronze toujours bien
Type II	– peau blanche – brûle facilement – bronze peu et avec difficulté	Type V	– peau brune – brûle rarement – bronze intensément
Type III	– peau blanche – brûle peu – bronze progressivement	Type VI	– peau brun foncé à noire – ne brûle jamais – bronze intensément et profondément

*Tableau 3 - Les six phototypes cutanés (10)*

Ainsi, la couleur de la peau n'est pas fonction du nombre de mélanocytes, qui est sensiblement le même d'un individu à peau noire à un individu à peau blanche, mais de l'activité des mélanocytes, du nombre et de la forme des mélanosomes et du type de pigment fabriqué. Les peaux très claires fabriqueront principalement de la phéomélanine et seront donc moins bien protégées que les peaux les plus foncées qui produisent surtout de l'eumélanine. (1) (14)

#### c) Les cellules de Langerhans

Ces cellules se situent au niveau de la couche épineuse de l'épiderme. Les cellules de Langerhans constituent la « première ligne » de défense immunitaire capable de capter les éléments étrangers qui franchissent la barrière cutanée.

#### d) Les cellules de Merkel

Ces cellules se situent au niveau de la couche basale de l'épiderme. Ces cellules sont associées à des terminaisons nerveuses et forment ainsi les récepteurs du toucher.

#### 4. Focus sur la mélanogénèse

La mélanogénèse a lieu au sein d'organites spéciaux : les mélanosomes. Elle assure un niveau basal de pigmentation de la peau dès la naissance et constitue par la suite un processus évolutif et adaptatif aux rayonnements ultraviolets. Comme nous l'avons vu précédemment il existe 2 types de mélanines.

La synthèse de toutes les mélanines (fig. 4) commence par l'hydroxylation de la tyrosine en DOPA (3,4-dihydroxyphénylalanine) sous l'action d'une enzyme : la tyrosinase, associée à son coenzyme : le cuivre. La DOPA est ensuite transformée en dopaquinone par oxydation sous l'action de cette même enzyme. La synthèse devient spécifique au niveau de la dopaquinone avec l'apparition de deux voies de synthèse différentes : celle de l'eumélanine et celle de la phéomélanine.

Schématiquement, la dopaquinone entre dans la voie des phéomélanines si elle rencontre une grande quantité de cystéine sinon, elle s'oriente dans la voie des eumélanines. (10) (14)

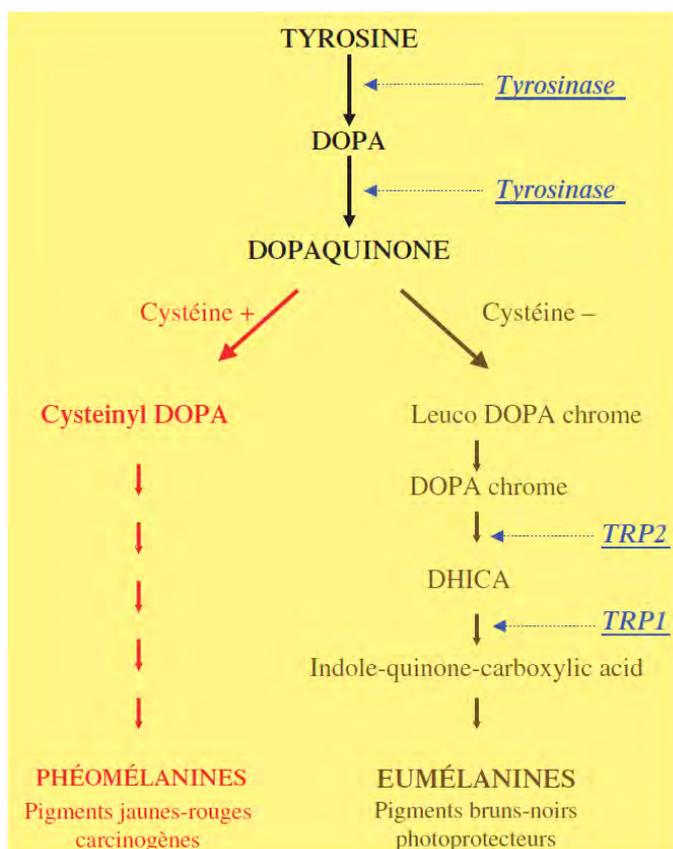


Figure 4 - Mécanisme de synthèse de la mélanine (10)

D'autres facteurs peuvent intervenir dans la synthèse de la mélanine, comme par exemple l' $\alpha$ -MSH ( $\alpha$ -melanin stimulating hormone), peptide hypophysaire qui stimule le proenzyme inactif de la tyrosinase ou encore l'ACTH (Adreno CorticoTropic Hormone), autre peptide hypophysaire qui accélère la mélanogénèse. L' $\alpha$ -MSH et l'ACTH agissent en se fixant à des récepteurs membranaires : les récepteurs aux mélanocortines de type 1 (MC1R), ce qui va entraîner l'augmentation de l'AMP cyclique intracellulaire. L'AMPc va induire une stimulation de l'expression des enzymes mélanogéniques (tyrosinase, TRP-1 et TRP-2) et donc une augmentation de la synthèse des pigments mélaniques. De nombreux autres facteurs entrent en jeu dans la synthèse de mélanine.

Actuellement, les processus moléculaires contrôlant la mélanogénèse sont de mieux en mieux connus et on peut espérer, un jour, être capable de réguler plus finement la pigmentation cutanée pour diminuer le risque carcinogène lié à l'irradiation solaire. (6)

## C. Les effets du rayonnement solaire sur la peau

### 1. Effets positifs et néfastes : généralités

Le rayonnement solaire est indispensable à la vie. Cependant, les UV peuvent avoir à la fois des effets positifs et des effets néfastes sur la peau et la santé. Les effets positifs du soleil sont la stimulation de la synthèse de la vitamine D, un effet antidépresseur, et la sensation de bien-être qu'il procure. Les effets négatifs sont : à court terme, le coup de soleil (érythème solaire), les phénomènes de photosensibilisation à des molécules endogènes ou exogènes, photodermatoses, et à plus long terme, le vieillissement cutané (héliodermie) et surtout la photocarcinogénèse c'est à dire l'induction de cancers cutanés (carcinomes et mélanomes). Les effets immunosuppresseurs des UV peuvent être à la fois néfastes par la baisse de vigilance immunitaire vis-à-vis de nos tissus, mais aussi être utilisées à des fins thérapeutiques dans des pathologies cutanées inflammatoires chroniques telles que le psoriasis et l'eczéma atopique. (6)

### 2. La dose minimale érythématogène (DME)

L'exposition au rayonnement UV entraîne, comme nous venons de le voir, un érythème actinique ou « coup de soleil ». Cette inflammation est définie par un paramètre, la DME, Dose Minimale Erythémateuse, exprimé en mJoules/cm<sup>2</sup>.

La DME est la plus petite dose de rayonnement UV qui induit un érythème 24h après irradiation. Les UVB sont beaucoup plus érythématogènes que les UVA. La DME varie en fonction des individus et notamment du phototype. En effet, pour chaque individu, la dose d'UV provoquant un coup de soleil varie. Pour un individu à peau claire, la DME est plus faible que pour un individu à peau foncée. Nous y reviendrons par la suite.

Cette DME est également à la base de l'évaluation du facteur de protection solaire des produits de protection solaire vis-à-vis des UVB, éléments que nous verrons dans le chapitre suivant. (1) (8)

### 3. Focus sur les agressions radicalaires photo-induites

Parmi les réactions biologiques photo-induites nous allons ici expliquer les agressions radicalaires induites par l'exposition solaire. Les photons du rayonnement solaire sont absorbés par des molécules appelées chromophores en fonction de leur longueur d'onde. Ces molécules sont ainsi « activées ». Elles peuvent être modifiées dans leurs structures, établir des liaisons avec d'autres molécules environnantes ou surtout libérer des radicaux libres ou espèces réactives à l'oxygène (ERO). Ces puissants oxydants vont induire un stress oxydatif sur d'autres molécules intracellulaires et ainsi modifier leurs fonctions biologiques.

Les principales cibles des ERO sont :

- l'ADN : les ERO entraînent des cassures des brins d'ADN et modifient ainsi l'expression du matériel génétique avec un risque de mutations ;
- les lipides insaturés des membranes cellulaires ce qui peut entraîner une inactivation des récepteurs membranaires ou une rupture des membranes avec libération de cytokines pro-inflammatoires et de produits mutagènes ;
- les acides aminés ce qui entraîne une dénaturation des protéines avec modification de leur activité.

Ces agressions radicalaires vont s'accumuler et ainsi altérer les cellules épidermiques et dermiques au fil des expositions aux UV et du vieillissement cellulaire. (2)

Ainsi, le rayonnement UV est responsable d'effets cellulaires délétères :

- Soit par effet direct (surtout les UVB) : absorption des photons par l'ADN, les ARN, les membranes cellulaires et cytoplasmiques, les protéines et les enzymes ;
- Soit par effet indirect *via* la création d'ERO, responsable de la cytotoxicité et de la mutagénicité des UVA. (2) (6)

## D. La photoprotection naturelle de la peau

Face au rayonnement solaire, la peau dispose de mécanismes de défense et d'adaptation qui lui permettent, pendant un certain temps, de réfléchir ou d'absorber les photons solaires, ou de « réparer » leurs dégâts. (2) De manière générale, la photoprotection naturelle repose sur les constituants de la peau et les systèmes de protection et de réparation de l'ADN.

### 1. La pilosité

Les cheveux et les poils ont pour constituant principal la kératine et sont plus ou moins riches en mélanine. Ils permettent l'absorption, la réflexion ou la diffraction du rayonnement solaire. L'homme n'a gardé une pilosité protectrice qu'au niveau de son cuir chevelu. Chez les sujets présentant une calvitie précoce on observe un risque de kératoses et carcinomes de la partie supérieure du crâne.

### 2. La barrière cornée

La couche cornée représente la première barrière de protection de la peau contre les radiations lumineuses. Elle exerce son effet photoprotecteur par deux mécanismes :

- Réflexion : La surface de la peau est capable de réfléchir le rayonnement solaire, essentiellement les photons du spectre visible et des UVA. La peau plus blanche est plus efficace dans ce cas que la peau noire. (7) (2)
- Absorption : La couche cornée et le film hydrolipidique absorbent essentiellement les UVB grâce aux lipides constituant du sébum, à l'acide urocanique présent dans la sueur et surtout aux acides aminés polaires de la kératine (acide glutamique, acide aspartique, cystéine, phénylalanine, sérine, tryptophane, tyrosine). (2)

Lors d'expositions solaires répétées on observe un épaissement de la couche cornée. En effet, les UVB induisent une augmentation du nombre et de l'épaisseur des couches de kératinocytes, une kératinisation accrue et un épaissement global de l'épiderme. Cette hyperplasie épidermique avec hyperkératinisation est une réaction d'adaptation qui va augmenter l'efficacité photoprotectrice de la peau. Cela correspond à une multiplication de la DME de départ par un facteur 2 à 4. (2)

Concernant l'acide urocanique : sa production dans la sueur sous sa forme *trans* permet l'absorption des radiations UV de 285 nm et constitue un filtre contre les effets nocifs du soleil. Cependant, de récentes recherches ont montré qu'il intervient aussi dans le phénomène d'immunosuppression induit par les UVB suite à sa transformation en isomère *cis*. Il serait ainsi un élément favorable au processus de cancérisation. (14)

### 3. La barrière mélanique

La pigmentation mélanique est le système photoprotecteur naturel le plus important. Il absorbe environ 90 % des UV ayant franchi la couche cornée. La DME est 60 fois plus élevée chez un individu à peau noire et le bronzage d'une peau blanche multiplie la DME par 10.

Pour rappel, il existe deux types de mélanines avec un rôle plus ou moins photoprotecteur. Les eumélanines sont des pigments de couleur noire ou brune, avec un fort pouvoir photoprotecteur. Les pheomélanines, pigments jaunes orangés, n'ont, au contraire, pas ou peu de rôle photoprotecteur et peuvent même générer des radicaux libres potentiellement mutagènes pour l'ADN. Les eumélanines ont un pouvoir photoprotecteur environ 1.000 fois supérieur à celui des pheomélanines. Elles sont capables d'absorber les radicaux libres générés dans les cellules par les radiations UV, empêchant que l'ADN soit endommagé, et protègent ainsi la peau des effets nocifs des radiations UV.

Ainsi, les sujets de phototype 1 chez qui la pheomélanine est prépondérante présentent un risque de cancers cutanés UV-induits bien supérieur à celui des sujets à peau noire mieux protégés par des quantités importantes d'eumélanine.

Comme nous l'avons vu précédemment il existe une pigmentation constitutive et une pigmentation facultative entraînée par une exposition aux UV. En effet, sous l'effet des UV, plus précisément des UVB, la mélanogénèse est stimulée et le transfert des mélanines *via* les dendrites des mélanocytes vers les kératinocytes est accéléré. (7) (6)

#### Mécanisme de la pigmentation facultative également appelée pigmentation acquise :

Comme vu précédemment, elle apparaît dès que la peau reçoit une radiation actinique. Elle peut être de deux types :

- Directe ou immédiate : cette pigmentation apparaît rapidement mais est fugace. Elle est due principalement aux UVA qui augmentent l'oxydation de la DOPA, favorisant la synthèse des mélanines. Il y a donc ici une photo-oxydation des mélanosomes préexistants dans les kératinocytes, sans augmentation du nombre de mélanocytes ni activation de la tyrosinase. C'est le phénomène qui est exploité pour le calcul des indices de protection vis-à-vis des UVA. On peut observer ce phénomène même après l'exposition derrière une vitre étant donné que les UVA traversent le verre.
- Indirecte ou retardée : cette pigmentation correspond au bronzage et apparaît en deux jours. Il s'agit d'une réponse adaptative du mélanocyte normal à des expositions solaires répétées. Elle est due principalement aux UVB qui excitent le mélanocyte et induisent une synthèse *de novo* de mélanine. Tous les stades de la mélanogénèse sont alors stimulés : stimulation des mélanocytes dormants, activation de la tyrosinase, augmentation du nombre de dendrites, transfert des mélanosomes. (7) (14)

Lors d'une irradiation prolongée, les mélanosomes se rassemblent autour du noyau afin de protéger le matériel génétique de la cellule, c'est ce qu'on appelle le phénomène de capping.

#### 4. La protection anti-radicalaire

A l'état physiologique, l'homéostasie cellulaire régit un équilibre entre production et élimination de radicaux libres. Les cellules disposent de systèmes de défense anti-oxydants :

- Des enzymes antioxydantes : superoxydes dismutases cuivre-zinc et manganèse, glutathionperoxydases sélénio-dépendantes, les catalases et les thiorédoxines réductases
- Des piègeurs de radicaux libres : acide ascorbique (vitamine C), tocophérol (vitamine E), caroténoïdes ( $\beta$ -carotène), glutathion, acide urique et acides aminés soufrés.
- Protéines de stress et cytokines

Suite à une exposition aux UV et une libération de radicaux libres, l'activité de ces systèmes antioxydants est augmentée. En revanche si l'exposition se poursuit, l'adaptation ne se fait plus, les taux d'anti-oxydants diminuent et les radicaux libres vont avoir leurs effets délétères sur les structures cutanées. (2)

#### 5. Les systèmes de réparation de l'ADN

Il existe dans les kératinocytes épidermiques et les fibroblastes dermiques des systèmes enzymatiques de réparation de l'ADN suite aux dégâts photo-induits : excision-réplication, réparation post-répllicative, photoréactivation.

Les mécanismes de réparation de l'ADN jouent un rôle essentiel dans la protection de l'intégrité des cellules.

#### E. Notion de capacité personnelle d'adaptation au soleil :

Comme nous venons de le voir, face aux agressions solaires, notre peau dispose de mécanismes de défense tels que l'épaississement de la couche cornée et l'installation d'une pigmentation mélanique. Cette photoprotection acquise augmente au fil des expositions.

Cependant, ces phénomènes adaptatifs, variables d'un individu à un autre selon le phototype et le mode de vie, ont leurs limites. Chaque individu naît avec un « patrimoine soleil » ou « capital soleil » qui va s'épuiser au cours de la vie. En effet, les mécanismes de protection et de réparation s'amenuisent au fil des expositions et ils n'arrivent plus à fonctionner efficacement. Il faut donc se protéger pour préserver son capital soleil. (2)

Le capital soleil dépend du phototype (les phototypes clairs ont un capital très faible), des expositions et des coups de soleils survenus au cours de la vie et notamment pendant l'enfance mais aussi de l'environnement (stress, tabac, alimentation).

Les nourrissons représentent un cas particulier. Leur peau étant immature, le système mélanique est insuffisant pour protéger les cellules des effets délétères du soleil. Il faut donc éviter toute exposition directe avant l'âge de 3 ans.

## II. La photoprotection artificielle

La première protection est d'éviter une exposition à risque, de ne pas s'exposer aux heures de plus fort ensoleillement et d'essayer au maximum de rechercher de l'ombre. La protection vestimentaire constitue également une mesure essentielle. Enfin, les produits de protection solaire représentent une méthode efficace et pratique pour se protéger des rayonnements nocifs du soleil tout en profitant d'activités entraînant une exposition.

### A. Les vêtements

Les vêtements constituent, après l'éviction solaire, le moyen le plus sûr et le plus efficace de protection contre les rayonnements UV.

La capacité photoprotectrice est variable selon les tissus, en fonction notamment de la fibre, du tissage, de la densité de fibres, de l'humidité, de l'étirement et même de la couleur. Il existe aujourd'hui des vêtements spéciaux anti-UV. En effet, certains vêtements sont conçus spécialement pour protéger des rayons UV, ils portent, de même que les produits de protection solaire, un indice de protection : l'UPF (Ultraviolet Protection Factor ou indice de protection UV). Un t-shirt UPF 50 laisse passer 1/50<sup>ème</sup> des rayons UV.

### B. Les produits de protection solaire

#### 1. Histoire de la protection solaire

Au fil de l'histoire de l'humanité, le soleil a été un objet d'adoration et d'exploration. Contrairement aux autres mammifères, les hommes n'ont pas de pelage leur permettant de protéger suffisamment leur peau du soleil. Ils ont très tôt ressenti le besoin de se protéger en portant des vêtements adaptés ou bien encore en utilisant des peintures ou des poudres. Les Egyptiens ont été les premiers à utiliser les ancêtres de la crème solaire, des soins faits à partir d'huile d'olive. C'était également le cas en Grèce et à Rome. De l'Antiquité à la toute fin du XIXe siècle, le soleil est fui par les classes aisées qui veulent à tout prix préserver la qualité de leur teint. Les Grecs blanchissaient leur visage avec de la céruse, poudre de carbonate de plomb. Au XVIe siècle, certaines italiennes recouraient à l'arsenic pour que leur peau soit plus pâle. L'éviction solaire, la protection vestimentaire et divers accessoires tels que des turbans, des voiles, des ombrelles ou de grands chapeaux à bords larges servent à conserver un teint porcelaine.

Au milieu du XIXe siècle, les effets du soleil sur la peau sont très étudiés. Le soleil est alors considéré pour ses propriétés « soignantes ». À cette époque, il était préconisé de faire des cures solaires. C'est l'apparition de l'héliothérapie. C'est également à ce moment que s'intensifient les recherches sur les protections solaires.

Certains attribuent la mode de l'exposition solaire à l'arrivée des congés payés et des loisirs. L'exposition au soleil se fait de plus en plus pour des raisons esthétiques et hédonique. Aujourd'hui, la relation au soleil n'est plus du tout la même : conscients des dangers liés à l'exposition beaucoup cherchent à s'en protéger.

En 1903, Helena Rubinstein crée sa propre pommade pour la peau des Australiennes abîmée par le soleil. C'est la crème Valaze®, inspirée directement d'un onguent à base d'herbes, d'écorces et d'amande, qu'elle tenait d'un ami chimiste hongrois. Le succès est immédiat.

Dans les années 20, Gabrielle Chanel s'adonne aux joies du bronzage, elle aime l'ivresse que procure la vie en plein air et l'assume en maillot de bain. Son public apprécie son apparence et son style de vie. Il est ainsi courant d'attribuer en grande partie la mode du teint bronzé à Coco Chanel.

En 1927, Jean Patou propose son huile solaire, l'huile de Chaldée®. Cette huile était commercialisée dans des flacons en cristal de Baccarat® et permettait de brunir la peau tout en « protégeant l'épiderme et en atténuant les coups de soleil ». En réalité cette huile ne contenait pas de réelle protection contre le rayonnement UV.

Notons qu'à l'époque le terme bronzage ne se rapportait qu'au moulage. Il signifiait recouvrir de bronze et n'était utilisé que dans sa forme transitive. Le Larousse ne le mentionnera dans sa nouvelle acception qu'en 1928.



Figure 5 - Affiches publicitaires Huile de Chaldée, Ambre Solaire et Nivea

En 1936, Eugène Shueller, fondateur du groupe cosmétique l'Oréal commercialise la première Ambre Solaire au même moment que l'apparition des premiers congés payés. Il souhaitait créer une protection adéquate pour sortir sur son voilier en Bretagne. La gamme s'est ensuite élargie quelques années plus tard.

En 1944, les filtres minéraux voient le jour durant la Seconde Guerre Mondiale pour protéger les soldats du soleil.

Dès 1946, la mode du bikini se démocratise et la marque Nivea développe sa gamme solaire avec des slogans tels que « Bronzez bien, bronzéz vite », ou « peau bronzée... oui, desséchée...non ».

En 1957, les laboratoires RoC créent le premier écran solaire à très haute protection.

En 1962, un jeune chimiste, Franz Greiter, lance la notion de FPS (Facteur de Protection solaire) qui figure sur l'emballage des produits Piz Buin.

En 1973, un filtre anti-UVA est breveté par le laboratoire Roche (Parsol®1789 : Avobenzone).

En 1980, les dermatologues découvrent les effets néfastes des ultraviolets sur la peau. La mode du bronzage excessif s'essouffle et la marque Guerlain met alors au point sa première poudre bronzante, la Terracotta, pour donner bonne mine sans prendre de risque pour sa peau.

En 2004, 71% des crèmes solaires proposées à la vente ont une vocation protectrice, et dans la moitié des cas, l'indice de protection est supérieur à 50.

Aujourd'hui il existe de plus en plus une prise de conscience de l'importance de se protéger du rayonnement UV.

## 2. Définition et généralités

Les produits de protection solaire répondent à différentes législations en fonction des pays. Aux Etats-Unis par exemple, la FDA (Food and Drug Administration) reconnaît les produits de protection solaire (PPS) comme des médicaments OTC (Over the Counter : médicaments en libre accès).

En Europe, les PPS ont un statut de produit cosmétique. Ils doivent donc répondre à la définition du produit cosmétique (article 2 du chapitre I du règlement (CE) 1223/2009) :

*« Substance ou mélange destiné à être mise en contact avec les diverses parties superficielles du corps humain (épiderme, systèmes pileux et capillaire, ongles, lèvres et organes génitaux externes) ou avec les dents et les muqueuses buccales, en vue, exclusivement ou principalement, de les nettoyer, de les parfumer, d'en modifier l'aspect, de les protéger, de les maintenir en bon état ou de corriger les odeurs corporelles. »*

Ainsi, un produit de protection solaire ne peut pas revendiquer d'action préventive à l'égard des cancers cutanés par exemple. Depuis quelques années, certaines marques ont donc décidé de lancer leurs produits avec un statut de dispositif médical. Pour ces derniers, il sera alors possible de revendiquer une prévention des cancers cutanés. Il n'y a cependant pas de différence dans leur composition (8).

Un produit de protection solaire est donc un produit cosmétique destiné à être appliqué sur la peau pour la protéger du rayonnement ultraviolet (UV).

### 3. Détermination de l'indice de protection

#### a) Détermination du FPS pour les UVB

Le facteur de protection solaire FPS, aussi appelé ou SPF (Sun Protection Factor) désigne le niveau de protection d'un produit de protection solaire contre les dommages induits essentiellement par les UVB, en particulier contre les érythèmes. L'indice de protection a la même signification dans tous les pays et il est indiqué sur l'emballage des produits.

La méthode de détermination du facteur de protection solaire est standardisée à l'international et peut être réalisée par des tests *in vivo* ou *in vitro*.

Le FPS correspond au rapport entre la DME en présence et en absence de produit, la concentration de produit appliquée étant normalisée à 2mg/cm<sup>2</sup> (7) :

$$\text{FPS} = \text{DME avec protection} / \text{DME sans protection}$$

L'indice de protection correspond donc au facteur multiplicateur du temps d'autoprotection naturelle de la peau. Par exemple, pour un phototype III, quand le temps d'autoprotection naturelle est de 20 minutes, un produit avec un FPS de 6 permettrait une exposition de 120 minutes dans les mêmes conditions pour l'obtention d'un début d'érythème. (14)

Plus l'indice de protection est élevé, plus longtemps la peau est protégée du coup de soleil.

La protection contre les UV (c'est-à-dire la proportion de rayons non filtrés) est proportionnelle à la valeur du FPS :

- Un FPS 2 arrête 50 % des UVB
- Un FPS 15 arrête 93 % des UVB
- Un FPS 20 arrête 95 % des UVB, c'est-à-dire qu'il en laisse passer 5%, soit effectivement 10 fois moins qu'un FPS 2
- Un FPS 30 arrête 97 % des UVB
- Un FPS 50 arrête 98 % des UVB

#### b) Détermination du FPS pour les UVA

Pendant longtemps, la détermination des indices de protection vis-à-vis des UVA a été la même que pour les UVB. Or, pour obtenir un coup de soleil avec les UVA, il faut prolonger le temps d'exposition ou augmenter l'intensité car, nous l'avons expliqué plus tôt, les UVB sont bien plus érythématogènes que les UVA.

Aujourd'hui, la méthode officielle de détermination de la protection UVA est basée sur l'évaluation de l'apparition d'une pigmentation et non d'un érythème. Il s'agit du rapport entre la dose minimale pigmentante sur une zone non protégée et la dose minimale pigmentante sur une zone protégée :

$$FP\ UVA = \frac{DMP\ avec\ protection}{DMP\ sans\ protection}$$

### c) Expression des résultats et allégations

Selon la recommandation de la Commission Européenne du 22 septembre 2006 relative aux produits de protection solaire et aux allégations des fabricants quant à leur efficacité, ainsi que selon les recommandations de l'ANSM (15) (16) :

Le degré minimum de protection fournie par un produit de protection solaire pour assurer ses propriétés préventives devrait être le suivant :

- une protection UVB d'un facteur de protection solaire 6 (FPS 6),
- une protection UVA d'un facteur de protection équivalent à 1/3 du FPS,
- une longueur d'onde critique de 370 nm, obtenue en appliquant la méthode d'essai de la longueur d'onde critique. (15) La longueur d'onde critique est la longueur d'onde la plus courte à laquelle la crème solaire absorbe 90% de l'énergie du soleil.

Ainsi, pour assurer une protection convenable contre le rayonnement solaire, il faut relier les valeurs des FPS UVA et FPS UVB.

$$FPS\ UVB / FPS\ UVA \leq 3$$

Ex : si le FPS UVB = 15, le FPS UVA doit être de 5 au minimum.

Le FPS est indiqué sur le produit. Dans le but de simplifier les allégations indiquant l'efficacité des PPS pour le consommateur, des catégories devraient y figurer : « faible », « moyenne », « haute », « très haute » protection. Seuls certains chiffres peuvent figurer sur les étiquettes pour indiquer le FPS afin de faciliter la compréhension et la comparaison entre les différents produits sans réduire le choix du consommateur. Les recommandations de catégorie et de facteur de protection de la Commission Européenne et de l'ANSM sont indiquées dans le tableau 4. (15)

Catégorie indiquée	Facteur de protection solaire indiqué	Facteur de protection solaire mesuré [mesuré conformément aux principes recommandés au point 10) a)]	Facteur de protection UVA minimal recommandé [mesuré conformément aux principes recommandés au point 10) b)]	Longueur d'onde critique minimale recommandée [mesurée conformément aux principes recommandés au point 10) c)]
«Faible Protection»	«6»	6 - 9,9	1/3 du facteur de protection solaire indiqué sur l'étiquette	370 nm
	«10»	10 – 14,9		
«Protection Moyenne »	«15»	15 – 19,9		
	«20»	20 – 24,9		
	«25»	25 – 29,9		
«Haute protection»	«30»	30 – 49,9		
	«50»	50 – 59,9		
«Très haute protection»	«50 +»	60 ≤		

Tableau 4 - Recommandations concernant les gammes de FPS et l'étiquetage des PPS (15)

Le logo UVA (fig. 5) n'est pas obligatoire mais permet d'attester que le PPS assure bien un niveau de protection UVA optimal, au moins égal au tiers de la protection UVB.



Figure 6 - Logo de protection UVA

#### 4. Caractéristiques idéales d'un produit de protection solaire :

Idéalement, le produit de protection solaire doit prévenir les effets néfastes aigus ou chroniques d'une surexposition au soleil. Il devrait pour cela répondre aux critères suivants :

- avoir un spectre large UVB et UVA (17),
- présenter une totale innocuité : être bien toléré (non allergisant, non sensibilisant et non toxique),
- avoir une bonne rémanence c'est-à-dire être capable de conserver son efficacité dans les conditions normales d'utilisation. Elle est évaluée par des tests de résistance à l'eau, à la sueur (1),
- être substantif, c'est-à-dire être capable de garder son pouvoir de filtration le plus longtemps possible une fois étalé sur la peau. Il doit avoir une bonne stabilité à la lumière (photostabilité) et la chaleur.

Un PPS peut revendiquer l'appellation résistant à l'eau « *water resistant* » ou étanche à l'eau « *waterproof* » si l'indice de protection résiduel après 2 bains de 20 min séparés par un séchage à l'air chaud de 15 min est supérieur ou égale à 70% de l'indice de protection initial. D'ailleurs, en Australie c'est l'indice résiduel qui sert de référence et non l'indice initial comme en Europe. (1)

## 5. Composition et formulation des produits de protection solaire

Le produit de protection solaire est composé de deux principales catégories d'ingrédients : les actifs et les excipients. Les principaux actifs sont les filtres UV. Parmi les autres ingrédients on retrouve des émoullissants, émulsifiants, conservateurs, photostabilisateurs, agents filmogènes (fig.6) ... L'ensemble de ces ingrédients peuvent donc se retrouver dans l'eau des mers et des océans et produire des effets délétères sur les organismes marins après leur application.

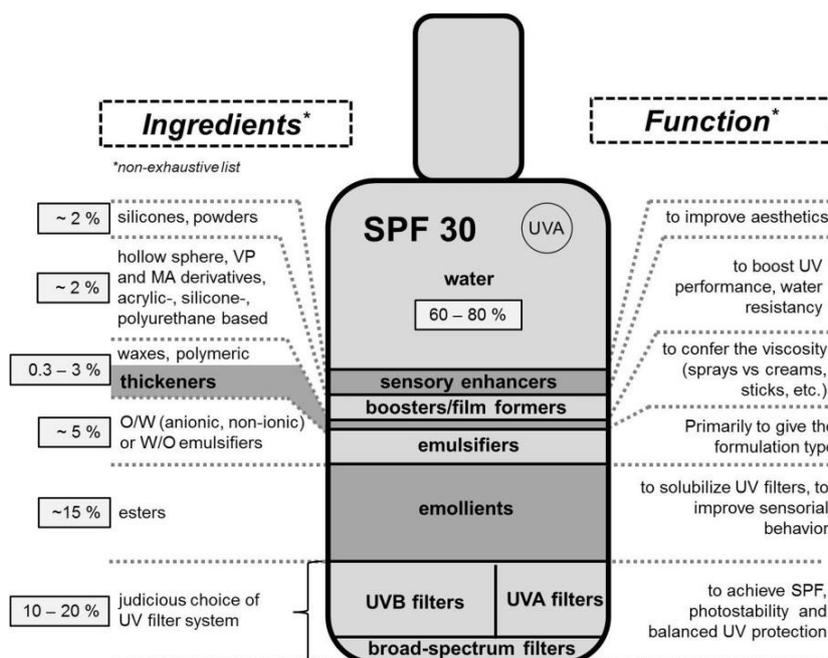


Figure 7 - Ingrédients des produits de protection solaire et leurs fonctions (17)

### a) Les filtres UV

Trois principales réglementations internationales régissent les filtres solaires : celle de l'Europe, du Japon et des USA. Elles portent sur le type, le nombre de filtres autorisés, les concentrations maximales tolérées pour chaque filtre dans un produit et le statut des produits les contenant.

L'article 2 du chapitre I du règlement (CE) 1223/2009 indique qu'« on entend par filtres ultraviolets, les substances qui sont exclusivement ou principalement destinées à protéger la peau de certains rayonnements ultraviolets en absorbant, réfléchissant ou dispersant ces rayonnements. » (18) Les filtres autorisés en Europe et leur concentration maximale d'utilisation dans des produits cosmétiques sont établis dans une liste positive présente dans l'annexe VI de ce règlement (cf. Tableau 5 et Annexe 1).

Ces filtres appartiennent à deux catégories : les filtres organiques et les filtres minéraux.

En fonction du niveau de protection recherché, plusieurs types de filtres UV peuvent être utilisés pour augmenter l'indice de protection vis-à-vis des radiations UVA et UVB et améliorer la photostabilité tout en conservant des propriétés cosmétiques agréables (17).

Nom du filtre (INCI)	N°	spectre d'activité
Camphor Benzalkonium Methosulfate	2	UVB
Homosalate	3	UVB
Benzophénone 3 (oxybenzone)	4	UVA+UVB
Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid	6	UVB
Terephtalidene Dicamphor Sulfonic Acid	7	UVA+UVB
Butyl Méthoxy Dibenzoylméthane (avobenzone)	8	UVA
Benzylidene Camphor Sulfonic Acid	9	UVB
Octocrylène	10	UVA+UVB
Polyacrylamidométhyl Benzylidene Camphor	11	UVB
Ethylhexyl Methoxycinnamate (octinoxate)	12	UVB
PEG-25 PABA	13	UVB
Isoamyl p-Méthoxycinnamate	14	UVB
Ethylhexyl Triazone	15	UVB
Drometrizole Trisiloxane	16	UVA+UVB
Diethylhexyl Butamido Triazone	17	UVB
4-Methylbenzylidene Camphor	18	UVB
Ethylhexyl Salicylate	20	UVB
Ethylhexyl Diméthyl PABA	21	UVB
Benzophénone-4, Benzophénone5	22	UVA+UVB
Méthylène Bis-Benzotriazolyl Tétraméthylbutylphénol (bisotrizole)	23	UVA+UVB
Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tétrasulfonate (bisimidazylate)	24	UVA
Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine (anisotriazine)	25	UVA+UVB
Polysilicone-15	26	UVB
Titanium Dioxide	27	UVA+UVB
Diethylamino Hydroxybezoyl Hexyl Benzoate	28	UVA
Tris-biphényl Triazine	29	UVA+UVB
Zinc oxide	30	UVA+UVB
Phenylène bis-diphenyltriazine	31	UVA+UVB

Le numéro correspond à leur numéro d'attribution dans la liste de l'annexe VI, depuis certains filtres ne sont plus autorisés, c'est pourquoi certains numéros sont manquants

*Tableau 5 - Filtres UV autorisés selon le tableau de l'annexe VI du règlement (CE) 1223/2009*

#### α ) Filtres minéraux

Les filtres minéraux, aussi appelés filtres solaires inorganiques, écrans solaires ou encore pigments minéraux, sont des poudres minérales inertes, composées de particules micrométriques opaques qui restent à la surface de la peau pour réfléchir le rayonnement UV, visible et infrarouge et l'empêcher d'atteindre la peau. La taille des particules peut varier (granulométrie de 200 à 300 µm pour les formes classiques). Sous forme de particules fines, ces filtres ont également un léger pouvoir absorbant.

Les deux seuls filtres UV minéraux autorisés dans les produits cosmétiques sont l'oxyde de zinc et le dioxyde de titane.

Ce sont les deux seuls filtres UV autorisés par les labels bio qui n'autorisent pas l'utilisation de filtres organiques dans les formules. Ainsi une crème solaire certifiée bio sera forcément une crème minérale et ne comportera que de l'oxyde de zinc et/ou du dioxyde de titane.

Ils ne peuvent être utilisés dans des formulations pouvant conduire à l'exposition des poumons de l'utilisateur final par inhalation.

L'oxyde de zinc est souvent considéré comme moins efficace que le dioxyde de titane et souvent moins facile à incorporer dans les formules. La combinaison des deux dans un produit de protection solaire assure cependant une protection plus large.

Le principal inconvénient de ces écrans est de l'ordre de l'acceptabilité cosmétologique. En effet, ils ont tendance à laisser à la surface de la peau un film blanc opaque. Cet aspect peut être masqué par l'introduction dans les formules de pigments teintés pour les rendre plus acceptables. Depuis quelques années, on utilise également des nanoparticules : l'oxyde de zinc ultrafin ou du dioxyde de titane micronisé (diamètre des particules inférieur à 100nm), ce qui permet de rendre la formule plus transparente et de garantir une meilleure photoprotection. Nous reviendrons sur le sujet des nanoparticules plus tard.

Autre inconvénient que présentent ces deux composés : ils ont une activité photocatalytique. Sous l'effet du rayonnement UV, ils libèrent du peroxyde d'hydrogène. Pour limiter cette libération de radicaux libres, ces filtres minéraux sont utilisés sous une forme enrobée. Par exemple l'oxyde de titane peut être enrobé de silice, silice hydratée, alumine, hydroxyde d'aluminium, stéarate d'aluminium, acide stéarique, triméthoxycaprylylsilane, glycérine, diméthicone, hydrogène diméthicone, siméthicone. Ces enrobages ont souvent également un rôle pour la formulation, par exemple pour permettre une meilleure dispersion dans les formules. (14)

Ils présentent 3 principaux avantages :

- Ils protègent des UVA et des UVB
- Ils sont photostables : ils ne sont pas réduits par la lumière donc leur effet protecteur ne diminue pas au fil des heures passées au soleil. Cependant, on note quand même que la bonne dispersion des particules micronisées est indispensable à la persistance d'un coefficient protecteur, or les particules ont tendance à s'agréger avec le temps, et ainsi former des « trous » dans le film. L'indice de protection est alors abaissé. Attention donc à l'homogénéité de la dispersion des poudres.
- Ils n'irritent pas et ne sensibilisent pas et sont donc dépourvus de propriétés allergisantes. Ils ne pénètrent pas dans une peau saine. En revanche il est bien évidemment déconseillé de les appliquer sur peau lésée. Ainsi, ils sont adaptés à la protection des patients présentant des allergies, la protection des enfants (en diminuant le risque allergique) et des femmes enceintes (car il n'y a aucun passage transcutané). (2) (7) (14)

Ces deux filtres minéraux sont souvent utilisés dans les produits de très haute protection en association avec des filtres chimiques sélectifs car ils permettent une bonne photoprotection sans nécessiter d'accumuler trop de filtres chimiques qui peuvent induire des problèmes de tolérance.

Ces filtres semblent représenter, lorsqu'ils sont enrobés et utilisés dans des PPS bien formulés, une bonne alternative.

## β) Filtres chimiques

Les filtres chimiques ou organiques sont des molécules synthétiques qui assurent leur pouvoir photoprotecteur en absorbant les UV. Leur structure chimique insaturée (riche en doubles liaisons) leur permet d'absorber de façon sélective l'énergie de certains photons UV. Ceci constitue leur pouvoir de chromophore.

Contrairement aux filtres minéraux, en absorbant ces photons, ces molécules passent d'un état stable à un état « excité » et vont petit à petit être détruites, c'est pourquoi leur capacité de protection diminue au fil de l'exposition. Moins la décomposition d'un filtre sous l'effet du rayonnement UV sera importante, plus il sera dit photostable. Afin d'obtenir une protection optimale et une meilleure photostabilité, plusieurs filtres sont associés dans un produit de protection solaire.

En fonction de leurs structures chimiques, ils absorbent de manière sélective certaines longueurs d'ondes. On distingue ainsi (1) (7) (8) (14) (19) :

### ❖ Des filtres absorbant les UVB :

#### ➤ Dérivés de l'acide para-aminobenzoïque (PABA)

Le PABA est le filtre solaire le plus ancien. Désormais interdit à cause de ses propriétés allergisantes, seuls ses dérivés sont encore autorisés. Les esters de PABA sont utilisés surtout aux États-Unis, peu en France et en Europe.

**L'octyl diméthyl PABA (n°21 de la liste des filtres solaires utilisés) (OD PABA) ou Padimate O** possède un coefficient d'absorption élevé, une bonne stabilité à la température et à la lumière. Le **PEG25 PABA (n°13)** est un des rares filtres hydrosolubles.

#### ➤ Cinnamates

Très utilisés en Europe, ils absorbent dans l'UVB mais sont peu photostables. Ils sont dotés d'un spectre étroit mais absorbent intensément la longueur d'onde la plus nocive : 308nm. Ils sont habituellement associés à d'autres filtres. Ils sont relativement bien tolérés bien que quelques cas d'intolérance soient apparus suite à l'utilisation fréquente l'octinoxate. Les deux autorisés sont :

l'**éthylhexylmethoxycinnamate** aussi appelé **octylmethoxycinnamate** ou **octinoxate (n°12)** (Parsol® MCX), et l'**isoamyl p-méthoxycinnamate (n°14)**. Leur utilisation risque de devenir restreinte surtout pour l'octinoxate qui est suspecté d'être un perturbateur endocrinien et qui, nous le verrons, représente un risque pour l'environnement. Nous reviendrons sur la notion de perturbateur endocrinien dans la 4<sup>ème</sup> partie.

➤ Dérivés de l'acide salicylique

Ils sont presque abandonnés aujourd'hui à cause de leur très faible coefficient d'absorption. Il faut les utiliser à de fortes concentrations pour obtenir une protection moyenne. L'**homosalicylate** ou **homosalate (Filtrasol A) (n°3)** est peu utilisé en Europe (mais méthode de référence des calculs d'indices UVB aux Etats-Unis). L'**éthylhexylsalicylate (n°20) (ES)** plus stable et bien toléré est retrouvé dans de plus nombreuses formulations. Ils sont liposolubles et sont surtout utilisés pour limiter la photodégradation de filtres photolabiles tels que l'avobenzone.

➤ Benzimidazoles

Le **Phenylbenzimidazole sulfonic acid (n°6)** (Eusolex® 232) est un filtre hydrosoluble à spectre UVB. Il permet de potentialiser l'action des filtres liposolubles.

➤ Dérivés du benzydilène camphre

Parmi ces dérivés, seul le **4-Methylbenzylidene Camphor (n°18) (4-MBC)** (Eusolex® 6300) est encore autorisé ainsi que 4 molécules brevetées par le groupe L'Oréal (notamment retrouvées dans les produits La Roche Posay) :

- **Benzylidene camphor sulfonic acid (n°9)** (Mexoryl® SL)
- **Polyacrylamidomethyl benzylidene camphor (n°11)** (Mexoryl® SW)
- **Camphor benzalkonium methosulfate (n°2)** (Mexoryl® SO)
- **Terephthalidene dicamphor sulfonic acid (n°7) (TDSA) ou écamsule** (Mexoryl® SX) quant à lui est un filtre appartenant à la même famille mais filtrant les UVA. Il est l'un des rares filtres UVA stable.

Le **Benzylidene camphor (n°19)** a été interdit en 2013 par la Commission Européenne. (8)

Ce sont des filtres UV avec une bonne photostabilité et entraînant peu de réactions allergiques. Ils sont très utilisés en Europe (Eusolex® et Mexoryl® SX sont très employés) (19), bien que de moins en moins de PPS contiennent du 4-MBC du fait de son profil toxicologique. Il est également suspecté d'être perturbateur endocrinien. (8)

➤ Divers

- **Dimethicodiethyl benzalmalonate (n°26)** ou **Polysilicone-15** ou Parsol® SLX. Macromolécule complexe, absorbe dans les UVB, photostable et non allergisant. Il est classé comme oligomère à cause de son poids moléculaire faible. De plus, il stabilise le Parsol® 1789. Ils sont souvent tous deux associés au TiO<sub>2</sub> pour l'obtention d'indices élevés. Le coefficient d'absorption est relativement faible. (19)
- **Ethylhexyltriazone (n°15) (ET)** ou **octyltriazone** (Uvinul T150) : filtre UVB qui présente une affinité particulière pour la kératine. Il présente également une absorption dans les UVA courts. (8)

❖ Les filtres à large spectre :

- Dérivé de l'acide acrylique : **l'octocrylène (n°10)** (Uvinul® M-35) est un produit liposoluble et photostable, non allergisant dont le spectre d'action couvre les UVB et les UVA courts ; Il n'est pas doté d'un fort pouvoir d'absorption, cependant, il sert surtout de **stabilisant** pour le seul dérivé de dibenzoylméthane encore autorisé (avobenzone) et dont la photostabilité est très faible.

➤ Benzophénones

Elles filtrent les UVB et les UVA (en présentant deux maxima d'absorption l'un à 300nm et l'autre à 350nm). Leur coefficient d'absorption est relativement faible, c'est pourquoi on les associe souvent à d'autres filtres à spectre étroit. Elles sont plus ou moins bien tolérées.

Seulement 3 des 12 benzophénones sur le marché sont autorisées pour l'utilisation cosmétique en Europe :

- **Benzophénone 3** ou **oxybenzone (n°4)** (Eusolex® 4360 / Uvinul® M40) : liposoluble, il s'agit d'une substance allergisante. Elle est suspectée de présenter une toxicité systémique. L'étiquetage doit obligatoirement mentionner sa présence sauf si sa concentration ne dépasse pas 0,5%. C'est une substance très controversée, et nous verrons que c'est également le cas concernant son impact environnemental. D'autant plus qu'elle est retrouvée dans d'autres produits de soins tels que des produits de maquillage et des vernis à ongles.
- **Benzophénones 4 et 5** (Uvinul® MS40) (**n°22**) hydrosolubles, ces substances sont elles aussi controversées.

➤ Dérivés de benzotriazoles

La protection s'étend de l'UVB au visible avec une très bonne protection de l'UVA court :

- **Drometrizole trisiloxane (n°16)** ou méthylène bis-benzotriazolyl (Mexoryl® XL breveté par L'Oréal). C'est une molécule complexe comportant une partie silicone qui lui permet de maintenir le filtre à la surface de la peau.
- **Méthylène bis-benzotriazolyl tétraméthylbutylphénol ou tétraméthylbutylphénol ou bisoctrizole (n°23 et 23bis** sous forme de nanoparticules) (Tinosorb® M) : filtre hydrophile, peu performant mais intéressant dans le domaine UVA, où peu d'alternatives existent. Il fait parti des rares filtres photostables et présente une bonne substantivité.

➤ Dérivés de triazine

- **L'Anisotriazine ou bémotrizinol (n°25)** (Tinosorb® S) : elle présente les mêmes performances que le Mexoryl® XL. C'est un pigment comme le Tinosorb® M mais dispersible dans l'huile. Ses deux maximas d'absorption : 310 et 340nm. Il est photostable et semble performant donc intéressant pour le formulateur.
- **Tris-biphényl triazine (n°29)** il s'agit d'un filtre récemment mis sur le marché sous forme de nano particule. Il s'agit d'un filtre large spectre. Son efficacité dans les UVB est comparable à celle de l'anisotriazine et il est également très performant dans les UVA. Il ne peut pas être utilisé dans des sprays.
- **Phenylène bis-diphenyltriazine (n°31)** : dernier filtre ajouté à la liste des filtres autorisés par la commission européenne. Il ne peut être utilisé dans des applications pouvant conduire à l'exposition des poumons de l'utilisateur final par inhalation.

❖ Filtres UVA

➤ Dérivé du dibenzoylméthane

Un seul encore autorisé : le **Butyl méthoxy dibenzoylméthane** ou **Avobenzone (n°8)** (Parsol® 1789) : il ne filtre que les UVA. Il est peu stable car s'isomérisse : sa structure reste la même mais l'agencement de la molécule change ce qui impact sur ses propriétés. Il est toujours utilisé en association avec des filtres UVB et stabilisé par l'octorylène.

➤ Dérivés du benzylidene camphre (catégorie déjà présentée dans les filtres UVB)

On site ici à nouveau le Mexoryl® SX (**Terephthalidene dicamphor sulfonic acid (n°7)**) ou **écamsule** vu précédemment, qui est un filtre UVA stable.

➤ Benzimidazoles

Le **Bisimidazylate** ou **disodium phenyldibenzimidazole tétrasulfonate (n°24)** (Neoheliopan® AP) est un filtre UVA qui concurrence le Mexoryl® SX et le Parsol® 1789 (14).

- **Diethylamino hydroxybezoyl hexylbenzoate (DHBB) (n°28)** (Uvinul® A Plus). Il protège uniquement des UVA avec un maximum d'absorption à 355nm et un très bon coefficient d'absorption. Il est photostable. C'est une molécule liposoluble avec une très faible pénétration cutanée. Il n'est pas allergisant.

Certains filtres chimiques peuvent présenter un risque allergique ou sont suspectés d'être des perturbateurs endocriniens, nous y reviendrons dans la dernière partie concernant la sélection des filtres UV.

b) Des actifs complémentaires

D'autres actifs naturels peuvent être ajoutés aux formules.

De nos jours, il existe un véritable attrait des consommateurs pour les ingrédients naturels. Ainsi les laboratoires essaient de plus en plus d'incorporer des substances d'origine naturelle dans leurs produits. Certains actifs naturels apportent une valeur ajoutée au PPS, par exemple *via* leur activité filtrante (bien que largement plus faible que celle des filtres UV référencés) ou bien leur activité antioxydante. Il faut cependant mettre en garde les consommateurs sur le fait que ce qui est naturel n'est pas forcément bon pour leur santé, ni même pour l'environnement marin. Par exemple, certains extraits végétaux peuvent avoir des propriétés anti-inflammatoires et vont donc procurer un faux sentiment de sécurité en retardant l'apparition d'un érythème actinique. D'autres extraits végétaux peuvent être photosensibilisants (millepertuis, angélique...). (8)

Substances présentées comme ayant une activité filtrante

Les flavonoïdes sont globalement de bons candidats, à la fois par leur pouvoir filtrant et antioxydant. L'acide férulique par exemple. (8) Certains produits naturels, notamment ceux riches en acides gras polyinsaturés ont, bien qu'il soit très faible, un pouvoir absorbant des UV. On retrouve par exemple l'huile de sésame, huile de coco (et donc le monoï) et huile de tournesol, avocat, jojoba. (2)

La propolis présente également une capacité d'absorption des radiations solaires. Sa composition complexe contient des molécules capables d'absorber les UVA et UVB (acide férulique, les acides caféiques, coumarique, benzoïque...) ainsi que des molécules antiseptiques et anti-inflammatoires (alcool et aldéhyde cinnamique, beta bisabolol, flavonoïdes). On l'utilise notamment dans la formulation des sticks.

L'extrait de Pongamia (huile de Karanja) est un filtre UVA naturel. L'extrait de Galanga contient du 4-méthoxycinnamate. (14)

### Substances antioxydantes

L'ajout de substances antioxydantes aux formulations de filtres solaires anti-UVB et anti-UVA peut renforcer l'action photoprotectrice des PPS. Ces anti-radicalaires permettent de capter les radicaux libres, inhiber la peroxydation (oxydation par ces espèces radicalaires) lipidique membranaire et combattre le stress oxydatif généré par les UV.

On retrouve par exemple :

- la vitamine E (alpha-tocophérol),
- la vitamine C (acide ascorbique),
- les oligoéléments (sélénium, cuivre, zinc, manganèse),
- des flavonoïdes,
- des caroténoïdes (beta-carotène),
- des extraits végétaux (polyphénols du thé vert, ginkgo biloba),
- des eaux thermales,
- des polyphénols du raisin par exemple.

Il ne faut cependant pas surévaluer leur rôle photoprotecteur...

L'ajout d'autres produits tels que par exemple des céramides, lipides renforçant la barrière cutanée et notamment la couche cornée, limiterait l'agression liée aux UV. (1)

### Substances anti-inflammatoires

Parfois on peut également observer l'ajout d'actifs anti-inflammatoires. Attention comme vu précédemment, ces substances vont retarder l'apparition d'un érythème et procurer un faux sentiment de sécurité au consommateur. En effet l'érythème est un bon signal d'alarme d'une exposition trop importante (8).

- Bisabolol (présent notamment dans la camomille)
- allantoïne
- acide glycyrrhétinique (extrait des racines de réglisse)
- *biolysat hafnia*
- *centella asiatica* (ou herbe du tigre)
- Eaux thermales

### Substance à visée cosmétologique

On peut également retrouver des substances actives à visée davantage cosmétologique en fonction du type de peau (peau sèche, peau grasse...) avec par exemple des agents hydratants,

des acides gras essentiels (huiles de germes de blé, d'avocat, d'onagre...) et des émoullients (huiles végétales et animales).

Enfin, comme la plupart des produits cosmétiques, les PPS contiennent également des conservateurs et des parfums, des fragrances, notamment les muscs qui peuvent également se retrouver dans l'environnement et être à l'origine d'allergies. (1) (20)

### c) Les excipients

Les excipients vont permettre la formulation du produit. Ils vont jouer un rôle dans l'acceptabilité cosmétique du produit mais également dans son efficacité :

- En modifiant les propriétés filtrantes d'une molécule
- En conditionnant la substantivité et la rémanence du produit fini (les silicones par exemple, vont assurer une meilleure résistance à l'eau)
- En intervenant sur les propriétés d'étalement, la régularité et l'épaisseur du film appliquée sur la peau. En effet, il est important que la répartition des filtres soit homogène, d'autant plus qu'en général la quantité appliquée par le consommateur est inférieure à la quantité d'application recommandée et utilisée lors des expérimentations pour déterminer le FPS (2 mg/cm<sup>2</sup>).

La forme galénique est essentielle dans la formulation d'un PPS. En effet, l'utilisation de mêmes filtres, en quantités égales, peut conduire à un FPS complètement différent en fonction de la formulation.

Les émulsions sont les formes galéniques les plus utilisées.

Les émulsions à phase continue aqueuse sont très agréables d'un point de vue acceptabilité cosmétique mais sont rapidement éliminées par la transpiration ou la baignade. Les émulsions à phase continue huileuse sont préférées car elles sont plus rémanentes.

Certains gels comportant peu de phase grasse, peuvent contenir de l'alcool afin de permettre l'incorporation de filtres chimiques (liposolubles). Cependant, l'utilisation d'alcool dans les PPS est très controversée car il assèche la peau et favorise également la pénétration des actifs. Or, dans le cas des filtres solaires, on ne veut pas que les actifs pénètrent dans les tissus mais qu'ils restent à la surface de la peau. (1) (8) Pour cette même raison, les acides gras à courte chaîne ramifiés ou insaturés sont à éviter car ils s'insèrent dans la bicouche membranaire et favorisent le passage transcutané. Il sera donc conseillé d'éviter, par exemple, l'acide oléique (huile de baobab, huile de pépin de raisin, beurre de karité). (8)

Les huiles et gels gras résistent bien à l'eau, cependant, ils induisent une meilleure transmission du rayonnement UV et sont donc réservés aux produits de faible protection. Cela est également dû au fait que l'application d'une huile peut induire une répartition peu

homogène des filtres. Ce dernier point a été amélioré ces dernières années grâce à un nouveau type de formulation enrichi en polymères gélifiants.

Enfin, les sticks, ne possédant qu'une phase grasse solide, sont très rémanents. Ils protègent très bien la peau mais ne peuvent s'étaler que sur des petites parties du corps (nez, lèvres, joues).

Notons enfin, que les formules en spray ou aérosols, ne pourront pas utiliser n'importe quels filtres. Comme évoqué précédemment, certains filtres ne peuvent être utilisés sous cette forme à cause du risque qu'ils représentent s'ils sont inhalés. De plus, nous verrons que ces sprays représentent un risque d'autant plus important pour l'environnement marin lorsqu'ils sont utilisés en milieu naturel, à cause de leur dispersion dans l'air. Ces filtres se déposent alors dans l'environnement, par exemple, sur le sable sur les plages, entraînant ainsi un risque important de contamination pour différentes espèces, notamment pour les tortues en période de nidification. Cela nous pousse à suggérer d'éviter les PPS en spray et aérosols du fait de leur dispersion dans l'air.

### III. Les produits de protection solaire et l'environnement marin

#### A. L'océan : une source de vie menacée

Depuis quelques années, de nombreux scientifiques communiquent sur l'état inquiétant des océans. Soumis à de nombreuses menaces telles que les changements climatiques, la pollution, la pêche industrielle ou encore le développement côtier, les écosystèmes marins sont aujourd'hui menacés. Lors d'une conférence TED sur les océans (Technology, Entertainment, Design : TED est une fondation américaine à but non lucratif qui organise des conférences à travers le monde afin de partager, selon son slogan, « des idées qui méritent d'être diffusées »), Sylvia Earle, océanographe de renom tente de réveiller les consciences :

*« Ce siècle pourrait être celui d'un océan arctique sans glace. C'est une mauvaise nouvelle pour les ours polaires... C'est également une mauvaise nouvelle pour nous. L'excédent de dioxyde de carbone ne fait pas que réchauffer la planète, il modifie également la composition chimique des océans, rendant la mer plus acide. C'est une mauvaise nouvelle pour les récifs coralliens et le plancton générateur d'oxygène. C'est aussi une mauvaise nouvelle pour nous ! [...] La bonne santé des océans est synonyme de bonne santé pour nous [...] Les océans déterminent le climat et le temps, ils stabilisent les températures, modèlent la chimie de la Terre. L'eau de la mer forme les nuages qui retournent à la terre et à la mer sous forme de pluie, de neige... Elle abrite environ 97 % des formes de vie sur Terre, et peut-être même de l'univers. Pas d'eau, pas de vie. Pas de bleu, pas de vert. »*

Avec plus de 7000 heures passées sous l'océan, plus de 100 expéditions menées en eaux profondes et deux semaines passées dans un laboratoire sous-marin, Sylvia Earle détient le record de la plongée en solitaire la plus profonde. Aujourd'hui âgée de 84 ans, elle a dédié sa vie aux Océans, et elle les a vu changer : « L'Océan est en train de mourir... Pas d'Océan, pas de vie. Pas d'Océan, pas de Nous ».

*« Mais il y a de bonnes nouvelles. Il reste encore 10 % des gros poissons. Il reste encore des baleines bleues. [...] La moitié des récifs coralliens sont en assez bon état, tel un bijou ceinturant la planète. Il reste encore du temps, mais pas beaucoup, pour changer les choses. » (21) (22)*

Ces menaces globales telles que les changements climatiques, l'augmentation de la température, l'augmentation du dioxyde de carbone qui induit une acidification des océans pèsent sur les Océans. Mais il est encore temps d'agir. Une prise de conscience a commencé concernant ce qui se passe sur Terre, hors de l'eau, avec des mesures de reforestation par exemple. Mais il est plus difficile de prendre conscience de ce qui n'est pas visible, de ce qui est en train de se passer dans les océans et des actions qui peuvent être mises en place. Mais si nous prenions conscience que des facteurs de stress « locaux », sur lesquels nous pouvons jouer individuellement, impactent sur les fonds marins, différentes sources de pollutions, le plastique bien évidemment, mais également des polluants chimiques, n'essaierions-nous pas de minimiser ces sources additionnelles de menaces, chacun à notre échelle ? Ces dernières

années, des chercheurs travaillent à mettre en évidence que les produits de soin de la peau et notamment les filtres UV qu'ils contiennent, peuvent avoir un impact néfaste sur les organismes aquatiques, d'autant plus qu'ils y sont de plus en plus exposés.

1. Une exposition de plus en plus importante aux PPS :

a) Le marché des filtres solaires : un marché en croissance

Le marché des filtres solaires augmente chaque année. Leur production et leur consommation est accrue dans le monde entier. En 2016, le marché mondial des filtres solaires a atteint les 44 000 tonnes, avec des prévisions de croissance annuelle de 5,8% entre 2016 et 2024. Le marché mondial des produits solaires a été évalué à 14,8 milliards de dollars en 2015 et devrait atteindre près de 25 milliards en 2024. (23)

Cette augmentation est due, en partie, à une prise de conscience sur les risques des rayonnements UV pour la santé, ce qui est une très bonne chose d'un point de vue santé publique. Une étude sur 10 ans (de 1990 à 2000), réalisée sur 13 pays européens a montré une augmentation de l'utilisation des PPS chez les hommes (de 52 à 63%) et les femmes (de 80 à 87%). Selon une étude française récente, presque tous les adultes (98% des femmes et 89% des hommes) utilisent des PPS pendant leurs vacances d'été. Le marché des protections solaires est le marché à plus forte croissance de l'industrie cosmétique avec une augmentation constante des ventes.

Cependant, aujourd'hui, si cette production et cette consommation atteignent des niveaux inattendus, c'est également car des filtres UV sont incorporés dans des produits de soins quotidiens tels que des crèmes de jour, shampooings, rouges à lèvres, etc. Une partie de ces filtres vont ainsi se retrouver dans nos océans *via* les eaux usées. Ces filtres ont-ils réellement leur place dans ces produits ? Nous y reviendrons dans la dernière partie. (20) (24) (25) (26)

L'augmentation de l'utilisation et de la libération importante de ces produits dans les océans est également liée à l'expansion du tourisme et des installations dans les zones balnéaires. Les gens passent de plus en plus de temps en bord de mer à travers le monde, et utilisent donc de plus en plus de crème solaire. C'est l'objet du chapitre suivant.

b) Développement des zones côtières et du tourisme balnéaire

L'impact anthropogénique est important dans les zones côtières puisque plus de 600 millions de personnes (environ 10 % de la population mondiale) y vivent. Près de 40% de la population mondiale habite à moins de 100 km des côtes. La population mondiale des zones côtières et le tourisme côtier devraient continuer d'augmenter au cours du siècle. D'ailleurs, le tourisme balnéaire est le secteur de l'industrie du tourisme augmentant le plus rapidement. Les voyages côtiers représentent 80% de l'ensemble du tourisme mondial, un nombre qui continue de

croître. (27) L'Organisation Mondiale du Tourisme (UNWTO) estime à 78 millions le nombre de touristes par an dans les zones abritant des récifs coralliens. (28) La croissance de ce secteur impose le développement d'infrastructure (hôtels, ports, pêche, sorties bateaux, plongée..). L'impact de ces activités a été reporté dans de nombreuses études : pollution (fuel des bateaux par exemple), destruction d'habitats (dégradation des barrières de corail par des touristes trop nombreux qui touchent et détruisent les coraux), dérangement de la vie aquatique aux alentours, destruction d'écosystèmes de plages pour construire des hôtels (25). À mesure que le nombre de touristes visitant les océans du monde augmente, le taux de crème solaire involontairement relargué dans cet environnement marin augmente également.

L'utilisation de produits de protection solaire dans ces régions touristiques est le sujet de nouvelles réglementations. Par exemple, le parc national Xel-Ha de Quintana Roo au Mexique demande aux touristes d'utiliser des PPS sans filtre UV organique. Récemment, l'état d'Hawaï ainsi que Key West en Floride ont banni la vente et la distribution de PPS à base de BP-3 (oxybenzone) et d'EHMC (octinoxate) à cause de leurs effets délétères sur les coraux et d'autres organismes. L'archipel des Palaos, les îles de Bonaire et Aruba aux Caraïbes, les îles vierges américaines ont également suivi le mouvement et ont inclus l'octocrylène dans ces restrictions. (24)

## 2. Origine de ces composés dans les océans

Les filtres UV organiques et inorganiques, ainsi que de nombreux autres ingrédients des produits de protection solaires, sont relargués dans l'environnement marin *via* deux voies différentes (25) (28) :

- directement en raison des activités récréatives aquatiques
- et / ou indirectement *via* des effluents des stations de traitement des eaux usées.

a) Libération de crème solaire dans les environnements touristiques tropicaux abritant les récifs coralliens *via* la baignade :

L'irisation de la surface de l'eau, que l'on peut observer en se baignant sur des plages très fréquentées, témoigne de la présence de ces produits au niveau de l'interface d'échange entre l'air et l'eau.

Selon les estimations, avec l'accroissement du tourisme, 25 000 tonnes de résidus de crème solaire se diffuseraient dans les océans chaque année et parmi elles, quelques 4 000 tonnes relarguées directement suite à la baignade dans des zones hébergeant des récifs coralliens.

En effet, selon une équipe de chercheurs de l'Université d'Ancône, la quantité de produits de protection solaire utilisée dans les zones abritant des récifs coralliens peut être estimée approximativement à partir de la quantité quotidienne moyenne de PPS utilisée et du nombre

de touristes. Pour cela, ils considèrent une application de dose moyenne de 2 mg/cm<sup>2</sup> de crème solaire (dose recommandée) pour une surface corporelle complète de 1 m<sup>2</sup> donne une utilisation moyenne de 20 g par application. Ils prennent une mesure prudente de deux applications quotidiennes par touriste voyageant sur une durée moyenne de 5 jours, et une estimation approximative de 78 millions de touristes par an dans les zones abritant des récifs coralliens selon l'Organisation Mondiale du Tourisme (UNWTO). Sur la base de ce calcul et de la production annuelle de filtres UV, ils considèrent ainsi qu'entre 16 000 et 25 000 tonnes de filtres solaires sont utilisées dans les régions tropicales abritant les récifs coralliens chaque année.

Or, selon leur étude, environ 25% de la quantité de crème solaire appliquée sur la peau est lavée et se retrouve dans la mer au bout de seulement 20 minutes passées dans l'eau. Cela représente donc un rejet potentiel de 4 000 à 6 000 tonnes de résidus de crème solaire par an dans les zones récifales, et ce, uniquement lié à la baignade et aux activités récréationnelles aquatiques.

Étant donné que 90% des touristes devraient être concentrés dans environ 10% de la superficie totale des récifs, ils ont estimé que jusqu'à 10% des récifs mondiaux sont potentiellement menacés par le blanchissement des coraux induit par la crème solaire. (28)

L'impact des protections solaires risque d'être dévastateur dans les atolls et les zones coralliennes côtières à forte vocation touristique et où le renouvellement des eaux est faible.

#### b) Libération *via* les eaux usées

Les ingrédients des produits de protection solaires peuvent ainsi se retrouver directement dilués dans les océans des zones touristiques. « Mais le rejet des eaux provenant des usines de filtration y contribue aussi, car les systèmes de traitement des eaux usées ne parviennent pas à extraire ces composés », précise Craig Downs, chercheur américain avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger lors de mes recherches.

En effet, lorsque l'on se douche, les filtres solaires et autres résidus cosmétiques se retrouvent dans les eaux usées où ils doivent être correctement traités pour ne pas être relargués dans les lacs, les rivières et les océans. Or ces composés sont difficiles à extraire.

Ainsi les eaux usées municipales, résidentielles, mais aussi les eaux usées relarguées par les bateaux contribuent à la dispersion de ces composés dans l'environnement marin. Ce phénomène est accentué, comme nous l'avons déjà évoqué, par le fait que les filtres UV sont des composés présents dans de nombreux produits cosmétiques et pas seulement dans les produits de protection solaire. L'oxybenzone par exemple, est présente dans plus de 3500 PPS et autres cosmétiques, comme les rouges à lèvres, les mascaras et les shampooings sur le marché à travers le monde. (25) (20)

#### Exemple d'autres ingrédients cosmétiques : les muscs

Les muscs synthétiques sont incorporés dans la composition de nombreux produits de soins quotidiens. Ceux-ci ne sont généralement pas répertoriés individuellement dans la liste des ingrédients mais inclus sous le terme général de parfums.

Ces muscs peuvent potentiellement pénétrer dans le corps humain, à travers la peau, par inhalation ou encore ingestion. La plupart du temps, ils sont relargués dans les eaux usées, mais les usines de traitement des eaux usées n'arrivent pas à éliminer complètement certains des muscs polycycliques. Par conséquent, ils se retrouvent fréquemment dans les eaux de surface, les lacs et estuaires dans le monde entier. Ainsi, les muscs atteignent le milieu marin *via* les eaux usées et, en raison de leur nature lipophile, ils ont tendance à se bioaccumuler dans le biote aquatique. Les concentrations les plus élevées de muscs dans le biote se trouvent dans les rivières et les régions côtières dans des zones urbaines très peuplées, à proximité des zones de traitement des eaux usées. (20)

#### B. Les études prouvant l'impact des PPS sur les organismes marins

Dans un premier temps, des chercheurs se sont attelés à démontrer que les produits de protection solaire et leurs ingrédients, notamment les filtres UV, peuvent être nocifs pour les organismes marins. Certains des agents de protection solaire les plus courants tels que la benzophénone-3 (BP-3) ou le 4-méthylbenzylidène camphre (4-MBC) sont aujourd'hui considérés par la communauté scientifique comme représentant un risque pour les écosystèmes marins. Ces composés provoquent des réponses toxicologiques affectant le comportement, la croissance, le développement, la reproduction et la survie de ces organismes. Ces effets ont été observés sur des organismes de différents niveaux trophiques : copépodes, algues, coraux, moules, oursins, crevettes, poissons...

Dans un second temps, des études ont cherché à démontrer que les composés chimiques contenus dans les produits de protection solaires et autres produits cosmétiques atteignent des niveaux détectables dans les systèmes d'eau douce et d'eau de mer ainsi que dans les sédiments et dans le biote marin. Ces polluants ont été retrouvés dans les tissus de divers organismes : moules, corail, crabes, crevettes, calamars, poissons et même dans le foie de dauphins, dans des cormorans et des œufs d'oiseaux marins, prouvant la biomagnification de ces composés. (27) (29)

Je tenterais ici de résumer et synthétiser les conclusions générales de la recherche actuelle et de relever les questions qui demeurent pour envisager des pistes de réflexion et trouver des solutions ou des alternatives.

1. Toxicité des produits de protection solaire sur les organismes marins
  - a) Un bon reflet de l'impact de ces polluants : le blanchiment des récifs coralliens

α ) Les coraux, source de biodiversité menacée

Dans le monde, les zones récifales s'étendent sur 617 000 km<sup>2</sup>. Les récifs coralliens couvrent moins de 0.2 % de la surface des océans mais pourtant ils abritent 25% de la vie marine existante. La destruction des coraux met donc en péril la vie aquatique. Selon le ministère Français de la transition écologique et solidaire, à l'échelle mondiale, 20% des récifs et des écosystèmes associés ont été détruits irrémédiablement. Parmi les 80% restants, seulement 30% demeureraient dans un état satisfaisant, les autres étant dégradés par les activités humaines. (30)

Pourtant, les récifs coralliens figurent parmi les écosystèmes les plus anciens de notre planète. Ils comptent également parmi les plus riches en termes de biodiversité : crustacés, poissons, mollusques...

Prenons l'exemple de la grande barrière de corail, elle abrite une impressionnante variété d'animaux, allant du plancton microscopique aux baleines pesant plus de 100 tonnes. Y cohabitent :

- 1 625 espèces de poissons
- Plus de 3 000 espèces de mollusques (coquillages)
- 630 espèces d'échinodermes (étoiles de mer, oursins)
- 14 espèces reproductrices de serpents de mer
- 215 espèces d'oiseaux
- 6 des 7 espèces de tortues marines du monde
- 30 espèces de baleines et de dauphins
- L'une des populations de dugong les plus importantes au monde (mammifère marin herbivore, proche du lamantin, il s'agit d'une espèce menacée)
- 133 espèces de requins et de raies

...et encore beaucoup plus qui restent à découvrir. Les différents types d'animaux trouvés le long du récif contribuent à en faire l'un des systèmes naturels les plus riches et les plus complexes sur Terre. (31)

Outre cette fonction « d'habitat » pour une multitude d'espèces, les récifs coralliens offrent de nombreuses ressources : ressource alimentaire, ressource économique, ressource culturelle et attrait touristique, barrière naturelle assurant la protection des côtes, ressource matérielle, ressource médicale et pharmaceutique (fig. 7) ... (30)

# Un récif, des ressources

Les récifs coralliens offrent de nombreuses ressources pour l'être humain, en particulier aux populations locales. À l'échelle de la planète, cet écosystème concentre de forts intérêts sociaux, économiques et culturels.



Le concept de Récif Urbain repense l'organisation de nos sociétés urbaines en s'inspirant de l'organisation squelettique, du réseau d'interactions et de l'association symbiotique décrits chez les coraux.

D'APRÈS GERARD, 2017

**20%**

des besoins en protéines apportés par l'océan à près de 3 milliards d'êtres humains

D'APRÈS HOEGH-GULDBERG, 2019

Les récifs coralliens sains fourniraient à eux seuls de la nourriture et des moyens de subsistance pour plus de 500 millions de personnes réparties dans les zones tropicales et sub-tropicales

D'APRÈS HOEGH-GULDBERG, 2019 ; SWEET ET AL., 2019

Dans le Pacifique, les populations insulaires consomment jusqu'à 90% de protéines animales marines

**2100**

Les projections pour 2100 indiquent une diminution de 20 à 50% de la production des espèces de poissons démersaux (proches du fond) provenant des récifs et des écosystèmes associés du Pacifique

D'APRÈS BELL ET AL., 2013



Figure 8 – Les ressources fournies par les récifs coralliens (30)

Malheureusement, ces récifs subissent un déclin mondial depuis la fin du 20ème siècle. Au cours des vingt dernières années, on a pu assister à un blanchiment massif des coraux, à la fois en fréquence et en superficie. Mais qu'est-ce que cela signifie ?

Aujourd'hui, environ 70% des récifs coralliens restants sont menacés par différents facteurs évoqués précédemment tels que les anomalies positives de température, les UV en excès, la pêche industrielle, le développement urbain côtier, le tourisme et la pollution : présence d'agents pathogènes, de polluants bactériens, et depuis peu, la présence de filtres solaires en quantité importante. (32) Les coraux sont de bons représentants de la biodiversité marine, à la fois car ils sont très sensibles à ces facteurs, et car si cet habitat est détruit, cela impactera tout l'écosystème marin.

### β ) Fonctionnement du corail

Pour comprendre de quoi il retourne, il faut en savoir un peu plus sur le corail lui-même.

Les coraux appartiennent à la famille des Cnidaires, dans laquelle on trouve également les anémones de mer, les méduses et les hydres (fig. 8). (30)

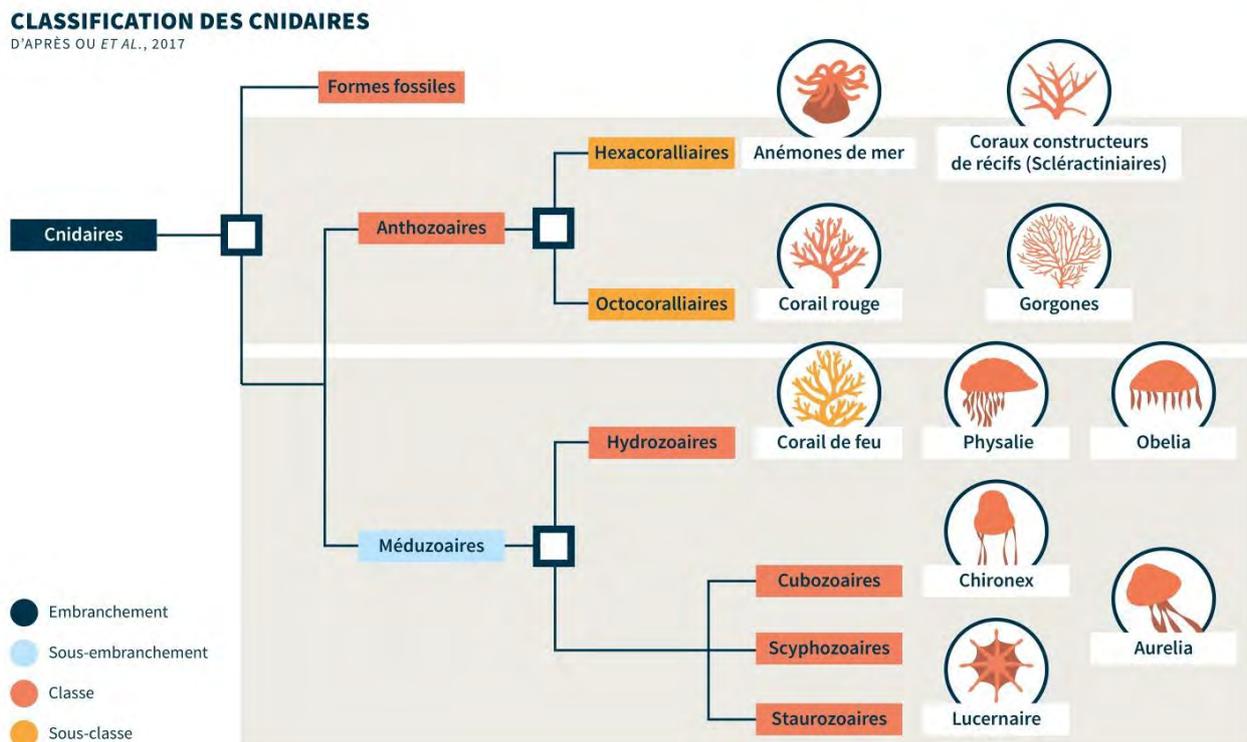


Figure 9 - Classification des cnidaires (30)

Les coraux sont des organismes vivants. Ils vivent en endosymbiose avec des algues photosynthétiques, les zooxanthelles. Ceci est indispensable à la survie du corail. Les coraux hébergent et protègent ces zooxanthelles qui, elles, captent les déchets azotés et phosphatés ainsi que le CO<sub>2</sub> émis par le corail et produisent, grâce à la photosynthèse, de la matière organique (acides aminés, glucides) utilisable comme source d'énergie par le corail. Cette association est donc favorable aux deux individus. C'est ce qu'on appelle une endosymbiose (fig. 9).

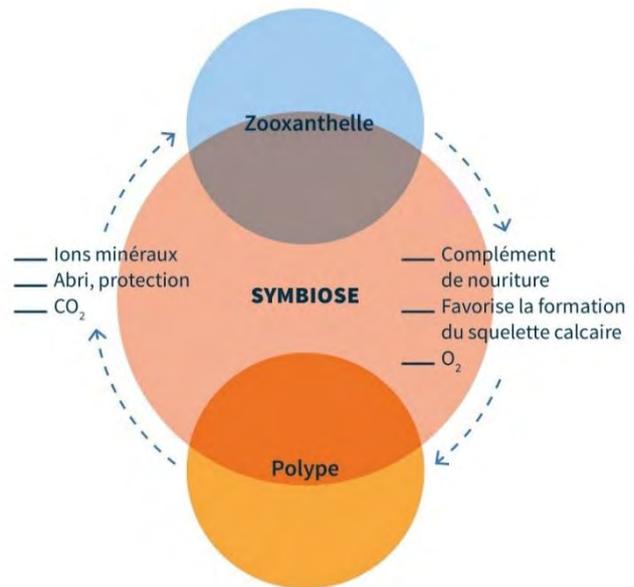


Figure 10 - Symbiose corail et zooxanthelle (30)

Lorsque les conditions du milieu extérieur deviennent défavorables, la symbiose est perturbée. Le corail perd ces zooxanthelles, ce qui conduit d'abord à sa décoloration, puis, à terme, à sa mort si les conditions environnementales ne sont pas rapidement rétablies. Ce sont ces algues qui donnent leur couleur au récif corallien, *via* la chlorophylle et des caroténoïdes. Lors du blanchiment, le corail n'est pas pour autant mort : si le facteur de stress disparaît rapidement, ses tissus peuvent être recolonisés par les zooxanthelles.

#### γ ) Le blanchiment des coraux induit par des produits de protection solaire

L'une des premières études à évaluer l'impact des produits de protection solaire sur les coraux et leurs algues symbiotiques a été menée en 2008 par le professeur Danovaro et son équipe de l'Université d'Ancône. Le professeur Danovaro avait déjà publié en 2003 une première étude sur la toxicité des produits de protection solaire en observant leur impact sur le bacterioplancton (33). En 2008, des expériences en laboratoire et *in situ* ont ainsi été menées dans plusieurs régions tropicales (océans Atlantique, Indien et Pacifique et mer Rouge). Les chercheurs ont alors constaté que les produits de protection solaire, même à des concentrations extrêmement faibles, entraînent le blanchiment du corail en stimulant l'activation d'infections virales latentes chez les zooxanthelles. (28)

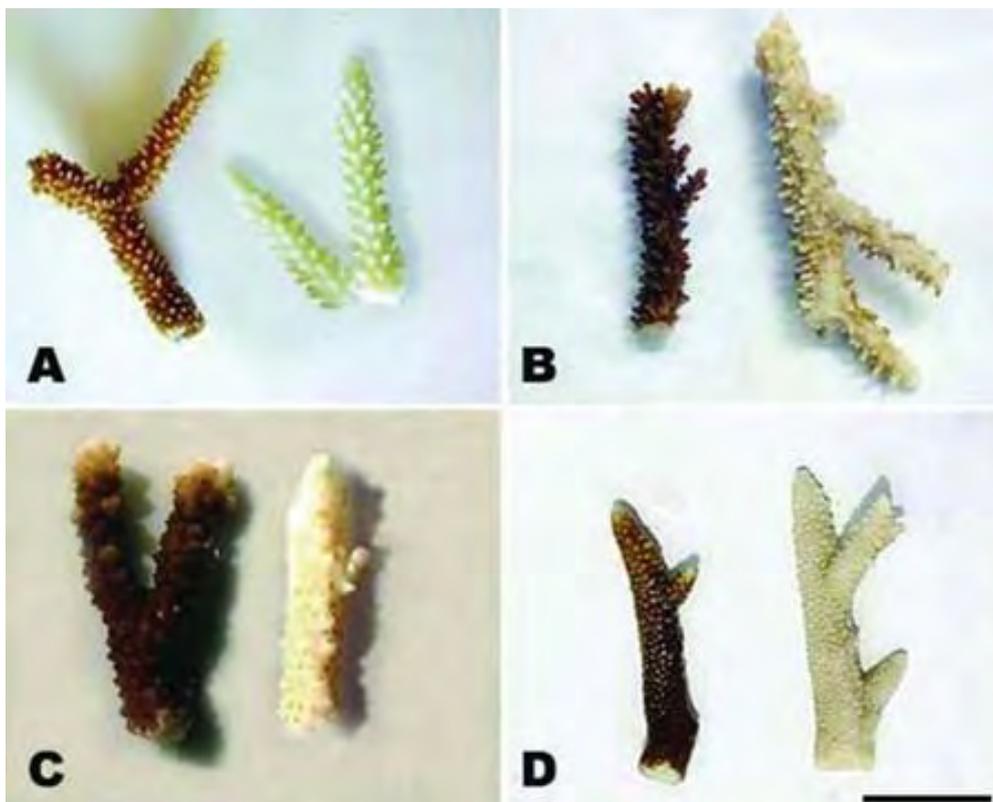
#### Déroulé de l'étude

Pour cette étude ils ont exposé des extraits de récif corallien aux produits présents dans les crèmes solaires. Ils ont ensuite observé les effets sur le corail lui-même et sur les zooxanthelles.

## Effet sur le corail

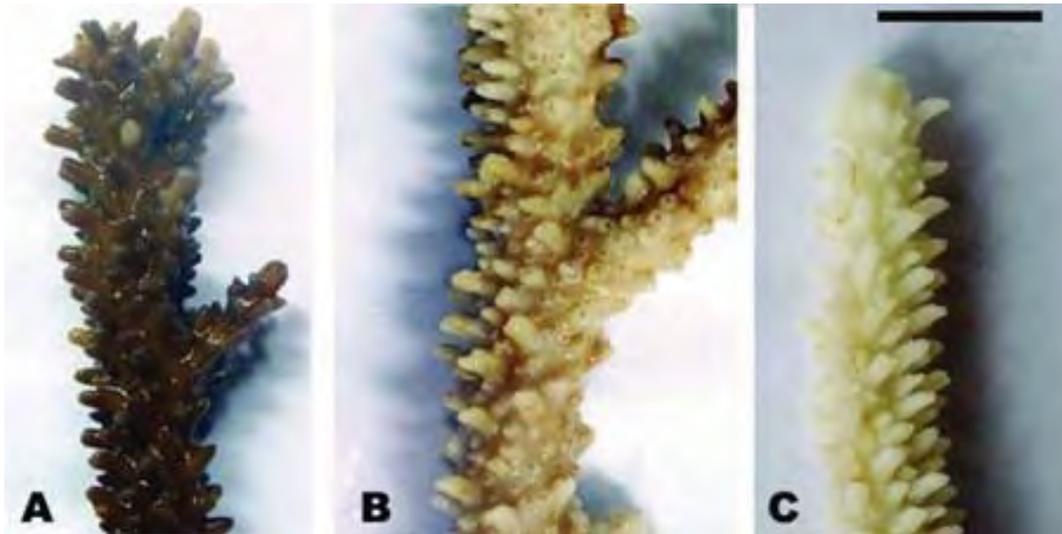
Tout d'abord, en mettant en contact les coraux avec des produits de protections solaires de différentes marques, les scientifiques ont constaté la libération de grandes quantités de muqueuse corallienne (composée de zooxanthelles et de tissus coralliens) en 18 à 48 heures et un blanchiment complet des coraux en 96 heures et ce, même pour des quantités de produit de protection solaire très faibles (10 µL /L) (fig. 10). Le blanchiment s'est avéré plus rapide aux concentrations les plus élevées ainsi que dans les systèmes soumis à des températures plus élevées, suggérant des effets synergiques avec l'augmentation de la température (fig. 11), se rapprochant du phénomène global de réchauffement des océans.

Dans cette étude les chercheurs ont testé des concentrations de filtres UV supérieures à celles habituellement rapportées dans la plupart des environnements naturels. Cependant, les mêmes effets ont été observés à des concentrations d'écran solaire faibles et élevées, ils en déduisent donc que la réponse du corail à l'exposition au composé chimique n'était pas dépendante de la dose (on observait simplement un blanchiment plus ou moins rapide). Par conséquent, ils émettent l'hypothèse que les filtres UV peuvent avoir un impact potentiellement négatif même à des concentrations inférieures à celles utilisées dans l'étude.



**Figure 1.** Impact of sunscreen addition on nubbins of *Acropora*. Untreated (brown) and treated (bleached)nubbins of (A) *Acropora cervicornis* (Caribbean Sea, Mexico); (B) *Acropora divaricata* (Celebes Sea, Indonesia); (C) *Acropora* sp. (Red Sea, Egypt); and (D) *Acropora intermedia* (Andaman Sea, Thailand). Images were taken within 62 hr of the start of sunscreen incubations. Scale bar = 2 cm.

*Figure 11 - Blanchiment de différentes variétés de coraux induits par des PPS (28)*



**Figure 2.** Effect of 100- $\mu$ L sunscreens on *Acropora divaricata* nubbins after 24-hr incubation at various temperatures. (A) control; (B) nubbins incubated at 28°C; and (C) nubbins incubated at 30°C. Scale bar = 1 cm.

*Figure 12 - Effets synergique d'une élévation de température sur le blanchiment du corail induit par des PPS (28)*

D'autres expériences ont été menées dans lesquelles plusieurs ingrédients ont été testés individuellement sur le corail. Parmi les ingrédients testés, le butylparabène, l'éthylhexylméthoxycinnamate, la benzophénone-3 et le 4-méthylbenzylidène camphre ont provoqué un blanchiment complet même à de très faibles concentrations. Inversement, l'octocrylène, l'éthylhexylsalicylate, l'avobenzone et le solvant propylène glycol, également présent dans les formulations d'écran solaire, ont eu, dans cette étude, un effet mineur ou aucun effet par rapport aux témoins.

#### Effet sur les zooxanthelles...

Les chercheurs ont constaté par des analyses de microscopie TEM et d'épifluorescence, une perte de pigments photosynthétiques et de l'intégrité des membranes chez les zooxanthelles libérées par les coraux traités tandis que les membranes chez les zooxanthelles des coraux non traités étaient intactes. Ainsi, les écrans solaires provoquent rapidement le blanchiment des coraux en endommageant les zooxanthelles symbiotiques.

#### ...via un effet sur les infections virales.

Dans son étude de 2003, le professeur Danovaro et son équipe avaient démontré que les produits de protection solaire pouvaient augmenter de manière significative la production virale dans l'eau de mer en induisant un cycle lytique chez les procaryotes avec infection lysogène (équivalent à l'infection latente des eucaryotes). (33)

Ici, ils démontrent qu'un phénomène similaire se produit. Après l'ajout d'écrans solaires, l'abondance virale dans l'eau de mer entourant les branches de corail a augmenté de manière significative, atteignant des valeurs supérieures d'un facteur 15 par rapport aux témoins. Les filtres UV sont capables d'induire un cycle viral lytique chez les zooxanthelles ayant des infections virales latentes, autrement dit une multiplication des virus chez des algues déjà

infectées. Ces zooxathelles sont ainsi endommagées et expulsées par le corail. Les protections solaires induisent ainsi le blanchiment du corail (28).

b) Synthèse des études sur l'impact des ingrédients des PPS sur les organismes marins

Tout comme le professeur Danovaro, de nombreux chercheurs ont étudié la toxicité de ces nouveaux polluants sur le biote marin. Différentes études ont montré que les PPS et tout particulièrement les filtres UV représentent un danger pour les organismes marins : plancton, algues, corail, moules, oursins, crevettes, poissons...

Différents paramètres sont étudiés pour mesurer la toxicité des filtres UV. Il peut s'agir de l'observation d'une inhibition de croissance (effet observé notamment sur des bactéries, amphipodes, bivalves et algues), mortalité (paramètre répétitif chez les crustacés par exemple), blanchiment ou rétraction des polypes pour le corail, altérations métaboliques ou morphologiques, dommages sur l'ADN, anomalies comportementales (observé chez les poissons par exemple), etc. (34)

### Benzophenone-3

*Pour rappel concernant ses propriétés et sa potentielle toxicité pour la santé humaine :*

Les benzophénones filtrent les UVB et les UVA (en présentant deux maxima d'absorption l'un à 300 nm et l'autre à 350 nm). Leur coefficient d'absorption est relativement faible, c'est pourquoi on les associe souvent à d'autres filtres à spectre étroit. La BP-3 est très allergisante. Il s'agit d'une substance controversée avec une potentielle toxicité systémique. Nous y reviendrons dans le dernier chapitre. L'ANSM s'est montrée défavorable à l'utilisation chez les enfants de moins de 10 ans de la BP-3 à la concentration de 6% (concentration maximale autorisée en tant que filtre UV).

La benzophenone-3 (BP-3), ou oxybenzone, est un filtre UV largement étudié et ses effets sur les écosystèmes marins ont reçu l'attention des médias ces dernières années. Elle est considérée comme l'une des substances les plus préoccupantes. Comme nous l'avons vu précédemment, les protections solaires à base d'oxybenzone peuvent induire des infections virales chez les zooxanthelles et entraîner le blanchiment du corail (28). L'océanographe Craig Downs s'est énormément intéressé à l'effet de la BP-3 sur le corail et a démontré dans une étude récente que l'exposition à ce composé entraîne bien d'autres effets néfastes sur le corail. (35)

L'aventure a commencé en 2005 lorsque Craig Downs a reçu un appel du Parc national des Iles Vierges américaines : « Ils voulaient comprendre ce qui se passait dans les eaux autour de Trunk Bay », une plage très touristique. Plus précisément, « ils voulaient savoir ce qui tuait tous les récifs coralliens ». Curieux, Craig Downs, s'est envolé avec une équipe de chercheurs

pour enquêter sur place. Ils ont été perplexes jusqu'à ce qu'un local entende leur conversation et fasse un commentaire passager leur indiquant que c'était à cause des touristes. En une seule journée, « environ 2 000 à 5 000 personnes avaient visité la plage et à leur départ, la surface de l'eau ressemblait à une marée noire - elle avait un éclat irisé ». Après avoir prélevé et analysé des échantillons, Downs a découvert que les composés chimiques contenus dans les produits de protection solaire enduits sur la peau des touristes s'étaient dispersés dans l'eau et représentaient une menace.

C'était il y a 15 ans. Depuis lors, Downs a consacré ses efforts à identifier les ingrédients qui constituent un risque pour la vie marine.

Déroulé de l'étude [\(35\)](#)

Les chercheurs ont d'abord prélevé des larves coralliennes dans les récifs d'Hawaï, des îles Vierges américaines et de la mer Rouge en Israël. En laboratoire, ils ont ensuite exposé ces larves, ainsi que des cellules isolées, à diverses concentrations d'oxybenzone.

En plus d'induire un blanchiment du corail, l'oxybenzone peut conduire à ce que Downs appelle des « zombies récifaux » qui semblent « sains mais qui sont, en réalité, morts à l'intérieur et stériles, ils ne peuvent pas se reproduire ».

Ils notent que l'oxybenzone fait passer les larves de corail d'un état mobile à un état sessile et que ce composé entraîne des lésions de l'ADN des coraux, pouvant compromettre leur reproduction.

« Mais l'effet le plus alarmant est le fait que l'oxybenzone agit comme un perturbateur endocrinien qui induit chez les coraux immatures le développement d'un squelette, qui recouvre l'animal et l'enferme comme dans un cercueil. L'animal ne peut plus bouger ni s'alimenter. Il meurt. », explique Craig Downs. En d'autres termes, l'oxybenzone est un perturbateur endocrinien squelettique qui induit une ossification de la larve, *planula*, qui se retrouve alors enveloppée dans son propre squelette.

Ces effets indésirables sont exacerbés par la lumière. L'oxybenzone est dite photo-toxique. De plus, ces effets sur les coraux se sont révélés d'autant plus importants face à des concentrations élevées d'oxybenzone. Ils notent que ce composé réduit également la capacité des coraux à s'adapter aux changements climatiques. Les coraux exposés à l'oxybenzone deviennent plus vulnérables au réchauffement climatique, leur blanchiment survient à une température plus basse, même effet synergique qui avait été relevé par le professeur Danovaro.

*L'océanographe précise que certains des effets délétères observés se sont manifestés à des concentrations aussi basses que 0,062 µg/L, soit l'équivalent d'une goutte d'eau dans 6,5 piscines olympiques. Or, les chercheurs ont mesuré des concentrations d'oxybenzone variant entre 0,8 et 19,2 µg/L dans les eaux dans lesquelles baignent les récifs d'Hawaï, et des niveaux allant de 75 µg/L à 1,4 mg/L dans celles des îles Vierges américaines. Il s'agit là de*

concentrations plus de 13 fois plus élevées que celles causant les premiers impacts négatifs sur les coraux. De très hautes concentrations de BP-3 ont également été enregistrées dans l'eau des îles Canaries, Hawaï et Caroline du Sud. La prévalence de ces filtres dans l'environnement fera l'objet du chapitre suivant.

En plus de ces études concernant l'impact des benzophénones et tout particulièrement de l'oxybenzone sur les coraux, d'autres études ont démontré l'impact de ces composés sur divers autres organismes marins de niveaux trophiques différents, c'est-à-dire situés à d'autres niveaux de la chaîne alimentaire : *Isochrysis galbana* (algue unicellulaire), *Mytilus galloprovincialis* (moule de méditerranée), *Paracentrotus lividus* (oursin de mer), *Siriella armata* (un crustacé) (36), *Amphiprion ocellaris* (poissons clown). (37) Chez le poisson clown par exemple, l'oxybenzone induit des modifications du comportement alimentaire, des mouvements de nage anormaux et une augmentation de la mortalité.

En raison de sa toxicité pour la santé humaine ainsi que pour l'environnement, il semblerait raisonnable d'envisager d'interdire l'oxybenzone dans les produits cosmétiques. Les conclusions et pistes de réflexion seront évoquées dans le dernier chapitre.

#### 4-Methylbenzylidene Camphor (4-MBC)

*Pour rappel concernant ses propriétés et sa potentielle toxicité pour la santé humaine :*

De moins en moins de PPS contiennent du 4-MBC du fait de son profil toxicologique, il est suspecté d'être perturbateur endocrinien, en cours d'évaluation. Selon l'ECHA, il peut provoquer des dommages aux organes en cas d'expositions répétées. (8)

Selon l'ECHA, cette substance est très toxique pour la vie aquatique y compris par des effets longs termes.

En effet, le 4-Methylbenzylidene Camphor fait partie des substances les plus étudiées concernant leur impact sur les organismes marins. En plus de l'étude du professeur Danovaro qui constate le blanchiment des coraux suite à l'exposition au 4-MBC (Eusolex® 6300), d'autres études en laboratoire ont démontré que ce filtre présente une toxicité pour divers organismes marins.

Une étude montre qu'il provoque un stress oxydatif chez *Tetrahymena thermophila*, un protozoaire aquatique, entraînant ainsi une inhibition de sa croissance (38).

D'autres études montrent que le 4-MBC a un impact néfaste sur le développement musculaire et nerveux des embryons de *Danio rerio* (poisson zèbre) (39), sur le développement, la croissance et la morphologie de *Paracentrotus lividus* (oursin de mer) à des concentrations pertinentes pour l'environnement. (36) (40) L'étude de Paredes et son équipe a également démontré que le 4-MBC est toxique pour *Isochrysis galbana*, *Mytilus galloprovincialis* et *Siriella armata*. (36)

Selon une autre équipe de chercheurs, le 4-MBC présente une toxicité pour le développement de *Senegalese sole* (poisson plat de la famille des soles). Elle induit une mortalité et des malformations de façon dose-dépendante, un défaut de croissance, des altérations du comportement et notamment un comportement de nage modifié, des modifications de l'activité enzymatique et de la neurotransmission. (41)

Une toxicité a également été démontrée pour d'autres espèces de poissons et pour les copépodes (42), groupe de petits crustacés mesurant de 0.2 à 10 mm, vivant dans l'eau de mer et dans l'eau douce. En mer, ils forment la base du zooplancton et la nourriture des poissons.

On peut ainsi, grâce à ces études démontrant l'impact sur de nombreuses espèces de niveaux trophiques différents, imaginer l'impact sur la biomagnification de ce produit, son accumulation dans la chaîne alimentaire, point sur lequel je reviendrai dans la partie b.

#### Ethylhexyl Methoxycinnamate (EHMC)

*Pour rappel concernant ses propriétés et sa potentielle toxicité pour la santé humaine :*

Très utilisés en Europe, les cinnamates absorbent dans l'UVB mais sont peu photostables. Leur coefficient d'absorption est élevé sur un spectre cependant étroit. Ils sont habituellement associés à d'autres filtres. Des cas d'intolérance sont apparus suite à l'utilisation fréquente de l'EHMC ou octinoxate. L'EHMC est suspecté d'être un perturbateur endocrinien. Son caractère PBT (persistant, bioaccumulable et toxique) et de perturbateur endocrinien sont actuellement évalués par l'ECHA (Agence Européenne des produits chimiques).

Selon l'ECHA, l'EHMC est nocif pour l'environnement aquatique avec des effets durables.

L'EHMC présente une toxicité sur les coraux, mise en avant sur différentes espèces par Danovaro et d'autres équipes de chercheurs. (28) (43) L'effet de l'EHMC a également été étudié sur les algues, les moules, les oursins et les crustacés (*Isochrysis galbana*, *Mytilus galloprovincialis*, *Paracentrotus lividus*, *Siriella armata*) par Paredes et al. (36).

Enfin, l'une de ces études démontre une toxicité exacerbée quand l'octinoxate et l'octocrylène sont combinés (43).

La toxicité peut être accrue lors de l'utilisation de différents composés dans une même formulation.

#### Octocrylène

*Pour rappel concernant ses propriétés et sa potentielle toxicité pour la santé humaine :*

L'octocrylène est un produit liposoluble et photostable, non allergisant dont le spectre d'action couvre les UVB et les UVA courts ; Il n'est pas doté d'un fort pouvoir d'absorption, cependant, il sert surtout de stabilisant pour le seul dérivé de dibenzoylméthane encore

autorisé (avobenzone) et dont la photostabilité est très faible. Il est également suspecté d'être perturbateur endocrinien et est en cours d'évaluation pour son caractère PBT.

Il est considéré par l'ECHA comme très toxique pour la vie aquatique.

Ses effets sur les espèces de corail semblent nuancés, par exemple l'étude réalisée par Danovaro et al. ne révèle pas de blanchiment suite à l'exposition à l'octocrylène (28). Cependant, comme dit dans le paragraphe précédent, He et al. ont démontré qu'il induisait une toxicité importante sur le corail quand il est combiné à l'octinoxate. (43)

Giraldo et al. ont également montré un impact sur *IsochrYSIS galbana*, *Mytilus galloprovincialis* et *Paracentrotus lividus*. L'indicateur le plus sensible était l'impact sur la division cellulaire chez *I. galbana*. (44)

#### Autres filtres UV organiques

Les autres filtres organiques ont fait l'objet de très peu d'études concernant leur toxicité sur les organismes marins.

L'OD PABA a été étudié par Giraldo et al., il présente un impact sur *I. galbana*, *M. galloprovincialis* et *P. lividus* bien que le coefficient de risque semble bas comparé à l'octocrylène. (44)

Au cours de l'étude du professeur Danovaro et son équipe sur le corail : l'éthylhexylsalicylate (ES) et l'avobenzone (BMDM) ont eu un effet mineur ou aucun effet par rapport aux témoins. (28) En revanche d'autres études révèlent que l'ES induit un stress pour le corail. Une autre étude menée en partie par des chercheurs du groupe L'Oréal (45), conclut que le drométrizole trisiloxane (DT) et le TDSA, tous deux brevetés par L'Oréal, ne présentent pas d'effet sur le corail...

Trop peu d'études portent sur ces composés en comparaison aux molécules citées précédemment et aux filtres minéraux pour pouvoir tirer des conclusions sur une réelle innocuité de ces filtres pour l'environnement marin. Cela est regrettable car ils représentent peut-être réellement des alternatives moins nocives, avec pour certains des caractéristiques de formulation ou de photoprotection intéressantes.

#### *Pour rappel concernant leurs propriétés et potentielle toxicité pour la santé humaine :*

L'OD PABA possède un coefficient d'absorption élevé, une bonne stabilité à la température et à la lumière.

L'éthylhexylsalicylate (ES) plus stable et bien toléré est retrouvé dans de plus nombreuses formulations. Lui et l'homosalate sont liposolubles et sont surtout utilisés pour limiter la

photodégradation de filtres photolabiles tels que l'avobenzone. L'homosalate est cependant suspecté d'être un perturbateur endocrinien.

L'avobenzone ne filtre que les UVA. Il est peu stable car s'isomérisé. Il est toujours utilisé en association avec des filtres UVB et stabilisé par l'octocrylène.

Le drométrizole trisiloxane (DT) a une protection qui s'étend de l'UVB au visible avec une très bonne protection de l'UVA court. C'est une molécule complexe comportant une partie silicone qui lui permet de maintenir le filtre à la surface de la peau.

Le TDSA ou écamsule est un des rares filtres UVA stable.

Il est important de rappeler qu'il existe une soixantaine de filtres UV autorisés dans le monde et que seulement une quinzaine ont été étudié sous une approche toxicologique vis-à-vis des organismes marins. Un long chemin reste encore à parcourir.

Enfin, si des filtres UV sont testés, il faut rappeler que ces molécules vont pouvoir être transformées en d'autres molécules par photolyse ou photoisomérisation par exemple. Ces photodégradations peuvent se produire à la surface de la peau. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle il faut réappliquer régulièrement du PPS. Les filtres organiques étant plus ou moins photostables, ils absorbent les rayonnements UV, ce qui modifie leur structure et leur capacité d'absorption et donc de protection. Les métabolites, produits de cette transformation induite par les UV, peuvent eux aussi représenter un risque pour les organismes marins. Par exemple, il peut y avoir relargage de matière organique dissoute ou bien d'espèces réactives à l'oxygène ex : BP-3, OCT, OMC, phenylbenzimidazole sulfonic acid, PABA etc. Nous y reviendrons dans la dernière partie. (25)

### Filtres minéraux, physiques

Les filtres minéraux sont souvent considérés comme plus sûrs pour l'environnement. Ce sont les deux seuls filtres UV autorisés par les labels bio. En effet, ces labels n'autorisent pas l'utilisation de filtres organiques dans les formules.

Pour rappel, malgré leurs nombreux avantages, ces composés présentent l'inconvénient de pouvoir relarguer des espèces réactives de l'oxygène lorsqu'ils réagissent avec les radiations solaires, ils libèrent du peroxyde d'hydrogène. Pour limiter cette libération de radicaux libres, ces filtres minéraux sont utilisés sous une forme enrobée, d'oxyde d'aluminium, de magnésium ou de silice par exemple. (14)

De plus, comme évoqué dans le chapitre les concernant, l'utilisation des filtres minéraux non-nano dans des produits de protection solaire laisse souvent un film blanchâtre à l'application. Ainsi certaines formulations incorporent ces filtres sous forme de nanoparticules garantissant ainsi une meilleure protection et un produit plus acceptable d'un point de vue cosmétologique.

Parmi les nombreuses études menées sur ces filtres minéraux, beaucoup indiquent que, sous forme de nanoparticules, ils ont un effet néfaste sur les organismes marins.

Par exemple, des études montrent que les nanoparticules de dioxyde de titane et d'oxyde de zinc inhibent la croissance et la photosynthèse du phytoplancton (46).

Ces filtres peuvent être transmis à des organismes de niveau trophique supérieur tel que le zooplancton (copépodes) et les organismes filtrants dont l'abalone marine (ormeau) et *Mytilus galloprovincialis* (la moule de Méditerranée). (47) (48)

Dans tous les cas, ces études s'accordent à dire que leur toxicité est principalement due à leurs propriétés photochimiques sous radiations UV évoquée plus tôt. Ces nanoparticules provoquent un stress oxydatif sur les organismes les rendant moins aptes à résister aux facteurs de stress environnementaux. Ainsi les formes enrobées pourraient représenter une bonne alternative.

Ainsi, en 2019, Cinzia Corinaldesi et Roberto Danovaro ont évalué l'impact du TiO<sub>2</sub> sous deux formes : Eusolex T2000® et Optisol® ainsi que du ZnO sur le corail. Les résultats montrent que le ZnO non enrobé induit un blanchissement sévère et rapide du corail dû à l'altération de la symbiose entre corail et zooxanthelles avec un fort relargage des zooxanthelles endommagées et un enrichissement microbien. A l'inverse, Eusolex® T2000 et Optisol® ont causé des altérations minimales sur les interactions symbiotiques avec un faible relargage de zooxanthelles, sans enrichissement microbien et n'a pas provoqué de blanchiment visible du corail. Ces composés sembleraient plus éco-compatible que le ZnO non enrobé. (32)

Cependant les avis divergent sur ces formes enrobées. Selon une étude française, ces composés ont tendance à perdre leur revêtement protecteur une fois dans l'eau, ce qui expose à nouveau à l'augmentation du relargage d'ERO et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et à une toxicité pour les organismes marins... (49)

Un autre point à prendre en considération concernant les filtres minéraux est qu'ils peuvent afficher différentes tailles et formes. Il semble donc difficile d'évaluer leur véritable toxicité... Wong et Leung (50) ont d'ailleurs exposé que la température affecte la toxicité en influençant la taille des agrégats de ZnO. D'autres chercheurs concluent également que le pH de l'eau de mer et la taille ou la forme des particules peuvent influencer sur la toxicité de ces filtres.

L'étude de Barone, vue précédemment, étudie et compare la toxicité du dioxyde de titane sous sa forme non nano et de la BP-3 sur le poisson clown. A concentrations égales : (37)

Le TiO<sub>2</sub> a induit : 6,7% de mortalité, 10% des poissons présentaient un comportement alimentaire anormal et 10% des poissons des mouvements de nage anormaux.

Pour la BP-3, les pourcentages respectifs s'élevaient à 25%, 20% et 100%.

Ainsi, les filtres minéraux sous forme non-nano, enrobés, semblent être des alternatives plus respectueuses des organismes marins que les filtres organiques incriminés dans les études citées précédemment : oxybenzone, EHMC, 4-MBC, etc.

### Excipients et formules globales

Les excipients sont présents en quantité importante dans les PPS, il est donc important d'évaluer leur toxicité pour les organismes marins. Dans leur étude, Danovaro et Corinaldesi ont montré que le butylparaben, conservateur que l'on trouve couramment dans les PPS et autres produits cosmétiques, provoque le blanchissement des coraux. L'impact des muscs a également été évalué. Le BHT (butylated hydroxytoluène), agent stabilisant (antioxydant), en plus d'être suspecté d'être un perturbateur endocrinien, est considéré comme nocif pour l'environnement aquatique avec des effets à long terme par l'ECHA et montrerait un potentiel élevé à très élevé de bioaccumulation.

D'autres études devraient être menées sur l'impact des différents ingrédients : agents filmogènes, corps gras, etc. afin d'avoir une vision exhaustive de la toxicité des PPS.

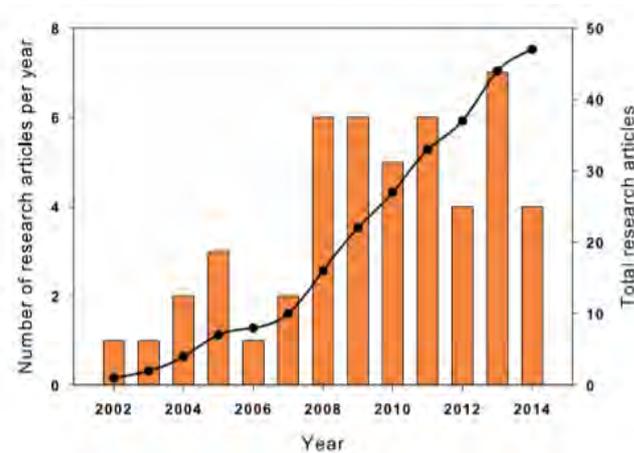
Il est très important de noter que la majorité des études évoquées analyse la toxicité des ingrédients de manière individuelle plutôt que la composition globale d'un produit de protection solaire qui contient un mélange de filtres UV organiques et/ou inorganiques en association avec différents ingrédients (surfactants, émoullissants...). Mais qu'en est-il dans une formulation globale ? Comme évoqué précédemment, la toxicité peut être augmentée ou diminuée par la combinaison de ces ingrédients. Une synergie de toxicité peut exister, comme par exemple avec l'octocrylène et l'octinoxate. Aujourd'hui, seulement quelques études ont été menées en considérant les protections solaires comme une matrice complète. Des études de toxicité devraient donc porter sur la formulation globale. (25)

D'autres limites existent concernant les études de toxicité sur l'impact sur les organismes marins, concernant la méthodologie ou les conditions de l'étude, nous y reviendrons dans la dernière partie concernant les conclusions et pistes de réflexion.

## 2. Présence de filtres UV dans l'environnement marin

Depuis les années 2000, de nombreuses études ont cherché à démontrer la présence de filtres UV dans différentes matrices environnementales (fig. 12). En raison de leur utilisation répandue dans le monde entier, de leur forte lipophilicité et de leur faible biodégradabilité, les filtres UV sont largement retrouvés dans les systèmes d'eau douce (lacs, rivières) et d'eau de mer, dans des échantillons solides (sédiments, sables, sols, vase) ainsi que dans le biote (moules, crustacés, saumons et autres poissons, mammifères marins et oiseaux aquatiques cormorans).

Cette partie met en revue les études portant sur la présence et la concentration des filtres UV dans l'eau de mer, les sédiments et le biote marins.



Les barres représentent le nombre d'articles chaque année et la ligne le nombre cumulé d'articles

Figure 13 – Nombre d'articles de recherche publiés reportant des concentrations de filtres UV organiques dans différentes matrices environnementales

#### a) Une large répartition géographique

Dans leur synthèse de 2020 s'appuyant sur de nombreuses études, Antonio Tovar-Sanchez et son équipe rapportent que des filtres UV ont été retrouvés dans l'eau de mer, le sable et les sédiments des plages et des zones côtières densément peuplées de Méditerranée, d'Asie et d'Amérique du Nord. Des filtres ont également été retrouvés dans les sédiments et les eaux des rivières et des lacs d'Europe et d'Asie ainsi que dans le biote aquatique et les oiseaux marins à travers le monde. (51)

Ces polluants ont ainsi atteint une large dispersion géographique et se retrouvent même dans des régions reculées du tourisme et de l'impact anthropique. (25)

Ils ont par exemple été détectés dans l'archipel des Tuamotu (Polynésie française) au milieu de l'océan Pacifique, où Goksøyr et al. ont détecté dans la microcouche d'eaux de surface (en anglais surface microlayer : SML) des concentrations de OMC, 4-MBC, BP-3 et 3-BC de 5 à 55 ng/L. (51)

Tsui et al. rapportent également la présence de douze filtres UV organiques dans les eaux de surface collectées dans huit villes de quatre pays (Chine, États-Unis, Japon et Thaïlande) ainsi que dans l'Arctique nord-américain. Le nombre de composés détectés est généralement augmenté avec la densité de population (Hong Kong : 12, Tokyo : 9, Bangkok : 9, New York : 8, Los Angeles : 8, Arctique : 6, Shantou : 5 et Chaozhou : 5). Mais, dans une région aussi reculée que l'Arctique, 6 filtres organiques ont tout de même été détectés avec des concentrations allant jusqu'à 70 ng/L pour le BDM (butyl methoxydibenzoylmethane). La présence de ces composés dans l'Arctique est probablement due à plusieurs facteurs : traitement inadéquat des eaux usées, transport *via* les courants océaniques ou transport atmosphérique. (52)

De plus, Emnet et al. ont trouvé des filtres UV organiques, tout particulièrement du 4-MBC, et d'autres molécules issues de produits pharmaceutiques et de produits de soins personnels (parabens, ethinylestradiol, triclosan...) dans les eaux antarctiques, la glace et le biote. La présence de ces composés est associée aux effluents des stations d'épuration de deux stations de recherche : Scott base (NZ) et McMurdo (USA). Ces polluants ont été détectés dans l'eau de mer et le biote à des distances allant jusqu'à 25 km des rejets des stations de recherche. (53)

Toutes ces études fournissent des preuves de la persistance et de la large dispersion de ces composants dans le milieu marin.

#### b) Accumulation dans divers compartiments environnementaux

##### Présence dans l'eau

Les filtres solaires se trouvent généralement dans les systèmes d'eau douce et d'eau de mer à des niveaux à peine détectables, de quelques parties par billion (1ppb = 1µg/L). Cependant, des concentrations supérieures à 1 partie par million (1ppm = 1mg/L) ont été signalées.

Par exemple, l'équipe de Craig Downs a rapporté une concentration de 1,395 ppm d'oxybenzone dans les îles Vierges américaines en 2015, avec une concentration moyenne proche de 250 parties par billion. Or, la concentration en BP-3 nécessaire pour induire les changements rapportés par cette équipe de chercheurs sur le corail est aussi infime que 62 parties par trillion (1ppt = 1ng/L), ce qui équivaut à une seule goutte d'eau dans 6,5 piscines olympiques. Les effets néfastes se produisent donc ici à des concentrations pertinentes, inférieures à celles retrouvées sur place par l'équipe de chercheurs.

Des concentrations élevées de BP-3 ont également été enregistrées dans les îles Canaries, à Hawaï et en Caroline du Sud.

D'autres filtres, dont l'oxybenzone, le BP-4, l'éthylhexyl méthoxy cinnamate (EHMC), l'homosalate (HMS), le 4-méthylbenzylidène camphre (4-MBC), le diéthylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate (DHHB), le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc, ont été détectés dans les eaux côtières à travers le monde. (28) (25) (35)

Les concentrations relevées sont variables en fonction des endroits et moments où sont retrouvés ces composés. Cependant, il est important de noter que, bien que les concentrations puissent être faibles, la persistance de ces faibles concentrations peut avoir des effets additionnels si ces produits chimiques s'accumulent dans les différents compartiments environnementaux ou le biote.

Dans une de leurs études sur l'impact du tourisme de masse sur les côtes méditerranéennes, Tovar-Sanchez et son équipe pointent du doigt le risque accru en Méditerranée du fait du flux massif de touristes en été, de ses côtes très peuplées et du peu d'échanges avec l'océan, entraînant une persistance accrue de ces polluants. (29)

### Devenir des filtres une fois dans la colonne d'eau

Une fois dans la colonne d'eau, les filtres UV peuvent, d'une part, être dégradés ou oxydés en fonction de leur photostabilité. D'autre part, leur devenir dans l'environnement va dépendre de leur coefficient de partage octanol/eau ( $\log K_{O/W}$ ). Ce coefficient de partage permet d'apprécier le caractère hydrophile ou hydrophobe (lipophile) d'un composé. La plupart des filtres organiques ont un  $\log k_{O/W}$  compris entre 4 et 8, ce qui signifie qu'ils sont très lipophiles. Ils vont donc tenter de « fuir » l'eau et s'accumuler dans les sédiments, en surface (zone d'interface avec l'air) ou bien dans le biote et peuvent ainsi se bioconcentrer et / ou se biomagnifier dans les réseaux trophiques (fig.13). (51)

Pour ce qui est des nanoparticules inorganiques, toujours selon la synthèse d'Antonio Tovar-Sanchez, qu'elles soient libérées directement dans l'eau ou dans l'atmosphère, une fois dans l'environnement, elles peuvent également migrer entre les différents compartiments pour finalement former des agrégats et s'accumuler. Ces nanoparticules peuvent interagir avec le biote aquatique en étant adsorbées à la surface des micro-organismes ou en étant assimilées par le phytoplancton, les organismes filtrants, la faune benthique et les poissons et peuvent se bioaccumuler à différents niveaux trophiques.

Le benthos est « l'ensemble des organismes aquatiques (marins ou dulcicoles) vivant à proximité du fond des mers et océans, des lacs et cours d'eau. Par opposition, on parle de pélagos (constitué du plancton et du necton) pour désigner l'ensemble des organismes qui occupent la tranche d'eau supérieure, du fond à la surface. »

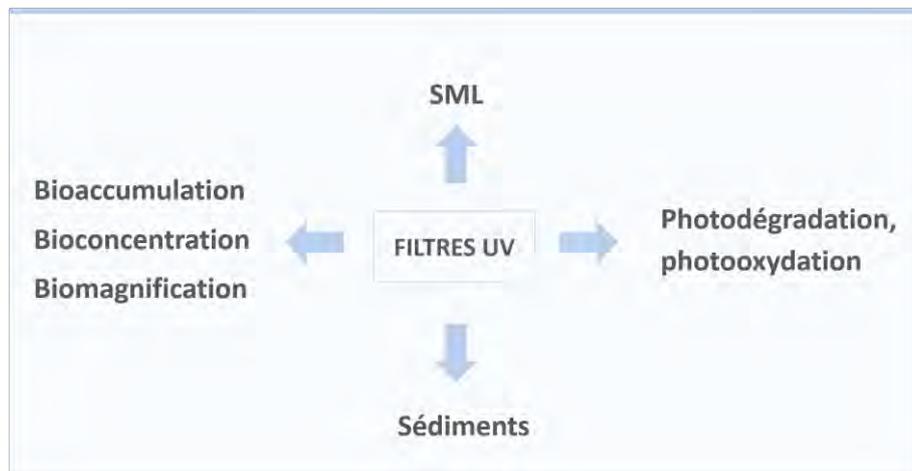


Figure 14 - Devenir des filtres UV une fois dans la colonne d'eau

### Photodégradation, photooxydation

Une fois dans la colonne d'eau, sous rayonnement UV, les filtres organiques peuvent être dégradés par photolyse directe ou indirecte, par photoisomérisation. Ils peuvent ainsi générer

des quantités importantes d'espèces réactives à l'oxygène (par exemple BZ-3, octocrylène (OCR), OMC, acide phénylbenzimidazole sulfonique (PBS), PABA, etc.). D'autres composés peuvent être relargués des PPS ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{NH}_4^+$ ). Une fois dissouts dans l'eau de mer, ils peuvent, par exemple, stimuler la croissance des algues. (25).

#### Présence dans la SML

En raison de leur lipophilicité, ces composés ont tendance à s'accumuler dans la SML (25). La SML ou microcouche de surface a été définie comme le premier millimètre à la surface des océans jouant le rôle d'interface air-eau. Dans cette mince partie de la colonne d'eau, de nombreux processus ont lieu, tels que les apports atmosphériques, les flux d'énergie solaire et les échanges gazeux avec l'atmosphère. Or, de nombreux produits chimiques organiques et inorganiques tensioactifs ont tendance à s'y concentrer et peuvent perturber cette interface.

De fortes concentrations de filtres UV ont été mesurées dans la microcouche de surface. (51)

#### Présence dans les sédiments

Des filtres UV organiques ont ainsi été détectés dans des échantillons solides tels que les sédiments, le sable, les sols, les boues, la vase. Les concentrations varient, là encore, en fonction des composés, des lieux et des périodes. Par exemple, dans les sédiments marins, les concentrations maximales varient de 7,90 ng/g d.w. (dry weight : c'est-à-dire ng/g de sédiment séché) à 150 ng/g d.w. pour 4-MBC et ODP, respectivement.

La présence de ces composés dans les sédiments pourrait entraîner un risque potentiel pour la faune benthique. (25)

#### c) Bioaccumulation et biomagnification dans les réseaux trophiques

Toujours à cause de leurs propriétés hydrophobes, les filtres UV organiques ont tendance à s'accumuler dans les tissus musculaires et adipeux de la faune marine. Il existe trois voies de contamination des organismes marins : provenant de l'eau, des sédiments ou *via* transfert trophique.

- La bioaccumulation est l'accumulation d'un contaminant dans les tissus d'un organisme à la suite de son absorption soit à partir de son milieu de vie soit à partir de l'ingestion de proies contaminées. Elle englobe la bioconcentration et la bioamplification.
- La bioconcentration est l'absorption et l'augmentation de la concentration d'un contaminant dans les tissus d'un organisme *via* l'exposition à l'environnement. Les

niveaux de contaminants deviennent plus élevés dans les organismes au fil de l'exposition à l'environnement.

- La bioamplification ou biomagnification est l'absorption et l'augmentation de la concentration d'un contaminant au sein des organismes au fil de la chaîne alimentaire, suite à l'ingestion d'espèces du niveau trophique inférieur. Ainsi, si un végétal contient un contaminant à une certaine concentration, l'organisme ou animal herbivore qui consomme régulièrement ce végétal possédera dans ses tissus une concentration supérieure de ce même produit. Le prédateur de ce dernier possédera lui-même une concentration encore plus élevée.

Le facteur de multiplication de la concentration à chaque niveau varie selon le produit, la manière dont il s'accumule dans les organismes, les habitudes alimentaires des animaux de la chaîne trophique, etc. Le prédateur en haut de la chaîne, qui peut être l'homme, peut atteindre des concentrations de mille à un million de fois supérieures à celles relevées au sein des premiers organismes touchés. (54) (55)

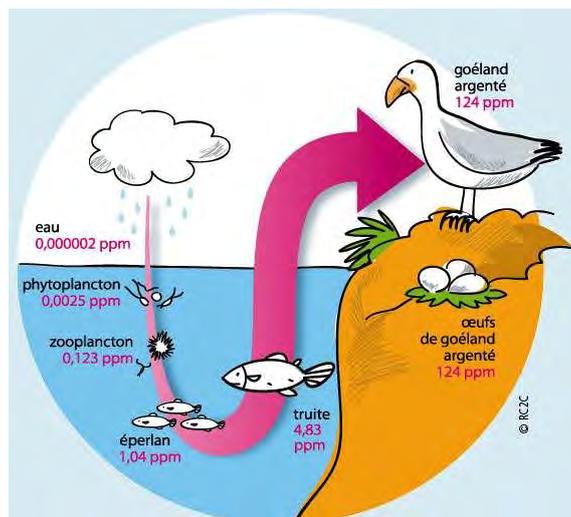


Figure 15 - Exemple de bioamplification (54)

Dans la synthèse de l'Institut de Recherche Océanographique de Banyuls, les chercheurs distinguent deux types d'études : celles qui mesurent la concentration de différents composés dans des organismes collectés directement *in situ*, c'est-à-dire directement dans leur environnement, et celles qui recueillent un organisme puis l'exposent à une concentration donnée *in vivo*, en laboratoire, afin de mesurer la fraction qui va rester et se bioaccumuler.

La majorité des études sont réalisées *in situ* et ont prouvé la bioaccumulation de certains filtres dans : (29) (34)

- des bivalves et notamment dans des palourdes ou des moules
- des coraux
- des crustacés et céphalopodes : calamars, crabes, crevettes
- des poissons : saumons, thons, daurades, morues, perches, lottes...

- des mammifères marins : selon la synthèse de l'Institut Océanographique de Banyuls, les dauphins sont de bons candidats comme espèces sentinelles pour la santé des océans, en raison de la bioamplification (biomagnification), car ils se situent en haut de chaîne. Des filtres UV ont été détectés dans le foie de dauphins de la côte du Brésil (29). Des chercheurs ont également démontré le transfert maternel de filtres UV chez *Franciscana Dolphin*, démontrant que les 4-MBC, EHMC, OD-PABA et OC peuvent être considérés comme des contaminants transplacentaires. (34)
- des oiseaux marins : notamment chez des cormorans en Suisse et dans des œufs non éclos d'espèces d'oiseaux du parc naturel de Doñana dans le sud-ouest de l'Espagne. (29)

La présence de ces contaminants dans les espèces de niveau trophique supérieur tels que les dauphins ou encore chez les oiseaux marins, suggère qu'il existe une bioaccumulation des filtres UV dans la chaîne alimentaire. Ces composés se bioamplifient à travers le réseau trophique.

#### Espèces comestibles

En plus de la problématique environnementale, la prévalence de filtres UV chez les organismes marins devient une problématique santé car, comme nous venons de le voir, ces contaminants ont été détectés dans des fruits de mer et des poissons comestibles et consommés par l'homme : moules, palourdes, maquereau, thon, saumon, morue...

Une équipe de chercheurs en Norvège a étudié la présence de 8 filtres UV organiques dans des effluents de stations d'épuration, sédiments et surtout dans le biote d'eau de mer et d'eau douce afin d'évaluer le potentiel d'accumulation trophique, c'est-à-dire au fil de la chaîne alimentaire. Ils ont révélé la présence de ces filtres dans des crabes, crevettes et morues d'Oslofjord, ainsi que des perches et lottes du lac Mjøsa. Tous les foies de morue analysés ont été contaminés par au moins 1 filtre UV et une concentration maximale de près de 12 µg/g de poids humide d'octocrylène (OC) a été mesurée. 80% des foies de morue contenaient de l'OC et environ 50% des échantillons de foie de morue et de crevettes contenaient de la BP-3. (56)

Cunha et al. ont eux aussi mis en évidence la présence de neuf filtres UV dans des crevettes, saumons, thons, daurades... sauvages mais aussi issus de l'aquaculture. Il s'agit de la plus grande étude sur les filtres UV et les muscs retrouvés dans les produits de la mer commercialisés en Europe. Cette étude récente, publiée en 2018 dans le cadre du projet ECsafeSeafood, a permis d'analyser 62 échantillons de fruits de mer et poissons commercialisés dans l'Union Européenne à partir de plusieurs espèces représentatives - maquereau, thon, saumon, dorade, morue, lotte, crabe, crevette, poulpe, perche et carrelet - à la recherche de résidus de 21 composés, dont 11 filtres UV et 10 muscs.

Les résultats ont montré la présence, dans un large éventail d'échantillons, de différents filtres UV : ES, EHMC, 4-MBC, BP-1, BP-3, IMC, HS et OC. Le risque potentiel pour la santé humaine

associé à l'exposition par la consommation de produits de la mer a été évalué pour les consommateurs de cinq pays européens (Belgique, Irlande, Italie, Portugal et Espagne).

Les filtres UV les plus retrouvés dans les espèces analysées étaient le 4-MBC avec la fréquence de détection proche de 100%, et l'OC avec la concentration moyenne la plus élevée. Parmi les espèces analysées, la dorade d'élevage et le maquereau sauvage ont montré la concentration moyenne la plus élevée de filtres UV et de muscs polycycliques, respectivement.

La plupart des composés sont retrouvés dans les échantillons analysés. Cependant, les résultats ont montré que l'exposition humaine, évaluée à partir des concentrations observées dans les échantillons et de la consommation moyenne des espèces concernées, était inférieure aux valeurs toxicologiques de référence. (57)

Table 3  
Levels of UV-Fs in seafood.

Origin	Common class	Species		EHS (µg/kg)	HS (µg/kg)	4-MBC (µg/kg)	BP3 (µg/kg)	BP1 (µg/kg)	DHMB (µg/kg)	EHMC (µg/kg)	IMC(µg/kg)	OC (µg/kg)	DBENZO (µg/kg)	EPABA (µg/kg)		
Industrial	Canned	Mackerel (n = 2)	Average	24.1	2.6	11.3	1.3	23.4	3.0	1.3	24.5	9.2	n.d.	n.d.		
			Range	n.d. – 48.1	n.d. – 5.1	5.0-17.5	n.d. – 5.0	5.0-41.8	n.d. – 6.0	1.3 – 2.5	24.5 – 43.9	n.d. – 18.5	n.d.	n.d.		
			% Frequency	50	50	100	50	100	50	50	100	50	0	0		
		Sardine				14.09	55.72						n.d.	n.d.		
		Tuna (n = 2)	Average	6.9	5.2	5.0	13.8	22.0	3.0	32.7	2.5	28.8	n.d.	n.d.		
			Range	n.d. – 13.8	n.d. – 10.4	5,0-5,0	n.d. – 27.6	5.0-39	n.d. – 6.0	n.d. – 65.4	n.d. – 5	n.d. – 57.6	n.d.	n.d.		
Aquaculture	Crustacean	Shrimp	Average	37.1	n.d.	43.9	14.7	23.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
			Range	13.6	n.d.	5.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
			Pangasius	Average	7.7	5.1	5.0	0.8	1.7	2.0	0.8	1.7	1.7	n.d.	n.d.	
			Salmon (n = 3)	Range	n.d. – 23	n.d. – 15.3	5,0-5,0	n.d. – 2,5	n.d. – 5,0	n.d. – 6,0	n.d. – 2,5	n.d. – 5	n.d. – 5	n.d.	n.d.	
				% Frequency	33	33	100	33	33	33	33	33	33	0	0	
			Seabream (n = 2)	Average	21.4	16.7	2.5	2.5	49.4	n.d.	1.3	35.9	66.6	n.d.	n.d.	
			Range	n.d. – 42.9	n.d. – 33.4	n.d. – 8	n.d. – 5.0	n.d. – 98.9	n.d.	n.d. – 2.5	5-66.7	30-103.3	n.d.	n.d.		
			% Frequency	50	50	50	50	50	0	50	100	100	0	0		
	Lake Sea	Fish	Perch	Average	n.d.	n.d.	5.0	32.3	17.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
				Range	14.7	3.7	12.7	9.1	25.5	3.3	4.5	6.1	10.7	n.d.	n.d.	
			Bivalves	Mussels (n = 11)	Average	n.d. – 72.1	n.d. – 19.1	n.d. – 56.2	n.d. – 85.5	n.d. – 94.2	n.d. – 6.0	n.d. – 34.2	n.d. – 37.3	n.d. – 56.0	n.d.	n.d.
				% Frequency	73	55	91	64	82	55	64	64	0	0		
		Cephalopod	Octopus (n = 2)	Average	n.d.	n.d.	5.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
			Range	n.d.	n.d.	5,0-5,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.			
	Crustacean	Crab (n = 3)	Average	n.d.	n.d.	5.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.			
		Range	n.d.	n.d.	5,0-5,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
	Fish	Cod (n = 3)	Average	8.9	0.8	5.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13.0	n.d.			
		Range	n.d. – 26.7	n.d. – 2.5	5,0-5,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d. – 39.1	n.d.				
		% Frequency	33	33	100	0	0	0	0	0	33	0				
		Mackerel (n = 9)	Average	9.0	1.3	5.6	15.7	2.2	2.7	4.3	8.4	6.5	n.d.			
		Range	n.d. – 49.1	n.d. – 6.4	n.d. – 15.7	n.d. – 82.2	n.d. – 5.0	n.d. – 6.0	n.d. – 28.7	n.d. – 55.5	n.d. – 43.2	n.d.				
		% Frequency	56	33	89	78	44	44	56	56	44	0				
		Monkfish (n = 4)	Average	3.8	22.1	8.9	40.6	11.5	27.1	28.3	2.5	7.8	n.d.			
		Range	n.d. – 15.3	n.d. – 54	5,0-20,4	5,0-98,7	n.d. – 36,1	n.d. – 90,7	2,5-74,4	n.d. – 5,0	n.d. – 19,3	n.d.				
		% Frequency	25	100	100	100	75	50	100	50	50	0				
		Plaice/Sole (n = 6)	Average	n.d.	n.d.	5.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
		Range	n.d.	n.d.	5,0-5,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.					
		% Frequency	0.00	0.00	100,00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00					
		Tuna (n = 4)	Average	2.5	20.2	2.5	1.3	15.9	1.5	1.3	2.5	2.5				
		Range	n.d. – 5.0	n.d. – 58.5	n.d. – 5,0	n.d. – 2,5	5,0-34,2	n.d. – 6,0	n.d. – 2,5	n.d. – 5,0	n.d. – 5,0					
		% Frequency	50	50	50	50	100	25	50	50	50					

\* LOQ values were considered as half of LOD. (n.d. – not detected).

Tableau 6 - Extrait du tableau relevant les concentrations de filtres UV et muscs dans les différentes espèces (57)

Ces résultats et conclusions sont basés sur les données disponibles actuellement et doivent être interprétés avec prudence. Il existe encore trop peu de données sur la toxicologie de ces contaminants. De plus, le consommateur peut être exposé à ces composés par d'autres voies que la consommation d'aliments de la mer, telles que le contact cutané ainsi que la consommation d'autres aliments. Ces autres voies d'exposition n'ont pas été prises en compte dans cette étude. Enfin, même si l'échantillonnage était représentatif de la consommation

européenne de produits de la mer, il faut souligner que ces résultats doivent être considérés comme un « premier criblage ».

D'autres recherches sont donc nécessaires pour tenir compte des voies d'exposition multiples, des effets synergiques possibles avec d'autres contaminants environnementaux, des effets de la transformation des fruits de mer et de la préparation culinaire...

Concernant ce dernier point, une autre équipe de chercheurs, Barbosa et al., ont étudié l'effet de la cuisson vapeur sur différents contaminants dont les filtres UV dans les poissons et fruits de mer et estimé les risques potentiels associés à leur consommation. Les résultats indiquent clairement que la cuisson à la vapeur peut effectivement affecter les concentrations de la plupart des contaminants. Le risque d'effets indésirables peut varier. Ces résultats suggèrent que la cuisson devrait être intégrée dans l'évaluation des risques alimentaires afin d'éviter une sur-ou sous-estimation des risques pour la santé des consommateurs.

Des études *in vivo* ont également été réalisées :

Des études de bioaccumulation *in vivo* existent mais elles sont plus rares, avec, selon la synthèse de l'institut océanographique de Banyuls, seulement 5 études sur les filtres UV organiques et 12 sur les minéraux.

Selon le rapport de l'institut de recherche de Banyuls, toutes les études effectuées avec des filtres UV organiques ont démontré une bioaccumulation, indépendamment de la molécule et de l'organisme étudiés. Les concentrations exposées variaient de 1 à 1000 µg / L, pour les filtres UV organiques, avec trois modes de contamination, d'origine hydrique, exposition aux sédiments ou alimentaire, ce dernier imitant les mécanismes de transfert trophique.

**Pour conclure cette partie, nous avons d'une part des études qui montrent que les ingrédients des PPS sont toxiques pour le biote marin et d'autre part des études qui montrent la présence et l'accumulation de protections solaires dans différents compartiments environnementaux et les réseaux trophiques.**

#### IV. Bilan, ouvertures et recommandations

Comme nous venons de le voir, des composés chimiques présents dans les crèmes solaires mais aussi dans des produits de soin corporels d'usage quotidien se déversent dans les océans et menacent cet écosystème pourtant vital pour notre planète et pour l'homme.

Même si de nombreux paramètres restent à étudier, suffisamment de preuves ont été réunies pour dire qu'il existe un impact réel de ces sources de pollution. La situation actuelle est très préoccupante. Les récifs coralliens, véritables réservoirs de biodiversité, sont déjà victimes du réchauffement climatique, de l'acidification des océans et de bien d'autres menaces....

Aujourd'hui il est important de prendre conscience que, chacun à notre échelle, nous pouvons avoir un impact. Il est temps de réaliser que nous pouvons devenir acteurs d'un changement ou à minima d'un ralentissement du phénomène actuel. En plus de leur impact environnemental, les effets sur la santé de plusieurs filtres UV organiques ont également été remis en question...

Il faut bien évidemment continuer d'encourager la pratique d'une photoprotection appropriée, afin de se protéger des effets néfastes du soleil. Cependant, nous l'avons vu, environ 25 000 tonnes de crème solaire sont relarguées dans les océans chaque année et entre 4 000 à 6 000 tonnes dans des zones récifales. On estime que 90% des touristes de plongée sont concentrés sur 10% des récifs du monde. Cela signifie que les récifs les plus populaires, tels que ceux de nos parcs nationaux, sont les plus exposés à la majorité de ces polluants.

Les scientifiques estiment que jusqu'à 100 000 espèces disparaîtraient chaque année, ce qui induirait une régression de 50% de la biodiversité d'ici 2050. (30) 20% des récifs coralliens ont été irrémédiablement détruits. 30% sont aujourd'hui menacés d'extinction. 70% sont dégradés par les activités humaines. La mer des Caraïbes a, par exemple, déjà perdu plus de 80 % de ses récifs de corail.

Dans cette partie nous allons aborder les solutions envisageables, les alternatives et pistes de réflexion et des conseils pour une conduite plus écoresponsable.

##### A. Actions et réglementations mises en place par les Pays

###### 1. Des initiatives pour sensibiliser

Les parcs nationaux américains de Floride, d'Hawaï, des îles Vierges américaines et des îles Samoa ont lancé des campagnes de sensibilisation du public incitant les visiteurs à avoir une conduite « reef friendly », en français, ami des récifs. Ils recommandent l'utilisation de PPS à base de filtres minéraux et le recours à la protection vestimentaire : chapeaux, lunettes de soleil et vêtements à manches longues pour se protéger. Leur objectif est de faire réaliser que les produits qu'on applique sur notre peau sont relargués dans l'eau lorsque l'on se baigne et lorsque l'on se douche et que ces produits ont un impact néfaste sur l'environnement. Ils

réalisent des outils de sensibilisation du public et des supports pédagogiques pour les écoles par exemple.

National Park Service

 National Park Service  
 U.S. Department of the Interior  
 South Florida, Hawaii, U.S. Virgin Islands,  
 American Samoa

## Protect Yourself, Protect The Reef!

The impacts of sunscreens on our coral reefs

<b>Discovering an underwater wonderland</b>	<p>A day on the water can be exciting and create lasting memories. When it comes to experiencing the coral reef, snorkeling and diving are the best ways to get up-close and personal. When we enter the water to explore these fascinating places, we may not consider the products that are rinsing off our bodies and how they may affect the tiny animals that make up our fragile coral reefs.</p>
<b>Our living reefs</b>	<p>Coral reefs are among the most biologically diverse ecosystems in the world, and have even been called “biodiversity hotspots.” They cover less than 1% of the ocean’s floor, but nearly one million species of fish, invertebrates, and algae are estimated to live in and around the world’s reefs.</p> <p>Corals are made up of tiny soft-bodied animals called polyps. They belong to a group called “Cnidaria” which includes species such as sea anemones and jellyfish. Symbiotic algae, called zooxanthellae, live within the coral polyps making them “solar powered” and provide coral with food energy through the process of photosynthesis. These algae give coral its vibrant colors, such as green, brown, or orange. The polyps of “stony” corals use calcium from seawater to manufacture cup-like limestone skeletons. Generations of polyps create adjoining cups that result in fantastically-shaped colonies resembling flowers, mountains, or animal antlers. When many colonies of various species grow in close proximity to each other, they create the living fortresses we call reefs.</p>
<b>Concerns and the steps we can take</b>	<p>Our understanding of coral reefs is constantly growing, and now we know that more than 60% of coral reefs are at risk of being impacted by a variety of sources including marine pollutants, overfishing, boat groundings, and disease. Each of us can take steps to reduce these effects. One step is to limit what we bring into the water.</p>
<b>Sunscreens: the double-edged sword</b>	<p>Sunscreens are among the products we are encouraged to use liberally to protect ourselves from the sun’s harmful rays. However, researchers are finding that while protecting humans, some compounds in many sunscreens can harm the coral on our reefs. Researchers testing the effects of sunscreen on corals explain that chemicals in sunscreen can awaken coral viruses. The coral then becomes sick and expel their life-giving algae. Without these algae, the coral “bleaches” (turns white), and often dies.</p> <p>We may not realize that the products covering our skin wash off when we enter the water, and it adds up! Research tells us that 4,000 to 6,000 TONS of sunscreen enters reef areas annually. This does not spread out rapidly or evenly over the entire ocean, but concentrates on popular tourist sites. It is estimated that 90% of snorkeling/diving tourists are concentrated on 10% of the world’s reefs. This means that our most popular reefs, such as those in our national parks, are exposed to the majority of sunscreens.</p>
<b>Be reef friendly</b>	<p>As a visitor to the park and the reefs, you can reduce the risk of harming coral by taking a more “reef friendly” approach to sun protection.</p> <p><b>CHECK THE LABELS:</b> While no sunscreen has been proven to be completely ‘reef-friendly,’ those with titanium oxide or zinc oxide, which are natural mineral ingredients, have not been found harmful to corals. Sunscreens sold for children or for those with sensitive skin may contain these gentler compounds as the active ingredients.</p> <p><b>COVER UP:</b> You can protect yourself as well as the reef by ‘covering-up’ before you enter the water. On the water, wear hats, sunglasses and light, long-sleeved clothing to protect you. In the water, a long-sleeved shirt or rash guard will help prevent sunburn.</p> <p style="color: red; font-weight: bold;"><i>Remember, if it’s on your skin, it’s on the reef. Be reef friendly! Reduce the amount of sunscreen you leave behind. . .</i></p>

EXPERIENCE YOUR AMERICA™

Figure 16 - Communication du National Park service (58)

« N'oubliez pas que si c'est sur votre peau, c'est sur le récif. Soyez respectueux des récifs ! Réduisez la quantité de crème solaire que vous laissez derrière vous... » (58)

Selon Craig Downs, si les consommateurs étaient mieux informés et par exemple « décidaient de ne plus acheter de PPS contenant de l'oxybenzone, les laboratoires envisageraient probablement de ne plus l'inclure dans leurs produits. » L'idéal serait selon lui que les gouvernements interdisent son utilisation par les fabricants de cosmétiques ou que les entreprises elles-mêmes prennent l'initiative de le remplacer par d'autres composés.

En France, des sensibilisations sont mises en place dans des écoles par exemple, dans les aquariums, etc. L'Initiative Française pour les Récifs Coralliens (IFRECOR), déclinaison nationale de l'Initiative Internationale pour les Récifs Coralliens (ICRI), a pour but de promouvoir la protection et la gestion durable des récifs coralliens et des écosystèmes associés et fournit, à ce titre, des outils de sensibilisation dédiés.

## 2. Des réglementations interdisant certains produits

### a) Des pays qui se penchent petit à petit sur la question

En raison des préoccupations concernant la toxicité environnementale de certains filtres UV, plusieurs états et pays où la conservation des récifs coralliens est un enjeu majeur, ont adopté une législation interdisant l'utilisation de certains de ces produits.

En 2018, Hawaï est devenu le premier État des États-Unis à adopter une loi interdisant la vente et la distribution de PPS contenant de l'oxybenzone et de l'octinoxate, filtres retrouvés dans près des trois quarts des PPS actuellement sur le marché américain.

Key West, en Floride, a suivi l'exemple, ce qui en fait la première ville à interdire la vente de ces produits. Les îles Vierges américaines ont également interdit les PPS contenant de l'oxybenzone, de l'octinoxate et de l'octocrylène. Des lois similaires ont été approuvées à Bonaire et dans les réserves naturelles du Mexique.

### b) Palaos, un modèle

L'archipel des Palaos, situé en Micronésie, va plus loin en interdisant l'importation, la distribution, la vente, la fabrication et l'introduction dans la République de PPS contenant un ou plusieurs ingrédients considérés comme néfastes pour les organismes marins et listés dans un tableau présent en Annexe 2. Cette interdiction est entrée en vigueur le 1<sup>er</sup> janvier 2020.

Si l'archipel de Palaos a décidé d'aller aussi loin c'est parce qu'il est réputé pour la richesse de sa vie marine, et considéré comme l'une des plus belles destinations pour la plongée. La concentration importante de touristes dans l'archipel, et donc de crème solaire, pourrait endommager de façon irréversible ses fonds riches en coraux et en diversité.

Ainsi, le gouvernement a décidé d'interdire l'importation et la vente de toute crème solaire contenant un ou plusieurs des produits listés, sous peine de confiscation et d'une amende de 1 000 \$.

Le président des Palaos précise que ça leur « est égal d'être le premier pays à interdire ces produits chimiques, et nous ferons ce qu'il faut pour que cela se sache. Avec une meilleure éducation et prise de conscience, d'autres gouvernements auront suffisamment confiance pour prendre les mesures nécessaires"

L'Autorité des visiteurs des Palaos participe à la campagne de sensibilisation pour s'assurer que les voyageurs qui viennent à Palaos pour faire de la plongée, du snorkeling ou simplement se prélasser sur la plage soient au courant de cette nouvelle loi. Des panneaux d'affichage doivent être installés à l'aéroport pour informer de cette nouvelle réglementation sur les crèmes solaires "toxiques pour les récifs". Les agences de voyage disposent également de brochures, dépliants et autocollants à diffuser pour informer les touristes qu'il existe des produits alternatifs vendus dans les magasins des Palaos.

Cette nouvelle réglementation adopte une approche révolutionnaire basée sur le principe de précaution. Les Palaos sont le premier pays au monde à interdire dans les PPS tout actif ou conservateur toxique ou suspecté d'être toxique pour les coraux.

Le Ministère des Richesses naturelles, de l'Environnement et du Tourisme reste cependant ouvert aux avancées scientifiques et indique que si de nouvelles études révèlent que d'autres ingrédients devraient être bannis ou à l'inverse prouvent qu'un ingrédient listé n'est en réalité pas toxique pour les coraux, la liste des ingrédients interdits pourra être modifiée.

Cette réglementation limite essentiellement les écrans solaires légaux à ceux qui utilisent exclusivement de l'oxyde de zinc et/ou du dioxyde de titane comme ingrédients actifs et ne contiennent pas de parabènes, de triclosan, de triclocarban ou phénoxyéthanol.

En plus de contribuer à la protection de l'environnement des Palaos, cette réglementation fait des Palaos une destination qui éduque les voyageurs au tourisme responsable et sensibilise à la protection de l'environnement.

Ainsi des réglementations sont mises en place pour protéger les écosystèmes marins de ces contaminants de plus en plus présents. On pourrait aussi imaginer des recommandations adaptables en fonction du contexte, pour les stations balnéaires très peuplées par exemple, où les PPS sont souvent retrouvés à des concentrations très élevées.

### c) L'Europe et la France

L'Europe et tout particulièrement la France sont concernées à cause de leur littoral étendu et leurs nombreuses zones récifales. Réparti dans différentes régions océaniques, le littoral français héberge près de 10% des récifs mondiaux. Pourtant les réglementations en vue d'une protection de cet habitat tardent à évoluer.

Des propositions de résolution du Parlement Européen ont déjà été émises concernant notamment l'interdiction de l'oxybenzone dans les produits cosmétiques :

« Le Parlement européen,

– vu l'article 133 de son règlement,

- A. considérant que l'oxybenzone est utilisée dans les produits cosmétiques, et plus particulièrement dans les crèmes solaires pour lutter contre les ultraviolets;
- B. considérant qu'une nouvelle étude, publiée le 20 octobre dans la revue *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, confirme la dangerosité de cette substance sur les coraux, qui agit sur les larves de corail comme un perturbateur endocrinien et endommage leur ADN, provoquant leur mort par enfermement dans leur propre squelette;
- C. considérant qu'au moins 10 % des récifs mondiaux sont confrontés à un risque de forte exposition à ce produit;
- D. considérant que l'Europe est concernée par la protection du corail en raison de ses territoires ultrapériphériques (outre-mer) et méditerranéens;
- E. considérant que l'oxybenzone est également nocive pour la santé humaine, ce qui a conduit l'Union européenne à en limiter la concentration dans les produits cosmétiques;
1. demande aux États membres et à la Commission d'interdire l'oxybenzone dans les produits cosmétiques ;
  2. charge son Président de transmettre la présente résolution, accompagnée du nom des signataires, à la Commission, au Conseil et aux États membres. »

Le règlement REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals) est un règlement du Parlement européen et du Conseil de l'Union européenne, qui a pour but d'assurer la protection de la santé humaine et de l'environnement contre les risques potentiels des produits chimiques. Il vise à supprimer progressivement dans l'Union Européenne les substances chimiques les plus dangereuses. L'agence européenne des produits chimiques (ECHA) est chargée de s'assurer de l'application de ce règlement.

Concernant l'évaluation des ingrédients cosmétiques, la Commission européenne décide de l'autorisation ou de l'interdiction d'ingrédients, en se basant sur les évaluations du Comité scientifique pour la sécurité des consommateurs (SCCS). Le SCCS analyse les ingrédients de manière individuelle.

C'est au fabricant (ou l'importateur) de démontrer l'innocuité de ces substances pour l'homme et l'environnement, par des études réalisées avant la mise sur le marché. Tout produit cosmétique mis sur le marché au sein de l'Union Européenne doit posséder un DIP (Dossier Information produit) qui synthétise les risques toxicologiques des différents

ingrédients et permet de faire l'évaluation de la sécurité pour la santé humaine du produit cosmétique.

En France, les agences nationales de sécurité sanitaire, ANSES et ANSM, jouent un rôle de cosmétovigilance. La DGCCRF joue également un rôle de contrôle sur la composition des produits et l'information du consommateur.

Les substances présentant à la fois un risque pour la santé et pour l'environnement devraient être prudemment étudiées en Europe afin d'éventuellement appliquer un principe de précaution, de la même manière que dans les pays qui ont décidé de durcir leur réglementation.

### 3. Les systèmes de traitement des eaux usées

Nous l'avons vu, une partie des filtres UV retrouvés dans l'environnement marin provient des effluents de station d'épuration des eaux usées.

De nombreuses usines de traitement des eaux usées dans le monde, dont le Brésil, la Suisse, la Corée, la Chine, le Japon, la Thaïlande et les États-Unis, ont démontré qu'il est parfois difficile de retirer certains filtres organiques des eaux usées en raison des propriétés lipophiles des filtres UV. Or cela dépend des composés mais aussi des équipements d'épuration. (25) Les îles par exemple, qui représentent très souvent des réservoirs essentiels de biodiversité, ont parfois des difficultés de mise en place de systèmes de traitement des eaux usées. Il faudrait s'assurer de la mise en place de systèmes de traitement des eaux usées efficaces et de manière plus exhaustive à travers le monde.

#### B. Performance des études de toxicité

##### 1. Besoin d'uniformiser les études

Aujourd'hui, il n'y a pas de directives ou de normes spécifiquement établies pour étudier la toxicité des filtres UV sur les organismes marins. Une uniformité des études au niveau mondial faciliterait la comparaison et la mise en commun des résultats.

Des études de références devraient être recommandées sur des espèces sélectionnées, avec des critères d'évaluation et des paramètres définis : tels que les milieux d'exposition, les matériaux, les concentrations testées et les temps d'exposition. (34)

Les expériences en laboratoires sont réalisées dans des conditions contrôlées mais toutes les variables environnementales ne peuvent pas être prises en compte. Les variations de paramètres tels que la température, la salinité, la teneur en nutriments, matière organique et rayonnement UV vont influencer le devenir des composés dans l'environnement marin. Par exemple, nous avons vu précédemment que l'augmentation de température a un effet

synergique avec les filtres UV organiques sur le blanchiment du corail. Il y a donc un réel besoin de standardiser les méthodes analytiques et de définir les paramètres à étudier.

## 2. Besoin d'études plus exhaustives : beaucoup de filtres et excipients n'ont pas fait l'objet d'études

Comme déjà évoqué dans la partie III.B.1.b., il existe une soixantaine de filtres UV autorisés dans le monde (dont une trentaine en Europe), et seulement une quinzaine ont fait l'objet d'études toxicologiques vis-à-vis des organismes marins. Beaucoup d'ingrédients et de paramètres n'ont pas été testés.

Certains composés ont fait l'objet de trop peu d'études pour pouvoir tirer des conclusions sur une réelle innocuité de ces filtres pour l'environnement marin, or certains représentent peut-être de meilleures alternatives, moins nocives pour le biote marin, avec pour certains des caractéristiques de formulation ou de photoprotection intéressantes.

De plus comme nous l'avons vu également à la fin du chapitre sur l'impact des filtres organiques, les rayonnements UV peuvent induire des modifications des filtres. Les produits issus de ces modifications peuvent être plus nocifs que le produit natif et nécessitent donc également des études de toxicité.

## 3. Besoin de plus d'études sur les formules globales

Comme évoqués dans le chapitre traitant des excipients et formules globales, les excipients sont présents en quantité importante dans les PPS, il est donc important d'évaluer leur toxicité pour les organismes marins.

Une synergie de toxicité peut apparaître lors de la combinaison de différents composés comme par exemple avec l'octocrylène et l'octinoxate, d'où l'importance de tester les formules globales.

### C. Le rôle des laboratoires cosmétiques

#### 1. RSE, communication et image de l'entreprise

##### a) Responsabilité sociale des entreprises

#### Définition et généralités

La RSE (Responsabilité Sociale des Entreprises, ou Responsabilité Sociétale des Entreprises) regroupe l'ensemble des pratiques mises en place par les entreprises pour répondre aux préoccupations en matière sociale, environnementale, éthique, de droits de l'homme et du consommateur dans leurs activités. Ces actions sont réalisées afin de suivre les principes du

développement durable, c'est-à-dire être économiquement viable, avoir un impact aussi positif que possible sur la société mais aussi respecter au mieux l'environnement. (59)

La Commission Européenne définit la RSE comme « la responsabilité des entreprises vis-à-vis des effets qu'elles exercent sur la société » ou encore « l'intégration volontaire des préoccupations sociales et écologiques des entreprises à leurs activités commerciales et leurs relations avec leurs parties prenantes. Être socialement responsable signifie non seulement satisfaire pleinement aux obligations juridiques applicables, mais aussi aller au-delà et investir « davantage » dans le capital humain, l'environnement et les relations avec les parties prenantes ».

#### La réglementation et les normes RSE en France

En France, la réglementation impose un rapport RSE, elle oblige les entreprises à rendre publiques leurs performances en matière de développement durable. Les entreprises sont ainsi incitées à mettre en place des stratégies RSE afin de ne pas se forger une mauvaise image.

#### Image de l'entreprise, communication et RSE

Le développement des préoccupations environnementales, sociales et économiques dans un contexte global de mondialisation rend l'enjeu de la responsabilité des entreprises d'autant plus important. La RSE devient indispensable pour améliorer l'image des entreprises auprès des consommateurs qui deviennent de plus en plus critiques.

Dans un monde de plus en plus concurrentiel, où le consommateur a le choix entre plusieurs produits similaires, l'image de la marque est primordiale pour faire la différence ! Les entreprises l'ont bien compris et la communication RSE est l'une des clefs de réflexion essentielle ces dernières années. Les entreprises cherchent à faire connaître leurs actions, les valoriser, et ainsi améliorer leur image.

Plusieurs études montrent qu'une part importante de l'idée que les consommateurs se font d'une entreprise est liée directement aux enjeux de RSE : environnement, gouvernance, impact sur la société... Concernant le secteur des produits cosmétiques, les laboratoires l'ont bien compris et relèvent le pari en s'adaptant aux tendances actuelles.

#### b) Tendances cosmétiques 2020 : clean beauty, green beauty, bio

De manière générale, qu'il s'agisse de grands groupes ou nouvelles marques, les laboratoires font le ménage dans leurs formules afin de supprimer les ingrédients controversés. Les listes d'ingrédients se simplifient et le pourcentage de composés d'origine naturelle et végétale augmente. Tout cela a pour objectif de retenir des clients qui ont tendance à se désengager

et à moins consommer et d'attirer à nouveau les consommateurs. En effet, en 2019, 54 % des consommateurs se déclaraient inquiets quant à la qualité et la composition des produits. (60)

On note trois tendances et axes de développement :

#### La clean beauty

Le premier axe de développement est la clean beauty, soit des formules plus « propres », sans ingrédient indésirable ou controversé, parfum, conservateur, allergène potentiel, silicone, colorant, produit suspecté d'être perturbateur endocrinien...

Ce « grand ménage » conduit à des produits aux compositions simplifiées et à de plus en plus de transparence pour rassurer le consommateur en indiquant, par exemple, la liste des ingrédients sur la face avant du packaging et en expliquant le rôle de chaque ingrédient. Cet effort de décryptage des listes INCI (International Nomenclature of Cosmetic Ingredients) est de plus en plus effectué par les marques sur les emballages ou sur leur site internet.

#### La green beauty

Les marques sont aussi de plus en plus nombreuses à utiliser et à mettre en avant un taux important d'ingrédients naturels dans leurs produits. C'est le cas par exemple, de la nouvelle gamme de la marque Nivea : Naturally Good. Le pourcentage d'ingrédients naturels est inscrit en gros sur un fond vert, sur la face avant des produits. Le groupe Beiersdorf auquel appartient Nivea a également lancé Florena, nouvelle marque de cosmétique naturelle certifiée Cosmos Natural.

#### Le bio

Plus de transparence et de naturel, mais aussi plus de bio. D'après IRI, entreprise spécialisée dans l'analyse de données, le chiffre d'affaires des cosmétiques bio a augmenté de 66 % en 2019 pour atteindre 213 millions d'euros. Une augmentation due à la demande des consommateurs et au fort développement de l'offre.

Deux tendances sont observées :

- Le bio generalist : des marques conventionnelles qui lancent des gammes certifiées bio. Ex : lancement de Ushuaïa et Garnier bio.
- Le bio specialist : des marques spécialisées en cosmétique certifiée bio : ex : Léa nature

#### Une cible principale : les Millenials

Outre rassurer les consommateurs, ces tendances vers plus de naturalité sont aussi un moyen pour reconquérir les jeunes consommateurs. Les millennials, ou génération Y, qui regroupent l'ensemble des personnes nées entre le début des années 80 et la fin des années 90, se montrent particulièrement sensibles à la question environnementale et à la cause animale. 70% des 16-24 ans, vs 59 % pour l'ensemble de la population, se sentent concernés par le fait

que certains ingrédients utilisés dans les produits soins du corps ne soient pas durables. Ils sont en attente de produits responsables. Ils sont aussi sensibles à la cause animale et plébiscitent les produits végans. (61) De plus on peut se dire que l'influence de cette cible va continuer de se développer avec l'augmentation de son pouvoir d'achat.

Selon une étude réalisée par l'IFOP en septembre 2018, les Françaises se tournent vers les cosmétiques bio / naturels pour trois raisons :

- L'envie de préserver sa santé (ingrédients toxiques, substances controversées)
- La recherche d'efficacité (retour aux recettes de grand-mère, naturelles et éprouvées)
- La protection de l'environnement.

Face à cet engouement pour le « green », les marques conventionnelles doivent s'adapter si elles veulent rester concurrentielles. Mais, si l'envie de passer à une fabrication plus responsable y est, la transition est parfois complexe et les coûts importants.

### c) Greenwashing

Le greenwashing (ou écoblanchiment en français) est une stratégie de marketing et de communication. Sa définition selon Larousse est la suivante : « Utilisation fallacieuse d'arguments faisant état de bonnes pratiques écologiques dans des opérations de marketing ou de communication. »

Cette pratique consiste à utiliser abusivement des arguments écologiques ou engagés pour donner une image plus écoresponsable et naturelle et ce à des fins commerciales. Le greenwashing laisse entendre au consommateur qu'il achète un produit plus naturel, plus sain et/ou plus écologique alors que la réalité ne correspond pas ou insuffisamment aux idées ou aux messages transmis.

Ce terme a été créé au début des années 1990 par des ONG souhaitant dénoncer certaines pratiques des grands groupes industriels et est devenu très populaire aujourd'hui du fait de l'augmentation de cette pratique.

Il génère une confusion pour le consommateur pour qui il n'est pas toujours simple de différencier le greenwashing d'une communication sur un réel engagement RSE. En France, l'ARPP (Autorité de régulation professionnelle de la publicité) et l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) tentent d'encadrer et de limiter cette pratique.

En cosmétique, la mise en place d'une stratégie de communication verte est une pratique courante car c'est un moyen pour les marques de profiter de l'engouement croissant pour le naturel, les produits sains et respectueux de l'environnement.

Cette pratique peut par exemple passer par le recours par certaines marques à des « labels verts maison », autoproclamés. Cette autolabellisation n'a aucun caractère officiel même s'ils peuvent révéler une certaine qualité écologique ou environnementale.



Figure 17- Exemple d'autolabels "green"

## 2. Les produits certifiés bio

L'association Cosmébio a été créée en 2002 et rassemble des entreprises qui s'engagent autour d'une cosmétique bio et durable. Cosmébio accompagne les marques et guide les consommateurs vers les cosmétiques naturels et bio *via* un label engagé. Pour obtenir ce label une marque doit respecter la charte Cosmébio et suivre le cahier des charges international COSMOS.

Le label encadre le produit dans sa globalité :

- la composition : les cosmétiques labellisés bio contiennent minimum 95% d'ingrédients d'origine naturelle. Une liste noire exclue les ingrédients controversés dont les filtres UV chimiques, les phtalates, parabènes, parfums de synthèse ... ;
- la fabrication : les procédés de fabrication sont encadrés afin d'exclure les techniques polluantes ou nocives pour l'homme ou l'environnement ;
- l'emballage : le recyclage est encouragé et les matériaux potentiellement utilisables sont encadrés ;
- l'étiquetage et la communication : pour une information transparente, les pourcentages d'ingrédients bio et d'origine naturelle doivent être indiqués sur l'emballage et aider le consommateur à faire un choix éclairé.

Un certificateur indépendant contrôle chaque année les produits labellisés pour vérifier que tous les critères sont respectés.

Ainsi, les PPS certifiés bio ne peuvent contenir de filtres chimiques et ne contiennent que des filtres minéraux. Les critères COSMOS posent également des conditions quant à l'utilisation de ces filtres et encadrent notamment la présence de nanoparticules dans ces produits.

Selon le règlement cosmétique 1223/2009, les fabricants doivent indiquer la présence des nanomatériaux dans la liste INCI par la mention [nano] inscrite à côté du nom du filtre. La définition de nanomatériau retenue est la suivante : « matériau insoluble ou bio-persistant, fabriqué intentionnellement et se caractérisant par une ou plusieurs dimensions externes, ou une structure interne, sur une échelle de 1 à 100 nm ».

L'ingrédient, dioxyde de titane ou oxyde de zinc, doit contenir :

« Moins de 50% en nombre de particules ayant une taille inférieure à 100 nm : soit sur 100 particules, au moins 50 doivent avoir une taille supérieure à 100 nm

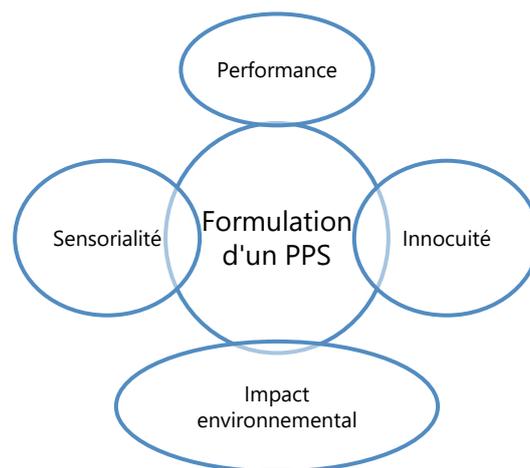
Moins de 10% en masse des particules ayant une taille inférieure à 100 nm : soit sur 100 g d'échantillon, plus de 90 g doivent être constitués de particules ayant une taille supérieure à 100 nm »

Cosmébio interdit de revendiquer la mention "sans nanoparticules" sur les packagings. En effet, il est actuellement difficile d'affirmer qu'un filtre minéral ne contient pas du tout de nanoparticules. Il est difficile de caractériser la taille et la proportion des particules. Des résultats différents peuvent donc être obtenus selon la méthode utilisée. Le principe de précaution est donc appliqué ici.

En règle générale, afin de savoir si un ingrédient est nano ou non, les laboratoires se basent sur les documents fournis par leurs fournisseurs d'ingrédients.

### 3. Formulation plus respectueuse de la santé et de l'environnement

Un produit de protection solaire doit avant tout être performant, il doit être efficace et protéger la peau des méfaits du soleil, être résistant à l'eau et pouvoir se conserver. De plus, l'application de la crème solaire par le consommateur doit rester un moment agréable. Les galénistes essaient donc de créer la texture idéale : légère, transparente, non grasse, mate... Il faut donc composer entre performance, innocuité, galénique, et risque de toxicité environnementale, ce qui rend la formulation des PPS très complexe.



Concernant la toxicité environnementale ou les risques pour la santé humaine, il convient de souligner que les filtres UV ne sont pas retrouvés uniquement dans les PPS et qu'il serait raisonnable de ne plus les incorporer là où ils ne sont pas indispensables.

a) Éviter les filtres là où ils ne sont pas indispensables

Un véritable paradoxe existe concernant l'utilisation des filtres UV. En effet, si les filtres UV contenus dans les PPS alimentent le débat en matière de toxicité humaine et environnementale, l'utilisation de PPS reste cependant un geste indispensable lors d'une exposition prolongée pour se protéger des effets néfastes du soleil. L'utilisation de filtres UV dans ce cas est donc nécessaire et bénéfique. Pourtant, ces filtres ne sont pas retrouvés que dans les PPS où leur rôle est essentiel. Ils sont retrouvés dans de nombreux produits (d'hygiène, de soin ou encore de maquillage), où l'utilité et le rapport bénéfice risque sont plus difficilement identifiables comme positifs.

De plus en plus de produits hors gammes solaires indiquent une protection UV. Certaines crèmes de jours vont, par exemple, arborer un SPF30. La question qui se pose alors est : est-il réellement intéressant de se protéger des rayons du soleil lorsqu'on réalise un trajet maison-bureau par exemple ?

Plus surprenant encore, certains de ces produits n'indiquent pas qu'ils possèdent des filtres UV, ils ne mentionnent pas de FPS. Dans ce cas, le rôle de ces ingrédients est uniquement de l'ordre de la formulation : ils sont utilisés comme stabilisateurs de formule, pour protéger les composés photo-labiles. En effet, comme l'indiquent Céline Couteau et Laurence Coiffard, étant donné qu'il ne « s'agit pas de produits solaires, aucune mention n'est règlementairement requise à un quelconque indice d'efficacité (SPF, Sun Protection Factor, par exemple) ».

Ces deux pharmaciens, auteurs du blog « Regard sur les cosmétiques », ont rédigé un article intitulé « Stop aux filtres dans les cosmétiques ! ». (62) Elles y mettent en avant le paradoxe entre les réflexions en termes de tolérance chez l'homme et d'effet polluant pour l'environnement des filtres UV dans les PPS et leur présence dans un grand nombre d'autres produits cosmétiques. Elles se sont intéressées à ces filtres et ont dressé la liste de ceux qui sont le plus fréquemment rencontrés. Concernant les produits cosmétiques non solaires porteurs de SPF les auteurs constatent qu'ils n'assurent pas forcément une protection UVA suffisante et qu'ils « brouillent » le message de santé publique, puisqu'ils sont souvent destinés à être utilisés une seule fois dans la journée (par exemple, une crème de jour appliquée le matin) alors que les PPS doivent être réappliqués toutes les deux heures.

Parmi les filtres UV couramment retrouvés dans de nombreux produits non PPS : les benzophénones et l'octinoxate. Or ces filtres sont suspectés d'être des perturbateurs endocriniens pour l'homme et nous avons vu qu'ils représentent une menace pour les organismes marins.

Ces filtres peuvent notamment être retrouvés dans des parfums où ils sont associés à de l'alcool. Or l'alcool est un promoteur d'absorption, il va donc favoriser la pénétration des filtres dans la peau. Ces filtres peuvent également se retrouver dans des après-rasages. Dans

ce cas, ils sont appliqués sur une peau lésée ce qui va également favoriser leur pénétration dans la peau.

Certains produits peuvent associer de nombreux filtres. Les auteurs donnent notamment l'exemple d'une eau de toilette Cacharel® qui compte 4 filtres dans sa liste d'ingrédients.

Les auteurs concluent : « En pratique, si l'utilisation des produits solaires restent un moyen parmi d'autres dans la lutte contre les méfaits du soleil, il serait toutefois raisonnable eu égard au principe de précaution de n'utiliser les filtres qu'à cette fin afin de diminuer les taux d'exposition des individus et de veiller à ne pas polluer l'environnement « gratuitement ». »

b) Éviter les filtres les plus nocifs (pour la santé et l'environnement)

Nous l'avons vu dans la partie concernant la toxicité des filtres UV sur les organismes marins, certains de ces composés ont été largement étudiés et ont révélé une toxicité pour l'environnement et le biote marin non négligeable :

Liste filtres UV avec suffisamment d'études pour être considérés comme nocifs pour l'environnement :

**Benzophénone-3**

**4-Methylbenzylidene Camphor (4-MBC)**

**Ethylhexyl Methoxycinnamate (EHMC)**

**Octocrylène**

En plus d'être toxiques pour l'environnement nous avons également soulevé que certains peuvent présenter un risque pour la santé. Il peut s'agir d'allergènes ou d'ingrédients suspectés d'être des perturbateurs endocriniens.

Un des objectifs de REACH est de remplacer les substances les plus dangereuses pour la santé et pour l'environnement par des substances plus sûres. Il peut donc interdire des ingrédients qui étaient autorisés par le règlement cosmétique.

Le CoRAP (Community Rolling Action Plan) est un plan d'action de l'ECHA (Agence Européenne des Produits Chimiques) qui dresse une liste de substances chimiques qui doivent être évaluées en priorité en fonction du danger qu'elles représentent : PBT (persistance,

bioaccumulation et toxicité), PE (perturbation endocrinienne), ou CMR (cancérogénicité, mutagénicité et reprotoxicité c'est-à-dire présentant une toxicité pour la reproduction).

Les ingrédients CMR sont en général interdits dans les cosmétiques même si quelques dérogations existent.

En revanche, en ce qui concerne les perturbateurs endocriniens, les choses sont en train d'évoluer. Selon l'ANSES, un perturbateur endocrinien est une substance qui « dérègle le fonctionnement hormonal des organismes vivants, qui agit à des doses très faibles et qui peut ainsi entraîner des effets néfastes sur la santé et l'environnement ». En affectant le système endocrinien ils peuvent entrer en cause dans le développement de cancers hormonodépendants, de troubles de la reproduction, diabète, obésité etc.

Le site EDLists, fruit d'une collaboration entre la Belgique, le Danemark, la Suède, Les Pays-Bas et la France établit 3 listes de substances suspectées ou avérées perturbateurs endocriniens.

En 2018, la Commission Européenne a publié une Stratégie vers un cadre complet en matière de perturbateurs endocriniens (63), ainsi qu'un rapport concernant les PE dans la réglementation cosmétiques (64).

Parmi les substances en cours d'évaluation ou faisant l'objet d'appel à données de la part de l'Union Européenne, on retrouve :

Liste des filtres UV suspectés d'être perturbateurs endocriniens :

**4-MBC**

**Benzophénones dont la Benzophénone 3**

**EHMC (octinoxate)**

**Ethylhexyl salicylate**

**Homosalate**

**Octocrylène**

**Isoamyl p-methoxycinnamate**

Certaines de ces substances ont fait l'objet d'une évaluation des risques sanitaires par l'ANSM qui a, par exemple, émis un avis défavorable, comme évoqué précédemment, quant à

l'utilisation de la BP-3 chez l'enfant de moins de 10 ans à une concentration de 6% (concentration maximale autorisée en tant que filtre UV) dans les produits cosmétiques.

L'exposition solaire aux plus jeunes âges de la vie augmente fortement le risque de développer un cancer cutané à l'âge adulte, la protection solaire de l'enfant est ainsi essentielle. Cependant, les enfants sont également particulièrement sensibles à l'exposition aux substances chimiques présentes dans les produits du quotidien et notamment à l'exposition aux perturbateurs endocriniens. Une exposition répétée à ces substances, même à de faibles doses, peut augmenter le risque d'apparition de pathologie chronique à plus ou moins long terme. Il est primordial de porter une attention particulière à la composition des produits destinés aux enfants afin de protéger leur santé. Je tiens à rappeler ici que l'éviction solaire et le port de vêtements anti-UV aux plus jeunes âges restent à recommander. Le port d'un t-shirt anti-UV permet de diminuer de 50% la quantité de crème solaire appliquée sur le corps. Le rapport bénéfice / risque entre la protection contre les effets néfastes du soleil et les risques engendrés par les substances préoccupantes devrait constamment être pris en considération.

Des applications ou sites internet peuvent aider le consommateur à repérer ces ingrédients dans les produits, parmi les plus connues on retrouve notamment INCI Beauty et Yuka, qui après l'alimentaire s'est tourné vers les produits cosmétiques. Attention, les critères de notation de ces applications sont différents et leurs données doivent être prises avec du recul.

De plus, un rapport vient d'être publié par WECF et Agir pour l'Environnement sur les substances préoccupantes dans les produits solaires pour enfants. (65). Dans leur enquête, ils ont étudié la composition de 71 produits solaires pour enfants et recensé 29 ingrédients problématiques dans ces produits (perturbateurs endocriniens, allergènes, impact néfaste sur l'environnement, nanoparticules...). Ils ont classé ces ingrédients en 3 catégories : substances extrêmement préoccupantes (rouge), très préoccupantes (orange), préoccupantes (jaune).

Ils ont également vérifié si les fabricants respectaient bien l'obligation d'information sur la présence de nanoparticules en testant 3 produits sur le marché.

Leurs principales conclusions sont les suivantes :

- Aucun des 71 produits ne présente pas du tout de substance préoccupante
- 9 des 71 produits contiennent au moins 10 substances préoccupantes dans leur composition
- Les 3 produits analysés contiennent des nanoparticules pourtant la mention [nano] n'est pas présente sur le packaging
- 7 substances classées en rouge sont reconnues pour leurs effets néfastes sur l'environnement marin.

Cette étude comporte un tableau référençant les différentes crèmes solaires pour enfant ayant fait partie de l'étude et leur composition (cf. annexe 3). La synthèse des filtres classés comme extrêmement nocifs est répertoriée dans le tableau 7.

Noms	Fonction	Famille	Nocif pour la santé	Nocif pour l'environnement
4-methylbenzilidene camphor (4-MBC)	Filtre UV	Dérivé du camphre	oui	oui
BHT butylated hydroxytoluene ou 2,6-di-tert-butyl-p-cresol	Stabilisant (antioxydant)	Composés phénoliques	oui	oui
Cyclohexasiloxane ou D6 ou dodecamethylcyclohexasiloxane	Émollient (facilite l'étalement)	Siloxanes (silicones)	oui	oui
Cyclopentasiloxane ou D5 ou Dodecamethylcyclopentasiloxane	Émollient (facilite l'étalement)	Siloxanes (silicones)	oui	oui
Dioxyde de titane nano	Filtre UV	Oxyde métallique	oui	oui
Ethylhexyl methoxycinnamate ou octylmethoxycinnamate (OMC) ou octinoxate	Filtre UV	Cinnamates	oui	oui
Homosalate	Filtre UV	Salicylates	oui	oui
Octocrylène	Filtre UV	Cinnamates	oui	oui
Oxyde de zinc nano	Filtre UV	Oxyde métallique	oui	oui
Phénoxyéthanol	Conservateur, biocide	Éthers de glycol	oui	peu de données

*Tableau 7 - Liste des ingrédients classés extrêmement préoccupants dans l'étude menée*

Des labels apparaissent également au sujet de l'impact sur les océans. Certains sont des autotags. Comme expliqué précédemment, les marques se les attribuent directement, cela ne signifie pas qu'il n'y a pas de preuve, car les allégations sur un produit doivent être prouvées, mais il s'agit d'un argument marketing mis en avant par la marque. C'est le cas par exemple du slogan « Skin protect, Ocean respect » de la marque Avène. D'autres sont des labels mis en place par des associations. Par exemple, aux Etats-Unis, le professeur Craig Downs est directeur du Haereticus Environmental Laboratory, une organisation à but non lucratif qui a mis en place un label nommé « Protect Land and sea » qui certifie qu'un produit portant ce label ne contient aucun des ingrédients inscrits sur leur « HEL list » :

- Aucune forme de microbilles de plastique
- Nanoparticule de zinc ou de dioxyde de titane
- Oxybenzone
- Octinoxate
- 4-methylbenzilidene camphor
- Octocrylene
- Para-aminobenzoic acid (PABA)
- Methyl Paraben
- Ethyl Paraben
- Propyl Paraben
- Butyl Paraben
- Benzyl Paraben
- Triclosan



*Figure 18 - Label Protect Land & Sea*

### c) Éviter les sprays

Ici encore, à la fois pour la santé et pour l'environnement, il vaudra mieux opter pour des laits ou des crèmes en flacon ou tube plutôt que des sprays ou aérosols. En effet les sprays et les aérosols vont déposer des produits chimiques partout sur le sable autour de vous. Lorsque la marée monte, ce sable, couvert de composés chimiques, est ramené dans l'océan, ce qui entraîne une contamination supplémentaire. De plus, lorsqu'il pleut, ces résidus chimiques pénètrent plus profondément dans le sable, endroit où les tortues viennent pondre leurs œufs. Le risque d'inhalation pour le consommateur est également plus important, c'est d'ailleurs la raison pour laquelle certains filtres sont interdits sous ces formes-là.

### d) Des formule simplifiées, naturelles, biodégradables

Afin de minimiser l'impact environnemental, les formules doivent être simplifiées, avec le moins d'ingrédients superflus possible, le moins de filtres UV mais tout en assurant une bonne protection. Les conservateurs et autres ingrédients devront être sélectionnés pour assurer une bonne stabilité de la formule mais également une bonne biodégradabilité.

La biodégradabilité d'une substance organique est sa capacité à être dégradée par un processus biologique (action bactérienne), en molécules plus simples et plus petites (gaz carbonique, eau, sels minéraux).

### e) Des formules résistantes à l'eau

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, pour avoir une bonne performance, un PPS doit avoir une bonne rémanence c'est-à-dire être capable de conserver son efficacité dans les conditions normales d'utilisation. Cette bonne rémanence est représentée notamment par sa résistance à l'eau. Mais cette résistance à l'eau peut également permettre un meilleur maintien du PPS sur la peau, et moins de relargage dans l'eau.

Attention cependant, une diminution du relargage de crème solaire lors de la baignade va peut-être diminuer la concentration de polluants dans les zones touristiques récifales, mais cela ne signifie pas qu'il n'y aura pas du tout d'impact sur les organismes marins. Cela n'empêchera pas un relargage de ces ingrédients lorsque l'individu va prendre sa douche par exemple. Cela dépendra dans ce cas du système de traitements des eaux usées.

## 4. Nouvelles pistes de recherche et développement

### a) Filtres naturels

De nouvelles pistes de recherche ont été étudiées ces dernières années, notamment sur des filtres inspirés des mécanismes de photoprotection naturelle de divers organismes. En effet,

de nombreux organismes dans la nature ont développé leurs propres mécanismes photoprotecteurs. L'utilisation de ces composés naturels est donc à l'étude. Plusieurs types de métabolites secondaires sont connus pour agir comme protections solaires chez les plantes et les animaux : la mélanine chez l'homme, la scytonémine chez les cyanobactéries, la mycosporine et les acides aminés de type mycosporine (MAA) avec une distribution phylogénétique à l'échelle mondiale et les caroténoïdes dont la biosynthèse peut être UVB induite chez les cyanobactéries. Des études sont faites en Australie en partenariat avec le CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation : organisme gouvernemental australien pour la recherche scientifique) afin de développer des filtres UV imitant la protection UV naturelle des coraux, des acides aminés de type MAA.

#### b) Voie orale

Booster la photoprotection naturelle de la peau semble une option intéressante pour protéger des effets néfastes tout en réduisant la nécessité d'une protection topique qui se relargue dans les océans. Les processus moléculaires contrôlant la mélanogénèse étant de mieux en mieux connus, on peut envisager qu'il sera un jour possible de réguler plus finement la pigmentation cutanée et d'ainsi diminuer le risque carcinogène lié à l'exposition. (6)

Les mécanismes de la mélanogénèse sont de mieux en mieux connus et on peut espérer, être un jour capable de réguler plus finement la pigmentation cutanée afin de diminuer le risque de développement de cancers lié à l'exposition solaire. (6)

#### D. Responsabilité du consommateur : conseils pour une conduite plus écoresponsable

Afin d'avoir une conduite plus respectueuse de l'océan voici quelques conseils pour les consommateurs qui souhaitent se protéger des méfaits du soleil tout en ayant le moins d'impact possible sur les organismes marins. Ces conseils sont synthétisés ici dans une fiche conseil :

## Protéger sa peau, respecter les océans !



### Exposez-vous correctement !

Essayez de rester à l'ombre aux heures de plus fort ensoleillement



Pensez à adopter une protection vestimentaire lors de vos activités



*Le port d'un t-shirt anti-UV permet de diminuer de 50% la quantité de crème solaire utilisée.*

### Choisir ses produits de protection solaire

Sélectionnez un PPS adapté à votre phototype

Renouvelez régulièrement l'application

Gardez un regard critique sur la composition : certains composés représentent un risque à la fois pour votre santé et pour l'environnement (cf. liste des ingrédients à éviter)

### Évitez les filtres UV là où ils ne sont pas indispensables !

Évitez d'utiliser des produits quotidiens (parfums, soins, shampoings) possédant des filtres UV dans leur composition.



### Boostez votre photoprotection naturelle !

Une alimentation équilibrée ou bien une supplémentation par voie orale, peuvent vous aider à compléter la photoprotection cosmétique.



### À savoir !

Évitez la crème solaire avant la baignade n'empêche pas la pollution des océans car les ingrédients se retrouveront dans les eaux usées après votre douche.



### Évitez les sprays et les aérosols !

Bien que ce format soit très pratique, il favorise l'exposition pulmonaire et représente un risque de diffusion dans l'environnement au moment de l'application.



ATTENTION ; PAS D'EXPOSITION POUR LES ENFANTS DE MOINS DE 3 ANS

### Liste ingrédients à éviter :

- 4-méthylbenzilidène camphor (4-MBC)
- Benzophénones-3
- Ethylhexyl methoxycinnamate (octinoxate, EHMC)
- Octocrylène
- Dioxyde de titane nanoparticulaire
- Oxyde de zinc nanoparticulaire
- Ethylhexyl salicylate
- Homosalate
- BHT
- Cyclohexasiloxane
- Cyclopentasiloxane
- Phenoxyethanol
- Triclosan
- Ethylparaben, butylparaben, benzylparaben, methylparaben

Ne touchez qu'avec les yeux !  
Attention aux écrans de protection aux corps de palme !



## CONCLUSION

Les océans sont aujourd'hui plus que jamais menacés.

On parle souvent de la forêt comme du poumon de la planète, mais sans océans, il n'y aurait pas de vie, nous n'existerions pas. Pendant des années nous avons pensé qu'il n'était pas possible de leur nuire. Face à leur immensité, nous nous sommes confortés dans le fait que nous pouvions y puiser indéfiniment des ressources et y introduire ce que nous voulions. Aujourd'hui nous le savons, ce que nous mettons et retirons des océans a un impact ! Nous sommes en train de détruire un écosystème qui a mis des milliards d'années à se construire.

La menace représentée par la pollution chimique dont celle représentée par nos produits de soin est trop souvent non considérée ou considérée comme secondaire. Il est en effet difficile de réaliser que la crème solaire dont on s'enduit le corps lors d'une chaude journée d'été ou encore la crème de jour que l'on applique le matin sur son visage représente une menace pour les récifs coralliens. Cependant, multiplié par des millions de consommateurs, cela représente des dizaines de milliers de tonnes de crème solaire relarguées dans les océans chaque année. Evidemment, d'autres menaces pèsent sur les océans : réchauffement climatique, pêche industrielle, pollution plastique, développement côtier... Mais, comme exposé dans cet ouvrage, la pollution chimique représentée par les filtres solaires, possède un impact néfaste important sur les formes juvéniles du corail, des poissons, des crustacés... Ainsi, le corail, fragilisé ou détruit par les changements de températures ou par d'autres facteurs, ne peut se reconstruire. Sa réparation devient impossible. Le taux de recrutement ou d'apparition de nouveaux coraux devient inférieur au taux de mortalité. Les coraux meurent, ne reviennent pas et avec eux, c'est tout un écosystème qui disparaît.

Afin de préserver leurs fonds marins, certains pays ont décidé d'établir des listes noires d'ingrédients à bannir des produits de protection solaire. En effet, les récifs représentent des ressources économiques essentielles pour leurs territoires. S'il n'y a plus de récifs, il y a moins de touristes, moins de pêche, moins de travail, moins d'économie locale. De plus, la destruction des récifs coralliens expose également à un risque accru de phénomènes météorologiques ou de catastrophes naturelles tels que les tsunamis. Les restrictions appliquées par ces Etats portent le plus souvent sur la distribution, elles poussent les laboratoires à repenser la formulation de leurs produits et représentent un relai d'information sur l'impact de certains ingrédients.

Si les choses ont commencé à évoluer, c'est grâce aux travaux de scientifiques qui ont su prouver l'impact néfaste de ces composés sur les organismes marins. J'ai eu la chance, lors de l'élaboration de cette thèse, de discuter avec certains des chercheurs les plus investis sur le sujet. Ils tentent d'alerter et de communiquer sur cet enjeu majeur. Bien que la recherche sur cette thématique doive continuer, les effets nocifs de certains de ces composés sur les organismes marins sont largement démontrés par les études de ces équipes scientifiques. Comme nous l'avons vu, une fois entrés dans le cycle environnemental, certains composés peuvent y persister pendant des années, provoquer des dommages à long terme ou encore s'accumuler dans les réseaux trophiques, jusque dans nos assiettes.

Afin de lutter contre cette menace, chacun a un rôle à jouer : les études sur ces composés doivent se poursuivre et se standardiser, la recherche de nouveaux moyens de protection solaire doit continuer (nouveaux filtres, voie orale, vêtements...), les réglementations doivent évoluer suite à une réévaluation du rapport bénéfice/risque prenant en compte l'impact environnemental, la sensibilisation et la diffusion d'informations éclairées sur le sujet doivent être relayées au maximum, les laboratoires et équipes marketing doivent tendre vers des formules plus éco-responsables, chacun doit prendre conscience de l'impact qu'il représente et veiller à s'exposer plus raisonnablement, à la fois pour protéger sa santé et l'environnement. Il nous faut changer nos habitudes.

La communication est essentielle. Beaucoup d'associations de préservation de la nature et des océans misent sur elle pour responsabiliser la population. Des supports pédagogiques et des ateliers de sensibilisations dans les écoles sont développés et mis en place par le Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire en partenariat avec Océanopolis. La France, disposant du 2ème espace maritime mondial, avec une part importante de la superficie des récifs coraliens, porte une réelle responsabilité en matière de conservation et de gestion durable des ressources marines. Elle s'est engagée fin 2017 dans une stratégie nationale pour la mer et le littoral.

La fondation Mission Blue créée par Sylvia Earl identifie des zones prioritaires, encore préservées, qui peuvent et doivent être protégées, appelées Hope Spots. Ces zones d'espoirs sont protégées de la pêche, du forage et du dégazage. Aujourd'hui environ 12% des terres à travers le monde sont protégées (ex : parcs nationaux, protection du littoral, etc.) alors que moins de 6% des océans le sont. L'un des objectifs de cette association est d'atteindre 30% d'aires marines protégées d'ici 2030.

D'autres scientifiques ou ONG travaillent à la réimplantation de coraux, pour favoriser la reconstruction de cet environnement. Octop'us, jeune ONG française engagée dans la protection et la préservation des océans, vise à sensibiliser et mettre en relation des acteurs engagés dans cette cause. Son fondateur, Hadrien Collot, a également lancé une marque de produits de protection solaire plus respectueux de l'environnement marin.

Des labels indépendants commencent à apparaître sur les produits de protection solaire. Le label Protect Land & Sea, créé par l'association Haereticus Environmental Laboratory, fondée par Craig Downs, a pour objectif d'identifier des produits plus respectueux des océans.

Le développement durable et la recherche pour une amélioration des systèmes de traitement des eaux usées, notamment sur les territoires insulaires, est également une piste à explorer.

L'engagement de certains laboratoires pour formuler des produits plus respectueux et l'avancée vers un marketing plus éco-responsable est une belle voie à suivre pour les chefs de produits et les équipes développement.

## ABRÉVIATIONS

**ANSES** : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

**ANSM** : Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé

**BP-1** : Benzophénone-1

**BP-3** : Benzophénone-3

**CSIC** : Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, Conseil Supérieur de la Recherche Scientifique

**DME** : Dose minimale érythémateuse

**ECHA** : Agence européenne des produits chimiques

**EHMC** : Ethylhexyl methoxycinnamate

**ERO** : Espèces réactives à l'oxygène

**ES** : Ethylhexyl salicylate

**ET** : Ethylhexyle triazone

**FPS** : Facteur de Protection Solaire

**HS** : Homosalate

**ICRI** : International coral reef initiative

**IFRECOR** : Initiative Française pour les Récifs Coralliens

**NOAA** : National Oceanic and Atmospheric Administration

**OC** : Octocrylène

**OD-PABA** : Ethylhexyl dimethyl PABA

**PPS** : Produit de protection solaire

**REACH** : Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals / Enregistrement, évaluation et autorisation des produits chimiques

**TDSA** : Terephthalylidene dicamphor sulfonic acide ou écamsule

**UV** : Ultraviolet

**4-MBC** : 4-Methylbenzylidene Camphor

## LEXIQUE

**Anthropique** : dû à l'activité humaine (ex : pollution anthropique).

**Bactérioplancton** : ensemble de bactéries composant le plancton.

**Bioaccumulation** : accumulation d'un contaminant dans les tissus d'un organisme à la suite de son absorption soit à partir de son milieu de vie soit à partir de l'ingestion de proies contaminées. Elle englobe la bioconcentration et la bioamplification.

**Bioamplification ou biomagnification** : absorption et augmentation de la concentration d'un contaminant au sein des organismes au fil de la chaîne alimentaire, suite à l'ingestion d'espèces du niveau trophique inférieur. Ainsi, si un végétal contient un contaminant à une certaine concentration, l'organisme ou animal herbivore qui consomme régulièrement ce végétal possédera dans ses tissus une concentration supérieure de ce même produit. Le prédateur de ce dernier possédera lui-même une concentration encore plus élevée.

**Bioconcentration** : absorption et augmentation de la concentration d'un contaminant dans les tissus d'un organisme *via* l'exposition à l'environnement. Les niveaux de contaminants deviennent plus élevés dans les organismes au fil de l'exposition à l'environnement.

**Biodégradabilité** : capacité d'une substance à être dégradée par un processus biologique (action bactérienne), en molécules plus simples et plus petites (gaz carbonique, eau, sels minéraux).

**Biote** : ensemble des organismes vivants (flore, faune, champignons, micro-organismes) présents dans un habitat (naturel, semi-naturel) ou biotope particulier.

**Biotope** : Milieu défini par des caractéristiques physicochimiques stables et abritant une communauté d'êtres vivants (ou biocénose). Le biotope et sa biocénose constituent un écosystème.

**Chromophore** : molécule ayant la faculté de changer de couleur, en réponse à une excitation lumineuse.

**Copépodes** : groupe de petits crustacés mesurant de 0.2 à 10 mm, vivant dans l'eau de mer et dans l'eau douce. En mer, ils forment la base du zooplancton et la nourriture des poissons.

**Endosymbiose** : association étroite de deux ou plusieurs organismes différents, mutuellement bénéfique, voire indispensable à leur survie.

**Film hydrolipidique** : film protecteur recouvrant la totalité de la surface de la peau. Il est constitué principalement de sueur, de sébum et d'eau.

**Greenwashing** : stratégie de marketing et de communication. Sa définition selon Larousse est la suivante : « Utilisation fallacieuse d'arguments faisant état de bonnes pratiques écologiques dans des opérations de marketing ou de communication. »

**Homéostasie** : Stabilisation, équilibre chez les organismes vivants de certaines caractéristiques physiologiques (pression artérielle, température, etc.).

**Hydroxylation** : Réaction chimique produite lorsqu'une molécule reçoit l'apport d'un groupement OH.

**Immunosuppression** : inhibition de l'activation du système immunitaire.

**Isomère** : corps chimique formé des mêmes éléments qu'un autre, dans des proportions identiques, mais dont la formule développée, c'est-à-dire l'agencement des atomes, et par conséquent les propriétés sont différentes.

**Liposoluble** : soluble dans les graisses, les huiles.

**Perturbateur endocrinien** : substance qui dérègle le fonctionnement hormonal des organismes vivants, qui agit à des doses très faibles et qui peut ainsi entraîner des effets néfastes sur la santé et l'environnement.

**Photolabile** : sensible au changement sous l'influence de l'énergie radiante et surtout de la lumière : instable en présence de lumière.

**Phytoplancton** : Ensemble des organismes aquatiques chlorophylliens composant le plancton.

**Plancton** : Du grec ancien *plagtós* (« errant »), le terme plancton désigne l'ensemble des espèces aquatiques (en eau douce ou dans l'océan) qui sont entraînées par le courant. Il représente la base de nombreux réseaux trophiques.

**Rémanence** : capacité à conserver son efficacité dans les conditions normales d'utilisation.

**Réseau trophique** : ensemble de chaînes alimentaires reliées entre elles au sein d'un écosystème

**Substantivité** : pour les filtres solaires : capacité à garder son pouvoir de filtration le plus longtemps possible une fois étalé sur la peau.

**Zooplancton** : ensemble d'espèces animales composant le plancton.

## REFERENCES

1. J-L Schmutz, M-F Avril. *Soleil et peaux : bénéfiques, risques et prévention*. Paris : Masson, 2002.
2. Jeanmougin, M. *Peau et soleil. Encyclopédie Médico-Chirurgicale*. 2000.
3. Larousse. [En ligne] <https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/actinique/899>.
4. De grugil, F-R. Photocarcinogenesis: UVA vs UVB. 2000, Vol. 319:359-66.
5. B, Andrieu. *Bronzage : une petite histoire du soleil et de la peau*. s.l. : CNRS Editions, 2008.
6. CEDEF. Comprendre la peau : les grandes fonctions de la peau. [En ligne] 2005. <https://cedef.org/enseignement>.
7. Méliissopoulos A., Levacher C. *La peau : structure et physiologie*. s.l. : Lavoisier, 2012.
8. Couteau C, Coiffard L. *Réponses à 50 questions sur le soleil et la peau*. s.l. : Le Moniteur des pharmacies, 2019.
9. OMS. *who.int*. [En ligne] [https://www.who.int/uv/intersunprogramme/activities/uv\\_index/fr/index1.html](https://www.who.int/uv/intersunprogramme/activities/uv_index/fr/index1.html).
10. CEDEF. Histologie de la peau et de ses annexes. [En ligne] 2011. <https://cedef.org/enseignement>.
11. M., Lacombe. *Abrégé d'anatomie et de physiologie humaines*. s.l. : Editions De Broeck, 2006.
12. J., Dubois. *La peau : de la santé à la beauté*. s.l. : Privat, 2007.
13. [microbiologiemedicale.fr](https://microbiologiemedicale.fr). [En ligne] <https://microbiologiemedicale.fr/peau-anatomie/>.
14. MC., Martini. *Introduction à la dermatopharmacie et à la cosmétologie*. s.l. : Lavoisier, 2011. 13-176.
15. ANSM. *Mise à jour portant sur les conditions d'étiquetage des produits de protection solaire*. 2007.
16. Commission Européenne. *RECOMMANDATION DE LA COMMISSION du 22 septembre 2006 relative aux produits de protection solaire et aux allégations des fabricants quant à leur efficacité*. notifiée sous le numéro C(2006) 4089.
17. Osterwalder U, Sohn M et al. *Global state of sunscreens*. s.l. : Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine, 2014. Vol.30(2-3), pp.62-80.
18. Commission Européenne. *Règlement (CE) 1223/2009*.
19. MC, Martini. *Actifs et additifs en cosmétologie 3ème édition*. Paris : Éd. Médicales internationales, 2006.
20. Rainieri S, Barranco A et al. *Occurrence and toxicity of musks and UV filters in the marine*. 2016.
21. Earle, S. Ted Talk Sylvia Earle - My wish is to protect our oceans. [www.ted.com](http://www.ted.com). [En ligne] 2009. [Citation : 31 03 2010.] [https://www.ted.com/talks/sylvia\\_earle\\_my\\_wish\\_protect\\_our\\_oceans?language=fr](https://www.ted.com/talks/sylvia_earle_my_wish_protect_our_oceans?language=fr).
22. Fisher Stevens, Robert Nixon. *Mission Blue*. 2014.

23. Global Sun Care Market: Snapshot. [En ligne] [Citation : 26 avril 2020.] <https://www.transparencymarketresearch.com/sun-care-market.html>.
24. D Sanchez-Quiles, A Tovar Sanchez. Sunscreen Components are a new environmental concern in coastal waters : an overview.
25. D Sánchez-Quiles, A Tovar-Sánchez. Are sunscreens a new environmental risk associated with coastal tourism? *Environment International*, 2015, Vol. Vol.83, pp.158-170.
26. Forecasted market value of sun care worldwide from 2018 to 2029(in billion U.S. dollars). [En ligne] [Citation : 26 avril 2020.] <https://www.statista.com/statistics/812522/sun-care-market-value-global/>.
27. Tyler J. Willenbrink, MD, Victoria Barker, MS et Dayna Diven, MD. The Effects of Sunscreen on Marine Environments. *Cutis*, 2017, Vol. vol. 100, no. 6, pp. 369–370.
28. R, DANOVARO. Sunscreens Cause Coral Bleaching by Promoting Viral Infections. 2008, Vol. Vol.116(4), pp.441-447.
29. A Tovar-Sanchez, D Sanchez-Quiles. Massive coastal tourism influx to the Mediterranean Sea : The environmental risk of sunscreens. 2019, Vol. vol. 656, pp. 316–321.
30. SOLIDAIRE, IFRECOR - OCEANOPOLIS - MINISTERE DE LA TRANSITION ECOLOGIQUE ET. *Les récifs coralliens Dossier pédagogique 2019-2020*.
31. Animals. *Australian Government - Great Barrier Reef Marine Park Authority*. [En ligne] <http://www.gbrmpa.gov.au/the-reef/animals>.
32. Corinaldesi C, DANOVARO R. Impact of Inorganic UV Filters contained in sunscreen products on tropical stony corals (*Acropora* spp.). 2018, Vol. Vol.637-638, pp.1279-1285.
33. C Corinaldesi, Danovaro R. Sunscreen products increase virus production through prophage induction in marine bacterioplankton. 2003, Vol. Vol.45(2), pp.109-118.
34. *Bioaccumulation and Toxicological Effects of UV-Filters on Marine Species*. Lozano C., Givens J., Stien D., Matallana-Surget S., Lebaron P. s.l. : The Handbook of Environmental Chemistry, 2020.
35. *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*. Downs, C. A. 2015.
36. *Ecotoxicological Evaluation of Four UV Filters Using Marine Organisms from Different Trophic Levels Isochrysis Galbana, Mytilus Galloprovincialis, Paracentrotus Lividus, and Siriella Armata*. Paredes, E., Perez, S., Rodil, R., Quintana, J. B., & Beiras, R. 2014.
37. *Acute Toxicity Testing of Tio2Based Vs. Oxybenzone-Based Sunscreens on Clownfish (Amphiprion Ocellaris)*. Barone, A. N., Hayes, C. E., Kerr, J. J., Lee, R. C., & Flaherty, D. B. 2019.
38. *Effects of four commonly used UV filters on the growth, cell viability and oxidative stress responses of the Tetrahymena thermophila*. . Gao L, Yuan T, Zhou C, et al. 2013.
39. *Effects of 4Methylbenzylidene Camphor (4-MBC) on Neuronal and Muscular Development in Zebrafish (Danio Rerio) Embryos*. . Li, V. W., Tsui, M. P., Chen, X. et al. 2016.

40. *Screening the Toxicity of Selected Personal Care Products Using Embryo Bioassays: 4-MBC, Propylparaben and Triclocarban*. Torres, T., Cunha, I., Martins, R., Santos, M. s.l. : International journal of molecular sciences, 2016, Vol. Vol.17(10).
41. *Effects of UV filter 4-methylbenzylidene camphor during early 420 development of Solea senegalensis*. Araújo, MJ et al, et. 2018.
42. *Multigenerational Effects of 4-Methylbenzylidene Camphor (4MBC) on the Survival, Development and Reproduction of the Marine Copepod Tigriopus Japonicus*. Chen, L., Li, X., Hong, H., & Shi, D. 2018.
43. *Toxicological Effects of Two Organic Ultraviolet Filters and a Related Commercial Sunscreen Product in Adult Corals*. He, T., Tsui, M. M. P., Tan, C. J. et al. 2019.
44. *Ecotoxicological evaluation of the UV filters ethylhexyl dimethyl 463paminobenzoic acid and octocrylene using marine organisms Isochrysis galbana, Mytilus 464galloprovincialis and Paracentrotus lividus*. Giraldo, A et al, et. s.l. : Arch Environ Contam Toxicol 72(4):606–611., 2017.
45. *Photochemical response of the scleractinian coral Stylophora pistillata to 540 some sunscreen ingredients*. Fel, J-P et al, et. s.l. : Coral Reefs 38(1):109–122, 2018.
46. *TiO<sub>2</sub> nanoparticles are phototoxic to marine phytoplankton*. PloS . RJ Miller, S Bennett, AA Keller, et al. 2012.
47. *The toxicity and oxidative stress of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in marine 576*. Zhu X, Zhou J, Cai Z. s.l. : Mar Pollut Bull 63(5–12):334–338., 2011.
48. *In vivo effects of n-TiO<sub>2</sub> on digestive gland and immune function of the*. C Barmo, et al. s.l. : Aquat Toxicol 132–133:9–18, 2013.
49. *TiO<sub>2</sub>-based nanoparticles released in water from commercialized sunscreens in a life-cycle perspective: Structures and quantities* . Botta C, Labille J et al. 2011.
50. *Toxicities of Nano Zinc Oxide to Five Marine Organisms: Influences of Aggregate Size and Ion Solubility*. Wong, S. W., Leung, P. T.,. s.l. : Analytical and Bioanalytical Chemistry, 396(2), 609-618, 2010.
51. D Sánchez-Quiles, A Tovar-Sánchez, J Blasco. Sunscreen Components Are a New Environmental Concern in Coastal Waters: An Overview.
52. *Occurrence, distribution and ecological risk assessment of multiple classes of UV filters in surface waters from different countries*. Tsui MMP, Leung HW et al. s.l. : Water Res 67:55–65, 2014.
53. *Personal care products and steroid hormones in the Antarctic coastal environment associated with two Antarctic research stations, McMurdo Station and Scott Base*. Emnet P, Gaw S et al. s.l. : Environ Res 136:331–342, 2015.
54. Bioamplification. *Futura science*. [En ligne] <https://www.futura-sciences.com/sante/definitions/biologie-bioamplification-12837/>.
55. [En ligne] <http://www.alloprof.qc.ca/BV/Pages/s1202.aspx>.
56. *Environmental occurrence and risk of organic UV filters and stabilizers in multiple matrices in Norway*. KH Langford, et al. s.l. : Environ Int 80:1–7, 2015.

57. *UV filters and musk fragrances in seafood commercialized in Europe Union: occurrence, risk and exposure assessment*. SC Cunha, et al. s.l. : Environ Res 161:399 –408, 2018.
58. NOAA - National Oceanic and Atmospheric Administration. [En ligne] [https://cdhc.noaa.gov/\\_docs/Site%20Bulletin\\_Sunscreen\\_final.pdf](https://cdhc.noaa.gov/_docs/Site%20Bulletin_Sunscreen_final.pdf).
59. RSE (Responsabilité Sociale des Entreprises) : définition – Qu'est-ce que la RSE ? *Youmatter*. [En ligne] 30 mai 2020. <https://youmatter.world/fr/definition/rse-definition/>.
60. *LSA conso*. [En ligne] <https://www.lsa-conso.fr/l-hygiene-beaute-poursuit-sa-metamorphose,345923>.
61. [Dossier] Les tendances que nous réserve l'hygiène beauté en 2020. [En ligne] <https://www.lsa-conso.fr/dossier-les-tendances-que-nous-reserve,338131>.
62. Couteau C, Coiffard L. *Stop aux filtres dans les cosmétiques !* 2012.
63. [En ligne] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/fr/TXT/?uri=CELEX:52018DC0734>.
64. [En ligne] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:52018DC0739&from=EN>.
65. WECF, Agir pour l'Environnement. *Produits solaires pour enfants : trop de substances préoccupantes*. Juin 2020.
66. Afssaps. Produits cosmétiques de protection solaire - rapport de synthèse élaboré par le groupe de réflexion de l'Afssaps. *ansm*. [En ligne] 2006. [https://www.ansm.sante.fr/Dossiers/Securite-des-produits-cosmetiques/Produits-solaires/\(offset\)/4](https://www.ansm.sante.fr/Dossiers/Securite-des-produits-cosmetiques/Produits-solaires/(offset)/4).
67. Palau, Republic of. The Regulations Governing Reef Toxic Sunscreens. Koror : s.n., 2020.

# ANNEXES

## ANNEXE 1 – ANNEXE VI DU REGLEMENT 1223/2009 LISTE DES FILTRES UV AUTORISÉS

▼B

### ANNEXE VI

#### LISTE DES FILTRES ULTRAVIOLETS ADMIS DANS LES PRODUITS COSMÉTIQUES

Numéro d'ordre	Identification des substances				Conditions			Libellé des conditions d'emploi et des avertissements
	Nom chimique/DCI/XAN	Dénomination commune du glossaire des ingrédients	Numéro CAS	Numéro CE	Type de produit, parties du corps	Concentration maximale dans les préparations prêtes à l'emploi	Autres	
a	b	c	d	e	f	g	h	i
▼M11 1								
▼B 2	Sulfate de méthyle de N,N,N-triméthyl [(oxo-2 bornylidène-3) méthyl]-4 anilinium	Camphor Benzalkonium Methosulfate	52793-97-2	258-190-8		6 %		
▼B 3	Ester 3,3,5-triméthylcyclohexylique de l'acide 2-hydroxybenzoïque/ Homosalate	Homosalate	118-56-9	204-260-8		10 %		
▼M19 4	2-Hydroxy-4-méthoxybenzophénone/Oxybenzone	Benzophenone-3	131-57-7	205-031-5		6 %	Pas plus de 0,5 % pour protéger la formulation du produit	Contient: Benzophenone-3 (1)
▼B 5	Déplacé ou supprimé							
▼B 6	Acide 2-phényl-benzimidazol 5 sulfonique et ses sels de potassium, de sodium et de triéthanolamine/Ensulizole	Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid	27503-81-7	248-502-0		8 % (en acide)		
▼B 7	3,3'-(1,4-Phénylène-diméthylène) bis (7,7-diméthyl-2-oxobicyclo-[2,2,1]hept-1-ylméthane-sulfonique acide) et ses sels/Écamsule	Terephthalylidene Dicapnophor Sulfonic Acid	92761-26-7/ 90457-82-2	410-960-6		10 % (en acide)		

▼B

Numéro d'ordre	Identification des substances				Conditions			Libellé des conditions d'emploi et des avertissements
	Nom chimique/DCI/XAN	Dénomination commune du glossaire des ingrédients	Numéro CAS	Numéro CE	Type de produit, parties du corps	Concentration maximale dans les préparations prêtes à l'emploi	Autres	
a	b	c	d	e	f	g	h	i
▼B 8	1-(4- <i>tert</i> -Butylphényl)-3-(4-méthoxyphényl)propane-1,3-dione/ Avobenzone	Butyl Methoxydibenzoylmethane	70356-09-1	274-581-6		5 %		
▼B 9	Acide α-(oxo-2 bornylidène-3)-toluène-4-sulfonique et ses sels	Benzylidene Camphor Sulfonic Acid	56039-58-8			6 % (en acide)		
▼B 10	2-Cyano-3,3-diphényl-acide acrylique, ester 2-éthylhexyl/Octocrylène	Octocrylene	6197-30-4	228-250-8		10 % (en acide)		
▼B 11	Polymère de N-(2 et 4)-[(2-oxoborn-3-ylidène)méthyl]benzyl]acrylamide	Polyacrylamidométhyl Benzylidene Camphor	113783-61-2			6 %		
▼B 12	4-Méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle/Octinoxate	Ethylhexyl Methoxycinnamate	5466-77-3	226-775-7		10 %		
▼B 13	Éthyl-4-aminobenzoate éthoxylé	PEG-25 PABA	116242-27-4			10 %		
▼B 14	Isopentyl-4-méthoxycinnamate/Amiloxate	Isoamyl p-Methoxycinnamate	71617-10-2	275-702-5		10 %		
▼B 15	2,4,6-Triazinino- <i>p</i> -carbo-2'-éthylhexyl-1'-oxy-1,3,5-triazine	Ethylhexyl Triazone	88122-99-0	402-070-1		5 %		

02009R1223 — FR — 27.11.2019 — 022.002 — 364

02009R1223 — FR — 27.11.2019 — 022.002 — 365

## ▼ B

Numéro d'ordre	Identification des substances				Conditions			Libellé des conditions d'emploi et des avertissements
	Nom chimique/DCI/XAN	Dénomination commune du glossaire des ingrédients	Numéro CAS	Numéro CE	Type de produit, parties du corps	Concentration maximale dans les préparations prêtes à l'emploi	Autres	
a	b	c	d	e	f	g	h	i
16	Phénol,2-(2 <i>H</i> -benzotriazol-2-yl)-4-méthyl-6-(2-méthyl-3-(1,3,3,3-tétraméthyl-1-(triméthylsilyloxy)-disiloxanyl)propyl)	Drometrisole Trisiloxane	155633-54-8			15 %		
17	Acide benzoïque, 4,4-((6-((4-((1,1-diméthyléthylamino)carbonylphényl)amino)-1,3,5-triazine-2,4-diyldimino)bis-, bis(2-éthylhexyl)ester)/Isotrizinol (USAN)	Diethylhexyl Butamido Triazone	154702-15-5			10 %		
18	3-(4-Méthylbenzylidène)- <i>D</i> -1 camphre/Enzacamène	4-Méthylbenzylidène Camphor	38102-62-4/ 36861-47-9	- / 253-242-6		4 %		
▼ M10								
▼ B								
20	2-Éthylhexyl salicylate/Octisalate	Ethylhexyl Salicylate	118-60-5	204-263-4		5 %		
21	4-Diméthylaminobenzoate de 2-éthylhexyle/Padimate-O (USAN;BAN)	Ethylhexyl Dimethyl PABA	21245-02-3	244-289-3		8 %		

## ▼ B

Numéro d'ordre	Identification des substances				Conditions			Libellé des conditions d'emploi et des avertissements
	Nom chimique/DCI/XAN	Dénomination commune du glossaire des ingrédients	Numéro CAS	Numéro CE	Type de produit, parties du corps	Concentration maximale dans les préparations prêtes à l'emploi	Autres	
a	b	c	d	e	f	g	h	i
22	Acide 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone-5-sulfonique et son sel de sodium/Sulisobenzone	Benzophenone-4, Benzophenone-5	4065-45-6/ 6628-37-1	223-772-2 / -		5 % (en acide)		
▼ M24								
23	2,2'-Méthylène-bis(6-(2 <i>H</i> -benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol)/Bisocriazole	Méthylène Bis-Benzotriazolyl Tetraméthylbutylphénol	103597-45-1	403-800-1		10 % (*)		
23 bis	2,2'-méthylène-bis(6-(2 <i>H</i> -benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol)/Bisocriazole	Méthylène Bis-Benzotriazolyl Tetraméthylbutylphénol [nano]	103597-45-1	403-800-1		10 % (*)	Ne pas utiliser dans des applications pouvant conduire à l'exposition des poumons de l'utilisateur final par inhalation. Seuls les nanomatériaux présentant les caractéristiques suivantes sont autorisés: — pureté $\geq$ 98,5 %, la fraction isomérique du 2,2'-méthylène-bis(6-(2 <i>H</i> -benzotriazol-2-yl)-4-(isooctyl)phénol) ne dépassant pas 1,5 %; — solubilité < 5 ng/L dans l'eau à 25 °C; — coefficient de partage (log $P_{ow}$ ) 12,7 à 25 °C; — non enrobé;	

## ▼ M24

Numéro d'ordre	Identification des substances				Conditions			Libellé des conditions d'emploi et des avertissements
	Nom chimique/DCI/XAN	Dénomination commune du glossaire des ingrédients	Numéro CAS	Numéro CE	Type de produit, parties du corps	Concentration maximale dans les préparations prêtes à l'emploi	Autres	
a	b	c	d	e	f	g	h	i
							— valeur médiane de la taille des particules D50 (50 % du nombre en dessous de ce diamètre): ≥ 120 nm de répartition de la masse et/ou ≥ 60 nm de répartition numérique par taille des particules.	
<b>▼ B</b>								
24	Sel sodique de l'acide 2,2'-bis(1,4-phénylène)-1,3,5-triazine-2,4-diylbis(5-(2-éthylhexyloxy)phéno) / Bémotrizinol	Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetrasulfonate	180898-37-7	429-750-0		10 % (en acide)		
25	2,2'(6-(4-Méthoxyphényl)-1,3,5-triazine-2,4-diyl)bis(5-(2-éthylhexyloxy)phéno) / Bémotrizinol	Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine	187393-00-6			10 %		
26	Dimethicodiethylbenzalmalonate	Polysilicone-15	207574-74-1	426-000-4		10 %		
<b>▼ M16</b>								
27	Dioxyde de titane (*)	Titanium Dioxide	13463-67-7/ 1317-70-0/ 1317-80-2	236-675-5/ 215-280-1/ 215-282-2		25 % (*)		

## ▼ B

Numéro d'ordre	Identification des substances				Conditions			Libellé des conditions d'emploi et des avertissements
	Nom chimique/DCI/XAN	Dénomination commune du glossaire des ingrédients	Numéro CAS	Numéro CE	Type de produit, parties du corps	Concentration maximale dans les préparations prêtes à l'emploi	Autres	
a	b	c	d	e	f	g	h	i
<b>▼ M32</b>								
27 bis	Dioxyde de titane (*)	Dioxyde de titane (nano)	13463-67-7/ 1317-70-0/ 1317-80-2	236-675-5/ 215-280-1/ 215-282-2		25 % (*)	<p>Ne pas utiliser dans des applications pouvant conduire à l'exposition des poumons de l'utilisateur final par inhalation.</p> <p>Seuls les nanomatériaux présentant les caractéristiques suivantes sont autorisés:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>— pureté ≥ 99 %,</li> <li>— forme rutile, ou mélange rutile avec jusqu'à 5 % d'anatase, avec une structure cristalline et un aspect physique d'agrégats de forme sphérique, d'aiguille ou lamellaire,</li> <li>— valeur médiane de la taille des particules ≥ 30 nm sur la base de la distribution numérique par taille,</li> <li>— facteur de forme de 1 à 4,5 et surface spécifique exprimée en volume ≤ 460 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>,</li> <li>— enrobés de silice, de silice hydratée, d'alumine, d'hydroxyde d'aluminium, de stéarate d'aluminium, d'acide stéarique, de triméthoxycaprylsilane, de glycérine, de diméthicone, de diméthicone hydrogénée, de siméthicone,</li> </ul> <p>ou enrobés de l'une des combinaisons suivantes:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>— silice à une concentration maximale de 16 % et phosphate de cétyle à une concentration maximale de 6 %,</li> </ul>	Pour les produits pour le visage contenant du dioxyde de titane (nano) enrobé de la combinaison d'alumine et de dioxyde de manganèse: Ne pas utiliser sur les lèvres

## ▼ M32

Numéro d'ordre	Identification des substances				Conditions			Libellé des conditions d'emploi et des avertissements
	Nom chimique/DCI/XAN	Dénomination commune du glossaire des ingrédients	Numéro CAS	Numéro CE	Type de produit, parties du corps	Concentration maximale dans les préparations prêtes à l'emploi	Autres	
a	b	c	d	e	f	g	h	i
							<ul style="list-style-type: none"> <li>— alumine à une concentration maximale de 7 % et dioxyde de manganèse à une concentration maximale de 0,7 % (ne pas utiliser dans les produits pour les lèvres),</li> <li>— alumine à une concentration maximale de 3 % et triéthoxycaprylsilane à une concentration maximale de 9 %,</li> <li>— activité photocatalytique ≤ 10 % par rapport à la référence correspondante non enrobée ou non dopée,</li> <li>— photostabilité des nanoparticules dans la formulation finale.</li> </ul>	
▼ M1 28	Acide benzoïque, 2-[4-(diéthylamino)-2-hydroxybenzoyl]-, hexylester	Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate	302776-68-7	443-860-6		10 %		
▼ M6 ▼ C1 29	2,4,6-Tris(1,1'-biphényl-phényl)-4-yl-1,3,5-triazine, y compris en tant que nanomatériau	Tris-biphenyl triazine Tris-biphenyl triazine (nano)	31274-51-8	—		10 %	<p>Ne pas utiliser dans les sprays. Seuls les nanomatériaux présentant les caractéristiques suivantes sont autorisés:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>— taille médiane des particules primaires &gt; 80 nm,</li> <li>— pureté ≥ 98 %,</li> <li>— non enrobés</li> </ul>	
▼ M12 30	Oxyde de zinc	Zinc Oxide	1314-13-2	215-222-5		25 % (*)	<p>Ne pas utiliser dans des applications pouvant conduire à l'exposition des poumons de l'utilisateur final par inhalation.</p>	

## ▼ M12

Numéro d'ordre	Identification des substances				Conditions			Libellé des conditions d'emploi et des avertissements
	Nom chimique/DCI/XAN	Dénomination commune du glossaire des ingrédients	Numéro CAS	Numéro CE	Type de produit, parties du corps	Concentration maximale dans les préparations prêtes à l'emploi	Autres	
a	b	c	d	e	f	g	h	i
30a	Oxyde de zinc	Zinc Oxide (nano)	1314-13-2	215-222-5		25 % (*)	<p>Ne pas utiliser dans des applications pouvant conduire à l'exposition des poumons de l'utilisateur final par inhalation.</p> <p>Seuls les nanomatériaux présentant les caractéristiques suivantes sont autorisés:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>— Pureté ≥ 96 %, avec une structure cristalline wurtzite et se présentant sous l'aspect physique de groupements en forme de bâtonnets ou d'étoiles et/ou sous des formes isométriques, les impuretés consistant uniquement en dioxyde de carbone et en eau, alors que toutes les autres impuretés sont inférieures à 1 % au total.</li> <li>— Diamètre médian de la répartition numérique par taille des particules D50 (50 % du nombre en dessous de ce diamètre) &gt; 30 nm et D1 (1 % en dessous de cette taille) &gt; 20 nm</li> <li>— Solubilité dans l'eau &lt; 50 mg/l.</li> <li>— Non enrobés ou enrobés de triéthoxycaprylsilane, de diméthicone, de polymère de diméthoxydiphénylsilanetriéthoxycaprylsilane ou de triéthoxyoctylsilane.</li> </ul>	

## ▼ B

Numéro d'ordre	Identification des substances				Conditions			Libellé des conditions d'emploi et des avertissements
	Nom chimique/DCI/XAN	Dénomination commune du glossaire des ingrédients	Numéro CAS	Numéro CE	Type de produit: parties du corps	Concentration maximale dans les préparations prêtes à l'emploi	Autres	
a	b	c	d	e	f	g	h	i
▼ M27 31	3,3'-(1,4-phénylène)bis(5,6-diphényl-1,2,4-triazine)	phénylène bis-diphényl-triazine	55514-22-2	700-823-1		5 %	Ne pas utiliser dans des applications pouvant conduire à l'exposition des poumons de l'utilisateur final par inhalation.	

## ▼ B

(1) Mention non exigée si la concentration est égale ou inférieure à 0,5 % et si la substance n'est utilisée que pour protéger le produit.

► M16 (2) Pour une utilisation comme colorant, voir annexe IV, n° 143. ◀

► M17 (3) En cas d'utilisation combinée d'oxyde de zinc et d'oxyde de zinc sous forme nano, la somme ne dépasse pas la limite donnée à la colonne g. ◀

(4) Lors de l'utilisation combinée de dioxyde de titane et de dioxyde de titane (nano), la somme ne peut pas être supérieure à la limite mentionnée dans la colonne g.

► M24 (5) Lors de l'utilisation combinée de Méthylène Bis-Benzotriazolyl Tetraméthylbutylphénol et de Méthylène Bis-Benzotriazolyl Tetraméthylbutylphénol sous la forme de nanoparticules, la somme ne peut pas être supérieure à la limite mentionnée dans la colonne g. ◀

ANNEXE 2 – LISTE DES INGRÉDIENTS DE PPS INTERDITS PAR PALAOS

APPENDIX

\*\*The following is the Republic of Palau's official list of banned sunscreen ingredients. Any sunscreen that contains one or more of these ingredients is a reef-toxic sunscreen. It is prohibited for any person to bring reef-toxic sunscreen into the Republic, as well as for any person to import, manufacture, sell, offer for sale, or distribute for sale reef-toxic sunscreen. The Minister of MNRET may add or remove banned ingredients added by regulation from this list on the basis of adequate scientific data.\*\*

Chemical Class	Chemical Abstract Service (CAS) Registry Number	International Nomenclature of Cosmetics Ingredients (INCI)	United States Approved Name (USAN)	International Approved Name (IACN)	IUPAC Name	Other Names/ Common Trade Names
Anthranilates	134-09-8	Menthyl Anthranilate	Mentadine	Menthyl Anthranilate	5-Methyl-2-[1-(Methylphenyl)Cyclohexanoxy]-2-Aminobenzoate	Cybetexanol
	In addition to the ingredient listed above, all other anthranilates are banned.					
Benzimidazole sulfonic acid derivatives	27503-81-7	Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid	Essulizole	Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid	2-Phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid	
	180895-37-7	Dioctylmethyl Dibenzimidazole Tetrasulfonate	Blediolazole dioctylm	Dioctylmethyl Dibenzimidazole Tetrasulfonate	Monosodium salt of 2,2'-bis[1,4-(phenylens)H-benzimidazole-4,4'-diisulfonic acid]	Neo Heloplan A <sup>®</sup> , DPDT, Bismidazole
Benzophenone-based chemicals	In addition to the two ingredients listed above, all other benzimidazole sulfonic acid derivatives are banned.					
	131-57-7	Benzophenone-3	Oxybenzone	Oxybenzone	2-Benzoyl-5-methoxyphenol	BZ-3
	4065-45-6	Benzophenone-4	Sulisobenzene	Sulisobenzene	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone-3-sulfonic acid	
	131-53-3	Benzophenone-8	Dioxybenzone	Dioxybenzone	2,2'-Dihydroxy-4-Methoxybenzophenone	
Benzoylidene Derivatives	302776-68-7	Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate		Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate	Benzoate acid, 2-[1-(4-(diethylamino)-2-hydroxybenzoyl)-hexyl ester]	Uvinal A <sup>+</sup> , DHHB
	In addition to the four ingredients listed above, all other benzophenone-based chemicals are banned.					
	15087-24-8	3-Benzoylidene Camphor			(3E)-3-benzylidene-1,7,7-trimethylbicyclo[2,2,1]heptan-2-one	
	36861-47-9	4-Methylbenzylidene Camphor	Enzacamene		3-(4'-Methylbenzoylidene)ole-1-ene	
	59039-58-8	Benzoylidene Camphor Sulfonic Acid			alpha-(2-Oxoborn-3-ylidene)idene-4-sulfonic acid	
	57793-97-2	Camphor Benzalkonium Methosulfate		Camphor Benzalkonium Methosulfate	N,N,N-Triethyl-4-(2-oxoborn-3-ylideneamethyl) ammonium methyl sulphate	Mozoryl SO
	113783-61-2	Polyarylethylenebis(4-Benzoylidene Camphor			Polymer of N-(2 and 4)-[2-oxoborn-3-ylidene]methylbenzyl acrylamide	
	207574-74-1	Polysiloxane-15			Dimethacryl ethyl benzyl methacrylate	Parasol SLX
	92761-26-7	Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid	Ecamsule	Ecamsule	3,3'-(1,4-Phenylene)bis(methylbenzylidene)dicamphor-2-oxo-bicyclo[2,2,1]hept-1-yl methanesulfonic acid	Mozoryl SX
	In addition to the seven ingredients listed above, all other benzoylidene derivatives are banned.					
Cinnamates	104-28-9	Cinnamate	Cinnamate	Cinnamate		
	71617-10-2	Isomyl p-Methoxycinnamate	Amilvate	Isomyl Methoxycinnamate		
	5466-75-3	Ethylhexyl Methoxycinnamate	Ocinoate	Ocinoate	2-Ethylhexyl 4-Methoxycinnamate	Eusolex 2992, Uvinal MF80
	In addition to the three ingredients listed above, all other cinnamates are banned.					
Dibenzoyl Derivatives	70356-09-1	Butyl Methoxyethylbenzoylmethane	Avobenzone	Butyl Methoxyethylbenzoylmethane	1-(4-(tert-butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propane-1,3-dione	BMDM, Parsol 1789
	In addition to the ingredient listed above, all other dibenzoyl derivatives are banned.					

Dibutyl Acrylic Acid Derivatives	6197-30-4	Octylacrylate	Octylacrylate	Octylacrylate	Octylacrylate	2-Cyano-3-(3-allylphenyl) acrylic acid, 2-ethylhexyl ester	Octocrilene
Para-Aminobenzoic Acid (PABA) Derivatives	In addition to the ingredients listed above, all other dibutyl acrylate acid derivatives are banned.						
	21245-02-3	Ethylhexyl Dimethyl PABA	Padimate O	Padimate O	4-Dimethyl-amino-benzoate of ethyl-2-hexyl		
	150-13-9	PABA	Aminobenzoic Acid	Aminobenzoic Acid	4-Aminobenzoic Acid		
	116242-37-4	PEG-25 PABA			Ethoxylated ethyl-4-aminobenzoate		
	In addition to the three ingredients listed above, all other PABA derivatives are banned.						
Salicylates	118-60-5	Ethylhexyl Salicylate	Octisalate	Octisalate	2-Ethylhexyl 2-Hydroxybenzoate		Finolux OS, Neo Helioplus OS
	118-56-9	Homosalate	Homosalate	Homosalate	1,3,5-Trimethylcyclohexyl 2-Hydroxybenzoate		
	2174-16-5	TEA-Salicylate	Trolamine Salicylate	Trolamine Salicylate	2-Bis(2-hydroxyethyl)amino]ethanol,2-hydroxybenzoate acid		
	In addition to the three ingredients listed above, all other salicylates are banned.						
Triazine/ Triazole Derivatives	187393-09-6	Bis-Ethylhexylcyclohexanol Methoxyphenyl Triazine	Bemotrizinol	Bemotrizinol	(1,3,5)-Triazine-2,4-bis(4-(2-ethylhexyloxy)-2-hydroxy-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)		Timosorb S, MMBT
	154702-15-5	Diethylhexyl Butamido Triazone	Isoctriazole	Isoctriazole	Benzoic acid, 4,4'-(6-((1,1-dimethyl(ethylamino)carbonyl)phenoxy)amino) 1,3,5-triazine-2,4-dyldimino)bis-, bis-(2-ethylhexyl)ester		
	88122-99-0	Ethylhexyl triazone	Octyl Triazone	Octyl Triazone	2,4,6-Triamino-4-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1-oxo)-1,3,5-triazine		Uvinal T 150
	103597-45-1	Methylane Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol	Bisectriazole	Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol	2,2'-Methylene-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(tetramethylbutyl)-1,1,3,3-phenol		Timosorb M, BEMT
	55514-22-2	Phenylene Bis-Diphenyl-triazine			3,3'-(1,4-Phenylene)bis(5,6-diphenyl-1,2,4-triazine)		
	155633-54-8	Drometrizole Trisloxane	Drometrizole Trisloxane	Drometrizole Trisloxane	Phenol, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-Methyl-6-(2-Methyl-3-(1,3,3,3-Tetramethyl-1-(Trimethylsilyloxy)Disiloxy)propyl)		Mexoryl XL, DTS, Silatrizazole
	31274-51-8	Tris-biphenyl triazine	Tris-biphenyl triazine	Tris-biphenyl triazine	1,3,5-Triazines, 2,4,6-tris(1,1'-biphenyl)-[4,4'-y]		
	In addition to the seven ingredients listed above, all other triazine/ triazole derivatives are banned.						
Parabene	99-76-3	Methylparaben	Methylparaben	Methylparaben	Methyl 4-hydroxybenzoate		Methyl paraben
	120-47-8	Ethylparaben	Ethylparaben	Ethylparaben	Ethyl 4-hydroxybenzoate		Ethyl paraben
	94-76-8	Butylparaben	Butylparaben	Butylparaben	Butyl 4-hydroxybenzoate		Butyl paraben
	94-18-8	Benzylparaben	Benzylparaben	Benzylparaben	Benzyl 4-hydroxybenzoate		Benzyl paraben
	94-13-3	Propylparaben	Propylparaben	Propylparaben	Propyl 4-hydroxybenzoate		Propyl paraben
	4247-02-3	Isobutylparaben	Isobutylparaben	Isobutylparaben	Isobutyl 4-hydroxybenzoate		Isobutyl paraben
	4191-75-5	Isopropylparaben	Isopropylparaben	Isopropylparaben	Isopropyl 4-hydroxybenzoate		Isopropyl paraben
	In addition to the seven ingredients listed above, all other parabens are banned.						
Other Preservatives	3380-34-5	Triclosan	Triclosan	Triclosan	5-Chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol		Triclorohydroxyphenylether
	101-295-2	Triclocarban	Triclocarban	Triclocarban	1-(4-Chlorophenyl)-3-(3,4-dichlorophenyl)urea		Triclocarbanum, Triclocarban anhydrous
	122-99-6	Phenoxyethanol	Phenoxyethanol	Phenoxyethanol	2-Phenoxyethanol		Phenoxyethanolum









### Classement alphabétique par marques

- Substances extrêmement préoccupantes
- Substances très préoccupantes
- Substances préoccupantes

	Lieu d'achat*	Nombre d'ingrédients problématiques	4-methylbenzylidène camphor	BHT	Cyclolicalisane	Cyclopentasiloxane	Decylol éthane (curo)	Ethylhexyl methoxycinamate	Hemissalate	Octocrylene	Oxyde de zinc (nano)	Phenylsilanol	Benzyl alcohol	Bis-ethylhexyloxyphenyl methoxyphenyl triazone	Butyl methoxycyclohexylmethane	Diethylhexyl lauramide triazone	Decylol éthane	Methylene bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol (titanio)	Oxyde de zinc	Chlorophenol	Diethylamino hydroxybenzoyl triethyl benzotriazone	Diemstroque trioleane	Ethylhexyl cetylolite	Ethylhexyl triazone	Methylene bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol	Parfum	PEG	Phenylbisobutylamide sulfonic acid	Propylene glycol	Sodium laureth sulfate	Tetrasulfate de ammonium sulfonate		
 <b>GARNIER</b> Crème Enfant sensitive Expert Plus Ambre Solaire	GS	12					●			●	●	●	●	●	●	●							●	●		●		●	●		●		
 <b>GARNIER</b> Spray hydratant très haute protection Resisto Enfant 50 +	GS	10							●	●			●	●								●	●	●	●	●					●		
 <b>ISDIN PEDIATRICS</b> Fusion Fluid Mineral Baby dès 0 mois	PH	6			●	●	●				●	●														●							
 <b>ISDIN PEDIATRICS</b> Transparent spray wet skin SPF 50+	PH	8	●	●	●	●				●				●									●		●								
 <b>KLORANE</b> Lait solaire enfant ultra haute protection SPF 50+	PH	6											●	●	●												●				●		
 <b>LANCASTER</b> Crème confort anti-sable Sun for Kids SPF 50+	PH	15	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●					●		●	●	●	●	●	●	●	●	●	
 <b>LANCASTER</b> Brume invisible application peau mouillée Sun Kids	PH	13	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●					●						●	●	●	●	●	●	●	
 <b>LOVEA SPRAY</b> Spray Hydratant SPF50 Haute Protection Kids	GS	11	●				●		●	●	●	●	●	●	●					●					●	●							
 <b>LOVEA BIO SPRAY</b> Hydratant Kids SPF50 Haute Protection Certifié Bio	GS Bio	1												●																			
 <b>MIXA</b> Brume fine solaire peau sensible 50+ enfant	GS	8		●					●	●	●	●	●	●									●	●		●							

\* MB = magasin bio - GS = grande surface - PH = pharmacie/parapharmacie







## **RÉSUMÉ**

Ces dernières années, de nombreux scientifiques communiquent sur l'état inquiétant des océans et tentent de mettre en évidence les effets néfastes des produits de soins de la peau et notamment des produits de protection solaire sur les organismes marins. Chaque année quelques 25 000 tonnes de résidus de crèmes solaires sont déversés dans les océans. Dans une période où l'écosystème marin est plus que jamais menacé il est primordial d'étudier l'impact de ces polluants chimiques sur la vie aquatique et de rechercher des alternatives et solutions tant qu'il en est encore temps.

---

## **TITRE ET RESUMÉ ANGLAIS**

Sun protection products and impact on marine organisms

In recent years, many scientists have been communicating about the worrying state of the oceans and have been trying to highlight the harmful effects of skin care products and especially sunscreens on marine organisms. Every year some 25,000 tonnes of sunscreen residue are dumped into the oceans. At a time when the marine ecosystem is threatened more than ever, it is essential to evaluate the impact of these chemical pollutants on aquatic life and to seek alternatives and solutions while there is still time to act.

---

## **DISCIPLINE ADMINISTRATIVE**

PHARMACIE

---

## **MOTS CLEFS**

Produits de protection solaire – filtres UV – filtres solaires – filtres chimiques – filtres minéraux – impact environnemental – biodiversité – corail – bioaccumulation – pollution chimique – éco-responsable – développement durable – formulation – toxicité – biotope

---

## **INTITULÉ ET ADRESSE DE L'UFR**

Université Toulouse III Paul Sabatier  
Faculté des Sciences Pharmaceutiques  
35, Chemin des Maraîchers  
31062 TOULOUSE Cedex 9

---

## **DIRECTEUR DE THÈSE**

Isabelle LAJOIE-MAZENC