NNT : 0000AIXM0000

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université
le 24 avril 2025 par

Delphine THALLINGER

Emission, devenir et effets dans l'environnement des filtres UV issus de crèmes solaires : avantages et risques des substances chimiques ou nanoparticulaires

Discipline
Sciences de l'environnement

Spécialité
Géosciences

École doctorale
ED 251

Laboratoire/Partenaires de recherche
CNRS-CEREGE

Composition du jury

Marie Hélène ROPERS Directrice de Recherche INRAE	Rapporteuse et présidente du jury
Yann SIVRY Maître de Conférences, IPGP	Rapporteur
Nicolas HUCHER Maître de Conférences, Université du Havres	Examinateur
Sylvie DOULUT Ingénieure Docteure, SO.F.I.A Cosmétiques	Examinatrice
Jérôme LABILLE Directeur de Recherche CNRS – CEREGE	Directeur de thèse

Affidavit

Je soussignée, Delphine Thallinger, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Jérôme Labille, dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect à la fois de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et de la charte d'Aix-Marseille Université relative à la lutte contre le plagiat.

Ce travail n'a pas été précédemment soumis en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme examinateur.

Fait à Aix-En-Provence, le 12 février 2025



Cette œuvre est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International.

Liste de publications et/ou brevets et participation aux conférences

1) Liste des publications et/ou brevet [1] réalisées dans le cadre du projet de thèse :

1. D. Thallinger et al., (2023) *UV filter occurrence in beach water of the Mediterranean coast – a field survey over 2 years in Palavas-les-Flots*, France; International Journal of Cosmetic Science (Thallinger et al., 2023)

2) Participation aux conférences[2] et écoles d'été au cours de la période de thèse :

1. Ecole d'été sur les aires marines protégées, Marseille, Campus de Luminy, Bat OCEANOMED, Marseille, 27 juin au 1er juillet 2022 (pas de présentation)
2. Thallinger Delphine, *Benefits and risks of chemical or nanoparticulate UV filters in* sunscreens, ICEENN Montréal 23-26 Août 2022 (Poster)
3. Thallinger Delphine, *Occurrence of UV filters in beach water of the Mediterranean, Hawaii, Reunion* Island, 30ème congrès ED 251 – 3 et 4 mai 2023 (Poster)
4. Thallinger Delphine, *Sunscreen UV filter risk assessment along the product lifecycle to enable safer-by-design cosmetics,* Journées scientifiques du GDR NaMasTE à l'espace Digitéo, CEA SAclay, Gif sur Yvette 23 et 24 novembre 2023 (Poster)

[1] Cette liste comprend les articles publiés, les articles soumis à publication et les articles en préparation ainsi que les livres, chapitres de livre et/ou toutes formes de valorisation des résultats des travaux propres à la discipline du projet de thèse. La référence aux publications doit suivre les règles standards de bibliographie et doit être conforme à la charte des publications d'AMU.

[2] Le terme « conférence » est générique. Il désigne à la fois « conférence », « congrès », « workshop », « colloques », « rencontres nationales et/ou internationales » … etc.

Indiquer si vous avez fait une présentation orale ou sous forme de poster.

Résumé

Les filtres ultraviolets contenus dans les crèmes solaires jouent un rôle clé dans la protection contre les effets néfastes des rayons du soleil. Cependant, leur rejet dans l'environnement, notamment dans les milieux aquatiques, soulève des préoccupations quant à leur devenir et à leurs effets écotoxiques. Cette thèse vise à caractériser les processus de relargage, de transformation et d'impact des filtres UV issus des crèmes solaires, en combinant des approches de terrain et de laboratoire.

Dans un premier temps, des campagnes de prélèvement ont été menées sur plusieurs sites côtiers (France métropolitaine, île de La Réunion, Hawaï) afin de quantifier les concentrations de divers filtres UV dans les eaux de baignade et d'évaluer leur persistance. Les résultats montrent une contamination, avec des variations spatio-temporelles influencées par l'intensité touristique, la température et les caractéristiques locales de dispersion.

En laboratoire, des produits solaires ont été formulés à façon et soumis à des conditions de vieillissement et de relargage simulant l'exposition environnementale. Ces expérimentations ont permis d'évaluer le rôle du séchage des crèmes solaires ainsi que les effets de la matrice cosmétique et des combinaisons de filtres UV de nature différente.

Enfin, une approche écotoxicologique a été développée afin d'étudier les effets des filtres UV et de leurs sous-produits sur des organismes marins : *Amphiprion ocellaris* (poisson-clown) et *Sepia officinalis* (seiche). Les résultats révèlent quelques effets délétères sur le développement larvaire de la seiche.

Ces travaux mettent en évidence l'importance de prendre en compte l'effet de la matrice cosmétique, l'effet cocktail des filtres UV, ainsi que le rôle du séchage de la crème solaire sur la peau dans les études sur le devenir des crèmes solaires.

Mots clés : filtres UV, crèmes solaires, écotoxicologie, pollution marine, photodégradation, écoconception.

Abstract

Ultraviolet filters contained in sunscreens have a crucial role in protecting against the harmful effects of solar radiation. However, their release into the environment, particularly in aquatic ecosystems, raises concerns about their fate and ecotoxicological effects. This thesis aims to characterize the processes of release, transformation, and impact of UV filters from sunscreens by combining field and laboratory approaches.

Initially, sampling campaigns were conducted at various coastal sites (mainland France, Réunion Island, and Hawaii) to quantify the concentrations of different UV filters in bathing waters and assess their persistence. The results indicate contamination, with spatiotemporal variations influenced by tourism intensity, temperature, and local dispersion characteristics.

In the laboratory, tailored sunscreen formulations were prepared and subjected to aging and release conditions simulating environmental exposure. These experiments enabled the evaluation of the role of sunscreen drying, as well as the effects of the cosmetic matrix and the combination of different types of UV filters.

Finally, an ecotoxicological approach was developed to investigate the effects of UV filters and their by-products on marine organisms, specifically *Amphiprion ocellaris* (clownfish) and *Sepia officinalis* (common cuttlefish). The results revealed some deleterious effects on the larval development of *S. officinalis*.

This work highlights the importance of considering the effect of the cosmetic matrix, the cocktail effect of UV filters, and the influence of sunscreen drying on the skin in studies on the fate of sunscreens in the environment.

Keywords : UV filters, sunscreens, ecotoxicology, marine pollution, photodegradation, eco-design.

Remerciements

L'aboutissement de cette thèse marque la fin d'un parcours intense, jalonné de découvertes, de doutes et de moments de satisfaction. Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien, l'accompagnement et les encouragements de nombreuses personnes, que je souhaite ici remercier chaleureusement.

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Jérôme Labille, mon directeur de thèse, pour sa confiance, ses conseils et son encadrement tout au long de ces années.

Je remercie également Nicolas Hucher, Sylvie Doulut, Marie-Hélène Ropers, et Yann Sivry, membres du jury, pour avoir accepté d'évaluer mon travail.

Je souhaite aussi exprimer ma reconnaissance aux laboratoires et institutions qui ont contribué à cette recherche : Aix-Marseille Université, LCE, CEA LITEN, CNRS BIOM, CNRS LIENS et Hélioscience. Ce projet a également bénéficié du soutien du Programme National de Recherche Environnement-Santé-Travail de l'ANSES, financé par les ministères chargés de l'environnement, de l'agriculture et du travail (*ANSES-21-EST-126*).

Un grand merci à toute l'équipe du CEREGE, aux chercheurs, ingénieurs, doctorants et personnels administratifs pour leur bienveillance et leur entraide. Grâce à vous, ces années de thèse ont été une expérience humaine enrichissante.

Je tiens également à remercier mes collègues et collaborateurs scientifiques pour leur aide précieuse, leurs échanges. Nos discussions, qu'elles soient formelles ou informelles, ont grandement contribué à l'avancement de cette recherche.

Je n'oublie pas mes amis et collègues de thèse, avec qui j'ai partagé bien plus que des heures de travail : des moments de doute, de stress, mais aussi de franches rigolades et de belles amitiés. Merci pour votre soutien, votre écoute et votre bonne humeur.

Enfin, mes pensées les plus sincères vont à ma famille, et en particulier à mes parents, ainsi qu'à mon compagnon, pour leur amour inconditionnel et leur soutien sans faille. Vos encouragements, vos mots réconfortants et votre présence ont été une source précieuse de motivation tout au long de ce parcours.

À toutes ces personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à cette aventure doctorale, je vous adresse un immense merci.

Table des matières

Affidavit **3**
Liste de publications et/ou brevets et participation aux conférences **4**
Résumé **6**
Abstract **7**
Remerciements **9**
Table des matières **11**
Table des figures **13**
Liste des tableaux **18**
Introduction **23**
1. Généralités **29**
1.1. Analyse globale des crèmes solaires : Usages, marché, composition, impacts et cadre réglementaire 29
1.1.1. L'importance de la crème solaire : Protection cutanée et prévention des risques liés à l'exposition au soleil 29
1.1.2. Le marché des crèmes solaires : Tendances et perspectives 30
1.1.3. Composition et formulation des crèmes solaires : Un produit complexe 32
1.1.4. Les filtres UV : Caractéristiques, modes d'action et performance 38
1.1.5. Impacts environnementaux et sanitaires des filtres UV : cycle de vie, écosystèmes aquatiques et santé humaine 45
1.1.6. Cadre réglementaire des crèmes solaires : Comparaison entre l'Europe, les États-Unis et les spécificités internationales à date du 16 mai 2025 56
1.2. Problématique de la thèse 60
1.3. Objectifs de travail et approches méthodologiques de la thèse 62
2. Matériels et méthodes **67**
2.1. Recherche de filtres UV dans les eaux de baignades 67
2.1.1. Sites d'étude et protocoles de prélèvement 67
2.1.2. Méthodes de quantification des filtres UV 74
2.2. Formulation et vieillissement des crèmes solaires en laboratoire 78
2.2.1. Sélection de la formulation cosmétique 78
2.2.2. Digestion des crèmes solaires pour la quantification des filtres UV 80
2.2.3. Etude du comportement et vieillissement des crèmes minérales ou des filtres UV minéraux seuls en milieu aqueux 81
2.2.4. Etude de la photodégradation des filtres solaires organiques 84
2.2.5. Simulation du vieillissement des crèmes solaires 86
2.2.6. Essai de relargage des crèmes solaires dans l'environnement marin 87
2.2.7. Génération de sous-produits de relargage de crème solaire 91

2.2.8. Distribution verticale dans la colonne d'eau 93
2.3. Ecotoxicologie des crèmes sur le poisson clown et la seiche 95
2.3.1. Justification du choix des espèces étudiées 96
2.3.2. Protocole d'exposition des larves *A.ocellaris* (poisson clown) 99
2.3.3. Protocole d'exposition des larves *Sepia officinalis* (seiche) 104
3. Résultats : Détection et quantification des filtres UV dans les eaux de plage 111
3.1. Cas de la plage de Palavas-les-Flots 111
3.1.1. Evolution temporelle des concentrations en filtres UV dans l'eau (2020-2021) 111
3.1.2. Distribution verticale et persistance des filtres UV dans la colonne d'eau 113
3.1.3. Hétérogénéité horizontale des concentrations en filtres UV dans l'eau 116
3.1.4. Accumulation des filtres UV dans les sédiments 118
3.2. Cas de la calanque de Sugiton 119
3.3. Cas de l'Ile de la Réunion 121
3.4. Cas de la plage de Waikiki à Hawaii 124
3.5. Résumé et conclusion 126
4. Résultats : Formulation et vieillissement des crèmes solaires 131
4.1. Caractérisation des formulations cosmétiques 131
4.2. Caractérisations et étude du vieillissement des filtres nanoparticulaires de TiO_2 133
4.3. Photodégradation des filtres solaires organiques 141
4.4. Vieillissement des crèmes solaires en conditions simulées 142
4.5. Analyse du relargage des crèmes solaires 143
4.5.1. Relargage depuis la peau *in-vivo* 143
4.5.2. Relargage depuis une plaque de polyméthacrylate (PMMA) en enceinte climatique 146
4.6. Distribution des filtres UV dans la colonne d'eau 152
4.6.1. Relargage par érosion d'une surface de verre 152
4.6.2. Sédimentation sur 24h des sous-produits de crème solaire 153
4.6.3. Dispersion des crèmes solaires après 24h de sédimentation 155
4.6.4. Evolution de la transmission lumineuse sur 24h de sédimentation 156
4.7. Résumé et conclusion 160
5. Résultats : Écotoxicité des crèmes solaires sur les organismes marins 165
5.1. Impact des crèmes solaires sur les larves d'*A. ocellaris* 165
5.2. Impact des crèmes solaires sur *S. officinalis* 170
5.3. Résumé et conclusion 173
Conclusion 179
Limites et perspectives de l'étude 185
Bibliographie 189

Table des figures

Figure 1 : Impact des UV sur la peau (tiré du site laboratoire-geomer.com). 29
Figure 2 : Composition d'une crème solaire. Adapté de National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine (2022). 32
Figure 3 : Absorption d'électrons et voies de dissipation d'énergie subséquentes. (adapté de Shaath 2010) 37
Figure 4 : Spectres d'absorption (E1%/1 cm) de divers filtres UV couramment utilisés, mesurés entre 290 et 400 nm, sur la base d'une concentration standard de 1 %. PBSA = ensulizole. SOURCE : (Reynertson, 2021) 39
Figure 5 : Représentation des structures chimiques des six filtres UV organique étudiés. 41
Figure 6 : Influence de la taille de particules de TiO_2 sur le spectre d'absorption (chen, tooley et wang 2012). En bleu : 20nm, en vert : 50nm et en rouge : 100nm. 43
Figure 7 : Principe du coating sur une nanoparticule de TiO_2 43
Figure 8 : Analyse du cycle de vie (ACV) d'un produit solaire. 45
Figure 9 : Zone du couloir de plage de 20 mètres de large, situé en face de la rue Ginies Mares (Palavas-Les-Flots), dans lequel ont été effectués l'échantillonnage et l'analyse de la fréquentation de la plage (image GoogleEarth). 67
Figure 10 : Calanque de Sugiton 70
Figure 11 : Localisation des cinq plages étudiées sur l'île de la Réunion. 72
Figure 12 : Photo des quatre plages d'étude : (a) Fort DeRussy (b) Queen, (c) Kuihiho et (d) Kaimana. Toutes situées à Honolulu 73
Figure 13 : Schéma du protocole de digestion des sédiments pour l'analyse élémentaire par ICP-MS 74
Figure 14 : Schéma du protocole de préparation des échantillons d'eau de mer pour l'analyse des filtres UV organique. 75
Figure 15 : Schéma du protocole de digestion des sédiments avant analyse élémentaire par ICP-MS 77
Figure 16 : Schéma du protocole de digestion des crèmes solaires pour analyse élémentaire par ICP-MS. 80
Figure 17 : Dispositif expérimental de photolyse pour l'étude de la dégradation des filtres UV organiques (octocrylène, avobenzone et oxybenzone). 84
Figure 18 : Dispositif expérimental de vieillissement des crèmes solaires en phytotron. 86
Figure 19 : Protocole expérimental de relargage des crèmes solaires appliquées sur la peau dans l'eau de mer synthétique 87
Figure 20 : Protocole expérimental de relargage des crèmes solaires appliquées sur plaques de PMMA dans l'eau de mer synthétique, sous enceinte climatique. 89
Figure 21 : Dispositif expérimental en enceinte climatique. 90

Figure 22 : Protocole de production de sous-produits de relargage de crème solaire. 91
Figure 23 : Dispositif expérimental de production de sous-produit de relargage de crèmes solaire. 92
Figure 24 : Protocole de sédimentation 24h. 93
Figure 25 : dispositif expérimental de sédimentation sur 24h. 93
Figure 26 : Cycle de vie de *A. ocellaris* par Salis et al., 2021. 96
Figure 27 : Chronologie du développement larvaire et du bioessai lors de la métamorphose chez le poisson-clown. Les abréviations utilisées dans le schéma sont les suivantes : HT désigne les hormones thyroïdiennes, responsables du contrôle de la métamorphose des larves de poissons ; dpf (*days post fertilization*), est le nombre de jours apres la fécondation et dph (*days post hatching*) est le nombre de jours après l'éclosion. 100
Figure 28 : Bac d'éclosion et d'élevage jusqu'à 5dph des larves d'*A.ocellaris*. 101
Figure 29 : Dispositif expérimental d'élevage larvaire d'*A.ocellaris.* 101
Figure 30 : Individu juvénile de *Sepia officinalis* en condition expérimentale 104
Figure 31 : Dispositif expérimental d'élevage larvaire de *Sepia officinalis*. 106
Figure 32 : Concentrations de filtres UV organiques et minéraux trouvées dans la colonne d'eau de Palavas-les-Flots à 16h00 sur six jours différents au cours de 2020-2021. L'OMC n'a pas été détecté en 2020. Les températures de l'air et de l'eau et le nombre de personnes dans le couloir de plage étudié sont également rapportées. (OCR = Octocrylène ; BMDBM = Avobenzone) 111
Figure 33 : Concentrations de filtres UV mesurées dans la couche de surface supérieure de l'eau par rapport à celles de la colonne d'eau, et en fonction de la méthode d'échantillonnage utilisée pour la couche de surface. Ces valeurs sont des moyennes triples. Tous les temps d'échantillonnage sont représentés. *Adapté de la réf (Labille et al., 2020b) 113
Figure 34 : Concentrations des filtres UV organiques dans l'eau, issues de la couche de surface et de la colonne d'eau. Les échantillons triplicat A, B et C sont présentés distinctement en fonction de la période d'échantillonnage. 116
Figure 35 : Ecarts types des concentrations du filtre UV pour les mesures en triplicat d'échantillonnage dans la colonne d'eau, en fonction de la valeur moyenne du triplicat. Données de toutes les périodes d'échantillonnage 2020-2021. 118
Figure 36 : Concentration de TiO_2 (en µg/L) dans l'eau à différentes profondeurs (surface et colonne d'eau) sur deux jours, à deux horaires distincts (8h30 et 16h30). La fréquentation des personnes dans l'eau est exprimée en nombre cumulé. 119
Figure 37 : Concentration de TiO_2 et des filtres UV organiques (Oxybenzone - OXY, Octocrylène - OC, Avobenzone - AVO) dans les eaux de baignade à l'île de La Réunion, en fonction de la profondeur (surface - SURF, colonne d'eau - COL, hors zone de baignade - HZ) et de la fréquentation en nombre de personnes courant journalier sur cinq sites (Boucan Canot, Hermitage, Manapany, Saint-Pierre, Etang-Salé). 121

Figure 38 : Conditions météorologiques marines pour Saint-Pierre (à gauche) et Saint-Gilles-les-Bains (à droite) sur la côte de La Réunion, présentant les caractéristiques du vent, de la houle, et des températures de l'air à ces deux endroits. 123
Figure 39 : Concentrations de dioxyde de titane (TiO_2) et en filtres UV organiques (Octocrylène OC, avobenzone AVO et oxybenzone OXY) dans l'eau de mer mesurées sur différents sites de baignade en surface (Surf) et colonne (Col) à Hawaï, en fonction de la fréquentation en nombre de personne cumulé de chaque site. 124
Figure 40 : Concentrations des différents filtres UV (en g/L) présents dans les six formulations solaires d'intérêt : sans filtre (SF), formulation minérale (Miné) contenant les deux types de TiO_2, formulation contenant du TiO_2 hydrophobe (T-S), formulation contenant du TiO_2 hydrophile (T-AVO), formulation complète (CC), et formulation organique (Orga). 131
Figure 41 : Spectres d'absorbance des formulations solaires dans la gamme UV (270–405 nm). 132
Figure 42 : Evolution du potentiel zêta et de la taille des particules en fonction du pH de la suspension de T-S (0,1 g/L), de T-AVO (0,1g/L), suspension T-S (0,1 g/L) vieillie 1 semaine dans l'eau ultrapure sans exposition UV. 133
Figure 43 : images HRTEM (haut), et cartographies EDX (bas) d'une suspension de T-AVO (gauche) ou T-S (droite), dans l'eau ultrapure, déposée sur plaque et laissée sécher à l'air libre (gauche) non vieillie (droite) vieillie 24 h. 134
Figure 44 : spectres IR du filtre nanoparticulaire T-AVO et T-S avant et après vieillissement de 24 h. Sur la droite, agrandissement de la zone d'intérêt entre 2750 et 3000 cm^{-1}. 135
Figure 45 : cartographie TEM-EDX d'une suspension de T-AVO et T-S vieillies un mois dans l'eau de mer synthétique. 136
Figure 46 : spectres EDX de la suspension de T-AVO dans l'eau (en-haut) déposée sur plaque non vieillie et la suspension de T-AVO vieillie 1 mois dans l'eau de mer synthétique (en bas). 137
Figure 47 : images SEM des filtres à 3 µm de seuil de coupure utilisés pour la filtration des suspensions de T-AVO et de T-S. 138
Figure 48 : Comportement macroscopique des trois formulations de crèmes (5 g/L) dans l'eau de mer synthétique au cours du temps. 139
Figure 49 : Distribution du Ti en fonction de la classe de taille au cours du vieillissement dans l'eau de mer des crèmes T-AVO et T-S. 140
Figure 50 : Évolution de la concentration relative (en pourcentage de la concentration initiale) des trois filtres UV organiques (octocrylène : 500 µg/L, avobenzone : 1000 µg/L, oxybenzone : 500 µg/L) au cours du temps (0 à 6 heures), sous lampe UV. 141
Figure 51 : Spectres d'absorbance des six formulations solaires mesurés dans la gamme UV (270–405 nm) aux temps t_0 (ligne continue) et t_{24h} (ligne pointillée). 142
Figure 52 : Concentration en µg/L des filtres UV relargués depuis la peau dans de l'eau de mer synthétique après 20 minutes de bain, en fonction des différentes formulations de crèmes solaires. 143

Figure 53 : Concentration des filtres UV relargués sur 48h en enceinte climatique, depuis les plaques de PMMA dans l'eau de mer synthétique ; sous lumière et selon les différentes formulations de crèmes solaires. Pas de barre d'erreur sur les données de filtres organiques en raison du délai d'analyse des triplicats. 146
Figure 54 : Concentration des filtres UV relargués sur 48h en enceinte climatique, depuis les plaques de PMMA dans l'eau de mer synthétique ; à l'obscurité (*Noir*) et selon les différentes formulations de crèmes solaires. Pas de barre d'erreur sur les données de filtres organiques en raison du délai d'analyse des triplicats. 147
Figure 55 : Concentration des filtres UV relargués (µg/L) depuis le cristallisoir pour les différentes formulations de crèmes solaires. 152
Figure 56 : Distribution du TiO_2 dans l'eau de surface, la colonne d'eau (µg/L), et le sédiment (µg/g), après dispersion des sous-produits de crème dans l'eau d'exposition, puis repos pendant 24h. 154
Figure 57 : Comparaison de la stabilité des différentes formulations de produits solaires dispersées dans de l'eau de mer synthétique après 24 heures de sédimentation. 155
Figure 58 : évolution de la transmission lumineuse (%) en fonction de la hauteur (mm) dans une suspension contenant 0,05 g de crème dans 20 mL d'eau de mer synthétique (EDMS), analysée sur une période de 24h. La transmission est représentée par un code couleur allant du bleu (temps initial) au rouge (temps le plus long), permettant de visualiser l'évolution temporelle de la sédimentation des particules. Le graphique du haut correspond à la transmission de la formulation crème complète (CC), et le graphique du bas représente la transmission de la formulation sans filtre solaire (SF). 156
Figure 59 : Évolution de la transmission moyenne (%) en fonction du temps (s) sur 24h pour différentes formulations de crèmes solaires en présence d'eau de mer synthétique, avec (gauche) et sans (droite) sédiment lors de l'agitation. L'analyse a été réalisée sur une hauteur de 3,5 cm avec une source lumineuse en proche infrarouge. 158
Figure 60 : Courbes de survie (méthode de Kaplan-Meier) évaluant la probabilité de survie en fonction du temps d'exposition (en jours) pour différents traitements (contrôle, sans filtres, minérale, complète et organique). 165
Figure 61 : Illustration des mesures morphométriques réalisées sur une larve de *Amphiprion sp.* à l'aide de l'imagerie optique. LS : longueur standard, HC : hauteur du corps, ED : diamètre de l'œil, BF : taille de la bulle de flottabilité, BM : position de la bande médiane, NP : région du pédoncule caudal. 166
Figure 62 : Comparaison des poids (mg), des longueurs standard (mm) et du rapport SL/BH des larves de poisson exposées sous différentes conditions expérimentales pour évaluer l'impact des formulations solaires sur leur développement. 168
Figure 63 : Table de développement de A. ocellaris (Roux et al. 2019). 169
Figure 64 : Pourcentage de mortalité en fonction des conditions testées et des séries. Ici « matrice » = crème sans filtre. 170
Figure 65 : Croissance (en g) entre 7 et 8 jours et 29 et 32 jours pour chaque condition testée. Ici « matrice » = crème sans filtre. 171

Figure 66 : Poids moyen (en g) à gauche et taille moyenne (en cm) à droite mesurés en fonction des modalités d'exposition aux résidus de crème solaire. Ici « matrice » = crème sans filtre. 171

Liste des tableaux

Tableau 1 : Classification des phototypes d'après Fitzpatrick. Adapté de (Coiffard et al., 2016). Thomas B. Fitzpatrick n'a initialement défini que les phototypes I, II et III. Les phototypes IV, V et VI ont été ajoutés ultérieurement à cette classification. 23

Tableau 2 : Prévalence des filtres UV utilisé en France (https://incibeauty.com/blog/383-les-filtres-uv) 30

Tableau 3 : Résumé des périodes et des méthodes d'échantillonnage d'eau et de sédiment à Palavas-Les-Flots 69

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des filtres UV présents dans la crème solaire étudiée. Le $\%_{max}$ est le maximum autorisé par le règlement cosmétique EU. 79

Tableau 5 : Concentration théorique en g/L des filtres UV présents dans les crèmes solaires 99

Tableau 6 : Perte linéaire de la série de filtres UV en figure 33 et caractéristiques des différents filtres UV 114

Tableau 7 : Concentration de TiO_2 retrouvées dans les sédiments et dans les moules 2020-2021. 118

Tableau 8 : Pourcentage de relargage des filtres UV des crèmes solaires depuis la peau après 20 minutes de bain dans de l'eau de mer synthétique. 145

Tableau 9 : Pourcentage de relargage des filtres UV des crèmes solaires depuis les plaques de PMMA dans de l'eau de mer synthétique. Sous différentes conditions d'éclairage après 48h en enceinte climatique. 147

Tableau 10 : Pourcentage de relargage des filtres UV issus des différentes formulations de crèmes solaires depuis le cristallisoir. 153

Tableau 11 : Pentes de transmission moyenne (%/min, calculées sur l'intervalle de temps où l'augmentation était la plus rapide, afin de refléter la phase de clarification maximale) obtenues pour différentes formulations de crèmes solaires en présence d'eau de mer synthétique (EDMS), avec ou sans sédiment lors de l'agitation 158

Introduction

Introduction

Avec le développement croissant du tourisme, les plages et les zones côtières sont de plus en plus sollicitées et subissent une forte pression anthropique. L'exposition au rayonnement solaire permet la synthétisation de la vitamine D dans le corps humain, et joue un rôle important dans le fonctionnement cardiovasculaire et la prévention de maladies auto-immunes comme le psoriasis (Holick, 2016; Van der Rhee et al., 2016).

Malgré ces bénéfices sur le corps humain, l'exposition au rayonnement solaire peut aussi entraîner des effets néfastes. La peau a un mécanisme de défense naturelle qui est la production de mélanine, visible par le fait que la peau bronze. Ce phénomène est lent et tous les individus ne réagissent pas de la même manière au rayonnement solaire. En 1975 un classement des individus en fonction des réactions cutanées lors de l'exposition solaire a été effectué par Thomas B. Fitzpatrick (dermatologue de Harvard) (cf. tableau 1)

Tableau 1 : Classification des phototypes d'après Fitzpatrick. Adapté de (Coiffard et al., 2016). Thomas B. Fitzpatrick n'a initialement défini que les phototypes I, II et III. Les phototypes IV, V et VI ont été ajoutés ultérieurement à cette classification.

Phototypes	Caractéristiques	Comportement au soleil
0	Albinos	Brûle toujours sans acquérir de hâle protecteur
I	Sujet roux, à peau laiteuse, porteur de multiples taches de rousseur	Brûle toujours sans acquérir de hâle protecteur
II	Sujet blond à peau claire, porteur de nombreuses taches de rousseurs	Brûle, puis acquiert un hâle protecteur
III	Sujet châtain, à peau mate	Brûle rarement, puis acquiert un hâle protecteur
IV	Sujet brun, à peau mate	Ne brûle pas, mais acquiert un hâle protecteur
V	Sujet de type méditerranéen	Ne brûle pas – bronze intensément
VI	Sujet à peau noire	Ne brûle pas

C'est pourquoi l'utilisation de produits de protection solaire est largement encouragée par les professionnels de santé et les gouvernements pour limiter les risques induits par les rayonnements UV tels que les coups de soleil, le vieillissement prématuré ou encore les cancers de la peau (Mitchelmore et al., 2019a). En France une enquête montre que 40 à 46% des adultes utilisent de la crème solaire et que 80% d'entre eux l'utilisent majoritairement 3 mois dans l'année, en été (Ficheux et al., 2015). Généralement un adulte applique 15 à 18 g de produits sur son corps (Ficheux et al., 2016). On peut donc

estimer pour 20 millions d'utilisateurs et une application par jour, 330 tonnes de crème solaire consommées quotidiennement en France en période estivale.

Ces protections solaires fonctionnent grâce à des actifs qui sont capables d'absorber ou de diffuser les rayons UV appelés filtres UV. Ils peuvent être de nature minérale et particulaire, comme le dioxyde de titane (TiO_2) ou de l'oxyde de zinc (ZnO), ou encore il peut s'agir de molécules organiques synthétiques, comme l'octocrylène (OC), l'avobenzone (AVO), l'octyl méthoxycinnamate (OMC) (Hoang and Popa, 2014). Ces 2 types de filtres sont souvent couplés dans les formulations cosmétiques pour élargir le spectre de protection et augmenter l'indice de protection solaire (SPF).

L'utilisation par les consommateurs de ces protections solaires induit un relargage de ces filtres UV dans l'environnement. En effet lors de la douche ou des activités récréatives, le produit solaire va être lessivé de la peau et s'écouler soit dans les canalisations soit directement dans l'environnement lors de la baignade par exemple. La présence de ces filtres UV a été détectée dans les milieux aquatiques aussi bien dans les eaux douces que dans les eaux du littoral (Sankoda et al., 2015; Sousa et al., 2019; Tovar-Sánchez et al., 2019). Leur présence y est d'autant plus problématique que certains d'entre eux ont vu leur toxicité démontrée sur différents organismes comme les poissons, les crustacés ainsi que leur implication dans le blanchiment des coraux (Conway et al., 2021; Downs et al., 2016; Jang et al., 2016; Li et al., 2018; Tao et al., 2020).

La présence de certains filtres UV organiques a été détectée dans plusieurs milieux biologiques (Plagellat et al., 2006) comme les poissons (Balmer et al., 2005; Nagtegaal et al., 1997), le lait maternel, le plasma (Matta et al., 2020, 2019) et l'urine (Janjua et al., 2004; León et al., 2010). Certains de ces filtres UV organiques sont accusés d'avoir des capacités de perturbateur endocrinien pouvant induire des effets nocifs sur la fécondité, la reproduction et sur les systèmes marins plus généralement (Blüthgen et al., 2012; Calafat et al., 2008; Danovaro et al., 2008; Downs et al., 2016; Fel et al., 2019; Kunz and Fent, 2009, 2006; Rodríguez-Romero et al., 2019; Sánchez-Quiles and Tovar-Sánchez, 2014; Schlumpf et al., 2004; Sendra et al., 2017; Tovar-Sánchez et al., 2019). Ces molécules présentent un danger à la fois environnemental et sanitaire mais c'est également le cas de leurs sous-produits, qu'elles génèrent via des mécanismes chimiques ou photochimiques. Certaines études ont montré que ces filtres UV organiques peuvent être photolysés par l'action des rayonnements UV et conduire à la formation de photo-produits indésirables pouvant s'accumuler sur la peau ou bien être lessivés et rejetés dans le milieu naturel. L'octocrylène par exemple lors de sa dégradation peut former de la benzophénone qui est un composé cancérogène (Downs et al., 2021b). D'autres de ces filtres organiques peuvent former des espèces radicalaires pouvant interagir avec la matière organique naturelle ou anthropique pour former des métabolites ayant des impacts encore inconnus pour le moment (Díaz-Cruz et al., 2008; Santos et al., 2012).

Quant aux filtres UV minéraux, ils sont souvent associés à la problématique des risques nanoparticulaire. Les nanoparticules de dioxyde de titane ou d'oxyde de zinc sont communément utilisées dans les crèmes solaires. Ils sont utilisés sous cette forme pour leur absorption spécifique des UV améliorée ainsi que l'effet esthétique invisible de ces filtres, comparés à leurs homologues de plus grande taille qui rendent la crème blanche

voire granuleuse. Ces deux filtres présentent la particularité d'être photocatalytique, c'est-à-dire que sous excitation UV ils génèrent des espèces radicalaires de l'oxygène (ROS). Dans une crème solaire cet effet indésirable est neutralisé via l'application d'un enrobage de surface de ces nanoparticules. C'est cet enrobage qui va jouer un rôle déterminant sur le devenir et l'impact sur l'environnement de ces particules (Auffan, 2007; Slomberg et al., 2021).

Ces filtres retrouvés dans les écosystèmes marins peuvent donc avoir des conséquences désastreuses pour l'environnement ou la santé. Dans ce contexte il est urgent de développer des études permettant d'appréhender l'ampleur du phénomène et de définir des crèmes solaires moins toxiques pour l'environnement.

Malgré une prise de conscience croissante et une augmentation des études portant sur les crèmes solaires et leurs filtres UV, plusieurs lacunes subsistent.

Tout d'abord, les filtres UV sont généralement étudiés de manière isolée, sans prendre en compte leur interaction avec d'autres filtres UV et ingrédients présents dans les formulations, ce qui ne permet pas d'évaluer l'effet cocktail présent dans les produits solaires. De plus, les études sur le relargage des crèmes solaires ne tiennent souvent pas compte des processus d'application et de séchage qui reflètent l'utilisation réelle par les consommateurs. Enfin, les tests écotoxicologiques manquent souvent de pertinence pour les écosystèmes marins, car la majorité des études sont réalisées sur des espèces d'eau douce.

Cette thèse a pour objectif de détecter et de quantifier simultanément les deux types de filtres UV (organiques et inorganiques). L'étude portera sur le relargage et le devenir des crèmes solaires à travers une approche mécanistique en laboratoire, reproduisant le cycle de vie d'une crème solaire, ainsi qu'une approche naturaliste sur le terrain, menée dans des zones de baignade en période estivale.

Sur le terrain nous quantifierons la présence simultanée des filtres UV organiques et minéraux en fonction des différents compartiments (surface, colonne et sédiments) Les sites d'étude retenus sont localisés sous un climat tempéré en France ainsi qu'en région tropicale sur l'île de la Réunion et Hawaii afin de varier le climat ainsi que l'usage de crème qui s'y rattachent.

En laboratoire, nous étudierons le cycle de vie de crèmes solaires de composition en filtre UV et de type d'émulsion contrôlée. Ces crèmes y seront formulées et leur vieillissement en milieu aquatique marin synthétique sera reproduit en tenant compte des processus d'application, de séchage et de relargage potentiel dans le milieu aquatique. L'étude conjointe des filtres organiques et minéraux permettra d'appréhender les avantages et limites de leurs associations dans la formule puis dans le milieu aquatique (effet cocktail). La prise en compte de la matrice de la crème nous permettra de comprendre l'importance d'un effet filmogène dans le relargage. Les sous-produits issus des expérimentations de laboratoire constitueront également des substances pertinentes pour évaluer la toxicité des filtres UV issus de la crème. Celle-ci sera étudiée sur des

organismes marins à travers une exposition contrôlée afin de mieux comprendre leurs effets dans ce milieu spécifique.

Etat de l’art

1. Généralités

1.1. Analyse globale des crèmes solaires : Usages, marché, composition, impacts et cadre réglementaire

1.1.1. L'importance de la crème solaire : Protection cutanée et prévention des risques liés à l'exposition au soleil

Les rayons ultraviolets (UV) constituent une partie du spectre du rayonnement solaire. Ils sont divisés en 3 catégories UVA (400 à 315 nm), UVB (315 à 280 nm) et UVC (280 à 100 nm) (He et al., 2021). Les UVA sont capables d'atteindre la peau jusqu'au derme et représentent 95 % du rayonnement UV atteignant la Terre ("L'indice universel de rayonnement UV solaire," 2002.). Les UVB pénètrent uniquement les couches supérieures de l'épiderme. Les UVC sont essentiellement absorbés par la couche d'ozone au niveau stratosphérique. La quantité d'exposition aux UVA reste généralement constante, alors que celle aux UVB augmente durant la saison estivale (DeBuys et al., 2000).

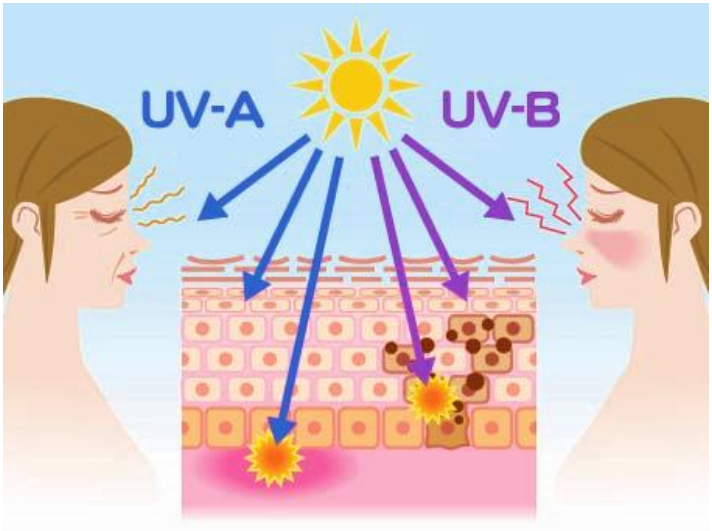


Figure 1 : Impact des UV sur la peau (tiré du site laboratoire-geomer.com).

L'apparition des cancers de la peau est fortement liée aux expositions aux rayonnements UV solaires, mais aussi depuis d'autres sources de lumières UV, et particulièrement chez les personnes ayant la peau claire (Ciążyńska et al., 2021; Savoye et al., 2018; Wu et al., 2014). En France, les cas de cancer de la peau ont plus que triplé entre 1990 et 2023 ("Epidémiologie des cancers cutanés - Détection précoce des cancers de la peau," 2024).

Depuis les années 1930, les écrans solaires sont disponibles pour aider à atténuer ces effets néfastes du soleil (Ma and Yoo, 2021) sur la peau grâce à leurs actifs : les filtres UV.

Ces filtres modifient la façon dont les rayons UV interagissent avec la peau en les absorbant, réfléchissant et/ou dispersant, réduisant ainsi le risque de coup de soleil, le risque de cancer de la peau, ou ralentissant le vieillissement cutané (Stern et al., 1986; Young et al., 2017).

À mesure que l'on affine notre compréhension des liens entre l'exposition au rayonnement UV et les coups de soleil, le cancer de la peau, et d'autres implications sur la santé humaine, émergent de nouveaux ingrédients photoprotecteurs, de nouvelles formulations mais aussi de nouvelles règlementations et préoccupations. Ainsi, depuis 2006 la réglementation impose que les crèmes solaires protègent contre les 2 types d'UV (UVA et UVB) avec un rapport de 1 à 3. Par exemple, une crème d'indice de protection UVB SPF 30 doit avoir un indice de protection de 10 en UVA. Le but est de garantir qu'une crème solaire ne se concentre pas uniquement sur une protection SPF élevée mais offre aussi une défense équilibrée contre les UVA qui sont souvent moins pris en compte dans les formulations de protection solaire

Des campagnes de prévention et de sensibilisation à l'utilisation de crème solaire sont également mises en place par les différents gouvernements ou corps médicaux. (Mitchelmore et al., 2019). Par exemple, la campagne australienne « Sun Smart » a entraîné une augmentation de 25 % du nombre de personnes utilisant des protections solaires au cours des 30 dernières années (Tabbakh et al., 2019).

1.1.2. Le marché des crèmes solaires : Tendances et perspectives

Tableau 2 : Prévalence des filtres UV utilisé en France (https://incibeauty.com/blog/383-les-filtres-uv).

Nom INCI (/Nom commun)	Abréviation	Utilisation (**)	Concentration max pour les préparations prêtes à l'emploi (*)
BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE (/AVOBENZONE)	BMDBM (/AVO)	67%	5%
OCTOCRYLENE	OCR	54.7%	10%
ETHYLHEXYL SALICYLATE (/OCTISALATE)	EHS	53.4%	5%
BIS-ETHYLHEXYLOXYPHENOL METHOXYPHENYL TRIAZINE	BEMT	48.2%	10%
ETHYLHEXYL TRIAZONE	EHT	40.7%	5%
DIETHYLAMINO HYDROXYBENZOYL HEXYL BENZOATE	DHHB	24.8%	10%

HOMOSALATE	HMS	24.5%	7,34% (seulement soins visage)
PHENYLBENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID (/ENSULIZOLE)	PBS	24.3%	8%
ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE (/OCTINOXATE)	OMC	20%	10%
DIETHYLHEXYL BUTAMIDO TRIAZONE	DBT	16.5%	10%
METHYLENE BIS-BENZOTRIAZOLYL TETRAMETHYLBUTYLPHENOL	MBBT	11.2%	10%
DROMETRIZOLE TRISILOXANE	MEXORYL XL	8.4%	15%
TEREPHTHALYLIDENE DICAMPHOR SULFONIC ACID	TDSA/Mexoryl SX	7.2%	10%
BENZOPHENONE-3 (/OXYBENZONE)	BP-3	2.8%	10%
TRIS-BIPHENYL TRIAZINE	TBT	2.5%	10%
POLYSILICONE-15	PS-15	2.4%	10%
4-METHYLBENZYLIDENE CAMPHOR	4-MBC	1.7%	4%
ISOAMYL P-METHOXYCINNAMATE	IMC	1.4%	10%
DISODIUM PHENYL DIBENZIMIDAZOLE TETRASULFONATE	DPDT	0.7%	10%
ETHYLHEXYL DIMEHYL PABA	EDP	0.2%	8%
PEG-25 PABA	-	0.1%	10%
TITANIUM DIOXYDE	TiO_2	33.5%	25%
ZINC OXYDE	ZnO	11.2%	25%

(*) Concentration maximale massique du filtre UV autorisée dans le produit solaire, selon le règlement cosmétique Européen.

(**) Pourcentage d'utilisation dans les crèmes solaires actives : scannées au moins une fois dans les 30 jours au 28/06/2021 avec l'application INCI Beauty.

En orange, les filtres solaire étudiés durant ce projet de thèse.

Le marché des produits solaires en France est estimé à 420 millions d'euros, et environ 7 milliards de dollars à l'échelle mondiale en 2023 avec un taux de croissance annuel prévu de plus de 5% ("Le marché de la crème solaire - France (12.2023) | Businesscoot,"). Par nature, le marché solaire est un marché cyclique avec des pics de vente durant la saison estivale (80% des ventes sont faites en juillet – août)("Le marché de la crème solaire - France (12.2023) | Businesscoot,"). Les ventes sont influencées par la météo ainsi que l'afflux touristique sur les zones de vente. L'achat de produits solaires est majoritairement réalisé en pharmacie et parapharmacie (+ de 50%), suivi des grandes et

moyennes surfaces, du commerce en ligne, des boutiques de marque et parfumerie. Les gammes de protection solaire se présentent sous différentes formes, comme des sprays, des lotions, des sticks, des émulsions etc… On observe une forte tendance à l'essor des cosmétiques hybrides combinant protection solaire avec d'autres bénéfices cosmétiques comme l'hydratation, l'anti-âge ou encore le maquillage (BB crèmes, fonds de teint avec SPF, etc.) ce qui permet de répondre aux demandes pour toute la famille.

L'indice de protection UV est le critère d'achat le plus important (52 %), suivi par la facilité d'application (11 %), la composition (9 %) et la résistance à l'eau (7 %) ("le marché de la crème solaire en France," 2024.). De plus, le marché solaire est dominé par plusieurs marques établies comme Avène, La Roche-Posay, Bioderma, et Vichy, qui bénéficient de la confiance des consommateurs. On observe une émergence de petites marques indépendantes, qui se spécialisent souvent dans des formulations naturelles et plus respectueuses de l'environnement. Pour se différencier, ces marques misent notamment sur l'innovation (nouvelles textures, produits multifonctionnels), le marketing vert, et la transparence des ingrédients. Des campagnes marketing de sensibilisation à l'importance de la protection solaire et d'éducation des consommateurs sur les risques liés à l'exposition au soleil sont également des stratégies courantes de ces marques.

De plus en plus, le marché des crèmes solaires est influencé par des tendances de consommation plus conscientes, des innovations technologiques, et une réglementation stricte concernant la sécurité des produits et leur impact environnemental.

1.1.3. Composition et formulation des crèmes solaires : Un produit complexe

La formulation des crèmes solaires est un processus complexe nécessitant d'allier une protection efficace contre les rayons UV, une stabilité produit ainsi qu'une expérience utilisateur agréable.

Les composants clés d'une crème solaire sont :

- Les ingrédients actifs, ici les filtres UV, qui peuvent être inorganiques ou organiques. Les filtres UV inorganiques sont, par exemple, le dioxyde de titane ou l'oxyde de zinc. Ils ont pour avantage une protection UVA et UVB, sont photostables et conviennent bien aux peaux sensibles. En revanche, ils peuvent laisser un film blanc sur la peau, peu apprécié des consommateurs.



Figure 2 : Composition d'une crème solaire. Adapté de National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine (2022).

Les filtres organiques ou chimiques, (comme l'octocrylène, l'avobenzone, l'oxybenzone, l'octinoxate, l'homosalate, l'ensulizole etc…) ont l'avantage d'être efficaces sur une large gamme de rayons, se combinent entre eux pour booster leur performance ou leur durée de vie et sont faciles à formuler sans laisser de résidu blanc. Certains peuvent par contre causer des irritations ou allergies et ils sont moins photostables que leurs homologues minéraux.

- Les excipients et additifs, servant à mélanger les phases et ingrédients hydrophiles et hydrophobes entre eux (glyceryl stearate, PEG-100 stearate…) et ainsi créer l'émulsion.

- Des agents hydratants et humectants, ajoutés pour assurer le maintien de l'hydratation de la peau (glycérine, propylène glycol, acide hyaluronique…).

- Des épaississants et stabilisants pour améliorer la consistance et la stabilité du produit (cetearyl alcohol…).

- Des conservateurs afin d'empêcher le développement microbien et donc prolonger la durée de vie du produit (parabènes, phénoxyéthanol, sorbate de potassium…).

- Des antioxydants qui protègent la formulation contre l'oxydation (vitamine E (tocophérol), vitamine C (ascorbate)…).

- Des agents filmogènes qui assurent une répartition uniforme et durable du produit sur la peau (acrylates, octylacrylamide copolymer…).

- Des parfums et agents sensoriels, destinés à améliorer l'expérience utilisateur c'est-à-dire l'odeur et le toucher du produit (huiles essentielles, parfums synthétiques…).

Une crème solaire est une émulsion de tous ces ingrédients. Une émulsion est lorsque l'un des liquides, non miscible à l'autre, est dispersé (phase dispersée) sous forme de petites gouttelettes dans le deuxième (phase continue). Il existe plusieurs types d'émulsions, dont huile-dans-eau, eau-dans-huile ou eau-dans-silicone. La finalité de ces types d'émulsion sera la texture et l'application du produit. L'émulsion permet une dispersion uniforme des filtres UV sur la peau, ce qui crée une barrière protectrice homogène. La qualité de l'émulsion est essentielle pour combiner les propriétés protectrices des filtres UV avec les ingrédients hydratants et émollients, assurant une protection solaire efficace facile à appliquer et agréable à porter pour le consommateur. La stabilité de cette émulsion est cruciale pour garantir que les ingrédients actifs restent bien dispersés et donc efficaces. Une émulsion stable ne se séparera pas facilement de ses composants. Cette stabilité dépend de plusieurs facteurs tels que la qualité des émulsifiants, la taille des gouttelettes, la proportion des phases huileuses et aqueuses, la température, le temps et la vitesse d'émulsion.

La substantivité d'une crème solaire est sa capacité à rester sur la peau en cas de stress dû à une activité physique, à la transpiration ou à la baignade (Poh Agin, 2006). L'adhérence des filtres solaires sur la peau sous forme d'un film stable est un facteur essentiel pour leur efficacité ainsi que dans la quantité potentiellement relarguée dans l'environnement. La résistance à l'eau, quant à elle, est la capacité d'une crème solaire à maintenir son SPF lorsqu'elle est immergée dans l'eau. Pendant un effort physique, le stress par transpiration provient de sous le film de l'écran solaire. Un taux de sueur élevé entraîne une grande perte de protection UV (Keshavarzi et al., 2022). Deux formulations contenant le même type et la même quantité de filtres UV peuvent donc produire des résultats très différents en fonction de la stabilité du film hydrolipidique du produit (Infante et al., 2021). Des polymères sont généralement ajoutés aux écrans solaires pour augmenter la stabilité du film (Puccetti and Fares, 2014).

Il est important de noter que le relargage et le comportement environnemental des filtres UV résultera notamment de la qualité de l'émulsion et des autres ingrédients présents dans la crème solaire. Par exemple, un émollient peut permettre aux filtres UV de se retrouver dans l'environnement sous forme aqueuse ne serait-ce que pendant une courte période après libération directe. L'association de l'octocrylène à d'autres filtres UV comme l'avobenzone peut, quant à elle, modifier la photo dégradabilité du filtre associé en le rendant plus résistant (Committee on Environmental Impact of Currently Marketed Sunscreens and Potential Human Impacts of Changes in Sunscreen Usage et al., 2022).

La formulation d'une crème solaire est donc guidée par le SPF ciblé ainsi que la protection à large spectre obtenue et en tenant compte des compromis dans l'efficacité des différents filtres UV, des coûts et de l'attrait cosmétique (Forestier, 2008; Nash and Tanner, 2014; Shaath, 2010).

1.1.3.1. Le SPF

Un produit solaire est caractérisé en fonction de son efficacité à filtrer les UV qui est défini par le SPF (Sun Protection Factor). Plus il sera élevé, plus la protection sera efficace. Il est compris entre 6 et 50+ dans l'Union 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] (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)*, 2006) et sa mesure est uniformisée en Europe par la norme ISO 24444. Par exemple, pour une crème d'indice 50, la quantité d'UV transmise à la peau sera de 2 %. Un SPF mesure uniquement la protection contre les UVB et non celle des UVA.

Le niveau de protection d'un filtre UV dans sa gamme de longueur d'onde sera influencé par sa concentration dans le produit solaire (Forestier, 2008). Un filtre UV qualifié « d'inefficace » (Shaath, 2010) absorbera moins de rayonnement UV à faible concentration par rapport au filtre UV dit « efficace ». Bien que les filtres UV minéraux soient considérés comme « inefficaces », ils restent largement utilisés en raison de leur photostabilité, et de leur forte acceptabilité réglementaire (pouvant être intégrés jusqu'à 25 % dans les formulations solaires). Leur action physique, complémentaire à celle des

filtres organiques, contribue à une protection à large spectre. L'utilisation conjointe de plusieurs filtres, rendue nécessaire par les concentrations maximales autorisées pour chacun, permet également d'optimiser le SPF, selon les priorités formulatoires visées.

Généralement le SPF est calculé suite à une expérimentation *in vivo.* Un panel de volontaires applique le produit solaire sur la peau qui est ensuite exposé à un rayonnement UV artificiel dont la puissance est progressivement augmentée. Il s'agit de contrôler l'apparition d'un érythème après 16 à 24h. L'énergie minimale nécessaire à l'apparition de cet érythème est appelée « dose érythémale minimale » et sera comparée avec la même énergie produisant un érythème sur une peau sans le produit solaire. Il est calculé grâce à l'équation suivante :

$$SPF = \frac{Dose\ érythémale\ minimale\ peau\ protégée}{Dose\ érythémale\ minimale\ peau\ non\ protégée}$$

Le calcul de SPF *in vivo* reste la méthode la plus largement utilisée. Jusque récemment aucune norme ne définissait les protocoles de mesure *in vitro*. Le 19 décembre 2024, l'ISO a approuvé deux nouvelles méthodes destinées à évaluer la protection solaire, en remplacement de la norme ISO 24444. Ces méthodes se distinguent par leur approche plus éthique, leur fiabilité accrue et leur rapidité d'exécution. La première, l'ISO 23675:2024, repose exclusivement sur des analyses *in vitro* pour déterminer le SPF. Elle s'appuie sur la mesure spectrophotométrique de la transmission des UV à travers des substrats adaptés, permettant ainsi de prédire les valeurs de SPF habituellement obtenues *in vivo*. La seconde, l'ISO 23698:2024, est une méthode hybride combinant des mesures *in vitro* et *in vivo* grâce à la spectroscopie de réflectance diffuse hybride. Elle offre une caractérisation complète du facteur de protection solaire, du facteur de protection UVA et de la longueur d'onde critique, le tout sans solliciter de réponse biologique des volontaires.

1.1.3.2. L'indice de protection UVA

Contrairement à la mesure SPF des UVB, il n'existe pas de norme universelle bien établie pour le calcul de l'indice de protection UVA. Cependant, comme mentionné précédemment, les normes européennes exigent que la protection UVA soit au moins égale à 1/3 de la protection UVB indiquée par le SPF. Il s'agit d'un critère réglementaire général, établi pour garantir la protection adéquate contre les 2 types de rayonnements ultraviolets au consommateur.

Certains produits utilisent un label, comme un logo UVA entouré d'un cercle signifiant que le produit offre cette protection ("Produits de protection solaire," 2019). Il existe aussi un test PPD (Persistent Pigment Darkening) qui évalue la protection UVA, mais cette méthode n'est pas universellement appliquée. L'expérimentation est similaire à celle du

SPF mais pour celle-ci c'est la pigmentation de la peau qui sera observée. Cette dose de pigmentation minimale représente la quantité d'irradiation minimale provoquant une pigmentation permanente de la peau. Elle est normalisée par la norme ISO 24442:2022. L'indice de protection UVA est calculé à partir de l'équation suivante :

$$Indice\ de\ protection\ UVA = \frac{Dose\ de\ pigmentation\ minimale\ peau\ protégée}{Dose\ pigmentation\ minimale\ peau\ non\ protégée}$$

Une méthode de détermination de protection des UVA *in vitro* existe aussi et est définie par la norme ISO 24443:2021. Il s'agit d'une méthode ou le produit est étalé sur une plaque en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) afin de mesurer son absorbance spectrale UV. Il s'agit d'un type de plastique choisi pour sa transparence optique. Les plaques ont une surface légèrement sablée afin de pouvoir mimer les pores de la peau. Ce qui permet de simuler avec l'absorption et la transmission des UV à travers la peau. Sa compatibilité chimique est validée avec les produits solaires pour garantir des résultats fiables.

Il est important de retenir que pour ces tests, que ce soit pour le calcul du SPF ou de la protection UVA, une application de 2 mg/cm^2 de crème solaire est recommandée, alors que les consommateurs appliquent en moyenne 1 mg/cm^2. La protection apportée sera donc inférieure à celle dont le consommateur pense bénéficier (Hart et al., 2000)

1.1.3.3. La photostabilité

La photostabilité des filtres UV dans les formulations est une contribution importante au SPF du produit. La capacité d'absorption de la lumière dans les gammes UV du spectre solaire par les filtres UV organiques est due au carbone aromatique et/ou aux autres liaisons riches en électrons qu'ils possèdent. L'énergie solaire excite ces électrons qui vont libérer ce surplus d'énergie sous forme de chaleur négligeable plutôt qu'en affectant la peau (Nash and Tanner, 2014; Shaath, 2010). Dans un composé photostable, l'environnement électronique du groupement actif retourne à son état fondamental après absorption de l'énergie. Il est donc capable de répéter ce processus plusieurs fois. Mais les filtres UV ont des degrés de photostabilité variables et ce processus peut dans certains cas produire des sous-produits (cf Chap 2.2.7.) de dégradation ainsi que des espèces réactives de l'oxygène (et donc réduire la concentration des filtres UV au fil du temps)(Committee on Environmental Impact of Currently Marketed Sunscreens and Potential Human Impacts of Changes in Sunscreen Usage et al., 2022; Kockler et al., 2012).

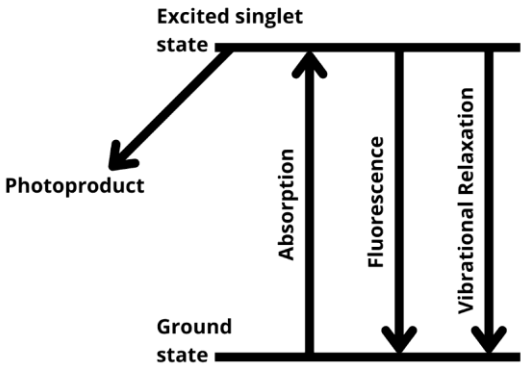


Figure 3 : Absorption d'électrons et voies de dissipation d'énergie subséquentes. (adapté de Shaath 2010)

Ce phénomène est également pertinent pour les filtres UV minéraux, qu'ils soient enrobés ou non (développé au chapitre 1.1.4.2), car ils continuent d'absorber l'énergie des rayons UV.

La photostabilité du filtre UV dépend aussi des solvants et peut donc varier entre la formulation cosmétique et l'environnement aquatique (Kockler et al., 2012; Serpone et al., 2002). Pour l'avobenzone qui se photo-dégrade rapidement, sa photo-isomérisation en une forme moins stable se produit dans certains solvants non polaires pouvant être retrouvés dans les crèmes solaires (Berenbeim et al., 2020; Mturi and Martincigh, 2008; Vallejo et al., 2011). Les filtres UV organiques les plus stables sont l'acide aminobenzoïque, l'oxybenzone, l'octocrylène et l'octinoxate, mesurés dans une émulsion huile-dans-eau (Couteau et al., 2007a). Les filtres UV les moins stables peuvent être combinés avec des composés stabilisants comme les antioxydants (Kockler et al., 2012), ou comme mentionné précédemment une combinaison avobenzone/octocrylène

1.1.3.4. La résistance à l'eau

La résistance à l'eau est un argument commercial majeur pour les fabricants de produits solaires. Il s'agit aussi d'un facteur important afin de limiter le lessivage de la crème durant les activités de baignade. Cela garantit une protection solaire maintenue pour les utilisateurs et, implicitement, cela limite aussi son relargage dans l'environnement.

La « résistance » à l'eau est démontrée si le produit solaire conserve un SPF supérieur ou égal à 50 % après 40 min d'immersion dans de l'eau douce. Le produit est dit « très résistant » si le SPF reste inchangé pendant 80 min (*Guidelines for evaluating sun product water resistance*, 2005). Elle est contrôlée par la norme ISO 16217 dans L'Union européenne. La norme 18861 indique sa méthode de calcul.

Le protocole est une méthode *in vivo*. 10 à 25 personnes volontaires se voient appliquer 2 mg/cm^2 de produit solaire. Des cycles de 20 min d'immersion dans l'eau suivie de 15 min de séchage, sans utilisation de serviette sont réalisés. Ce test est validé sur 2 cycles

pour que le produit soit considéré comme « résistant » à l'eau et sur 4 cycles pour qu'il soit considéré comme « très résistant ». Le SPF est mesuré avant et après immersion dans l'eau selon la méthode citée précédemment. Le résultat obtenu pour le produit est la moyenne des résultats de chaque participant.

Cette méthode définit un pourcentage de résistance à l'eau par l'équation suivante :

$$\%WRR = \frac{SPFm\ -\ 1}{SPFs\ -\ 1} \times 100$$

Avec :

$\%WRR$ le pourcentage de résistance à l'eau
SPFm le facteur de protection solaire après immersion
SPFs le facteur de protection solaire avant immersion

1.1.4. Les filtres UV : Caractéristiques, modes d'action et performance

Un filtre UV est un composé conçu pour protéger la peau des rayonnements ultraviolets (UVA (315-400 nm) et aux UVB (280-315 nm)) (Chisvert and Salvador, 2007; Giokas et al., 2007) et chaque filtre UV offre une protection dans une gamme de longueur d'onde spécifique d'UV. Ces produits utilisés comme filtre UV connaissent une variété dans leur propriété physique et chimique, ce qui influence leur destin environnemental, leur toxicité potentielle, ainsi que leur capacité à protéger la peau du rayonnement solaire (Committee on Environmental Impact of Currently Marketed Sunscreens and Potential Human Impacts of Changes in Sunscreen Usage et al., 2022).

Il existe 2 grands types de filtre UV, les filtres minéraux particulaires : qui dispersent et absorbent les rayons UV et les filtres organiques chimiques qui les absorbent. Ces 2 grands types de filtre sont parfois combinés l'un à l'autre dans les formulations cosmétiques pour maximiser leurs effets et leur spectre d'action.

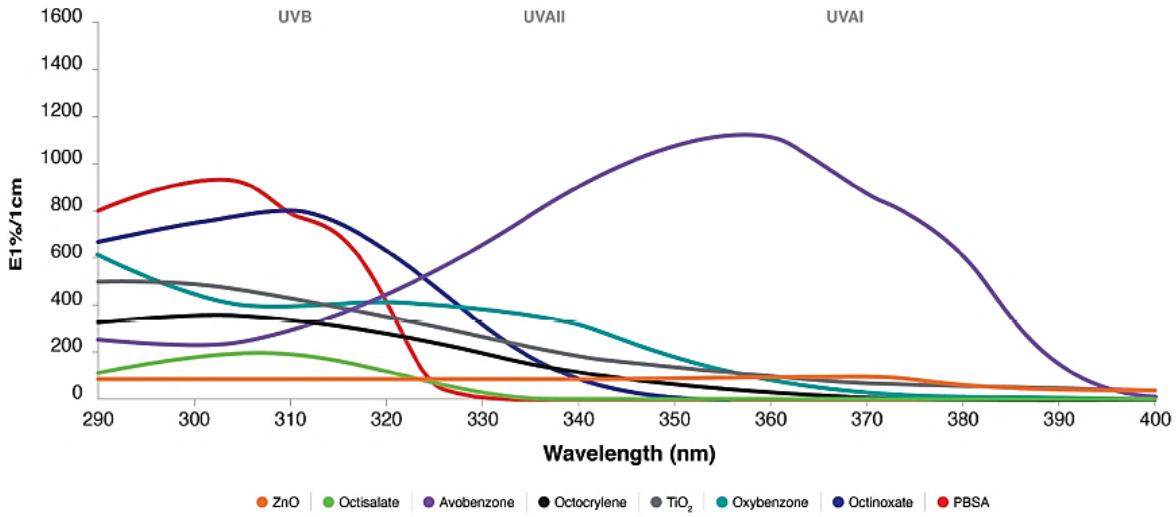


Figure 4 : Spectres d'absorption (E1%/1 cm) de divers filtres UV couramment utilisés, mesurés entre 290 et 400 nm, sur la base d'une concentration standard de 1 %. PBSA = ensulizole. SOURCE : (Reynertson, 2021)

La figure 4 montre les profils d'absorption de huit filtres UV couramment utilisés dans le spectre ultraviolet, basé sur une concentration de 1 % de chaque filtre UV. L'abscisse représente la longueur d'onde en nanomètres, allant de 290 à 400 nm (290 à 320 nm (UVB) ; 320 à 400 nm (UVA)). L'ordonnée représente l'absorbance, en pourcentage. Les huit filtres sont le ZnO, Octisalate, Avobenzone, Octocrylene, TiO_2, Oxybenzone, Octinoxate et PBSA (Ensulizole). Chaque filtre UV présente un profil d'absorption distinct, avec certaines longueurs d'onde étant absorbées plus efficacement que d'autres. Par exemple, le PBSA affiche un fort pic d'absorption autour de 300 nm. Il est important de noter que l'avobenzone se distingue comme le seul filtre de ce panel ayant une absorption significative dans la plage UVA. D'où l'importance de combiner ces filtres dans les formulations.

1.1.4.1. Les filtres UV organiques

Les filtres UV organiques ou chimiques sont les filtres les plus utilisés dans les crèmes solaires en Europe. Ils sont notamment constitués de benzophénones (filtres à large spectre, photostable), de cinnamates (filtres efficaces en UVB mais peu photostable), de salicylate (filtres UVB à spectre étroit à faible efficacité) et de triazines (filtres à large spectre très efficaces en UVA) (Coiffard et al., 2016; Ruszkiewicz et al., 2017).

Ces substances chimiques de synthèse possèdent chacune leur propre spectre d'absorption. Les filtres UV doivent répondre à certaines propriétés pour les industriels comme : posséder un large spectre dans les UVB et UVA, être efficace à faible concentration et être photo-stables. Ils doivent aussi être non toxiques et non allergène, compatibles avec des excipients courants et présenter un faible coût.

C'est pour répondre à ces exigences que les industriels combinent généralement plusieurs filtres organiques dans leur formulation (Coiffard et al., 2016).

La plupart des filtres UV organiques offrent une couverture dans la gamme UVB. L'avobenzone offre lui sa meilleure couverture dans la gamme UVA. C'est pourquoi il est souvent retrouvé dans les crèmes solaires afin de compléter la gamme de protection.

Il existe quelques exceptions comme le Tinosorb M ou MBBT (méthylène bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol) qui est un filtre organique mais particulaire. Il combine des propriétés de filtres organique, car composé de molécules organiques absorbant les rayons UV, avec des similitudes de filtres minéral, car il s'agit d'un filtre insoluble, sous forme de nano ou microparticules qui absorbent et réfléchissent à la fois les rayons UV. Il est à large spectre (UVA et UVB) et est un filtre photostable contrairement à certains autres filtres organiques (Herzog et al., 2002). Le Tinosorb M est souvent combiné à d'autres filtres UV pour maximiser la protection offerte et de par sa forme particulaire il est moins susceptible de pénétrer la barrière cutanée, réduisant le risque d'effets secondaires. Il existe aussi des versions nanoparticulaires enrobées de ce filtre qui renvoient à la même problématique de pénétration cutanée. Il a été classé parmi les nanomatériaux les plus préoccupants dans le secteur cosmétique par le Comité scientifique européen pour la sécurité des consommateurs (CSSC) en raison de plusieurs facteurs, notamment la taille des particules, le potentiel de toxicité, l'impact environnemental, ainsi qu'un manque de données suffisantes concernant la sécurité à long terme de ce filtre.

Les propriétés physiques et chimiques des filtres organiques déterminent en grande partie leur comportement environnemental c'est-à-dire leur devenir et leurs effets dans l'environnement. Par exemple la solubilité du produit chimique est utilisée pour estimer un niveau de dosage pertinent dans les tests de toxicité aquatique. Mais la solubilité varie entre l'eau de mer et l'eau douce et il n'existe pas de protocole standardisé pour mesurer la solubilité dans ces environnements. Elle peut aussi dépendre du pH de l'eau ou du pKa du produit chimique. Généralement, la tendance du produit à rester ou à se séparer de la phase aqueuse, s'exprime par le coefficient de partage octanol-eau ou log Kow (Committee on Environmental Impact of Currently Marketed Sunscreens and Potential Human Impacts of Changes in Sunscreen Usage et al., 2022).

Les filtres organiques sont soumis à des processus abiotiques (photolyse, hydrolyse) et biotique (biodégradation, transformation métabolique) pouvant former plusieurs produits de dégradation. Par exemple, une étude montre la présence de plus de 20 métabolites de l'oxybenzone chez les poissons (Ziarrusta et al., 2018).

Il existe 28 filtres UV organiques autorisés dans le règlement cosmétique Européen (Règlement - 1223/2009 - EN - cosmétique - EUR-Lex). Dans ce projet de thèse, nous avons centré nos analyses sur 6 filtres UV parmi les plus largement utilisés sur le marché cosmétique mondial au moment du lancement de l'étude (voir détails au chapitre 2.2.1.) :

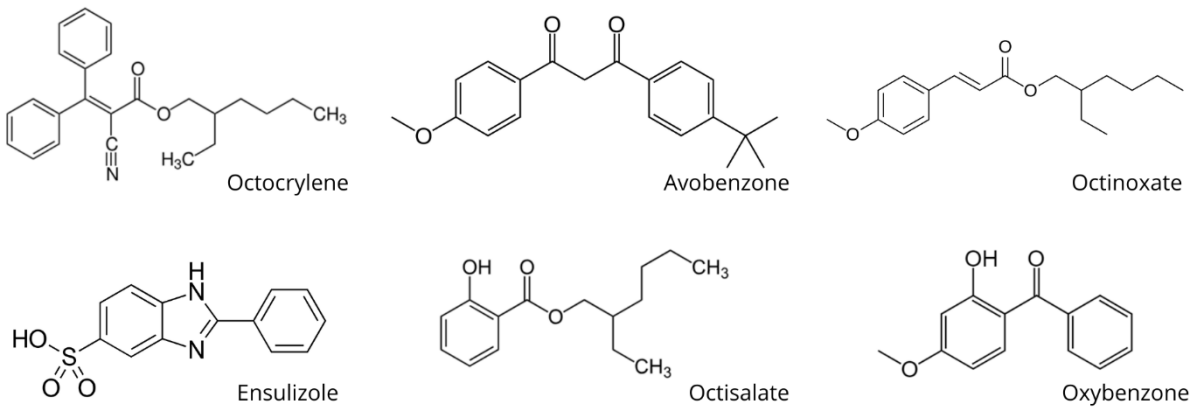


Figure 5 : Représentation des structures chimiques des six filtres UV organique étudiés.

- L'octocrylene : (OC, no CAS 6197-30-4) est l'un des filtres UV les plus fréquemment utilisés et détectés dans l'environnement. Il possède une absorption des radiations UVB et UVA court (280 à 320 nm). L'octocrylène est une substance lipophile et stable ce qui fait qu'il a tendance à s'accumuler dans les organismes aquatiques (Blüthgen et al., 2014; Buser et al., 2006; Gago-Ferrero et al., 2015; Langford et al., 2015; Molins-Delgado et al., 2017; Pawlowski et al., 2019; Peng et al., 2020; Saunders et al., 2020).
  Il convient de souligner que l'octocrylène est actuellement sous surveillance par l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) et l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) en raison de ses effets potentiels sur l'environnement.

- L'avobenzone (AVO no CAS 70356-09-1) est un filtre UVA (320 à 400nm) lipophile. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche. C'est un filtre largement utilisé dans les produits solaires grâce à sa gamme d'absorption UVA qui complète les gammes UVB majoritairement couvertes dans les filtres organiques. L'avobenzone est connu pour avoir une forte photodégradation sous l'effet des UV (Berenbeim et al., 2020).
  Il existe deux formes d'avobenzone, la forme énolique (absorbe les UVA) et la forme di-cétone (absorbe les UVC).
  La forme énolique de l'avobenzone est la forme la plus couramment utilisée dans les produits solaires. Sous l'effet de l'irradiation UV, elle est photo-isomérisée en forme cétone ce qui explique la forte perte d'absorption observée en solutions. Il s'agit d'un filtre présentant une bonne compatibilité avec les autres filtres UV dans les formulations.

- L'octinoxate (OMC no CAS 5466-77-3) est un filtre UVB (280 à 320 nm), lipophile de consistance liquide jaunâtre. Il se présente sous deux formes stéréo-isomères : la forme *trans* (E) et la forme *cis* (Z). La forme *trans* (E) est la forme privilégiée en raison de sa plus grande stabilité et de son efficacité dans l'absorption des UV. En revanche, la forme *cis* (Z), moins stable et moins performante, résulte généralement de la photodégradation de la forme *trans* (E) sous l'effet du rayonnement UV, ce qui contribue à la perte d'efficacité de l'octinoxate comme filtre UV au fil du temps (Wong et al., 2022). Avec l'avobenzone, l'octinoxate est considéré parmi les filtres organiques les moins photo-stables.

- L'ensulizole (ENS no CAS 27503-81-7) est un filtre UVB absorbant également une partie des UVA (290 à 340 nm), hydrophile. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche.
  Comparé à d'autres filtres organiques, il est le seul qui est soluble dans l'eau. Il est généralement utilisé pour donner un aspect moins gras au produit cosmétique et être plus léger sur la peau.

- L'octisalate (OCT no CAS 118-60-5) est un filtre UVB (280 à 320 nm) lipophile. Il se présente sous la forme d'un liquide huileux incolore. Comme l'octocrylène, il peut jouer un rôle stabilisateur sur les autres filtres UV organique comme l'avobenzone.

- L'oxybenzone (OXY no CAS 131-57-7) est un filtre UVB absorbant également une partie des UVA (288 à 326 nm), ce qui en fait un filtre large spectre. L'oxybenzone est un composé lipophile, se présentant sous la forme d'un solide blanc. Il offre, en plus de la protection UV, une propriété antioxydante dans les formulations cosmétiques.

1.1.4.2. Les filtres UV minéraux

Les filtres UV minéraux, également appelés filtres inorganiques, sont principalement représentés par le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO). Utilisés depuis plus de 35 ans en protection solaire (Buchalska et al., 2010; Gasparro et al., 1998), ces filtres particulaires agissent via deux mécanismes principaux : l'absorption et la réflexion/dispersion des rayons UV. En tant que semi-conducteurs, ils absorbent entre 85 et 95 % des rayons UV, leur efficacité étant étroitement liée à leur taille et composition (Cole et al., 2016).

Pour réduire l'effet blanchissant sur la peau, des nanoparticules (<100 nm) de TiO_2 et ZnO ont été introduites. Celles-ci diminuent la diffusion de la lumière visible, améliorant ainsi l'esthétique des formulations (Labille et al., 2010; Smijs & Pavel, 2011). Toutefois, ce rendu incolore par la réduction de taille est dû à un décalage de l'absorption UV vers des longueurs d'onde plus courtes, ce qui modifie la couverture spectrale. Le ZnO est particulièrement efficace dans la gamme UVA, tandis que le TiO_2 excelle dans les UVB (Shao, 1999). Une combinaison de particules nano- et micrométriques est souvent nécessaire pour garantir une protection optimale (Smijs & Pavel, 2011).

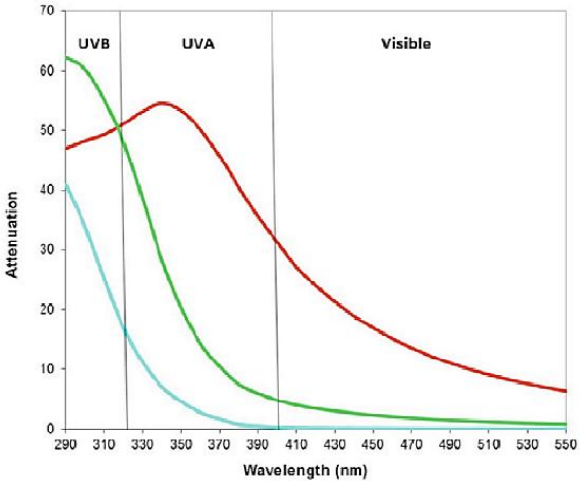


Figure 6 : Influence de la taille de particules de TiO_2 sur le spectre d'absorption (chen, tooley et wang 2012). En bleu : 20nm, en vert : 50nm et en rouge : 100nm.

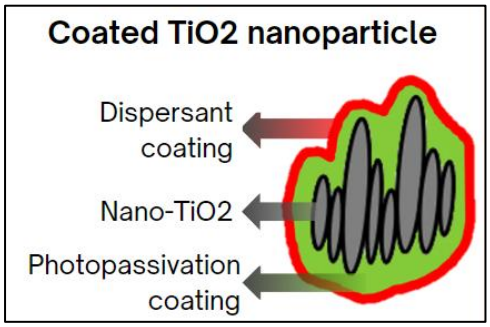


Figure 7 : Principe du coating sur une nanoparticule de TiO_2

L'absorption des rayons UV par ces oxydes repose sur l'excitation des électrons, mais ce mécanisme peut aussi générer des espèces réactives de l'oxygène, responsables de stress oxydatif sur la peau ou de dégradations des formulations solaires (Sendra et al., 2017; Wakefield et al., 2004). Pour limiter ces effets indésirables, les particules sont souvent enrobées de matériaux inerte tels que la silice, l'alumine, ou la zircone qui capturent les radicaux hydroxyles et augmentent la photostabilité (Kockler et al., 2012; Philippe et al., 2018).

En complément de cet enrobage photo-passivant, un second traitement de surface est souvent appliqué pour améliorer la dispersion des particules en fonction des besoins des formulations. Par exemple, les revêtements hydrophiles incluent des polymères comme le polyacrylate de sodium, tandis que les revêtements hydrophobes utilisent des tensioactifs ou des polymères organiques tels que acides stéarique ou dérivés de silicone (Labille et al., 2010).

Cependant, la stabilité des traitements hydrophobes peut être compromise en milieu aqueux. Un revêtement combinant de l'$Al(OH)_3$ et du polydiméthylsiloxane (PDMS) peut, par exemple, perdre son caractère hydrophobe en raison de l'oxydation partielle du PDMS, bien que la couche minérale reste intacte et continue d'assurer la photopassivation (Auffan et al., 2010).

En l'absence ou en cas de dégradation de ces enrobages, ces filtres peuvent agir comme photocatalyseurs, dégradant les filtres UV organiques ou d'autres composés présents dans les formulations (Ginzburg et al., 2021; Picatonotto et al., 2001).

Les nanoparticules de ZnO possèdent également des propriétés antimicrobiennes, mais leur utilisation soulève des préoccupations quant à leur pénétration cutanée, particulièrement sur une peau altérée (par exemple, en cas de coup de soleil). L'Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé (ANSM) met en avant un manque de données à ce sujet, et le Comité Scientifique pour la Sécurité des Consommateurs (SCCS) recommande l'utilisation de particules de TiO_2 et de ZnO enrobées pour minimiser les risques liés à leur activité photocatalytique tout en préservant leur efficacité.

Parmi ces deux filtres minéraux, seules les propriétés et le comportement du dioxyde de titane seront étudiés dans le cadre de cette thèse. (voir justification du choix de formulation, chapitre 2.2.1)

Le dioxyde de titane existe sous trois formes cristallines : anatase, rutile et brookite (Macwan et al., 2011). Parmi celles-ci, seules les formes anatase et rutile absorbent efficacement les rayons UV, avec un pic d'efficacité autour de 400 nanomètres (Buchalska et al., 2010). La forme anatase est plus photocatalytiquement active que la forme rutile, générant davantage de ROS (Serpone et al., 2007). Pour cette raison, seule la forme rutile est utilisée comme filtre UV en cosmétique.

Sa dispersion homogène dans les formulations est essentielle pour préserver sa performance, car une agglomération peut réduire son efficacité (Catalano et al., 2020b; Nearn et al., 1996).

1.1.5. Impacts environnementaux et sanitaires des filtres UV : cycle de vie, écosystèmes aquatiques et santé humaine

1.1.5.1. Analyse du cycle de vie (ACV) d'une crème solaire

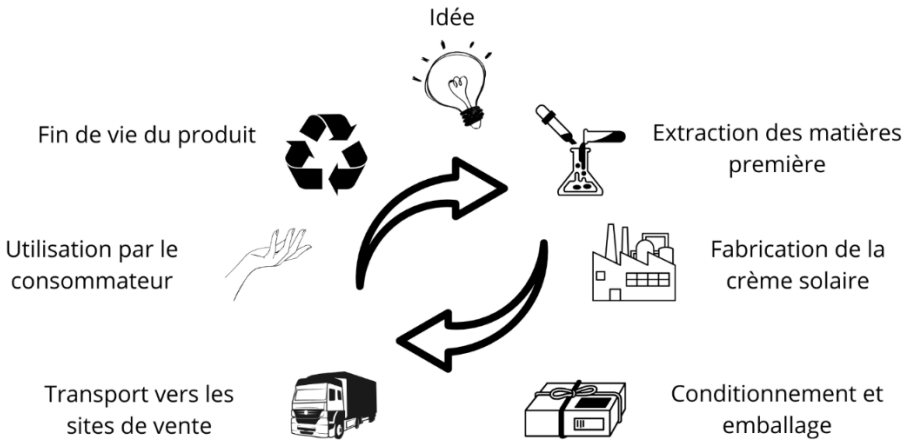


Figure 8 : Analyse du cycle de vie (ACV) d'un produit solaire.

L'analyse du cycle de vie (ACV) d'une crème solaire a pour but d'évaluer les impacts environnementaux associés à chaque étape de son cycle de vie, depuis l'extraction des matières premières jusqu'à la gestion de sa fin de vie. Cette démarche vise à identifier les phases les plus critiques en termes d'impact environnemental et à formuler des recommandations en faveur d'une conception plus durable du produit. L'évaluation des impacts environnementaux prend en compte divers aspects tels que le changement climatique, l'épuisement des ressources naturelles et la pollution, tout en considérant les effets potentiels sur la santé humaine associés aux ingrédients utilisés.

L'ACV comprend plusieurs étapes clés, notamment l'extraction des matières premières, la production, le transport, l'utilisation et la fin de vie du produit.

- L'extraction des matières premières utilisées dans la formulation des crèmes solaires entraîne des impacts environnementaux significatifs. Par exemple, la production de filtres UV organiques repose sur des composés chimiques souvent issus de la pétrochimie, dont l'extraction et le raffinage peuvent avoir des conséquences préoccupantes pour l'environnement. Les ingrédients inorganiques, tels que l'oxyde de zinc et le dioxyde de titane, proviennent quant à eux de l'extraction minière, susceptible de dégrader les habitats naturels. Par ailleurs, d'autres composants, comme les émollients d'origine végétale ou synthétique, sont associés à des impacts environnementaux liés aux pratiques agricoles intensives ou

à l'exploitation pétrolière. La phase de production est caractérisée par une consommation d'énergie importante, générant des émissions de dioxyde de carbone ainsi que des déchets solides et liquides.

- Le transport des matières premières vers les installations de production, ainsi que celui des produits finis vers les points de vente, contribuent également aux émissions de gaz à effet de serre.

- L'utilisation de la crème solaire se traduit par la quantité appliquée, et la fréquence d'application. Les relargages dans l'environnement, qui résultent de l'utilisation de ces produits, se produisent principalement par le biais des eaux usées domestiques, notamment lors de la toilette, ou par les eaux de baignade en milieu récréatif. Ces rejets peuvent avoir des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques, en particulier sur les récifs coralliens.

- La gestion de la fin de vie de la crème solaire est également cruciale, nécessitant une évaluation de l'impact des emballages, qui sont souvent en plastique ou en aluminium, ainsi que du taux de recyclage associé à ces matériaux. Les déchets plastiques provenant d'emballages non recyclés peuvent entraîner une pollution des sols et des eaux.

Cette analyse du cycle de vie d'une crème solaire met en exergue l'importance d'évaluer l'impact environnemental à chaque étape du cycle de vie et de cibler les domaines d'amélioration pour développer des formulations plus durables, tout en assurant une protection solaire efficace.

Les ACV ne sont actuellement pas obligatoires pour les industriels dans le secteur des cosmétiques solaires. Toutefois elles sont de plus en plus encouragées en raison de la prise de conscience croissante des impacts environnementaux associés à la production et à l'utilisation des produits cosmétiques, ainsi que des pressions exercées par les consommateurs en faveur de pratiques plus durables.

1.1.5.2. Exposition des écosystèmes marins aux filtres UV : sources, relargages et devenir

Le littoral en France métropolitaine compte pour 4% du territoire mais y regroupe 10% de la population totale (UICN Comité Français, 2022). Au niveau mondial c'est 40% de la population qui occupe les zones côtières (Williams et al., 2022). À cette pression démographique s'ajoute le tourisme côtier durant la période estivale qui ne cesse de s'intensifier (Tovar-Sánchez et al., 2019).

Il existe 2 voies d'entrée principales des filtres UV vers l'écosystème marin, par voie indirecte (effluents de station de traitement des eaux usées) ou par voie directe (zone de baignades).

(Keller et al., 2014) souligne des différences culturelles et géographiques significatives dans l'utilisation et l'élimination des produits de soin personnel. Aux États-Unis, la majorité des écrans solaires, des produits d'usage quotidien et des colorants capillaires sont éliminés via les stations de traitement des eaux usées, principalement par lavage direct. En revanche, une proportion importante des cosmétiques colorés (25-41 %) est éliminée dans les décharges en raison de l'utilisation de lingettes démaquillantes jetables. En Chine, les pratiques diffèrent notablement. Par exemple, 34 % des répondants chinois utilisent des lingettes jetables pour retirer les écrans solaires, contre seulement 3 % des répondants américains. De manière générale, les consommateurs chinois ont tendance à avoir des lingettes jetables à portée de main et à les utiliser fréquemment tout au long de la journée pour retirer des produits tels que les crèmes solaires, les produits de soin de la peau et les cosmétiques. Cette différence culturelle a un impact direct sur les estimations des rejets des nanomatériaux manufacturés, car les produits éliminés par lingettes finissent généralement en décharge plutôt que dans les systèmes de traitement des eaux usées.

Ces variations mettent en évidence l'importance de prendre en compte les pratiques culturelles et géographiques dans les estimations des rejets de nanomatériaux et dans l'évaluation de leurs impacts environnementaux.

Les filtres UV peuvent également être libérés dans l'environnement par la voie aérienne lors de leur application en particulier avec des formulations en aérosol ou en spray.

Leur application sur la plage peut entraîner une dispersion de l'aérosol avec un dépôt direct sur l'eau ou sur le sable pouvant s'écouler dans l'eau lors d'événements de lavage (pluie ou marée). Une étude de (Broussard et al., 2020) indique que 50 à 60% de la crème solaire utilisée lors de l'application en spray sur la peau peut entrer dans l'environnement. Quant au relargage depuis la peau, dans une étude de (Jeon et al., 2016), où la rétention des filtres UV a été évaluée en appliquant cinq écrans solaires commerciaux différents sur de la peau de porc en tant que substitut de la peau humaine. Les produits contenaient du TiO_2, du ZnO ou une combinaison des deux, en diverses concentrations. Après 30 minutes d'agitation dans de l'eau de piscine artificielle, entre 2 % et 30 % des filtres UV étaient relargués depuis la peau, et ce taux augmentait à 10–50 % après 120 minutes d'agitation. Une libération similaire, atteignant 25 %, a également été mesurée pour des filtres UV organiques dans de l'eau de mer après 20 minutes d'immersion (Danovaro et al., 2008). Ces observations ont permis d'estimer que chaque année, entre 4 000 et 6 000 tonnes de crème solaire seraient libérées dans les zones de récifs coralliens à travers le monde.

Dans l'environnement marin, le comportement des filtres UV est influencé par plusieurs paramètres, et notamment leurs propriétés physico-chimiques telles que leur

solubilité et leurs caractéristiques de surface. Les filtres UV peuvent se retrouver en suspension dans la colonne d'eau, ou bien se déposer au fond sous forme de sédiments, ou encore flotter à la surface du fait de leur caractère hydrophobe. Le transport sous forme colloïdale dans la colonne d'eau peut favoriser l'exposition des organismes planctoniques à des doses diluées. Au contraire, la sédimentation favorise leur accumulation localisée, augmentant l'exposition des organismes benthiques. Par ailleurs, les filtres les plus hydrophobes ont tendance à flotter à la surface de l'eau, où des concentrations élevées peuvent se former, influencées par les conditions climatiques et la photodégradation (Labille et al., 2020a).

Les filtres UV minéraux, en raison de leur nature particulaire, tendent à s'agréger avec d'autres particules inorganiques, organiques ou colloïdales dans l'eau, telles que les bactéries, les algues, l'argile et les oxydes minéraux (Keller et al., 2013). Bien que la proportion exacte de crèmes solaires contenant des nanoparticules ne soit pas précisément connue, leur utilisation est en augmentation. Des études ont révélé une prévalence des particules de taille nanométrique dans les formulations de crème solaire, ces dernières pouvant également être mélangées à des particules de taille microscopique (Labille et al., 2010; Lu et al., 2015; Nohynek et al., 2007; Smijs and Pavel, 2011).

Des modèles d'évaluation du devenir des nanomatériaux dans l'environnement ont été développés mais leur validation reste limitée à un nombre restreint d'environnements aquatiques, principalement en eau douce et dans les estuaires (Meesters et al., 2014; Praetorius et al., 2014; Pu et al., 2016).

En outre, la photostabilité de ces filtres joue un rôle crucial dans leur persistance dans l'environnement. Les molécules organiques, qui se dégradent rapidement sous l'effet des UV, ont un impact plus limité, tandis que les nanoparticules de TiO_2, insolubles, peuvent persister longtemps dans l'environnement, augmentant ainsi le risque d'exposition pour les organismes marins (Labille et al., 2020a).

Le lessivage des filtres UV depuis la peau humaine durant des activités récréatives aquatiques varie selon les propriétés chimiques des filtres, la formulation du produit (Saxe et al., 2021), sa résistance à l'eau (Stokes and Diffey, 1999) et le taux d'application. Ce rinçage peut aussi dépendre du contexte environnemental (salinité, température, matières organiques dissoutes ou particulaires), bien que des recherches prenant en compte ces facteurs n'ont pas encore été publiées.

En plus des rinçages directs, les filtres UV absorbés par la peau peuvent être éliminés par des processus excrétoires tels que l'urine humaine (Bury et al., 2019a; Hiller et al., 2019; Huang et al., 2019; Kang et al., 2019; Klotz et al., 2019; Li et al., 2019). Il faut prendre ainsi en considération l'urination dans les plans d'eau qui serait une source supplémentaire de pollution par les filtres UV. Les concentrations maximales urinaires des filtres UV de type benzophénone sont de l'ordre de 25 μg/L (Adoamnei et al., 2018), et les volumes quotidiens maximaux d'urination sont de 2 L/jour. Ainsi, l'excrétion

quotidienne de filtres UV de type benzophénones peut atteindre un maximum de 50 µg/personne/jour.

La présence de filtres UV dans les eaux de mer a été recensées partout autour du globe. L'octocrylène compte parmi les filtres UV organiques les plus présents (Cadena-Aizaga et al., 2020) et en plus grande concentration.

(Labille et al., 2020b) ont mené une campagne sur la côte française méditerranéenne et ont rapporté que 75 % des personnes interrogées se baignent systématiquement et que 68 % d'entre elles utilisent une protection solaire. Ils ont estimé qu'en moyenne 52 kilos d'écran solaire pouvait potentiellement se retrouver dans les eaux de baignade chaque jour pour une plage fréquentée par 3000 personnes. Certaines études ont corrélé la présence de filtres UV avec la saisonnalité des activités récréatives (Bargar et al., 2015; Poiger et al., 2004; Tovar-Sánchez et al., 2019; Tsui et al., 2017). D'autres l'ont corrélée à la distance du rivage et aux activités récréatives (Mitchelmore et al., 2019b; Schaap and Slijkerman, 2018). Associé à la variation saisonnière des filtres UV présent dans l'environnement, il y a aussi une variation journalière de celle-ci. L'augmentation de la quantité de filtre UV dans les eaux de baignade coïncide avec la pression de l'occupation des plage avec un pic en milieu d'après-midi (Picot-Groz et al., 2018; Sankoda et al., 2015; Thallinger et al., 2023; Tsui et al., 2017). Des différences spatiales au sein de la colonne d'eau ont également été mises en évidence, les concentrations étant observées 40 fois plus faibles dans les échantillons en profondeur qu'à la surface, bien qu'il convient de noter que ces échantillons ont été prélevés à différents moments. Peu de résultats sont disponibles sur les concentrations de filtres UV dans la couche microliminaire de surface, ce qui est important à étudier car les stades de vie les plus vulnérables des organismes peuvent se trouver sur cette couche (Mitchelmore et al., 2021).

La différenciation anthropique des filtres UV minéraux issus de crème solaire peut être difficile de par la présence naturelle de titane dans l'environnement. En effet le titane est le 9e élément le plus abondant dans la croûte terrestre et les diverses formes d'oxyde de titane se retrouvent sous forme de minéraux dans les systèmes terrestres (Woodruff et al., 2017). Dans la catégorie d'origine anthropique, ils sont aussi largement utilisés comme des colorants alimentaires, dans des plastiques, dans des peintures et dans de nombreux autres produits (Keller et Lazareva, 2014 ; Weir et al., 2012). Malgré les tentatives d'utilisation d'éléments traces dans le TiO_2 des crèmes solaires pour différencier celui-ci des sources anthropiques et des sources naturelles (Gondikas et al., 2014 ; Philippe et al., 2018), ces approches se sont révélées peu concluantes en milieu marin, où le signal géochimique est plus complexe et variable. En revanche, en eau douce, des travaux tels que ceux de l'équipe de (Baalousha et al., 2020) aux États-Unis ont montré qu'il était possible de distinguer efficacement les sources anthropiques, le signal géosourcé étant bien plus stable dans ces environnements. La différenciation de la contribution des crèmes solaires inorganiques reste un défi analytique en milieu marin et constitue un domaine de recherche à approfondir.

L'octocrylène qui réunit stabilité chimique et faible biodégradabilité est retrouvé dans différents compartiments comme les eaux de surface, les eaux usées, les organismes

vivants ainsi que les sédiments. Des concentrations de 7 µg/L ont été retrouvées dans les colonnes d'eau (Cabrera-Peralta and Peña-Alvarez, 2018; Langford and Thomas, 2008; Molins-Delgado et al., 2017; Tsui et al., 2014) et des concentrations pouvant atteindre 400 ng/g de matière sèche (Kameda et al., 2011; Tsui et al., 2014) ont été retrouvées dans les sédiments. Il est le contaminant environnemental dominant au niveau des écrans solaires (Gadelha et al., 2019; Gago-Ferrero et al., 2013; Picot-Groz et al., 2018).

Ces travaux révèlent plusieurs lacunes qui méritent d'être abordées dans de futures recherches. En premier lieu, des données précises sur la variabilité spatio-temporelle des concentrations de filtres UV dans les environnements marins font défaut, notamment en lien avec les activités humaines et les facteurs environnementaux. Les processus de biodégradation des filtres UV dans les sédiments marins restent également insuffisamment explorés, en particulier en ce qui concerne les différences entre filtres UV organiques et minéraux.

Par ailleurs, le transport et le comportement des filtres UV dans les écosystèmes marins nécessitent le développement de modèles plus complets, intégrant des paramètres tels que la dynamique des courants, la turbulence de l'eau et les variations climatiques. Une problématique connexe réside dans la difficulté de différencier les sources naturelles et anthropiques de filtres UV dans les environnements marins, notamment entre les minéraux naturellement présents dans la croûte terrestre et les composés chimiques issus des crèmes solaires.

De plus, les effets des conditions climatiques, comme les événements météorologiques extrêmes ou la photodégradation, sur la dispersion, la dégradation et l'accumulation des filtres UV dans les écosystèmes marins nécessitent des investigations approfondies.

1.1.5.1. Impacts des filtres UV sur les écosystèmes aquatiques

Les filtres UV, utilisés dans les produits solaires et cosmétiques, jouent un rôle crucial dans la protection contre les effets nocifs des rayonnements ultraviolets. Toutefois, leur impact environnemental, notamment en termes d'écotoxicité, suscite une attention croissante en raison de leur présence dans les écosystèmes aquatiques et terrestres.

Bien que la détection de ces substances chimiques dans l'environnement n'indique pas systématiquement des effets biologiques, les impacts observés dépendent de multiples facteurs, tels que les niveaux d'exposition, la durée de cette exposition, ainsi que l'intensité et la nature des interactions entre le filtre UV et les organismes exposés.

La toxicité de ces filtres UV varie en fonction de plusieurs facteurs, notamment leur forme et leur solubilité. Le nano-TiO_2, étant à la fois particulaire et peu soluble, présente une biodisponibilité limitée. Cependant, sa taille nanométrique soulève des interrogations quant à un éventuel potentiel d'internalisation par les organismes exposés. De plus, bien que les particules peu solubles comme le TiO_2 pénètrent difficilement les organismes aquatiques, elles peuvent s'accumuler dans les sédiments et impacter les organismes

benthiques. En revanche, les nanoparticules de ZnO, qui se dissolvent en ions Zn^{2+}, présentent un risque accru, principalement dans des contextes où ces particules sont internalisées, par exemple par ingestion. Dans ces cas, les ions libérés dans l'organisme peuvent être facilement absorbés et provoquer des effets toxiques à des concentrations relativement faibles (Labille et al., 2020a). Cependant, dans l'environnement, les concentrations d'ions Zn^{2+} résultant de la dissolution des nanoparticules restent souvent en dessous des seuils de toxicité, le zinc étant un oligoélément essentiel.

Les coraux, lorsqu'ils sont soumis à un stress environnemental, vont réguler leurs microorganismes associés (essentiels à leur immunité et à leur santé) (Krediet et al., 2013) en les libérant dans l'eau de mer directement et/ou à travers le mucus (Garren and Azam, 2012; Nguyen-Kim et al., 2015). Certaines études ont rapporté que la présence de filtres UV va augmenter cette prolifération de virus dans l'eau de mer de la même manière que les autres stress environnementaux (Corinaldesi et al., 2018; Danovaro et al., 2008; Danovaro and Corinaldesi, 2003; Davy et al., 2006). Ils pourraient donc être eux aussi considéré comme facteur de stress pour les coraux.

De récentes études ont montré que l'octocrylène pouvait perturber le métabolisme mitochondrial ainsi que la rétraction des polypes ou bien encore diminuer l'efficacité photosynthétique chez les coraux (He et al., 2019; Stien et al., 2019). Des effets négatifs ont également été observés sur la croissance des algues et le développement des embryons d'oursins (Giraldo et al., 2017). Concernant les poissons l'octocrylène présente une toxicité liée au développement, à la reproduction et agit comme un perturbateur endocrinien (Blüthgen et al., 2014; Yan et al., 2020; Zhang et al., 2016). (Lucas et al., 2020) ont exploré l'impact de l'octocrylène sur la physiologie d'*A. ocellaris* en administrant cet écran solaire par voie alimentaire. Les poissons ont été nourris pendant deux mois avec un aliment enrichi en OC (10 µg/g en poids sec). L'étude a révélé que cette exposition n'affectait pas la capacité métabolique aérobie (AS) des poissons, indicateur clé de leur état physiologique, suggérant ainsi que les poissons-clowns exposés ne subissent pas de réduction de leur capacité à soutenir des activités énergétiquement coûteuses telles que la locomotion, la digestion ou la croissance, dans les conditions expérimentales testées. Aucun résidu d'octocrylène ou de ses métabolites n'a été détecté dans les muscles blancs ou le foie des poissons, suggérant une capacité métabolique efficace à excréter ou transformer ce composé en métabolites solubles. Toutefois, ils recommandent des études supplémentaires pour évaluer l'impact de l'octocrylène sur d'autres espèces et dans des conditions environnementales variées. Des doses plus élevées ou des expositions prolongées pourraient avoir des impacts. De plus, les données sur les filtres UV et leur influence sur les poissons sont limitées, et les réponses pourraient varier selon les espèces. Ils suggèrent d'explorer les effets sur les stades précoces du développement, ainsi que les impacts transgénérationnels, tout en intégrant des scénarios environnementaux réalistes pour mieux refléter les conditions naturelles.

De plus, les filtres UV organiques sont sujets à la transformation chimique dans l'environnement et sont susceptibles d'engendrer la formation de métabolites, qui ne sont pas tous bien connus. Il a été récemment démontré que l'octocrylène pouvait être transformé et accumulé sous d'autres formes plus difficiles à détecter et à quantifier (Stien et al., 2019). En effet son produit de l'hydrolyse, la benzophénone (no CAS 119-61-9) est à considérer comme un facteur de risque (Downs et al., 2021b, 2021a; Foubert et al., 2021). La benzophénone a été retrouvée dès l'achat d'octocrylène brut. Les industriels admettent qu'il est un contaminant et que pour une raison quelconque «il ne peut être éliminé entièrement lors du traitement » et que sa concentration serait « négligeable » (Committee on Environmental Impact of Currently Marketed Sunscreens and Potential Human Impacts of Changes in Sunscreen Usage et al., 2022).

La benzophénone est reconnue comme étant toxique, génotoxique, cancérogène et perturbateur endocrinien. Il est estimé que jusqu'à 70 % de la benzophénone présente dans un produit dermatologique est absorbée par la peau (Bronaugh et al., 1990; Nakagawa and Tayama, 2001; Suzuki et al., 2005).

Les filtres UV à base de nanoparticules de TiO_2 et de ZnO peuvent affecter la photosynthèse et la croissance des algues, modifiant ainsi les chaînes alimentaires marines. Ce phénomène conduit à une diminution de la biomasse algale, perturbant l'équilibre des écosystèmes aquatiques (Peng et al., 2011; Wong et al., 2010).

L'étude de (Ginzburg et al., 2021) a montré qu'une formulation contenant 6 % de ZnO augmentait significativement les défauts morphologiques chez le poisson zèbre, indépendamment de la taille des particules (nanométrique ou micrométrique), en particulier après exposition aux UV. Cela pourrait être attribué à l'activité photocatalytique du ZnO sous exposition UV. De plus, les nanoparticules de ZnO non revêtues ont été identifiées comme ayant un effet toxique sur les coraux tropicaux, perturbant leur symbiose avec les microalgues zooxanthelles et provoquant leur blanchiment (Corinaldesi et al., 2018), un phénomène sûrement exacerbé par l'absence de revêtement protecteur. Une étude de (Fel et al., 2019) a révélé une inhibition de 38 % de l'efficacité photosynthétique des symbiotes du corail *Stylophora pistillata* après 35 jours d'exposition chronique à une concentration de 90 µg/L de ZnO. Toutefois, ces résultats peuvent être interrogés car, l'étude n'apporte pas d'explication détaillée sur les mécanismes impliqués, tels que l'effet potentiel du ZnO flottant à la surface, qui pourrait perturber l'exposition à la lumière des coraux situés en dessous.

En ce qui concerne le TiO_2, il est notamment suspecté d'impliquer des processus d'oxydation dans les eaux côtières, où il génère des concentrations élevées de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), affectant directement la croissance du phytoplancton (Tovar-Sánchez et al., 2013). Cependant, l'enrobage du TiO_2 semble jouer un rôle clé en réduisant les effets négatifs sur les coraux, probablement en minimisant sa photoactivité et la formation de radicaux libres. L'ajout de TiO_2 dans les produits de protection solaire, notamment sous forme modifiée comme Eusolex® T2000 (revêtu d'alumine et de diméthicone), a montré un impact limité sur les coraux et leurs microalgues symbiotiques

lors d'expérimentations en laboratoire. Contrairement à des nanoparticules de ZnO non enrobées, qui provoquent un blanchissement rapide et sévère des coraux (*Acropora spp.)* en perturbant leur symbiose avec les zooxanthelles, le TiO_2 modifié a induit des effets mineurs, avec une légère perte de pigments dans les zooxanthelles sans entraîner de blanchissement visible.(Corinaldesi et al., 2018).

(Barone et al., 2019) ont évalué la toxicité aiguë des écrans solaires contenant du TiO_2 et de l'oxybenzone sur les juvéniles d'*Amphiprion ocellaris*. Les chercheurs ont exposé les poissons pendant 97 heures à des concentrations de ces filtres UV allant de 0 à 100 mg/L, dans de l'eau de mer. Les résultats ont montré que l'écran solaire à base d'oxybenzone, à la concentration maximale, avait des effets délétères, causant 25 % de mortalité en 97 heures. Les poissons exposés ont également montré des comportements anormaux, comme une nage irrégulière, et ont cessé de s'alimenter dès les premières 49 heures. En comparaison, l'écran solaire contenant du TiO_2 a entraîné un taux de mortalité bien plus faible (moins de 7 %), et les poissons ont retrouvé des comportements normaux d'alimentation et de nage à la fin de l'exposition de 97 heures. Cependant, il est important de noter que les concentrations testées dans cette étude sont bien supérieures à celles généralement mesurées dans les environnements marins.

Les études sur la bioaccumulation et la toxicité des filtres UV souffrent d'un manque de standardisation des protocoles expérimentaux et notamment d'exposition ce qui complique la comparaison des résultats. De plus, dans de nombreuses études, les informations concernant le type ou la forme des filtres UV (nanoparticules ou forme conventionnelle) sont insuffisantes, ce qui rend les conclusions parfois incertaines. Les caractéristiques des filtres UV, telles que leur taille de particules, leur enrobage ou leur solubilité, jouent un rôle crucial dans leur toxicité et doivent être spécifiées de manière systématique pour permettre une évaluation rigoureuse de leur impact environnemental.

Face à la pression éthique et réglementaire, l'industrie cosmétique montre une réticence croissante à effectuer des tests sur des animaux. En France, la loi du 15 janvier 2015, transposant la directive européenne 2010/63/UE, interdit les tests de produits cosmétiques sur les animaux et la mise sur le marché de tout produit ayant été testé sur ces derniers. Cette législation pousse les industriels à explorer des alternatives et à garantir la sécurité des produits sans recourir à des expérimentations animales

Afin de répondre à ces défis, les fabricants se tournent de plus en plus vers les bioessais sur les coraux pour évaluer l'impact environnemental de leurs produits. Le choix de ce modèle se justifie notamment du fait de sa vulnérabilité face aux changements climatiques et à la pollution.

Cependant, il en résulte une lacune dans la littérature concernant l'écotoxicologie des filtres UV en milieu marin, qui limite la compréhension de l'impact des produits cosmétiques les plus récents. De plus, concernant les bioessais sur espèces animales, la littérature se concentre largement sur des modèles d'eau douce tels que le poisson zèbre (*Danio rerio*) (Fouqueray et al., 2013), dont l'utilisation est bien établie en écotoxicologie.

Cette dépendance à un modèle unique, qui plus est d'eau douce, souligne la nécessité d'élargir la recherche pour inclure d'autres organismes représentant du milieu marin, afin de mieux évaluer les effets des filtres UV sur les écosystèmes aquatiques.

1.1.5.1. Impact des filtres UV sur la santé humaine : Bioaccumulation, absorption cutanée et risques associés

Les filtres UV, présents dans les produits solaires, suscitent des inquiétudes concernant leur impact sur la santé humaine, en particulier en raison de leur capacité à pénétrer la barrière cutanée et à atteindre la circulation sanguine. Des recherches récentes ont révélé que plusieurs filtres UV organiques, tels que l'avobenzone et l'octocrylène, ont une plus grande capacité à traverser la peau comparativement à des particules moins solubles comme le TiO_2.

L'étude menée par (Matta et al., 2020) visait à évaluer l'absorption systémique et le comportement des substances dans l'organisme de six ingrédients actifs : à savoir l'avobenzone, l'oxybenzone, l'octocrylene, l'homosalate, l'octisalate et l'octinoxate, présents dans quatre produits de protection solaire. Cette étude clinique a impliqué 48 participants sains, qui ont appliqué les produits de protection solaire à raison de 2 mg/cm^2 sur 75 % de leur surface corporelle, avec une application initiale suivie de quatre applications quotidiennes pendant quatre jours. Les résultats ont montré que tous les ingrédients actifs testés étaient systématiquement absorbés et que les concentrations plasmatiques dépassaient le seuil de 0,5 ng/mL recommandé par la FDA et des effets indésirables, principalement sous forme d'éruption cutanée, ont été notés chez certains participants. (Bury et al., 2019b) ont montré que l'octocrylène, le salicylate d'éthylhexyle et l'homosalate peuvent pénétrer dans la circulation sanguine après application sur la peau, où ils sont métabolisés *in vivo* (Bury et al., 2019a, 2019b, 2018; Ebert et al., 2021). Comme mentionné précédemment, les filtres UV absorbés par la peau peuvent être excrétés par les processus physiologiques et se retrouver dans l'urine humaine (Bury et al., 2018; Hiller et al., 2019; Huang et al., 2019; Kang et al., 2019; Klotz et al., 2019; Li et al., 2019).

De plus, les produits solaires étiquetés "résistants à l'eau", conçus pour rester plus longtemps sur la peau, pourraient entraîner une exposition prolongée des utilisateurs au contact des filtres UV.

Des études récentes ont exploré la sécurité des nanoparticules d'oxyde de zinc, notamment leur comportement dans la peau humaine et leurs effets potentiels sur la santé.

Les travaux de (Gulson et al., 2012, 2010) ont visé à évaluer l'absorption systémique de nanoparticules de ZnO dans des conditions réalistes. Dans l'étude de 2010, 20 volontaires humains ont appliqué un écran solaire contenant 20 % de ZnO enrichi avec un isotope stable (^{68}Zn) à une dose de 4,3 mg/cm^2 deux fois par jour pendant cinq jours. Les volontaires étaient exposés au soleil pendant au moins une heure par jour. Une faible

absorption systémique de zinc a été détectée dans le sang et l'urine, suggérant que le zinc absorbé était sous forme ionique plutôt que particulaire. Une étude complémentaire en hiver (2012), impliquant trois volontaires, a confirmé ces résultats.

Parallèlement, (Mohammed et al., 2019) ont cherché à évaluer les effets locaux des nanoparticules de ZnO sur la peau humaine. Cinq volontaires ont reçu des applications topiques répétées de ZnO non revêtu (74 nm) et revêtu (65 nm) à une dose de 2 mg/cm^2. Les applications étaient effectuées toutes les heures pendant six heures le premier jour, puis quotidiennement pendant cinq jours. Cette étude a révélé que les nanoparticules restaient localisées à la surface du stratum corneum et dans les sillons cutanés, sans pénétration significative dans l'épiderme viable. Une augmentation limitée des ions zinc (Zn^{2+}) dans l'épiderme viable a été observée, mais sans signe de toxicité locale ou de modification du métabolisme cellulaire.

Ces trois études suggèrent que les nanoparticules de ZnO présentent un risque minimal lorsqu'elles sont utilisées dans des écrans solaires dans des conditions normales.

Une étude de (Bachelot et al., 2012) a examiné l'accumulation de filtres UV courants, tels que l'EHMC, l'octocrylène et l'octinoxate, dans les tissus de moules marines (*Mytilus edulis* et *Mytilus galloprovincialis*) prélevées le long des côtes françaises. Les résultats ont montré que 100 % des échantillons contenaient des concentrations quantifiables d'EHMC (3 à 256 ng/g poids sec), et que 55 % des échantillons avaient des concentrations détectables d'OC (moins de 2 à 7 112 ng/g poids sec). Ces concentrations ont significativement augmenté avec la température en saison estivale, ainsi qu'avec la pression récréative. Cette étude met en évidence une bioaccumulation de ces filtres UV dans les moules. Ceci souligne la nécessité de mener davantage d'études pour déterminer si cette accumulation peut se traduire par une entrée de ces substances dans le corps humain par voie alimentaire.

L'utilisation de filtres UV dans les sprays solaires a soulevé des préoccupations sanitaires, en particulier pour ceux formulés à base de nanoparticules. Bien que ces nanoparticules soient majoritairement retenues dans les couches superficielles de la peau lorsqu'elles sont appliquées sous forme de crème, leur pulvérisation sous forme d'aérosol présente un risque d'inhalation. Cette exposition par voie respiratoire à des particules fines, peut engendrer des effets délétères sur les voies respiratoires. En raison de ce risque, l'utilisation de filtres UV à l'état nanoparticulaire est désormais interdite dans les produits solaires en spray depuis 2015, conformément à la réglementation européenne.

En juin 2022, la Commission Européenne a demandé au Comité Scientifique pour la Sécurité des Consommateurs de réévaluer la question du dioxyde de titane dans les produits cosmétiques. Le CSSC suite à son avis scientifique n°1661/23 statue que les données des industriels sont insuffisantes pour exclure une potentielle génotoxicité de presque tous les types de TiO_2 utilisés en cosmétique (qu'ils soient nano ou non).

Les motifs incriminés sont les manques de description méthodologique, les absences de référence lors des protocoles de dispersion, les absences de preuve d'internalisation

du TiO_2 par les cellules, trop peu d'animaux testés, des délais trop longs entre exposition et analyses ADN, etc…

Ces observations mettent en évidence la nécessité de poursuivre les recherches pour évaluer les risques liés à l'absorption et à la bioaccumulation des filtres UV, notamment ceux contenant des nanoparticules. Les incertitudes méthodologiques et les lacunes dans les données disponibles soulignent l'urgence de développer des approches standardisées et des tests fiables pour mieux comprendre les implications sanitaires des produits cosmétiques contenant des filtres UV.

1.1.6. Cadre réglementaire des crèmes solaires : Comparaison entre l'Europe, les États-Unis et les spécificités internationales à date du 16 mai 2025

1.1.6.1. France et Union Européenne

La fabrication, la mise sur le marché, l'étiquetage et l'utilisation de produits cosmétiques dans l'Union européenne est régie par le règlement cosmétique Européen CE n°1223/2009 entré en vigueur le 11 juillet 2013. Ce règlement remplace la précédente directive sur les cosmétiques (76/768/CEE) dans le but de renforcer la sécurité des consommateurs et d'harmoniser les règles à suivre pour les entreprises du marché européen.

Ce règlement CE n°1223/2009 met en place quelques principaux aspects comme la sécurité du produit qui doit faire l'objet d'une évaluation par un expert avant commercialisation. Chaque produit solaire doit avoir un Dossier d'Information Produit (DIP) qui contient les données de formulation de tests de sécurité et les rapports toxicologiques entre autres avant commercialisation. Le produit solaire doit être notifié via le Cosmetic Product Notification Portal (CPNP). La liste des filtres UV autorisés, ainsi que leurs pourcentages maximum autorisé dans les produits solaires sont données dans l'annexe VI de ce règlement ("Règlement (CE) no 1223/2009 du Parlement européen et du Conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques," n.d.). Il est aussi garant des directives sur l'étiquetage devant mentionner la protection offerte comme le SPF, la mention de la protection UVA et les informations concernant les précautions d'emploi par exemple.

30 filtres UV sont autorisés par le règlement cosmétique (Annexe I). Que ce soit pour des filtres organiques ou minéraux, seuls 5 sont autorisés sous forme de nanomatériaux (Règlement (EU) n°1223/2009) : DIOXYDE DE TITANE [nano], OXYDE DE ZINC [nano], METHYLENE BIS-BENZOTRIAZOLYL TETRAMETHYLBUTYLPHENOL [nano], TRIS-BIPHENYL TRIAZINE [nano] et BIS-(DIETHYLAMINOHYDROXYBENZOYL BENZOYL) PIPERAZINE [nano]. Ils doivent obligatoirement être étiquetés avec la mention « [nano] ».

Les allégations marketing et publicitaire doivent elles aussi se conformer aux exigences européennes et françaises. Par exemple les mentions « d'écran total » ou « 100% de protection solaire » sont interdites car aucun produit ne peut offrir une protection à 100% contre les UV.

Les allégations liées à l'environnement, doivent respecter des critères stricts de véracité afin de ne pas induire le consommateur en erreur, conformément au règlement (UE) n° 655/2013 du 10 juillet 2013. Par exemple, l'utilisation de l'allégation "protège l'océan" (au cœur de la directive européenne « Green Claim » présentée le 22 mars 2023) pourrait être jugée trompeuse si elle n'est pas appuyée par des preuves scientifiques solides démontrant l'absence totale d'impact environnemental du produit. Les autorités de régulation, telles que la Direction Générale de la Concurrence, de la Consommation et de la Répression des Fraudes (DGCCRF), s'assurent que les allégations des produits cosmétiques reflètent fidèlement leurs caractéristiques, sans exagération, ni omission susceptible de tromper les consommateurs. Par ailleurs, selon l'association Surfrider Foundation, aucune crème solaire, qu'elle porte ou non un label, n'est totalement dépourvue d'impact sur l'océan. L'organisation souligne que toutes les crèmes solaires, même celles formulées pour minimiser leur effet environnemental, interagissent avec l'écosystème marin et qu'aucune ne "protège" entièrement l'océan.

En juin 2024, la Commission Européenne a entamé une révision des allégations autorisées pour les produits de protection solaire. En France, l'ANSES a proposé des ajustements, visant un étiquetage plus clair et strict, afin d'éviter les allégations trop vagues. Elle suggère de réduire le nombre de catégories de protection à trois (faible, moyenne et forte), en incluant à chaque catégorie la protection contre les UVB et UVA. Elle recommande également de supprimer les mentions de protection solaire sur des produits comme les crèmes de jour, fonds de teint et baumes à lèvres, qui ne sont pas appliqués en quantité suffisante pour offrir une protection efficace.

L'ANSES insiste aussi sur l'interdiction des allégations concernant les bébés et jeunes enfants, dont l'exposition au soleil est déconseillée et critique les revendications de respect de la vie marine et la protection des océans sur les produits, tant qu'aucune preuve de leur innocuité n'a été fournie.

Avec l'interdiction de l'expérimentation animale sur les produits cosmétiques et leurs ingrédients dans le cadre de la réglementation européenne en 2013, l'allégation "non testé sur les animaux" est jugée abusive et interdite. Selon le règlement (UE) n° 655/2013, toute allégation portant sur des caractéristiques déjà imposées par la loi est illégale. Par conséquent, les mentions et logos tels que "cruelty-free" ou "leaping bunny" peuvent induire en erreur les consommateurs en suggérant que d'autres produits sur le marché européen seraient testés sur les animaux. Une telle pratique constitue une infraction au sens de l'article L. 121-2 du Code de la consommation, relevant de la publicité trompeuse.

Il est important de noter que la définition d'un produit cosmétique, donné à l'article L.5131-1 du code de la santé publique, stipule qu' *« Un produit cosmétique est une «*

substance ou un mélange destiné à être mis en contact avec les parties superficielles du corps humain (l'épiderme, les systèmes pileux et capillaire, les ongles, les lèvres et les 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 ». Certaines études ayant montré la pénétration cutanée de filtres UV organiques forcent à se questionner sur ce positionnement des produits solaires dans cette définition.

1.1.6.2. Etats Unis

Aux États-Unis c'est la Food and Drug Administration (FDA) qui règlemente les produits solaires car ils sont considérés comme des médicaments en vente libre (OTC) contrairement à l'Union Européenne où ils sont classés comme cosmétiques. Les exigences sont strictes en matière de sécurité d'efficacité d'étiquetage et de formulation pour ce cadre spécifique de vente libre inscrit dans le 21 CFR 352.

La FDA limite à 16 filtres UV approuvés parmi lesquels 2 filtres minéraux (le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc) autorisés aux concentrations jusqu'à 25 % et 14 filtres organiques dont certains sont toujours sujets à discussion sur leur sécurité. En 2019 seul l'oxyde de zinc et le dioxyde de titane sont reconnus comme GRASE (Generally Recognized as Safe and Effective), les autres sont encore à l'étude. Une étude menée par (Matta et al., 2020) a révélé que certains filtres UV organiques de première génération peuvent passer la barrière cutanée et se retrouver dans le plasma. Cette découverte a modifié la perception des risques associés à ces substances aux États-Unis et a conduit à des changements dans la réglementation.

La FDA a imposé que les crèmes solaires indiquent clairement leur indice SPF sur l'étiquetage et a mis en place une limite de SPF 60+. Les allégations « water résistant » sont autorisées si elles ont fait l'objet de tests conformes. En revanche l'utilisation de « waterproof » est interdite. La FDA exige des tests rigoureux sur la photo stabilité et l'absorption par la peau des filtres UV.

La loi « Sunscreen Innovation Act » (2014) vise à accélérer l'évaluation et l'approbation de nouveaux filtres UV et d'ingrédients innovants. Cependant, peu de filtres ont été approuvés depuis sa mise en place, et les nouveaux filtres UV organiques ne sont pas encore autorisés aux États-Unis, en raison de la lenteur du processus de certification.

Globalement les États-Unis ont une régulation plus stricte sur leurs produits solaires qu'en Europe.

1.1.6.3. Zones géographiques spécifiques

Parallèlement à cela, des règlementations spécifiques en fonction de certaines zones sont en vigueur.

En janvier 2020, les îles Palaos sont les premières à interdire les crèmes solaires contenant de l'oxybenzone, de l'octocrylène et des parabènes, dans le but de préserver leurs 700 espèces de récifs coralliens peuplant les eaux environnantes.

En 2021 la Thaïlande suit, à son tour, en interdisant les crèmes solaires contenant certains composés chimiques dont la nocivité envers les coraux a été démontrée comme le butylparaben, le 4-methylbenzylidene camphor, l'octinoxate ou encore l'oxybenzone.

En 2021 l'état d'Hawaï a interdit toutes les crèmes solaires ayant pour composants de l'oxybenzone et de l'octinoxate, deux substances jugées nocives pour l'environnement corallien (Moulite, 2018). Key West (Floride), Miami (Floride) et Malibu (Californie) interdisent ces mêmes filtres UV. Les îles vierges quant à elles ajoutent à ces deux filtres interdits l'octocrylène.

Plusieurs îles et archipels bannissent eux aussi les crèmes solaires et certains parcs naturels font de même.

Lors de leur voyage ou visites dans ces destinations, les touristes se doivent de se tenir informés des réglementations spécifiques sous peine d'amende ou de confiscation des produits incriminés.

1.2. Problématique de la thèse

L'utilisation des filtres UV dans les produits de protection solaire représente un enjeu majeur pour la santé publique et l'environnement. Malgré un nombre croissant d'études sur leur toxicité, les lacunes de la littérature scientifique sont multiples et mettent en évidence la nécessité de recherches approfondies et standardisées.

Tout d'abord, il existe un manque de données détaillées sur la variabilité spatio-temporelle des concentrations de filtres UV, notamment en fonction des activités humaines, des facteurs environnementaux et régionaux. Le transport et le comportement de ces substances dans les écosystèmes marins restent mal compris. Des modèles précis intégrant des paramètres tels que la dynamique des courants, la turbulence de l'eau et les variations climatiques sont indispensables pour prédire leur devenir. De plus, des scénarios environnementaux réalistes et spécifiques, prenant en compte la diversité des écosystèmes marins et des conditions d'utilisation des produits solaires, doivent être intégrés dans les études.

Un défaut majeur réside dans l'absence de distinction claire entre les sources naturelles et anthropiques des filtres UV minéraux. Les minéraux naturellement présents dans la croûte terrestre et dans les composés issus des crèmes solaires ne sont pas clairement distingués, compliquant l'évaluation de leur contribution respective à la pollution marine. En outre, il n'existe pas de standardisation des méthodes de prélèvement et d'analyse sur le terrain, ce qui complique l'harmonisation des résultats et des conclusions. La mise en place de protocoles robustes et uniformisés est nécessaire pour réduire ces incertitudes.

En laboratoire, les protocoles actuels présentent des limitations importantes, notamment sur l'absence de prise en compte des interactions entre les différents filtres UV organique et minéraux et leurs effets combinés dans une même formulation. Les recherches existantes se concentrent principalement sur l'analyse des filtres UV isolés, sans considérer la matrice des crèmes solaires elle-même. Les sous-produits de dégradation des crèmes solaires dans des scénarios d'usage pertinents sont rarement pris en compte. Cette approche simpliste fait abstraction du comportement des crèmes solaires en condition réelle, par exemple la prise en compte d'un temps de séchage après application ou encore la soumission à des cycles répétés d'exposition à l'eau.

De plus, les conditions environnementales, telles que les variations de température ou la présence de matière organique dissoute, qui modifient les propriétés physico-chimiques des filtres UV, sont souvent négligées.

Les données sur la toxicité chronique des filtres UV sont également insuffisantes. Les tests actuels reposent majoritairement sur des modèles non pertinents pour les environnements marins, comme le poisson zèbre (*Danio rerio*). La définition d'organisme

marin représentatif est capitale pour développer des tests plus adaptés à ces environnements spécifiques. De plus, des études sur la contamination de la chaîne alimentaire marine, via la consommation de poissons ou de fruits de mer, devraient être approfondies pour estimer les impacts indirects des filtres UV sur la santé humaine.

1.3. Objectifs de travail et approches méthodologiques de la thèse

En lien avec l'utilisation des crèmes solaires en zone de baignade, l'objectif de ce projet de thèse est d'évaluer la présence de filtres UV organiques et inorganiques, simultanément, sur le milieu aquatique ainsi que leurs effets. Pour ce faire, le devenir des résidus de crème solaire a été étudié par une approche de terrain naturaliste sur divers sites de baignade en période estivale ainsi qu'au travers d'une approche mécanistique en laboratoire.

Le chapitre 3 présente les résultats de campagnes de terrain visant à détecter et quantifier la présence simultanée de filtres UV organiques (octocrylène, avobenzone, 2-éthylhexyl-4-méthoxycinnamate, dioxybenzone, oxybenzone) et inorganiques (TiO_2) en zone de baignade. Des sites d'étude ont été retenus, localisés dans deux région contrastées : sous climat tempéré (France) ainsi qu'en région tropicale (Ile de La Réunion et Hawaii), afin de varier le type d'ensoleillement, d'environnement et d'usage des crèmes qui s'y rattachent. Les campagnes d'échantillonnages ont été mises en place pour identifier en fil de la journée, en dedans et en dehors des zones de baignade, la concentration des filtres UV recherchés.

Dans le but d'évaluer la localisation des filtres UV dans la colonne d'eau, celle-ci a été échantillonnée à trois profondeurs : la pellicule de surface (pour laquelle différents types d'échantillonnage ont été testés), la colonne d'eau et le sédiment.

Les expérimentations en laboratoire, dont les résultats sont présentés au chapitre 4, ont visé à sélectionner et formuler une crème solaire pertinente, incorporant à la fois des filtres UV organiques et inorganiques. L'objectif principal était d'étudier le vieillissement de cette formulation dans des conditions contrôlées, tout en prenant en considération les processus d'application, de séchage et de relargage potentiel dans le milieu aquatique. Les expérimentations mises en place ont reproduit des scénarios typiques de relargage depuis un substrat représentant la peau. Une eau de mer synthétique a été utilisée, et plusieurs paramètres susceptibles de jouer un rôle déterminant ont été variés. Les sous-produits générés et les filtres UV associés ont été quantifiés et caractérisés. Un bilan de répartition des filtres UV entre les différents compartiments de la colonne d'eau a été entrepris afin d'estimer le risque d'exposition pour les organismes marins.

L'approche mécanistique développée en laboratoire a permis d'étudier les interactions qui déterminent le comportement et la transformation des filtres UV. De plus, l'étude conjointe des filtres organiques et minéraux a permis d'appréhender les avantages et limites de leur association dans la formulation d'origine, puis dans le milieu aquatique, et ce d'autant plus en fin de vie du produit (ex. effet cocktail). Cette approche a permis, in

fine, de vérifier si les filtres UV organiques et minéraux suivent, ou non, des scénarii respectifs de relargage et de devenir, et donc entraînent des risques différenciés.

La toxicité de ces sous-produits issus des expérimentations en laboratoire a été évaluée au chapitre 5 sur des organismes marins à travers une exposition contrôlée. Cette approche écotoxicologique a été réalisée sur deux espèces caractéristiques du milieu tropical ou tempéré, respectivement le poisson-clown *Amphiprion ocellaris* et la seiche *Sepia officinalis*. L'exposition, menée pendant le développement larvaire de ces deux espèces, a permis d'évaluer la toxicité des filtres UV dans des environnements marins. Des approches à l'interface entre écotoxicologie et écophysiologie ont été employées afin d'évaluer les effets des filtres UV à une échelle plus holistique. Les éventuelles perturbations endocriniennes ont notamment été recherchées au cours du développement larvaire.

Matériels et méthodes

2. Matériels et méthodes

2.1. Recherche de filtres UV dans les eaux de baignades

Les prélèvements sur le terrain ont pour but de détecter et de quantifier la présence simultanée de filtres UV organiques et minéraux dans les eaux de baignades. Une représentation spatiale de la localisation des filtres en fonction des différents compartiments (surface, colonne d'eau et sédiments) sera recherchée. Le climat méditerranéen (Palavas, Sugiton) sera comparé au climat tropical (Hawaï et l'île de la Réunion). Différents paramètres seront pris en compte et testés, et seront développés dans les parties associées.

2.1.1. Sites d'étude et protocoles de prélèvement

2.1.1.1. Palavas-Les-Flots



Figure 9 : Zone du couloir de plage de 20 mètres de large, situé en face de la rue Ginies Mares (Palavas-Les-Flots), dans lequel ont été effectués l'échantillonnage et l'analyse de la fréquentation de la plage (image GoogleEarth).

Palavas-Les-Flots se situe sur un cordon littoral entre la mer Méditerranée et les étangs côtiers. La plage s'étend sur plusieurs kilomètres et se compose principalement de sable fin, bordé par des dunes et des infrastructures touristiques. Le site est caractérisé par un climat méditerranéen, avec des étés chauds et secs, et une fréquentation touristique maximale durant cette période.

La plage de Palavas-Les-Flots est entourée d'un écosystème côtier riche mais fragile. Les herbiers de *Posidonia oceanica*, situés à proximité des zones de baignade, jouent un

rôle crucial dans la stabilité des sédiments marins, la réduction de l'érosion côtière, et la fourniture d'habitats pour une diversité d'espèces marines. Ces écosystèmes sont particulièrement sensibles aux perturbations chimiques, y compris celles causées par les filtres UV. La région bénéficie d'un climat méditerranéen caractérisé par des étés chauds et secs et des hivers doux et humides. Cette plage est recouverte de sable quartzique fin, longue de 7 km, bordée de restaurants, magasins et location de jetski. Elle accueille la fréquentation des habitants de la métropole montpelliéraine située à moins de 20 km et une fréquentation touristique importante durant la saison estivale.

Une campagne d'échantillonnage de 2 ans a été réalisée sur la plage de Palavas-Les-Flots, sur la côte méditerranéenne (Hérault, Sud de la France) afin de mesurer la concentration de filtres UV potentiellement libérés par la crème solaire consommée par les baigneurs. La campagne de terrain décrite ci-dessous a été réalisée dans le cadre du projet ANR CUTE par les partenaires du laboratoire LIENS (La Rochelle)(Milinkovitch et al., 2024) en étroite concertation avec le CEREGE.

L'évolution temporelle des concentrations de filtres UV dans l'eau de plage, les sédiments et les moules a été étudiée à l'échelle de la saison sur deux années consécutives. En 2020, trois périodes correspondant au pré-été (mai), à l'été (août) et au post-été (octobre) ont été comparées, et en 2021, le pré-été (mai) et l'été (juillet, août) ont été comparés, incluant d'autres paramètres tels que la distinction entre une météo normale et une canicule.

Afin de délimiter la zone étudiée, un couloir de plage de 20 m de largeur (situé en face de la rue Ginies Mares) a été virtuellement tracé, dans lequel notre échantillonnage et notre analyse de la fréquentation des plages ont été réalisés. Dans la zone de baignade, trois points de prélèvement ont été pratiqués à travers le couloir de plage étudié à distance constante (15 m) du rivage, et distants de 10 m les uns des autres, constituant nos réplicats. Afin d'estimer la répartition verticale des filtres UV dans l'eau, trois profondeurs ont été échantillonnées, soit la couche de surface, la colonne d'eau et les sédiments. La colonne d'eau a été échantillonnée à 50 cm de profondeur, à l'aide d'une bouteille en verre ambré de 250 mL. La couche de surface d'eau a été échantillonnée via deux protocoles différents qui ont pu être comparés par la suite. Dans le premier protocole utilisé en 2020, une feuille absorbante en polypropylène hydrofuge a été utilisée, dans le but de collecter de la pellicule d'eau de surface les composés hydrophobes. La feuille a une dimension 10 × 10 cm et une épaisseur d'environ 0,5 mm, et a été fournie gracieusement par le partenaire Centre de documentation, de recherche et d'expérimentations sur les pollutions accidentelles des eaux (Cedre), dans le cadre du projet ANR-18-CE34-0012 CUTE. La feuille a été mise manuellement en contact avec la surface de l'eau et immédiatement retournée et remise en contact. En 2021, un deuxième protocole a été testé dans lequel une bouteille en verre ambré de 250 mL était directement utilisée pour échantillonner les premiers centimètres d'eau. Les eaux de la couche de surface supérieure et de la colonne ont été collectées à des moments précis, afin d'étudier les fluctuations saisonnières et horaires de la concentration des filtres UV en fonction de la fréquentation de la plage. Les détails des périodes et des types d'échantillonnage sont résumés dans le Tableau 3. En bref, 3 périodes d'échantillonnage

par jour ont été réalisées, à 13h30, 16h30 et 19h00, de manière à couvrir le début, le pic, et la fin de l'affluence de la plage. En 2021, l'évolution temporelle a également été explorée à l'échelle de deux jours consécutifs. Le premier jour a été échantillonné vers 16h00, correspondant à l'heure de forte affluence et le lendemain à 11h00, afin d'explorer un éventuel renouvellement nocturne de l'eau de plage. Aucune préparation ni filtration des échantillons d'eau n'a été effectuée avant l'analyse, de sorte que le contenu total de l'échantillon d'eau puisse être analysé en laboratoire. Les échantillons ont été conservés dans l'obscurité à 3°C depuis le moment où ils ont été collectés jusqu'au moment où ils ont été analysés.

Pour l'échantillonnage de sédiments, des carottes de 10 cm de profondeur × 10 cm de diamètre ont été collectées avec un appareil cylindrique fait maison, et décantés/remaniées dans un flacon en verre. Ils ont été conservés à 3°C et à l'obscurité jusqu'à analyse. L'échantillonnage a été réalisé en 2020 avant la période touristique (juin), pendant la période touristique (août) et hors saison (octobre), et en 2021 en période pré-estivale (mai) et pendant l'été (août). Par ailleurs, comme pour l'échantillonnage d'eau, en 2021, chaque prélèvement a été doublé sur deux jours consécutifs afin que le premier point corresponde au milieu d'après-midi en pleine pointe de fréquentation et le point suivant soit prélevé le lendemain matin après une éventuelle sédimentation nocturne.

Lors des campagnes d'échantillonnage, un suivi de la fréquentation de la plage a été effectué avec un comptage régulier des personnes sur la plage et des personnes dans l'eau dans le couloir de 20 m étudié. Dans la journée, la température annoncée par Météo-France ainsi que la vitesse du vent ont été enregistrées. La température de l'eau a été mesurée avec un thermomètre Checktemp 1 (CIFEC, France), avec une précision de ±0,2°C (gamme – 30 à 120°C), en même temps que le prélèvement d'eau et à 50 cm de profondeur.

Tableau 3 : Résumé des périodes et des méthodes d'échantillonnage d'eau et de sédiment à Palavas-Les-Flots.

Period	Date	Time	Water column	Top layer	Sediments	Mussels
2020						
Pre Season	06/23/2020	13:30	Bottle x3	PP x3	-	-
		16:30	Bottle x3	PP x3	x3	10 to 15
		19:30	Bottle x3	PP x3	-	-
Summer	08/13/2020	13:30	Bottle x3	PP x3	-	-
		16:30	Bottle x3	PP x3	x3	10 to 15
		19:30	Bottle x3	PP x3	-	-
Post Season	10/28/2020	13:30	Bottle x3	PP x3	-	-
		15:30	Bottle x3	PP x3	x3	10 to 15
		18:30	Bottle x3	PP x3	-	-
2021						
Pre Season	05/20/2021	13:30	Bottle x3	Bottle x3	-	-
		16:30	Bottle x3	Bottle x3	x3	-
		19:00	Bottle x3	Bottle x3	-	-
	05/21/2022	11:00	Bottle x3	Bottle x3	x3	-

Summer	07/21/2021	13:30	Bottle x3	Bottle x3	-	-
		16:30	Bottle x3	Bottle x3	-	-
		19:00	Bottle x3	Bottle x3	-	-
Heat Wave	08/15/2021	13:30	Bottle x3	Bottle x3	-	-
		16:30	Bottle x3	Bottle x3	-	-
		19:00	Bottle x3	Bottle x3	-	-
Summer	08/23/2021	13:30	Bottle x3	Bottle x3	-	-
		16:30	Bottle x3	Bottle x3	x3	-
		19:00	Bottle x3	Bottle x3	-	-
	08/24/2021	11:00	Bottle x3	Bottle x3	x3	-

2.1.1.2. Calanque de Sugiton

La calanque de Sugiton est un site naturel emblématique du littoral méditerranéen, située dans le parc national des Calanques, à proximité de Marseille, au sud de la France. Ce lieu, caractérisé par ses reliefs calcaires abrupts et sa biodiversité riche, constitue un sujet d'étude particulièrement pertinent pour les recherches en géologie, écologie, biologie marine, et gestion des espaces naturels protégés.



Figure 10 : Calanque de Sugiton

Les eaux de la calanque de Sugiton abritent des écosystèmes marins remarquables, dominés par les herbiers de *Posidonia oceanica*, une espèce endémique de la Méditerranée. Ces herbiers jouent un rôle crucial dans la stabilisation des sédiments, la production d'oxygène, et la fourniture d'habitats pour de nombreuses espèces marines, notamment le mérou brun (*Epinephelus marginatus*), espèce emblématique mais vulnérable, et la grande nacre (*Pinna nobilis*), un mollusque bivalve protégé.

La calanque de Sugiton, en raison de sa beauté naturelle et de sa proximité avec une grande agglomération urbaine, subit une pression touristique intense, surtout durant la période estivale. D'après les chiffres avancés par le directeur du parc national des calanques, en plein été il peut y avoir plus de 2000 personnes en même temps dans la calanque de Sugiton. C'est-à-dire presque 6 personnes par mètre carré de plage. Cela entraîne des impacts significatifs tels que l'érosion des sentiers, la dégradation des habitats naturels, et la pollution des eaux par les activités récréatives.

Le parc national des Calanques, créé en 2012, a pour mission de protéger cet environnement fragile tout en permettant un usage récréatif durable. Des mesures de gestion telles que la régulation de l'accès, la sensibilisation des visiteurs, et la restauration des habitats dégradés ont été mises en place pour limiter l'impact humain.

Lors de l'été 2022 une expérimentation afin de limiter la fréquentation de cette calanque a été mise en place. Il s'agissait de limiter la fréquentation à 400 personnes par jours par le biais d'une réservation via l'application *MesCalanques*. Cette initiative a été mise en place le dimanche 10 Juillet 2022. Il était donc intéressant de comparer l'influence de cette mesure sur la potentielle présence de filtres UV dans la zone de baignade de la calanque, entre le samedi (sans restriction) et le dimanche (avec).

La calanque de Sugiton a été prélevée à 3 points en zone de baignade : en pellicule de surface grâce à une pelle de ménage, et en colonne d'eau à 40cm de profondeur. Le protocole de prélèvement de la pellicule de surface d'eau à l'aide d'une pelle de ménage a été testé en raison de la forme spécifique de l'outil, qui permet de mieux contrôler la profondeur de prélèvement. En effet, cette forme facilite la collecte de la fine couche de surface sur environ 1 cm, tout en évitant l'incorporation d'eau plus profonde, ce qui permet d'obtenir un échantillon plus représentatif de la pellicule en surface. Par ailleurs, le manche creux facilite le transfert direct de l'eau prélevée vers des bouteilles (Labille et al., 2020b). Les échantillons ont été conditionnés dans des bouteilles plastiques opaque de 100mL et conservées dans une glacière durant la journée de prélèvement. Chaque bouteille a été rincée plusieurs fois avant remplissage avec l'eau de la zone de baignade. L'échantillonnage a eu lieu le matin à 8h00 et l'après-midi à 16h. Un comptage du nombre de baigneurs a été réalisé par analyse photographique sur des prises de vues horaires réalisées de 8h du matin jusqu'à l'heure d'échantillonnage. Ceci pour les deux jours de prélèvement.

2.1.1.3. Ile de la Réunion

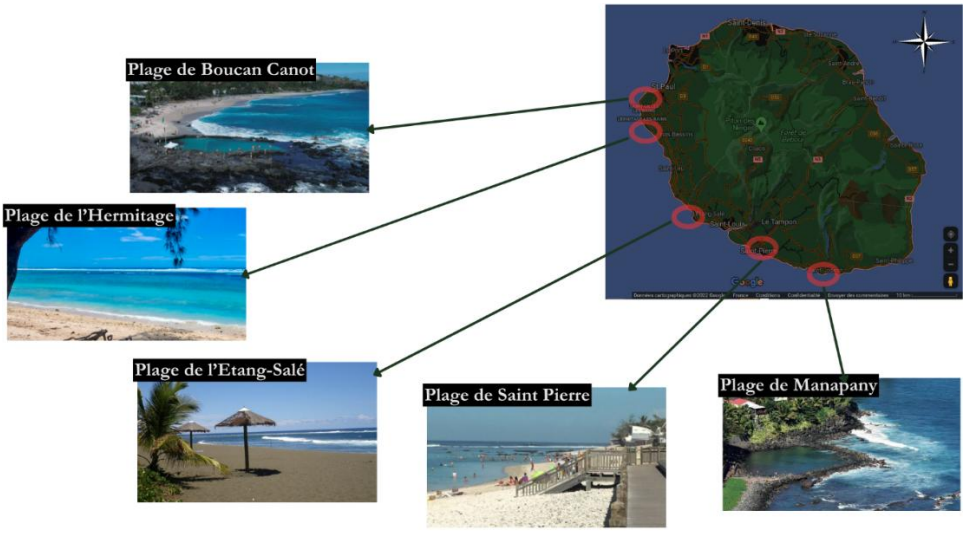


Figure 11 : Localisation des cinq plages étudiées sur l'île de la Réunion.

L'île de la Réunion est située dans l'archipel des Mascareignes, au sud-ouest de l'océan Indien, à environ 700 km à l'est de Madagascar. Cette île volcanique, d'une superficie de 2 512 km^2, présente une grande diversité de paysages, des plages de sable blanc aux falaises, et abrite également des récifs coralliens et des lagons, principalement concentrés le long de la côte ouest, où se trouve la majorité des plages touristiques.

Les écosystèmes marins de la Réunion sont d'une importance écologique considérable. Les récifs coralliens, notamment ceux de la côte ouest, jouent un rôle crucial dans la protection du littoral contre l'érosion, la production de sable, et la fourniture d'habitats pour une vaste gamme d'espèces marines.

La Réunion, en tant que destination touristique populaire, enregistre une utilisation massive de produits solaires contenant des filtres UV, particulièrement sur les plages et dans les zones de baignade.

Cinq plages situées majoritairement au sud-ouest de l'île ont été sélectionnées dans le but d'effectuer une comparaison de 4 plages rurales (Boucan Canot, Hermitage, Etang-Salé et Manapany) et une urbaine (Saint-Pierre). Les plages sélectionnées permettent également une comparaison de plages dites « fermées » (Manapany étant une « piscine naturelle » entourée de rocher et d'où l'eau est renouvelée par les vagues et la marée) et « ouverte » (Boucan Canot, Hermitage, Etang-Salé et Saint Pierre). Enfin, la présence de barrière de corail brisant les vagues à la limite de la zone de baignade (Hermitage) constitue également une caractéristique susceptibles d'influencer le devenir des filtres UV relargués.

Les plages de l'île de la Réunion ont été échantillonnées à raison de 3 prélèvements répartis sur la zone de baignade. Des prélèvements de 100 mL ont été effectués en surface de l'eau à l'aide de la pelle de ménage, ainsi qu'à 40 cm de profondeur par immersion manuelle directe du contenant. L'échantillonnage a été effectué dans des bouteilles en

plastique opaque de 100 mL. Les prélèvements ont été faits le matin à 08h00 ainsi que l'après-midi à 16h00. Un prélèvement a été effectué en dehors de chaque zone de baignade et acidifié à l'aide de (HNO_3 à 2 %) afin de constituer un échantillon représentatif du bruit de fond géochimique du titane présent. Pour la plage de L'Etang-Salé un seul prélèvement a été effectué au cours de la journée. Pour les plages de Boucan Canot, Hermitage, Manapany et Saint Pierre des comptages du nombre de baigneurs ont été effectués par analyse photographique sur des prises de vues horaires réalisées de 8h du matin jusqu'à l'heure d'échantillonnage.

2.1.1.4. Hawaii

L'île d'Hawaï est la plus au sud de l'archipel, avec une superficie de 10 432 km^2. Elle abrite une grande variété de microclimats, allant des forêts tropicales humides aux zones arides, ainsi que des côtes entourées de récifs coralliens. Les récifs coralliens d'Hawaï sont particulièrement précieux en raison de leur biodiversité élevée et de leur rôle essentiel dans la protection du littoral contre l'érosion. Ils sont parmi les plus diversifiés au monde. Ils abritent une multitude d'espèces, dont beaucoup sont endémiques à l'archipel. Ces récifs fournissent des habitats essentiels pour les poissons, les crustacés, et d'autres formes de vie marine, tout en jouant un rôle crucial dans les économies locales liées à la pêche et le tourisme. Cependant, ces écosystèmes sont très vulnérables aux impacts anthropiques, y compris les effets potentiellement néfastes des filtres UV.



Figure 12 : Photo des quatre plages d'étude : (a) Fort DeRussy (b) Queen, (c) Kuihiho et (d) Kaimana. Toutes situées à Honolulu.

Les plages sélectionnées sont situées dans le quartier de Waïkiki de la ville d'Honolulu. Elles sont directement colonisées par une série de complexes hôteliers « les pieds dans l'eau ». Elles se nomment Queen, Fort DeRussy, Kuhio et Kaimana. La plage de Kuhio est une plage « fermée » artificiellement. La plage Queen, plus au Nord, n'est pas située directement en face de complexe hôteliers, mais en face d'un parc, et est davantage fréquentée par les habitants autochtones.

Les plages d'Hawaï ont été échantillonnées via 3 prélèvements en 3 points répartis sur toute la largeur de la zone de baignade. Deux profondeurs d'eau ont été prélevées : l'eau

de surface à l'aide d'une pelle de ménage, et l'eau de la colonne prise manuellement à 40 cm de profondeur. Les échantillons ont été conditionnés dans des bouteilles en plastique opaque de 100 mL. Un comptage des baigneurs a également été effectué par analyse photographique sur des prises de vues horaires réalisées de 8h du matin jusqu'à l'heure d'échantillonnage. L'échantillonnage a eu lieu entre 13h et 15h sur les quatre plages, du Nord vers le Sud.

2.1.2. Méthodes de quantification des filtres UV

2.1.2.1. Quantification des filtres minéraux en eaux de mer

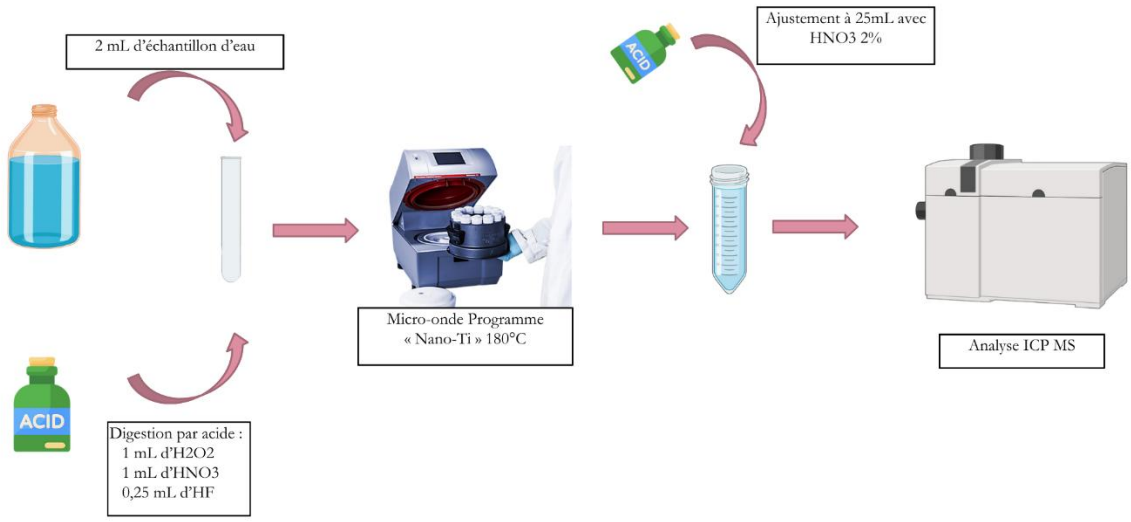


Figure 13 : Schéma du protocole de digestion des sédiments pour l'analyse élémentaire par ICP-MS.

Pour la quantification du filtre UV inorganique TiO_2, les échantillons d'eau de la colonne et de la couche de surface supérieure ont d'abord été digérés avant l'analyse élémentaire, de sorte que le TiO_2 particulaire ciblé a d'abord été dissous et l'élément Ti a pu être analysé. Cette approche repose donc sur l'hypothèse que 100% de l'élément titan quantifié trouve son origine sous la forme minérale TiO_2. La digestion consistait comme suit : 2 mL d'échantillon d'eau ont été ajoutés à un tube en téflon, où 1 mL de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 30 %) a été ajouté et laissé réagir 1h minimum pour éliminer les matières organiques naturelles. Ensuite, 1 mL d'acide nitrique (HNO_3 67 % à 69 %) a été ajouté, suivi de 0,25 mL d'acide fluorhydrique (HF 47 % à 51 %). Le traitement par le système à micro-ondes UltraWAVE (Milestone Inc.) consistait en la séquence de température suivante : 15 minutes d'augmentation jusqu'à 170 °C. – Délai 10min – Augmentation 10min à 245°C – Délai 10min – 30min de refroidissement

La solution digérée a ensuite été ajustée à 25 mL dans un tube Falcon sans métal avec HNO_3 2 %, avant analyse par ICP-MS (PerkinElmer NexION 300X quadripôle ICP-MS). L'équipement utilisé est basé sur la plateforme analytique LAICPMS du CEREGE. Comme des concentrations élevées de sel peuvent être problématiques pour l'analyse ICP-MS, ces étapes d'acidification et de dilution avant l'analyse ont permis de diminuer la salinité initiale de l'échantillon de 30 % à 2,4 %, ce qui a permis une analyse sans autre préparation de l'échantillon. Le recouvrement analytique de la procédure d'analyse du Ti était de 94 % à 96 % (Slomberg et al., 2020). La limite de quantification (LOQ) pour le titane est de 0,2 µg/L pour l'isotope ^{47}Ti, qui est préféré à ^{48}Ti afin d'éviter les interférences isobares dues à ^{48}Ca. L'analyse est réalisée en mode collision afin de réduire les interférences de type $^{31}P^{16}O$.

Enfin, la concentration en élément Ti a été convertie en TiO_2 en utilisant un facteur de conversion x1,6683 basé sur la stœchiométrie et les masses molaires respectives de Ti et O dans le minéral.

2.1.2.2. Quantification des filtres organiques en eaux de mer

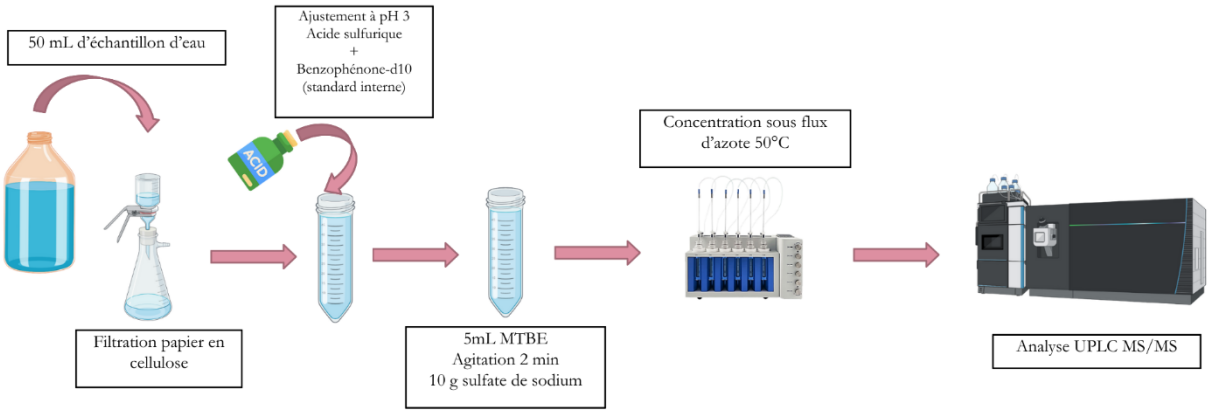


Figure 14 : Schéma du protocole de préparation des échantillons d'eau de mer pour l'analyse des filtres UV organique.

Pour la quantification du filtre UV organique, 50 mL d'échantillon d'eau de mer ont été ajustés à pH3 en utilisant de l'acide sulfurique concentré. Un étalon interne (benzophénone-d10) a été ajouté, puis une extraction liquide-liquide (LLE) des échantillons a été effectuée avec 5 mL de MTBE sous agitation vigoureuse pendant 2 minutes. Du sulfate de sodium (10 g) a été ajouté pour améliorer la séparation des phases organiques et aqueuses. Les extraits (5 mL) ont été concentrés en les exposant à un léger courant d'azote jusqu'à un volume final de 0,5 mL à 50 °C. Le facteur de concentration total ainsi obtenu était de 100 (10 par LLE et 10 par réduction volumique du MTBE).

Les échantillons d'eau ont été analysés à l'aide d'un système UPLC (Acquity, Waters) couplé à une spectrométrie de masse quadripôle/temps de vol (Q/ToF-MS) avec source d'ions électrospray (ESI) (Synapt G2 HDMS, Waters). L'équipement utilisé est basé sur la plateforme analytique du Laboratoire de Chimie de l'Environnement (Aix-Marseille Université, Campus Marseille St Charles). Les séparations des analytes ont été réalisées à l'aide d'une colonne Acquity UPLC BEH C18 (Waters, 2.1×100 mm, 1,7 µM) à 40°C. La phase mobile était constituée d'eau (A) et de méthanol (B). Les deux solvants A et B contenaient du formiate d'ammonium 5 mM (Fisher Chemical, Optima LC/MS). L'élution a été réalisée à un débit de 0,4 mL/min avec un gradient commençant à 20 % de B et augmentant pour atteindre 90 % en 4 min et maintenu pendant 3 min. Le volume d'injection de l'échantillon était de 7,5 µL. La source ESI a été optimisée directement avec les échantillons. Les données ont été collectées de 50 à 600 Da en mode d'ionisation positive. Les composés ont été détectés sous forme de molécules protonées ([M+H]+).

Au cours de chaque analyse chromatographique, de la leucine enképhaline (2 mg/L, $C_{28}H_{37}N_5O_7$, MW 555,27, produit Waters Q-ToF) a été utilisée pour la correction de la masse bloquée afin d'obtenir des masses précises pour chaque composant organique éluant de la colonne. Une solution de formiate de sodium (HCOONa, produit Waters Q-ToF) a été injectée quotidiennement dans la source ESI pour calibrer l'instrument. Des conditions ESI optimales ont été trouvées en utilisant une tension capillaire de 2,5 kV, une température de désolvatation de 500 °C, une température de source de 150 °C, un débit de gaz conique de 10 L/h et un débit de gaz de désolvatation de 1 000 L/h. Des courbes d'étalonnage ont été établies pour chaque filtre UV par une approche standard externe utilisant l'étalon de référence.

La benzophénone-d10 (forme deutérée de benzophénone) a été utilisée comme étalon. Les standards d'étalonnage ont été préparés en ajoutant de l'eau de mer reconstituée avec des filtres UV, puis en effectuant la même procédure que celle utilisée pour l'analyse des échantillons (LLE-UPLC-MS/MS). La quantification des filtres UV a été réalisée en suivant la même procédure que celle utilisée pour établir les courbes d'étalonnage et en utilisant la transition ionique représentant l'abondance la plus élevée. L'exactitude de la méthode a été validée en calculant le pourcentage de récupération à l'aide de neuf déterminations sur trois niveaux de concentration. Le recouvrement analytique variait entre 89 % et 117 %. L'écart type relatif (RSD) de répétabilité variait entre 8 % et 16 %. La plage couvrait 70 à 130 % des concentrations testées. Dans la plage de concentrations étudiée, les courbes d'étalonnage étaient linéaires (r2>0,99). Les limites de quantification (LOQ) ont été déterminées comme un rapport signal sur bruit de 3:1 et variaient entre 0,52 et 0,70 µg/L. Ce rapport correspond à la définition des LOD communément utilisé en laboratoire mais retenue ici afin de valoriser un plus grand nombre de mesures.

2.1.2.3. Quantification des filtres minéraux dans les sédiments marins

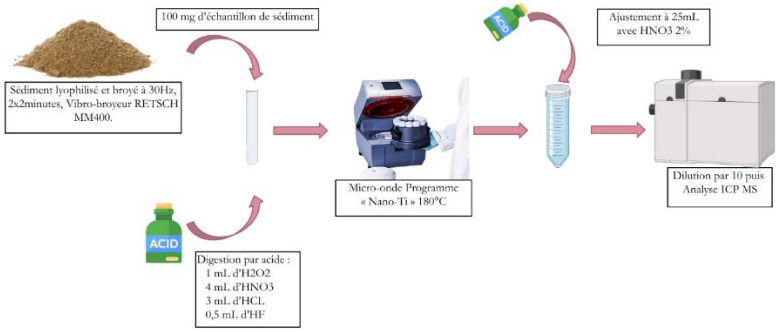


Figure 15 : Schéma du protocole de digestion des sédiments avant analyse élémentaire par ICP-MS.

Seuls les filtres UV minéraux ont été analysés à partir des sédiments, en raison des limites de disponibilité des méthodes d'extraction requises pour les filtres UV organiques. Les sédiments ont d'abord été lyophilisés puis broyés à l'aide d'un broyeur à billes RETSCH MM400, pendant 3×2min à 30Hz avec des billes ZrO de 1,5 cm de diamètre. La digestion totale de l'échantillon sableux et des particules de TiO_2 qu'il contient a été réalisée par un traitement acide suivi d'un traitement par micro-ondes. Brièvement, 0,1 g de sédiment a été introduit dans des tubes en Téflon et acidifié par ajout successif de 2 mL d'acide nitrique (HNO_3 67 % à 69 %), 1 mL de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 30 %) et 1 mL d'acide chlorhydrique (HCl 34 % à 37 %). Le mélange a ensuite été homogénéisé par un premier vortex, et des ajouts successifs de 2 mL HNO_3 et 2 mL de HCl ont été complétés, suivis d'un deuxième vortex et enfin de l'ajout de 0,5 mL d'acide fluorhydrique (HF 47 % à 51 %). De petites quantités ont été utilisées successivement afin d'éviter toute réaction excessive conduisant à un débordement d'acide. Le traitement par le système à micro-ondes UltraWAVE (Milestone Inc.) consistait en la séquence de température suivante : 15 minutes d'augmentation jusqu'à 170 °C. – Délai 10min – Augmentation 10min à 245°C – Délai 10min – 30min de refroidissement. Les solutions digérées ont ensuite été ajustées à 25 mL avec HNO_3 2% dans des tubes en plastique sans métal. Ceci a été suivi d'une dilution par 10 avec HNO_3 2% de manière à obtenir une concentration élémentaire compatible avec l'analyse ICP-MS. Les digestions ont ensuite été analysées par ICP-MS (ICP-MS quadripôle PerkinElmer NexION 300X). L'équipement utilisé est basé sur la plateforme analytique LAICPMS du CEREGE. Le recouvrement analytique de cette méthode a été évalué à 114,8 % en utilisant un sol de référence (MESS-4). Après analyse, le même traitement des données brutes a été effectué que pour l'analyse de l'eau. Notons qu'un bruit de fond naturel de Ti dans nos sédiments a été mesuré à 626,36 µg/g ± 105,29.

2.1.2.4. Quantification des filtres minéraux échantillonnés par feuille absorbante en polypropylène

Seuls les filtres UV minéraux ont été analysés à partir de la feuille absorbante en polypropylène (PP) après échantillonnage de la couche de surface supérieure de l'eau, car il n'existe à ce jour aucune procédure validée pour l'extraction des filtres UV organiques de ce substrat. Une masse de feuille de PP de 200 mg, a été introduite dans un flacon en Téflon, et 10 mL de HNO_3 ont été ajoutés. La réaction de dissolution des feuilles a été laissée jusqu'à son terme pendant 2 semaines sur plaque chauffante, avec dégazage si nécessaire. Ensuite, le mélange a été transféré dans un tube en Téflon où 1 mL de H_2O_2, et 2x1 + 5 mL de HNO_3 ont été ajoutés. S'en suit un traitement par système à micro-ondes UltraWAVE (Milestone Inc.) consistant en la séquence de température suivante : 15 minutes d'augmentation jusqu'à 170 °C. – Délai 10min – Augmentation 10min à 245°C – Délai 10min – 30min de refroidissement

La solution digérée a ensuite été ajustée à 25 mL dans un tube Falcon sans métal avec HNO_3 2 %, avant analyse par ICP-MS (PerkinElmer NexION 300X quadripôle ICP-MS). L'équipement utilisé est basé sur la plateforme analytique LAICPMS du CEREGE.

2.2. Formulation et vieillissement des crèmes solaires en laboratoire

Cette section expérimentale réalisée en laboratoire repose sur la formulation d'une crème solaire commercialement pertinente, sur laquelle des simulations de vieillissement et de relargage dans un environnement marin synthétique sont réalisées en tenant compte des processus d'application, de séchage et de relargage. Les sous-produits ainsi libérés dans le milieu d'altération marin sont quantifiés et caractérisés, et seront également utilisés en chapitre 2.3 pour les essais d'écotoxicologie.

2.2.1. Sélection de la formulation cosmétique

La formulation destinée à mener les expérimentations en laboratoire devait contenir les deux types de filtres UV : minéraux et organiques, dans une seule formule. Une formulation huile-dans-eau, généralement préférée par les consommateurs pour sa texture, a été sélectionnée. La présence d'un filmogène dans la formule a également été incluse.

Plusieurs formulations ont été proposées gracieusement par l'entreprise SO.F.I.A Cosmetiques, et ont été examinées. Une formule a été retenue en raison du panel de filtres UV qu'elle comprend : 5 filtres UV organiques (Octocrylène à 8 $\%_{actif}$, Avobenzone à 4

$\%_{actif}$, Ensulizole à 2 $\%_{actif}$, Octisalate à 4,9 $\%_{actif}$ et Octinoxate à 3 $\%_{actif}$) ainsi que deux versions du filtre UV minéral, le dioxyde de titane, hydrophile (Merck Eusolex T-AVO) à 0,5 % de matière, et hydrophobe (Merck Eusolex T-S) à 1,5 % de matière.

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des filtres UV présents dans la crème solaire étudiée. Le $\%_{max}$ est le maximum autorisé par le règlement cosmétique EU.

Nom	INCI	Formule brute	Type	Affinité	$\%_{max}$	λ_{max} (nm)	Masse molaire (g/mol)	$\%_{mass}$ dans la crème
Avobenzone	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	C20H22O	Organique	Hydrophobe	5	357	310,39	4
Ensulizole	PHENYLBENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID	C13H10N2O3S	Organique	Hydrophile	8	330	274,3	2
Octocrylène	OCTOCRYLENE	C24H27NO2	Organique	Hydrophobe	10	303 - 310	361,48	8
Octisalate	ETHYLHEXYL SALICYLATE	C15H22O3	Organique	Hydrophobe	5	307	250,33	4,9
Octinoxate	ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE	C18H26O3	Organique	Hydrophobe	10	305	290,4	3
TiO_2 Hydrophile	TITANIUM DIOXIDE [NANO] SILICA AQUA	TiO2 SiO2 H2O	Minéral	Hydrophile	25		79,87 60,08 284,48	0,5
TiO_2 Hydrophobe	TITANIUM DIOXIDE [NANO] ALUMINA STEARIC ACID	TiO2 Al2O3 C18H36O2	Minéral	Hydrophobe	25		79,87 101,96 284,48	1,5

Le tableau 4 présente un résumé des filtres UV présents dans la formule, ainsi que leurs caractéristiques. Il est important de rappeler que la différence physico-chimique entre le TiO_2 hydrophobe et le TiO_2 hydrophile réside essentiellement dans leurs propriétés de surface, qui déterminent leur affinité pour l'eau et leur comportement dans des milieux aqueux ou huileux. Le TiO_2 hydrophile est modifié afin d'attirer l'eau, généralement par l'ajout en coating de groupes fonctionnels polaires tels que les groupes hydroxyles ou silanols, qui favorisent les interactions avec les molécules d'eau. Ici, dans le produit Eusolex T-AVO utilisé, c'est un coating de silice qui assure ce rôle. À l'inverse, le TiO_2 hydrophobe est modifié pour réduire son affinité pour l'eau et favoriser sa dispersion dans la phase huileuse de la formule. Ce coating est réalisée en incorporant des groupes fonctionnels apolaires, tels que des chaînes alkyles ou des groupes siloxanes, qui diminuent l'interaction avec l'eau. Ici, dans le produit Eusolex T-S, c'est un coating d'acide stéarique qui joue ce rôle.

Le mode opératoire de la formulation commence par le chauffage de la phase A (phase eau, qui contient un solvant, un humectant et un agent chélateur, à 50°C. Un stabilisant d'émulsion et un épaississant sont ensuite ajoutés sous agitation modérée avec une défloculeuse, permettant d'obtenir une phase homogène. En parallèle, la phase D (phase eau) est préparée en mélangeant un solvant, un ajusteur de pH et le filtre UV Ensulizole, jusqu'à obtention d'une solution limpide. Cette phase D est ensuite versée dans la phase A, suivie de l'ajout d'un polymère filmogène. La phase F (phase huile), contenant un émulsionnant huile-dans-eau, un coémulsifiant, une base texturante, deux émollients, un

agent de glissement et les filtres UV organiques (Octocrylène, Avobenzone, Octisalate, et Octinoxate), est chauffée à 80°C. Sous agitation forte (rotor stator), les filtres minéraux TiO_2 hydrophile et TiO_2 hydrophobe sont incorporés dans la phase F. Les deux phases A et F sont ensuite chauffées à 80°C et émulsionnées sous forte agitation pendant 10 minutes pour obtenir une émulsion stable. Une fois la température descendue à 30°C, l'antioxydant, l'antimicrobien et le conservateur sont ajoutés, suivis d'un ajusteur de pH pour obtenir une crème avec un pH compris entre 7 et 7,5.

Il est essentiel de veiller à ce que l'agitation soit réalisée de manière à éviter l'incorporation d'air dans la formulation, ce qui pourrait affecter la texture et la stabilité de la crème solaire.

Afin d'étudier l'impact environnemental spécifique des filtres UV, cette formule cosmétique solaire a été déclinée en six versions : la version complète contenant tous les filtres, une version sans aucun filtre, une avec les filtres organiques uniquement, une avec filtres minéraux (hydrophile et hydrophobe), une avec uniquement le filtre minéral hydrophile, et une avec uniquement le filtre minéral hydrophobe.

Ces six versions de crème solaire seront soumises à différents protocoles de vieillissement et de relargage.

2.2.2. Digestion des crèmes solaires pour la quantification des filtres UV

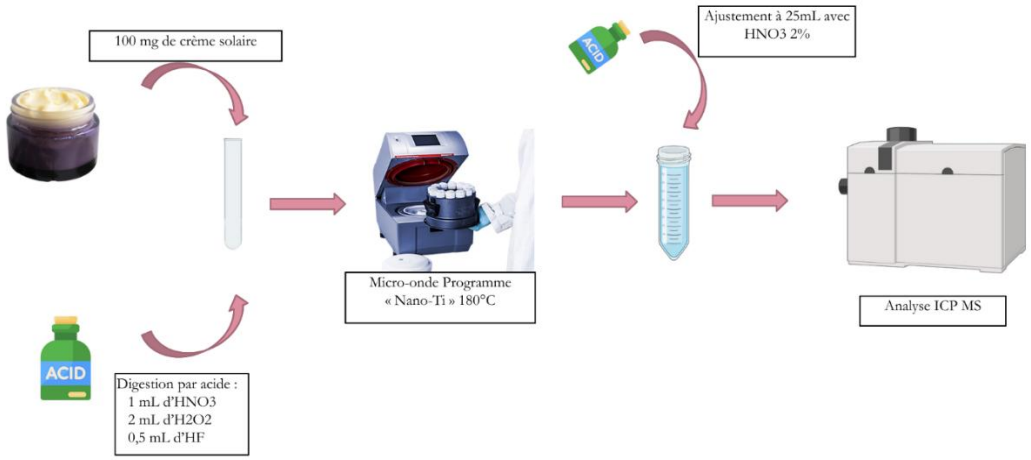


Figure 16 : Schéma du protocole de digestion des crèmes solaires pour analyse élémentaire par ICP-MS.

Seuls les filtres UV minéraux ont été analysés en appliquant ce protocole de digestion des crèmes solaires (Figure 16), en raison des limitations des méthodes d'extraction pour les filtres UV organiques. La digestion a été réalisée par traitement acide, suivi d'une

digestion par micro-ondes. Dans un tube en Téflon, 0,1 g de crème solaire a été placé, puis acidifié par l'ajout progressif de 1 mL d'acide nitrique (HNO_3 67 %-69 %) et de 2 mL de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 30 %) afin de limiter les réactions excessives et les risques de débordement. Le mélange a été homogénéisé au vortex. Après une période de 24 heures, 0,5 mL d'acide fluorhydrique (HF 47 %-51 %) a été ajouté. Le mélange a ensuite subi un traitement par système à micro-ondes UltraWAVE (Milestone Inc.) consistant en la séquence de température suivante : 15 minutes d'augmentation jusqu'à 170 °C. – délai 10min – augmentation 10min à 245°C – délai 10min – 30min de refroidissement

La solution digérée a ensuite été ajustée à 25 mL dans un tube Falcon sans métal avec HNO_3 2 %, avant analyse par ICP-MS (PerkinElmer NexION 300X quadripôle ICP-MS). L'équipement utilisé est basé sur la plateforme analytique LAICPMS du CEREGE.

La quantification initiale des filtres UV organique présent dans les crèmes solaire a été effectuée en prestation chez Eurofins ATS (Aix en Provence) et traité d'après la méthode : Filtres UV - LC/DAD NF EN 17156:2018-12 (CH0BP)

2.2.3. Etude du comportement et vieillissement des crèmes minérales ou des filtres UV minéraux seuls en milieu aqueux

Les expérimentations décrites dans cette section ont été réalisées par Manon Le Corre dans le cadre de son stage au Laboratoire de Mesure Sécurisation Environnement (LMSE) du CEA Grenoble, encadrée par Dr. Sylvie Motellier, partenaire du projet ANSES Filtre-UV.

2.2.3.1. Eau de mer synthétique

La préparation de l'Eau de mer synthétique a été réalisée en dissolvant 10 g de sel «Instant Ocean» dans 300 mL d'eau ultrapure. Le mélange a été agité sur un agitateur magnétique jusqu'à dissolution complète.

2.2.3.2. Préparation des suspensions de crèmes solaires et de filtres nanoparticulaires

Des suspensions de crèmes solaires et de filtres nanoparticulaires ont été préparées afin d'étudier le comportement des filtres UV nanoparticulaires après leur libération dans l'environnement marin. Cette approche vise à analyser les processus de dégradation de ces filtres ainsi que la dynamique des mécanismes impliqués. Les échantillons sont

exposés à des conditions environnementales simulées, afin d'observer l'évolution des nanoparticules de TiO_2 et de leur coating ainsi que celle des formulations de crèmes solaires au fil du temps.

- **Suspension des filtres nanoparticulaires**

Les suspensions de filtres nanoparticulaires ont été préparées à partir de poudres de nanoparticules de Eusolex-TS et T-AVO (TiO_2), chacune à une concentration initiale de 1 g/L. Pour cela, 10 mg de poudre ont été dispersés dans 10 mL d'eau ultrapure. En raison de leur caractère hydrophobe, les suspensions de TS ont nécessité un traitement par ultrasons pour favoriser une dispersion homogène. Trois cycles d'ultrasonication de 5 minutes ont été effectués, entrecoupés d'agitation par vortex et manuelle. Les suspensions obtenues ont ensuite été diluées dix fois dans de l'Eau de mer synthétique, pour atteindre une concentration finale de 0,1 g/L.

- **Vieillissement des crèmes solaires minérales en suspension**

Pour simuler des conditions environnementales, les crèmes solaires minérales ont été diluées dans de l'Eau de mer synthétique à un ratio de 1:200, afin d'obtenir une concentration finale de 5 g/L. Le mélange a été soigneusement agité par vortex afin d'assurer une dispersion homogène des crèmes dans la solution. Ce protocole vise à reproduire les interactions entre les crèmes solaires et le milieu marin, facilitant ainsi l'étude de leur comportement en suspension au fil du temps.

2.2.3.3. Vieillissement des crèmes minérales et dispersion en phase sèche

Les suspensions à 1 g/L ont été déposées sur des plaques de microscopie en verre, avec un volume de 400 µL pour les suspensions de T-AVO et 200 µL pour celles de T-S, et séchées sous hotte pendant environ 24 heures.

2.2.3.4. Analyse ICP-MS

Cette méthode a permis de mesurer quantitativement les éléments d'intérêt (Ti, Al, Si). Les échantillons ont été digérés dans un four micro-ondes Multiwave 3000 (Anton-Paar), selon un programme en trois étapes. La première étape consiste en une montée en puissance jusqu'à 1200 W avec une rampe de 10 minutes, suivie d'un maintien de cette puissance pendant 50 minutes. La deuxième étape se poursuit à une puissance de 800 W pendant 60 minutes. Enfin, la troisième étape correspond à un arrêt du chauffage (0 W)

pendant 15 minutes, permettant le refroidissement des échantillons. La digestion est faite avec un mélange d'acides (3 mL d'eau, 2 mL d'acide nitrique à 65 %, 1 mL d'acide chlorhydrique à 35 %, et 5 mL d'acide sulfurique à 95 %). Après digestion, les extraits ont été dilués à 30 mL avec de l'eau ultrapure, puis ajustés à une concentration entre 0,25 et 100 µg/L dans 2 % d'acide nitrique (concentration de la gamme d'étalonnage). Les isotopes ^{28}Si, ^{27}Al et ^{47}Ti ont été suivis, (^{48}Ti n'a pas été utilisé en raison d'une interférence avec le calcium). Les mesures ont été effectuées sur un ICP-MS Agilent 7900, relié à un passeur d'échantillons automatisé.

2.2.3.5. Analyse Single particle ICP-MS

Sur l'ICP-MS Agilent 7900 en mode « Time Resolved Analysis », chaque particule générait un pic d'intensité proportionnel à sa masse, permettant de remonter à la distribution en taille et à la concentration particulaire. Une gamme d'étalonnage spécifique a été préparée avec des suspensions de nanoparticules Eusolex-T-S et T-AVO, ainsi qu'une solution de nanoparticules d'or de référence (taille certifiée : 50 nm). Le dwell time était de 3 ms pour garantir que chaque pic corresponde à une seule particule.

2.2.3.6. Analyse de diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un Zetasizer Nano ZSP (Malvern). Les échantillons étaient placés dans des cuvettes UV ou des micro-cuvettes pour des volumes inférieurs à 200 µL. L'appareil mesure la diffusion du laser lors de son passage dans l'échantillons, permettant de déterminer les tailles moyennes (Z-average et number mean) ainsi que le potentiel zêta. Les titrations de pH ont été effectuées en milieu $NaNO_3$ 0,01 M garantissant une force ionique constante avec un module de titration automatisé, permettant des variations du pH de la solution.

2.2.3.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les mesures ont été effectuées sur un analyseur thermogravimétrique SDT-Q600 (TA Instruments). Des échantillons de 5 à 20 mg étaient placés dans des creusets en alumine, et la température montait jusqu'à 1300 °C à un rythme de 10 °C/min. L'analyse se déroulait sous un flux d'azote gazeux de 100 L/min.

2.2.3.8. Spectroscopie infrarouge (ATR-FTIR)

Les spectres infrarouges ont été enregistrés entre 400 et 4 000 cm^{-1} avec un spectromètre VERTEX 70v (Bruker), en utilisant une résolution de 4 cm^{-1}. L'analyse a été

réalisée en mode ATR à l'aide d'un cristal diamant monolithique (diamètre 1,8 mm) monté sur une platine Quick-Lock (Quest), en mono-réflexion avec une optique à miroir. Le détecteur utilisé était un système DigiTect, standard à haute sensibilité, fonctionnant à température ambiante (RT). Avant chaque mesure, le socle était nettoyé à l'éthanol et un blanc était mesuré. Une correction automatique de la ligne de base était effectuée via le logiciel OPUS 8.1.

2.2.3.9. Techniques d'imagerie (TEM et SEM)

Les images de microscopie électronique à transmission (TEM) et à balayage (SEM) ont été obtenues à l'aide de deux appareils :

- TEM/EDX : FEI Technai Osiris avec une résolution spatiale entre 250 pm et quelques nanomètres. Les échantillons étaient déposés sur des grilles TEM en cuivre recouvertes d'un film de carbone à trous, puis séchés.
- SEM/EDX : SEM LEO 1450VP (Zeiss) avec une tension d'accélération réglée à 3,5 kV ou 10 kV et des grossissements entre x500 et x30 000.

2.2.4. Etude de la photodégradation des filtres solaires organiques



Figure 17 : Dispositif expérimental de photolyse pour l'étude de la dégradation des filtres UV organiques (octocrylène, avobenzone et oxybenzone).

Dans le but d'estimer la vitesse de dégradation des filtres solaires organiques : octocrylène, avobenzone et oxybenzone, un protocole de cinétique de photodégradation sur 6 heures a été mis en place à l'aide d'un dispositif expérimental dédié à la mesure de photolyse des filtres UV organiques.

Avant de commencer l'expérimentation en réacteur, une gamme d'étalonnage a été préparée pour chaque filtre UV étudié, avec des concentrations allant de 10 à 1000 µg/L, afin de permettre le calcul précis des concentrations pendant l'expérience. Ces gammes d'étalonnage ont été réalisées à partir de solutions mères de filtre UV à 1 g/L dans du méthanol (MeOH). Les échantillons de la gamme ont été analysés par HPLC UV, permettant ainsi de tracer une courbe d'étalonnage.

L'expérimentation a été réalisée dans un bécher de 400 mL à double paroi, avec circulation de glycérol, relié à un thermostat réglé à une température de consigne de 22,5°C, permettant ainsi de maintenir une température constante de l'eau à 25°C durant toute la durée de l'expérience. Ainsi l'effet de chauffe due à l'énergie lumineuse de la lampe UV sur l'eau du bécher a été minimisé. Le bécher a été placé sur un agitateur magnétique pour assurer l'homogénéisation continue de la solution, et exposé sous une lampe simulant le spectre solaire. Une lampe arc xénon de 1000 W (Thermo Oriel) sans filtres, dans la gamme UV – visible - IR, a été utilisée comme source lumineuse.

Pour l'octocrylène et l'oxybenzone, une solution mère à 1 g/L dans du MeOH a été préparée. 0,2 mL de cette solution mère ont été ajoutés à 399,8 mL d'eau ultrapure, permettant ainsi d'obtenir une concentration cible de 500 µg/L dans le réacteur. Concernant l'avobenzone, une solution mère à 1 g/L dans du MeOH a été utilisée, et 0,4 mL de cette solution ont été ajoutés à 399,6 mL d'eau ultrapure, afin d'atteindre une concentration de 1000 µg/L dans le réacteur, car sa détection est plus difficile à faible concentration.

Afin de mesurer la cinétique de photolyse, 1 mL de solution a été prélevé du bécher à t=0 (au moment de l'ajout du filtre UV dans l'eau ultrapure), à t=0 bis (au moment où la protection de la lampe UV a été retirée), puis chaque heure jusqu'à t=6h.

Les échantillons prélevés ont été introduits dans des vials en verre et analysés par HPLC UV pour déterminer la concentration résiduelle des filtres UV après exposition à la lampe UV.

L'expérimentation ainsi que les équipements utilisés ont été effectués sur la plateforme analytique du Laboratoire de Chimie de l'Environnement (Aix-Marseille Université, Campus Marseille St Charles).

2.2.5. Simulation du vieillissement des crèmes solaires

Dans le cadre de cette étude, le vieillissement à sec des crèmes solaires pré-étalées sur une surface a été étudié afin d'évaluer l'impact de l'exposition aux conditions environnementales sur leur efficacité de protection solaire. Cette approche vise à simuler les effets du vieillissement des crèmes solaires dans des conditions contrôlées, afin d'observer leur stabilité et leur capacité à maintenir une protection efficace contre les rayonnements UV au fil du temps.



Figure 18 : Dispositif expérimental de vieillissement des crèmes solaires en phytotron.

Pour la mise en œuvre du protocole expérimental, 32 mg de chaque crème solaire ont été soigneusement déposés sur une plaque de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) de 25 cm^2, à l'aide d'un doigt ganté. Cette méthode garantit une application uniforme de la crème, en simulant l'application sur la peau humaine tout en assurant une surface homogène pour les mesures ultérieures

Une fois la crème étalée, l'absorbance UV de chaque échantillon a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO V-650, équipé d'une sphère d'intégration, dans une plage de longueurs d'onde de 270 à 500 nm. La mesure a été réalisée en mode transmission. Cette analyse largement inspirée de la mesure SPF in vitro a permis d'étudier la capacité de chaque crème solaire à absorber les rayonnements UV, avant et après vieillissement. Afin de garantir la précision des mesures, chaque plaque a été mesurée quatre fois, chaque mesure étant effectuée après rotation d'un quart de tour de la plaque, pour éliminer toute influence due à l'orientation de l'échantillon. De plus, une plaque de PMMA vierge, non recouverte de crème solaire, a également été mesurée de manière répétée (quatre fois) pour servir de blanc et soustraire toute interférence optique provenant de la plaque elle-même.

Une fois les mesures initiales à t_0 réalisées, les plaques recouvertes de crème solaire ont été placées dans un phytotron (modèle Fitoclima D1200 PLH d'Aralab équipée de tubes LED de type IP20 avec une température de couleur de 4000K (blanc neutre)) à température contrôlée, permettant ainsi de simuler un environnement de vieillissement. Les plaques ont été exposées pendant 24 heures à une température précise de 30°C.

Ces sources lumineuses, principalement conçues pour la croissance végétale, présentent un spectre centré sur le visible, avec une émission majoritaire entre 500 et 700 nm et une quasi-absence de rayonnement dans le domaine ultraviolet (< 400 nm). Par conséquent ce dispositif ne permet pas de reproduire fidèlement les conditions de

photo-dégradation associées à l'exposition réelle aux UV. Les résultats doivent donc être interprétés en considérant cette limitation spectrale.

Après l'exposition au phytotron, les plaques ont été de nouveau mesurées en absorption UV. À chaque mesure, chaque plaque a été à nouveau analysée quatre fois par rotations d'1/4 de tour.

L'ensemble de l'expérimentation a été réalisé sur les six variantes de crèmes solaires, représentant différentes formulations, afin de comparer leur stabilité respective face au vieillissement et d'analyser l'impact de chaque formulation sur la préservation de leur activité protectrice.

2.2.6. Essai de relargage des crèmes solaires dans l'environnement marin

2.2.6.1. Par la peau



Figure 19 : Protocole expérimental de relargage des crèmes solaires appliquées sur la peau dans l'eau de mer synthétique.

Afin d'étudier de manière réaliste le relargage des crèmes solaires après étalement, une expérimentation spécifique a été mise en place pour observer le processus de relargage des six variantes de crèmes solaires après application sur la peau. Le protocole expérimental de cette étude s'inspire largement des tests de « water resistance » des crèmes solaires, tout en prenant en compte les particularités du relargage dans des conditions simulant l'exposition à l'eau, plus particulièrement l'eau de mer.

Une seule et même personne volontaire a été impliquée pour l'ensemble des expériences de cette approche. Les réplicats de chaque modalité ont été réalisés simultanément sur la main gauche et la main droite. Chaque modalité a été espacée d'au moins un jour. Aucun vernis, bijou ou produit contenant des filtres UV n'a été appliqué sur les mains dans les jours précédant les expérimentations.

Pour cette expérimentation, une zone précise de 25 cm^2 a été définie sur le dessus de la main, comme illustré en Figure 19. Avant l'application de la crème solaire, les mains ont été soigneusement lavées avec du savon neutre, puis rincées à l'eau milliQ pour éliminer toute impureté et garantir que la surface de la peau soit propre et exempte de contaminants pouvant interférer avec l'expérience. Une fois cette préparation effectuée, 32 mg de chaque crème solaire ont été appliqués de manière uniforme sur la zone définie de 25 cm^2 à l'aide d'un doigt ganté. L'application de la crème a été réalisée avec soin pour assurer une répartition homogène sur toute la surface de la peau, simuler une application standardisée et minimiser les variables expérimentales. Pour chaque modalité de crème solaire testée, un réplicat a été réalisé simultanément en appliquant la crème sur deux mains en parallèle.

La crème solaire a ensuite été laissée à sécher à température ambiante, d'environ 27°C, pendant une durée de 5 minutes. Cette étape a permis à la crème de former une couche stable sur la peau, recréant les conditions d'application pratiques avant une exposition à l'eau. Après cette période de séchage, les mains ont été immergées dans des cristallisoirs contenant 1,5 litre d'eau de mer synthétique « Instant Ocean ». L'eau de mer synthétique a été maintenue à température ambiante, soit environ 27°C, afin de simuler une exposition à l'eau de mer à température corporelle.

La main a été plongée dans l'eau pendant une durée de 20 minutes, afin de reproduire une immersion prolongée en milieu aquatique. À la fin de la période d'immersion, un prélèvement de 60 mL d'eau a été effectué.

Afin de garantir que l'eau prélevée ne contenait pas de contaminants liés à l'application de crème solaire, un protocole identique a été mené sur des mains n'ayant pas reçu d'application de crème solaire. Ce contrôle permet de vérifier l'absence de relargage et d'assurer que les traces détectées dans l'eau proviennent bien des crèmes solaires appliquées.

L'eau prélevée a ensuite été soumise aux protocoles de préparation et d'analyse spécifiés dans les sections 2.1.2.1 et 2.1.2.2. afin de quantifier les filtres UV organiques et minéraux relargués.

2.2.6.2. Par plaque de polyméthacrylate (PMMA) en enceinte climatique.

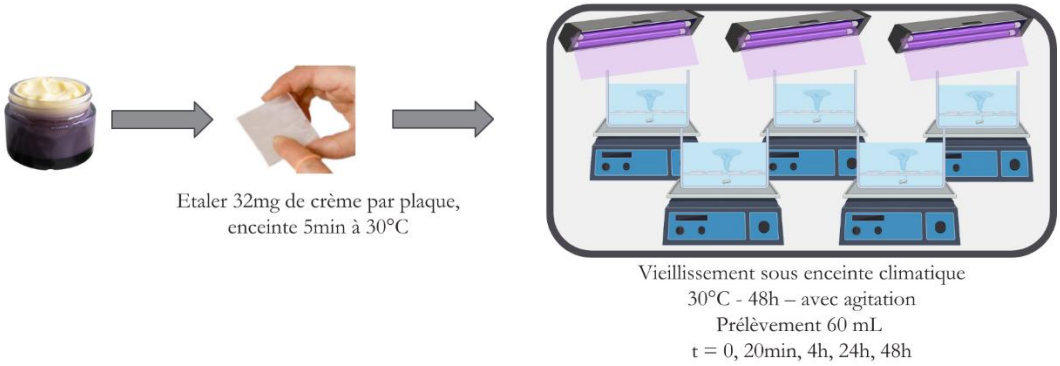


Figure 20 : Protocole expérimental de relargage des crèmes solaires appliquées sur plaques de PMMA dans l'eau de mer synthétique, sous enceinte climatique.

Afin d'étudier l'influence du rayonnement UV sur le relargage de résidus de crème solaire vers le milieu marin, un protocole expérimental a été mis en place qui permet de réunir des conditions expérimentales contrôlées en termes de lumière, de température, de chimie de l'eau, et de quantité et surface de crème solaire mise en jeu. Cette approche en laboratoire repose sur l'utilisation d'une enceinte climatique Q-SUN Xe-3, équipée de trois lampes Arc-Xenon. Ces lampes sont spécifiquement conçues pour reproduire un spectre solaire similaire à celui de la lumière naturelle. La puissance totale des lampes est de 1800 W, et chaque lampe offre une irradiance de 50 W/m^2 dans la plage de longueur d'onde UV, ce qui permet de simuler des conditions d'exposition intensifiées.

Le protocole expérimental consistait à appliquer 32 mg d'une crème solaire sur six plaques de polyméthacrylate de 25 cm^2, à l'aide d'un doigt ganté, afin d'assurer une application uniforme sur chaque plaque. Après l'application de la crème, les plaques, ont été placées dans l'enceinte climatique à une température contrôlée de 34°C, sous éclairage UV, pendant 5 minutes pour permettre un séchage initial de la crème. Cette étape reproduit la formation d'un film sec et homogène de crème solaire sur la surface, tel que cela se produit sur la peau avant le bain.

Après séchage, les plaques ont été déposées sur une grille en acier inoxydable, face crémée vers le haut, et placées dans un cristallisoir contenant 2,5 L d'eau de mer synthétique « Instant Ocean ». Les cristallisoirs avaient été préalablement installés dans l'enceinte climatique pour que la température de l'eau soit stabilisée à celle de l'environnement, soit 34°C. La grille a été légèrement surélevée sur des pieds dans le cristallisoir pour permettre l'espace nécessaire à l'agitation de l'eau. Un barreau aimanté de 5 cm de long a été placé sous la grille, couplé à un agitateur magnétique sous le cristallisoir, pour créer un léger mouvement hydrodynamique dans l'eau, simulant ainsi l'effet de houle et assurant un renouvellement constant de l'eau en contact avec le film de crème solaire.

Un seul type de crème solaire a été appliqué sur six plaques de PMMA dans chaque cristallisoir, afin de multiplier la surface d'échange entre le film de crème et l'eau, et ainsi d'augmenter les chances de détection des sous-produits relargués dans l'eau. Ainsi dans chaque cristallisoir, 192 mg de crème sont étalés sur une surface de 150 cm^2 de PMMA, et mis au contact de 2,5 L d'eau de mer. Plusieurs cristallisoirs ont été préparés en parallèle pour permettre la comparaison de différentes formulations de crèmes solaires sous les mêmes conditions expérimentales.

Des prélèvements de 60 mL d'eau du cristallisoir ont été effectués à différents temps de vieillissement, à t=0, 20 min, 4 h, 24 h et 48 h, afin d'étudier la cinétique de relargage des filtres solaires. L'eau prélevée a ensuite été analysée pour quantifier le TiO_2 et les filtres UV organiques, en suivant les protocoles d'analyse présentés en précédemment sections 2.1.2.1 et 2.1.2.2.

Le contrôle de la température dans l'enceinte climatique a posé certaines difficultés, notamment en raison de la chaleur générée par les lampes Arc-Xenon. L'enceinte a eu des difficultés à maintenir une température stable en dessous de 40°C, et après plusieurs essais, une température de 34°C a été retenue comme la plus stable et la plus représentative des conditions environnementales visées. Par ailleurs, l'humidité relative de l'enceinte était régulée entre 30 et 40 %. Cette température, cumulée à l'agitation, a causé un problème d'évaporation de l'eau dans les cristallisoirs pendant l'expérimentation. Cela a dû être compensé par l'ajout d'eau ultrapure manuellement. Ainsi, 10 minutes avant chaque prélèvement d'échantillon, le niveau d'eau des cristallisoirs a été ajusté lorsque c'était nécessaire en ajoutant de l'eau ultrapure, afin de maintenir un volume constant. Ce processus d'ajustement a permis que les conditions expérimentales restent le plus constantes possibles tout au long de l'étude. De plus, il a possiblement favorisé la remise en suspension des sous-produits qui seraient collés aux parois des cristallisoirs, et ainsi facilité leur prise en compte dans l'analyse des filtres UV tout au long de l'étude.

Ce protocole a été réalisé en duplicat pour chaque crème solaire de cette étude. Par ailleurs, un second run expérimental a été effectué dans les mêmes conditions, mais sous lumière éteinte, afin d'étudier l'impact du rayonnement.



Figure 21 : Dispositif expérimental en enceinte climatique.

2.2.7. Génération de sous-produits de relargage de crème solaire

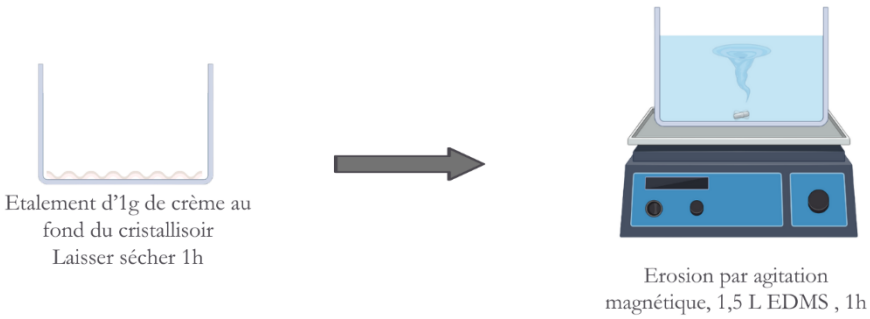


Figure 22 : Protocole de production de sous-produits de relargage de crème solaire.

Dans le but de développer un protocole permettant de générer des sous-produits de crème solaire en quantité suffisante pour les suites de la thèse, un mode opératoire a été envisagé, qui permettait de maximiser leur relargage. Celui-ci se voulait de plus transposable auprès d'autres laboratoires partenaires sans besoin de matériel spécifique, afin de délocaliser au besoin la production de sous-produits de crème solaire. Les sous-produits ainsi générés ont été utilisés notamment pour les études d'écotoxicologie présentées en section 2.3. et les mesures de sédimentation présentées en chapitre 2.2.7.

Notons que l'option d'une agitation directe de la crème solaire dans de l'eau de mer n'a pas été jugée suffisamment pertinente pour cette approche. En effet, le caractère filmogène de la formule cosmétique choisie implique nécessairement une étape de séchage après application sur une surface pour se révéler. Négliger cette étape entrainerait certainement la production de sous-produits de crème aux propriétés différentes et moins pertinentes.

Ainsi le protocole retenu repose sur l'érosion mécanique quasi-totale du film de crème solaire pré-étalé sur une surface. Pour cela, dans ce protocole, 1 g de crème solaire a été appliqué uniformément au fond d'un cristallisoir en verre de 3 litres, en utilisant un doigt ganté. La quantité appliquée (3,2 mg/cm^2) est 2,5 fois supérieure à la référence, dans le but d'augmenter la formation de sous-produits, de faciliter leur détection et leur quantification, et de permettre un ajustement adéquat des concentrations en vue des tests écotoxicologiques. La crème solaire a ensuite été laissée à sécher à température ambiante (environ 27 °C) pendant une heure.

Après cette phase de séchage, 1,5 litre d'eau de mer synthétique « Instant Ocean » a été introduit avec précaution dans le cristallisoir. Par la suite, une agitation a été appliquée en plaçant un barreau magnétique au fond du cristallisoir, en contact direct avec la crème. L'agitation a été maintenue durant une heure, provoquant une érosion mécanique de la couche de crème solaire et favorisant un transfert maximal des composants dans la phase aqueuse. Cette méthode accentuant le relargage au-delà de ce qui se produit dans un environnement naturel, permet d'obtenir une concentration élevée de résidus de crème solaire (en suspension ou dissous dans l'eau de mer synthétique) utilisables pour les expériences suivantes. Ces résidus, regroupés ici sous le terme de « sous-produits », correspondent aux composés libérés, incluant potentiellement tous les ingrédients de la matrice crème, dont les filtres UV.

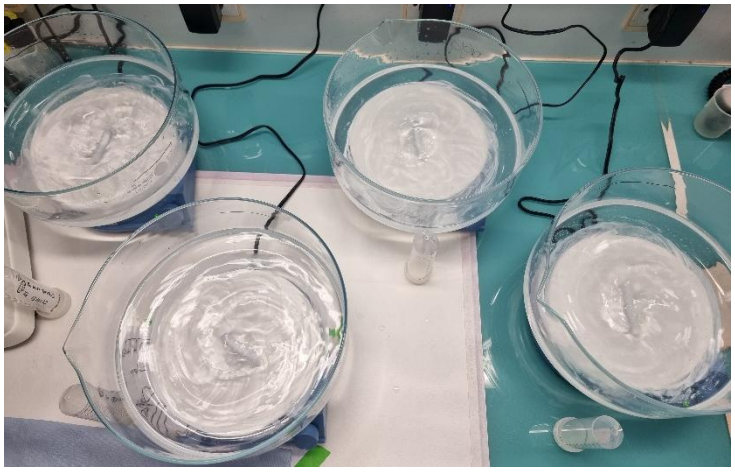


Figure 23 : Dispositif expérimental de production de sous-produit de relargage de crèmes solaire.

Deux échantillons d'eau de mer synthétique ont été prélevés au cours du temps : immédiatement après l'ajout de l'eau (t = 0), afin de déterminer la concentration initiale ; et le second, à t = 1 heure, une fois la phase d'agitation terminée. Ces échantillons ont été préparés et analysés selon les méthodes détaillées dans les chapitres sections 2.1.2.1 et 2.1.2.2. afin de quantifier le relargage de TiO_2 et des filtres UV organiques issus de la crème solaire.

À noter : pour ce protocole ainsi que pour celui de l'enceinte climatique, un échantillonnage a été testé en Falcon Plastique Métal Free et en verre ambré, afin de détecter d'éventuelles interactions des matériaux avec les filtres cibles. Les résultats, qui ne sont pas présentés dans ce manuscrit, ont révélé qu'il n'y avait pas d'effet significatif. Par conséquent, il a été décidé d'utiliser des contenants en plastique pour les manipulations ultérieures.

2.2.8. Distribution verticale dans la colonne d'eau

2.2.8.1. Reproduction d'une sédimentation de 24h en eau de mer synthétique

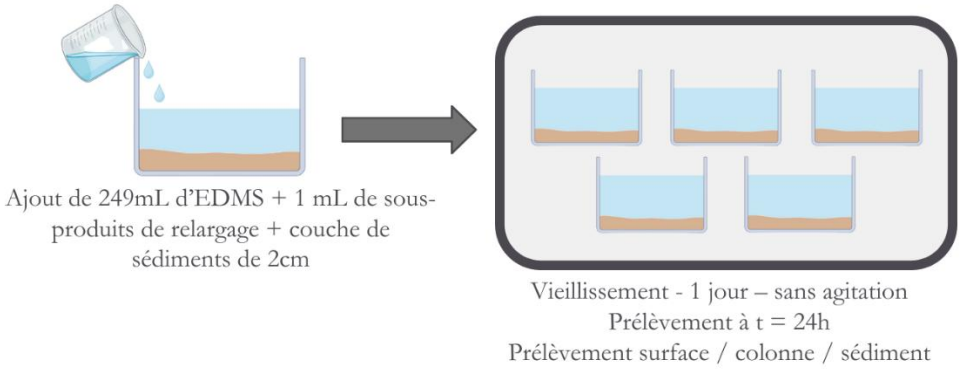


Figure 24 : Protocole de sédimentation 24h.

Afin de mieux comprendre le devenir vertical des sous-produits de la crème solaire relargués dans l'eau de mer, une expérimentation de sédimentation a été réalisée à partir des sous-produits générés au chapitre 2.2.6.

Du sédiment marin lavé à granulométrie fine (~0,25 – 0,30 mm) de chez Panreac Quimica Sau (211160.0416) a été utilisé. Le sédiment a été rincé trois fois à l'eau ultrapure. Un bécher de 250 mL a été préparé avec 2 cm de sédiment déposés au fond, et 240 mL d'eau de mer synthétique « Instant Ocean » ont été ajoutés délicatement afin de limiter le remaniement du sédiment. Les béchers ont été laissés au repos dix minutes pour permettre la sédimentation complète des particules remaniées. Un volume de 1 mL de la solution de sous-produit de crème solaire a été injecté à l'aide d'une pipette plongée à une profondeur de 3 cm et décrivant un cercle pendant l'injection, afin d'assurer une répartition homogène. Le bécher a ensuite été recouvert de papier aluminium afin de le protéger de toute contamination et du rayonnement solaire potentiel.

Après 24 heures de sédimentation, les 3 compartiments clés de ce système modèle ont été échantillonnés séparément afin de dresser un bilan de masse de la répartition des filtres UV dans la colonne



Figure 25 : dispositif expérimental de sédimentation sur 24h.

d'eau. La pellicule de surface a été prélevée à raison de 2 mL à l'aide d'une micropipette. 10 mL de la colonne d'eau ont été prélevés via micropipette à environ 3cm de profondeur. Le premier centimètre de la couche de sédiments a été échantillonné à l'aide d'une pipette Pasteur à l'ouverture élargie. Les échantillons ont été stockés dans des tubes Falcon Metal Free de 15 mL, conservés à 4°C et à l'abri de la lumière.

Cette expérimentation a été réalisée pour les six variantes de crème et réitérée en triplicat. De plus, en complément de cette approche en système modèle abiotique, la même démarche a été reproduite avec l'eau d'élevage des larves de poissons-clowns (voir détail en chapitre 2.3.) afin de détecter d'éventuels changements de devenir des sous-produits en présence de la matière organique excrétée par ces organismes.

L'eau et les sédiments prélevés ont été préparés et analysés conformément aux protocoles décrits précédemment (2.1.2.1 et 2.1.2.2. et 2.1.2.3.) afin de quantifier les relargages en TiO_2 (eaux et sédiments) ainsi qu'en filtres UV organiques pour les eaux.

2.2.8.1. Vitesse de sédimentation des crèmes solaires

Dans le but de définir une vitesse de clarification des résidus de crème solaire dans de l'eau de mer synthétique, des mesures de sédimentométrie ont été effectuées à l'aide d'un appareil Turbiscan LAB® (Formulaction Inc.). Cet appareil utilise une source lumineuse en proche infrarouge pour suivre les variations de transmission et de rétrodiffusion de la lumière à travers une dispersion, permettant ainsi d'analyser la cinétique de séparation des phases. L'objectif est de déterminer la vitesse à laquelle les résidus de crème solaire se déposent ou se dispersent dans l'eau de mer synthétique.

Bien que cette approche réduise la pertinence environnementale, il a été nécessaire, pour des raisons de sensibilité analytique, d'effectuer la mesure en dispersant directement la crème solaire dans l'eau de mer synthétique, sans étape de séchage préalable, par agitation au vortex afin d'obtenir une dispersion homogène. En effet, les concentrations des sous-produits de relargage étaient trop faibles pour être détectées par l'instrument.

Pour ce protocole, 0,05 g de crème solaire ont été dispersés dans 20 mL d'eau de mer synthétique « Instant Ocean », préalablement filtrée à 0,2 µm. Ce filtrage a permis d'éliminer les particules de sel susceptibles d'interférer avec la mesure par diffusion de lumière du Turbiscan. Une mesure de clarification à fréquence dégressive sur 24 heures a ensuite été lancée à température ambiante.

Le même protocole a été reconduit en présence de sédiment marin dans le but de rechercher une éventuelle clarification de la colonne d'eau accélérée par un effet d'hétéroagrégation de la crème avec le sédiment. 3 g de sédiment marin à granulométrie fine (environ 0,25 - 0,30 mm), fourni par Panreac Quimica Sau (référence 211160.0416), et préalablement lavé ont été introduits et mélangés avec la dispersion de crème solaire à t=0 en agitant le tout manuellement.

2.3. Ecotoxicologie des crèmes sur le poisson clown et la seiche

Précédemment, nous avons rappelé la présence de filtres UV issus des crèmes solaires dans les eaux côtières des zones de baignade. Nous avons également noté que les études écotoxicologiques sur ces filtres UV se concentraient principalement sur des espèces d'eau douce (*Danio rerio* et *Daphnia*) ou sur des coraux.

Certaines espèces d'intérêt économique, telles que la truite, le saumon, le loup de mer et le turbot, sont fréquemment utilisées dans des études écotoxicologiques. Cependant, ces espèces ne sont pas toujours adaptées aux tests impliquant le cycle de vie complet en laboratoire. Par exemple, le turbot ne pond qu'une seule fois par an, ce qui limite les possibilités expérimentales et complique la réalisation de tests répétés ou à grande échelle. Pour réaliser des bioessais similaires à ceux effectués avec le poisson-zèbre (*Danio rerio*), il est essentiel de choisir une espèce dont le cycle de vie peut être entièrement développé dans des conditions contrôlées, sans nécessiter de grandes installations ou de conditions naturelles complexes, comme la reproduction en milieu extérieur

L'objectif initial de cette étude était d'examiner deux espèces marines représentatives des écosystèmes méditerranéens (*Scophthalmus maximus,* turbot) et tropicaux (*Amphiprion ocellaris*, poisson-clown), exposées aux sous-produits de relargage de crème solaire, conformément aux protocoles décrits dans le chapitre 2.2.6. Cependant, en raison de l'indisponibilité de ponte chez le turbot, cette approche initiale a dû être modifiée. Ainsi, pour remplacer cette espèce, nous avons choisi d'effectuer des tests sur la seiche (*Sepia officinalis*), en utilisant des œufs sauvages qui ont pu être collectés en milieu naturel sur la zone de balancement des marées en mai.

Le mode d'exposition utilisé vise à se rapprocher des conditions naturelles, en simulant l'exposition des larves aux sous-produits de crèmes solaires, présents dans la colonne d'eau en se basant sur les concentrations en filtres UV généralement retrouvées sur le terrain. Ce modèle expérimental a pour objectif d'évaluer l'impact de ces filtres UV dans un contexte marin, en particulier leur effet sur les poissons lors de la métamorphose.

En reproduisant ces conditions, l'étude vise à mieux comprendre l'influence de l'exposition aux filtres UV sur les stades précoces du développement des poissons, et plus spécifiquement pendant la phase larvaire.

2.3.1. Justification du choix des espèces étudiées

2.3.1.1. Le poisson clown, *Amphiprion ocellaris*

Pour mener des tests écotoxicologiques sur les jeunes stades de vie de poissons, il est crucial de maîtriser l'élevage de ces espèces en laboratoire. Les espèces d'intérêt aquacole telles que la dorade royale (*Sparus aurata*) et le bar commun (*Dicentrarchus labrax*) nécessitent des infrastructures de grande taille et des conditions d'élevage complexes, rendant leur utilisation peu adaptée aux bioessais à petite échelle.

Le poisson clown (*Amphiprion ocellaris*) est un poisson marin tropical, caractéristique des récifs coralliens et associé de manière symbiotique aux anémones. Son rôle écologique et son mode de vie en font un indicateur pertinent pour l'étude des impacts des polluants dans ces écosystèmes complexes (Roux et al., 2019) et constitue un choix pertinent grâce à l'expertise en aquariophilie et à la maîtrise des techniques d'élevage en aquarium d'eau de mer, il est possible de reproduire et de suivre l'ensemble du cycle de vie de cette espèce en laboratoire (Pouil et al., 2020).

Son cycle de vie est dit biphasique (Figure 26), composé d'une phase larvaire pélagique suivie d'une phase juvénile benthique. Cette transition entre les deux phases est régulée par un processus biologique complexe, la métamorphose, qui entraîne une série de modifications anatomiques, morphologiques, physiologiques et comportementales. Ce processus permet à la larve de se transformer en un individu juvénile capable de s'adapter à un environnement côtier. La métamorphose est régulée par les hormones thyroïdiennes (HT), qui jouent un rôle central dans la modulation de l'expression génétique et orchestrent les changements nécessaires à l'adaptation du poisson au nouveau mode de vie benthique.

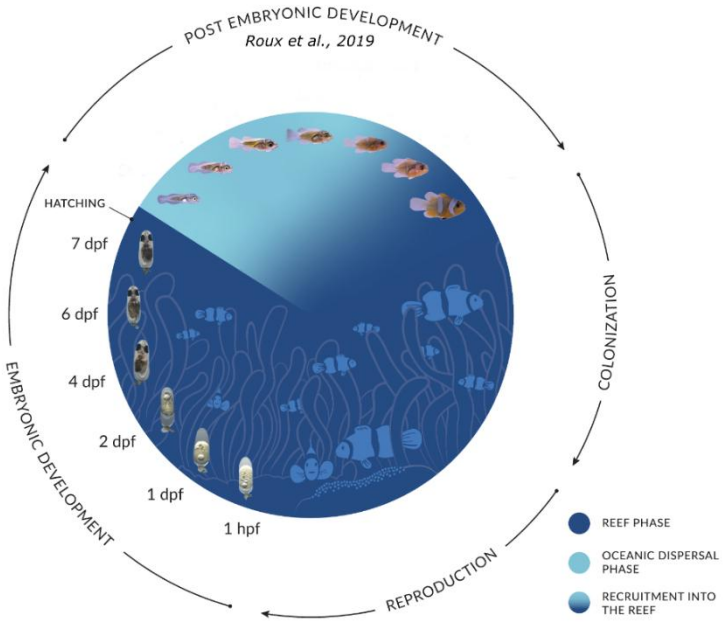


Figure 26 : Cycle de vie de *A. ocellaris* par Salis et al., 2021.

Au cours de cette métamorphose, plusieurs biomarqueurs spécifiques peuvent être utilisés pour suivre le développement des individus. Un biomarqueur est une caractéristique biologique mesurable qui permet d'évaluer un processus normal ou

pathologique, ou la réponse de l'organisme à une intervention ou un traitement. Il peut être de nature chimique, biologique ou moléculaire et est utilisé pour identifier des étapes spécifiques dans le développement, le métabolisme ou l'état de santé des individus. Parmi ces biomarqueurs, on trouve la croissance, la survie, le patron de pigmentation et l'expression des gènes impliqués dans la voie de synthèse des hormones thyroïdiennes. Ces indicateurs sont particulièrement importants dans le contexte de l'écotoxicologie, car ils permettent d'évaluer les effets des contaminants environnementaux, notamment des perturbateurs endocriniens, qui peuvent interférer avec la production et l'action des hormones thyroïdiennes. Ces substances chimiques peuvent altérer les processus hormonaux nécessaires à la métamorphose, ce qui affecte le développement normal des poissons.

La proximité relative des poissons clown avec des modèles établis comme le poisson-zèbre constitue un avantage pour les bioessais écotoxicologiques par rapport à d'autres poissons récifaux (Roux et al., 2020).

2.3.1.2. La seiche, *Sepia officinalis*

La seiche commune européenne (*Sepia officinalis*) est l'une des espèces de céphalopodes les plus étudiées pour ses capacités de camouflage et ses fonctions cognitives avancées, faisant d'elle un candidat prometteur pour les études en écotoxicologie comportementale (Darmaillacq et al., 2014). Cette espèce necto-benthique, c'est-à-dire qui évolue près du fond marin tout en se déplaçant librement dans l'eau, utilise un camouflage adaptatif pour se dissimuler des prédateurs. Elle mobilise plus de 30 éléments chromatiques différents afin de produire divers effets, notamment une coloration disruptive, une imitation des teintes du fond et des marques distrayantes. (Hanlon et al., 1988). Les chromatophores de *S. officinalis* sont régulés par la sérotonine et le glutamate, un système antagoniste permettant des changements rapides de couleur, tandis que d'autres neurotransmetteurs, comme les peptides apparentés à la FMRF amide et l'oxyde nitrique, contribuent au maintien de motifs chroniques (Loi and Tublitz, 2000; Mattiello et al., 2010). Ce contrôle sophistiqué du camouflage pourrait être perturbé par des contaminants, rendant cette espèce sensible aux effets neurotoxiques et aux perturbations neuroendocriniennes.

Dès l'éclosion, les chromatophores des juvéniles sont pleinement fonctionnels, et leur capacité de camouflage s'améliore avec l'âge (Dickel et al., 2005), ce qui permet la réalisation de tests comportementaux dès les premiers stades de vie. L'utilisation des jeunes seiches présente plusieurs avantages pratiques : leur petite taille requiert peu d'espace pour les installations d'élevage et les dispositifs expérimentaux, et les juvéniles, vulnérables aux contaminants, constituent un modèle pertinent pour les études écotoxicologiques. Leur taux élevé de succès d'éclosion et la possibilité d'obtenir des

nouveaux-nés en grand nombre à partir de grappes d'œufs collectées dans la nature facilitent leur élevage en laboratoire (Fiorito et al., 2015). Les premiers stades de vie sont particulièrement exposés aux contaminants En effet la période fin de printemps-début d'été correspond leurs premiers mois de vie et se déroulent dans les eaux côtières, riches en polluants anthropiques, avant de migrer vers les zones d'hivernage en haute mer (Miramand et al., 2006). Cette exposition est d'autant plus préoccupante que leur glande digestive, cruciale pour la détoxification, n'est pas complètement développée, limitant ainsi leur capacité à éliminer efficacement les substances toxiques (Lacoue-Labarthe et al., 2016).

Sepia officinalis présente un fort potentiel de bioaccumulation, influencé par sa croissance rapide, ce qui favorise l'accumulation de contaminants sans grand impact sur son coût énergétique, comparé à leur élimination (Bustamante et al., 1998b). Les céphalopodes, en tant que prédateurs et proies dans de nombreux réseaux trophiques, servent aussi de vecteurs pour le transfert de produits chimiques au long de la chaîne alimentaire (Bustamante et al., 1998a). Chez la seiche, la bioaccumulation des contaminants se fait par absorption directe de l'eau, des sédiments (pour les espèces fouisseuses), et par les voies trophiques (Bustamante et al., 2004, 2002). Les concentrations de contaminants chez les seiches peuvent varier selon des facteurs environnementaux comme la température ou le pCO_2, ainsi que selon des caractéristiques individuelles telles que l'âge, la taille ou le régime alimentaire (Lacoue-Labarthe et al., 2016; Penicaud et al., 2017).

Bien que *S. officinalis* ne soit pas officiellement reconnue comme espèce de référence, elle est aujourd'hui considérée comme un modèle émergent en neuro-éthologie cognitive, en écologie sensorielle et en écotoxicologie comportementale (Bassaglia et al., 2013).

Les céphalopodes, et en particulier *Sepia officinalis*, représentent ainsi un choix judicieux pour les recherches écotoxicologiques. Leur biologie unique, leur réponse aux contaminants et leur position écologique permettent d'explorer les effets potentiels des produits chimiques, renforçant notre compréhension de l'impact des contaminants dans les écosystèmes marins.

Dans cette étude, l'exposition aux contaminants a été réalisée par balnéation, afin de refléter une voie de contamination environnementale pertinente. Par ailleurs, des tests de réponse chromatophorique ont été effectués au cours des expériences, mais leur analyse n'ayant pas encore été menée, ils ne seront pas présentés dans ce manuscrit de thèse.

2.3.2. Protocole d'exposition des larves *A.ocellaris* (poisson clown)

Les expérimentations sur *Amphiprion ocellaris* ont été réalisées au sein de l'équipe EcoEvoDevo de l'UMR Biologie Intégrative des Organismes Marins, à l'Observatoire Océanologique de Banyuls-sur-Mer. Dans ce cadre, j'ai également séjourné sur place afin de participer directement à la mise en œuvre des manipulations expérimentales.

2.3.2.1. Préparation des solutions mères des crèmes solaires

La solution mère de résidus de crème solaire a été obtenue en reproduisant un protocole proche de celui mis en œuvre en chapitre 2.2.6. Une masse de 0,3 g de crème solaire est étalée sur le fond d'un bécher en verre, suivi d'un séchage dans une étuve (Stabilitherm, Thermo Scientific) à 40 °C pendant 1 heure. Après séchage, la crème a été remise en suspension dans 250 mL d'eau de mer filtrée à 1 micromètre sous agitation douce à l'aide d'un barreau magnétique, à température ambiante pendant 1 heure. La suspension a ensuite été filtrée sur un filtre en microfibres de verre GF/F (Whatman), présentant un seuil de coupure nominal d'environ 0,7 µm. Notons que des essais préalables de mise au point ont permis de vérifier que le signal d'absorption UV des filtres UV dans la solution mère n'était pas impacté par l'étape de filtration ; c'est-à-dire que les filtres UV n'ont pas été retenus sur la membrane. Les solutions mères ainsi obtenues à partir de chaque crème solaire étudiée ont été conservées dans des bouteilles en verre enveloppées d'aluminium à 4 °C.

Les concentrations théoriques des filtres UV dans les solutions mères ont été calculées d'après leurs concentrations respectives dans les crèmes solaires initiales (Tableau 5). Pour la crème solaire organique contenant 8 % d'octocrylène, la concentration de la solution mère est ajustée à 96 mg/L. Pour la crème solaire minérale, qui contient 2 % de TiO_2, la concentration de la solution mère est fixée à 24 mg/L. En utilisant la même méthode (préparation avec 0,3 g de crème solaire complète), une solution mère contenant 24 mg/L de TiO_2 et une autre contenant 96 mg/L d'octocrylène sont également produites afin de tester les deux concentrations.

Tableau 5 : Concentration théorique en g/L des filtres UV présents dans les crèmes solaires.

Nom	INCI	Concentration théorique (g/L)
Avobenzone	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	49
Ensulizole	PHENYLBENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID	20
Octocrylène	OCTOCRYLENE	80

Octisalate	ETHYLHEXYL SALICYLATE	40
Octinoxate	ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE	30
TiO_2 Hydrophile	TITANIUM DIOXIDE [NANO] SILICA AQUA	5
TiO_2 Hydrophobe	TITANIUM DIOXIDE [NANO] ALUMINA STEARIC ACID	15

2.3.2.2. Préparation du bioessai

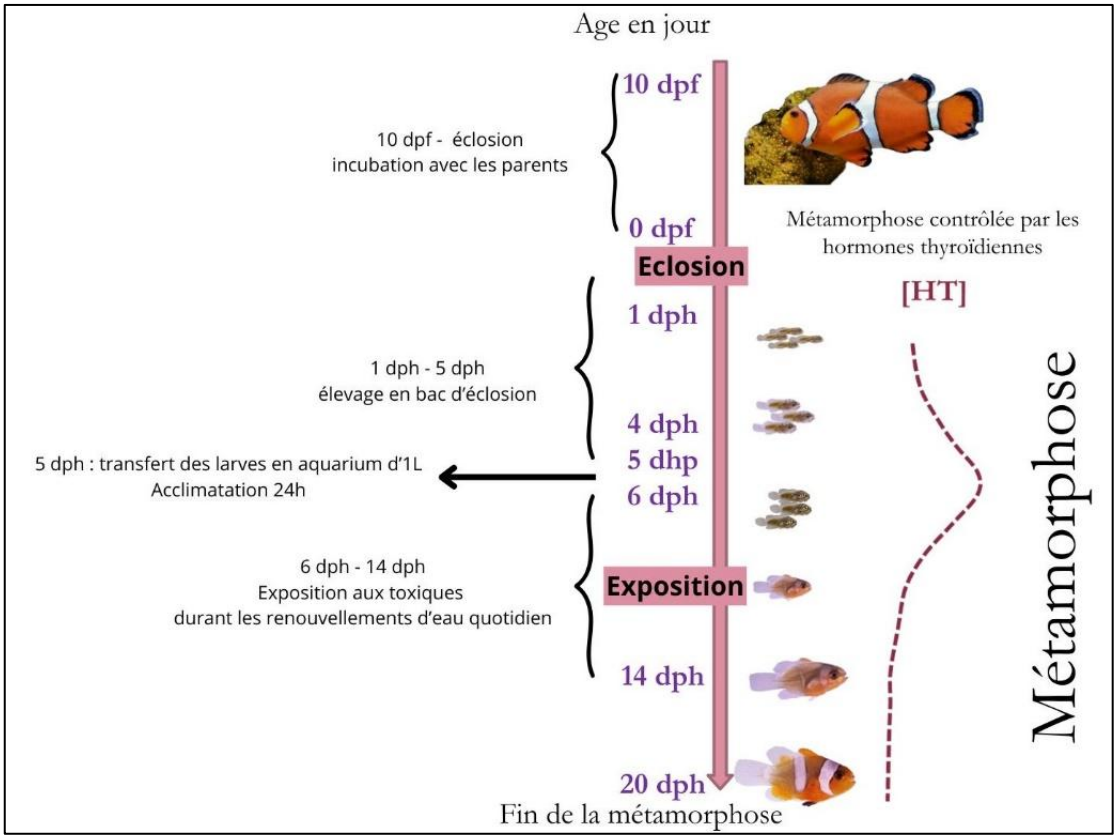


Figure 27 : Chronologie du développement larvaire et du bioessai lors de la métamorphose chez le poisson-clown. Les abréviations utilisées dans le schéma sont les suivantes : HT désigne les hormones thyroïdiennes, responsables du contrôle de la métamorphose des larves de poissons ; dpf (*days post fertilization*), est le nombre de jours apres la fécondation et dph (*days post hatching*) est le nombre de jours après l'éclosion.

Le protocole expérimental a été divisé en plusieurs étapes. Au cours de la phase embryonnaire de 10 jours (t = 10 dpf), les œufs ont été maintenus dans l'aquarium d'élevage des géniteurs. L'éclosion a eu lieu au dixième jour, dans un aquarium dédié, sans les géniteurs. Le lendemain de l'éclosion correspond à t = 1 dph. Les larves ont été élevées dans l'aquarium d'éclosion pendant les cinq premiers jours, avant d'être transférées dans les aquariums d'expérimentation.

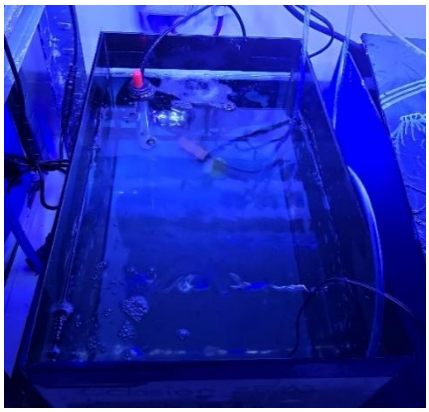


Figure 28 : Bac d'éclosion et d'élevage jusqu'à 5dph des larves d'*A.ocellaris*.

La salle expérimentale était équipée de deux bacs de 40 x 30 x 100 cm, chacun contenant jusqu'à huit aquariums de 14 x 14 x 14 cm. L'eau des bacs était chauffée à l'aide de deux résistances (Visitherm 150W, Aquarium System) et homogénéisée par deux pompes à eau (MaxiJet 500, Aquarium Systems) afin de maintenir une température de 26°C dans les aquariums d'élevage (contrôlée avec un thermostat (Heat Controller Duo II, Aqua Medic). Une photopériode LD 14:10 a été appliquée (rampe LED Lumivie, Aquavie). Avant le transfert des larves, chaque aquarium a été rempli d'un litre d'eau de mer issue de la structure d'élevage.

Les larves ont été transférées dans les aquariums le cinquième jour à raison de 20 larves par aquarium, soit un total de 160 larves. Une phase d'acclimatation de 24 heures a été respectée avant le début de l'exposition.

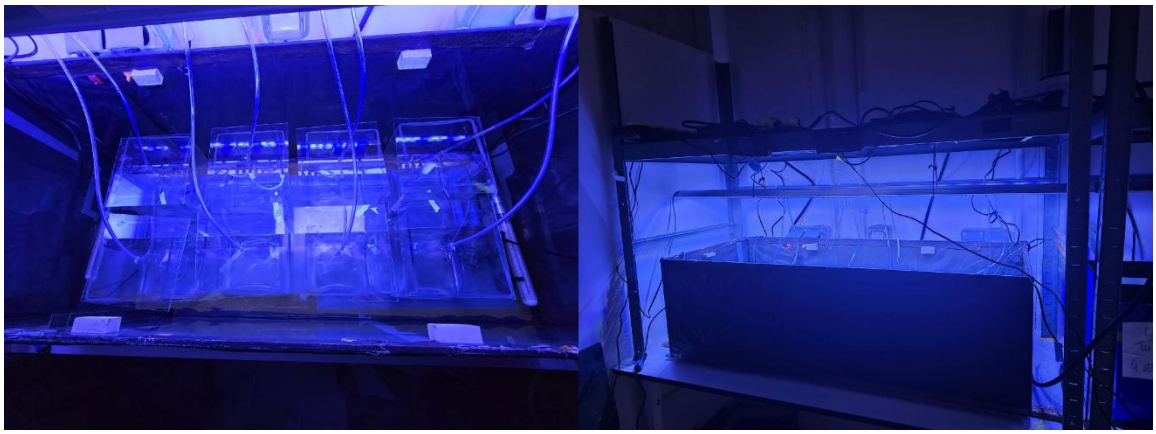


Figure 29 : Dispositif expérimental d'élevage larvaire d'*A.ocellaris.*

2.3.2.3. Exposition des larves aux conditions expérimentales

Les larves ont été exposées aux différentes conditions expérimentales à partir du sixième jour post-éclosion (6 dph) et jusqu'au quatorzième jour (14 dph), soit 8 jours d'exposition. Elles ont été nourries quotidiennement avec une solution de *Nannochloropsis oculata*, 200 000 *Brachionus plicatilis*, et des nauplii d'*Artemia salina* (3 nauplii/mL) à partir du cinquième jour.

2.3.2.4. Renouvellement de l'eau et exposition aux résidus de crème solaire durant le bioessai

Chaque jour, un quart du volume total de l'eau de chaque aquarium a été renouvelé avec de l'eau de mer contenant les résidus de crème solaire. Des solutions filles ont été préparées quotidiennement à partir des solutions mères afin de maintenir des concentrations d'exposition constantes tout au long des bioessais.

Trois séries d'expériences ont été menées sur une durée de 8 jours chacune. Lors de la première manipulation (Bioessai 2), les organismes ont été exposés à des résidus de crème minérale à une concentration de 4,8 µg/L de TiO_2, à des résidus de crème complète contenant 19,2 µg/L d'octocrylène, ainsi qu'à une condition témoin (CTRL) et une condition de crème sans filtre (CSF). Pour la seconde manipulation (Bioessai 3), la concentration de TiO_2 dans la condition crème minérale a été augmentée à 240 µg/L, tandis que la condition crème complète a été maintenue à 19,2 µg/L d'octocrylène, avec toujours les conditions contrôle (CTRL) et crème sans filtre (CSF). Enfin, les bioessais 5 et 6 ont été réalisées avec une exposition aux résidus de crèmes organique et complète, toutes deux à une concentration de 19,2 µg/L d'octocrylène, ainsi qu'une condition témoin (CTRL).

2.3.2.5. Échantillonnage et analyse des larves

À l'issue des 8 jours d'exposition, chaque larve a été anesthésiée dans une solution de MS-222 (Sigma-Aldrich) à 200 mg/L, puis photographiée au stéréomicroscope (SteREO Discovery V20, ZEISS). Après un bref passage sur du papier absorbant chaque larve a été pesée sur une balance de précision. Chaque larve a été finalement euthanasiée par immersion dans l'azote liquide et conservée à -80 °C pour les analyses ultérieures (non réalisées au cours de cette thèse).

L'ensemble de ce schéma expérimental, référencé sous le numéro APAFIS #46173-2023120413084528, a reçu un avis favorable après évaluation par le comité éthique N°36, le 21/03/2024.

2.3.2.6. Analyse de la survie et des caractéristiques morphologiques des larves

La survie des larves a été analysée par la méthode de Kaplan-Meier (Kaplan and Meier, 1958), et les courbes de survie ont été comparées entre groupes à l'aide du test log-rank (Mantel-Cox).

Pour les mesures biométriques, la longueur standard et la hauteur maximale du corps de chaque larve ont été mesurées sur les photographies en utilisant le logiciel ImageJ. La normalité des données a été vérifiée par le test de Shapiro-Wilk et l'homogénéité des variances par le test de Brown-Forsythe. En l'absence de normalité, un test de Kruskal-Wallis a été appliqué ; sinon, un test ANOVA suivi d'un test post hoc de Tukey.

2.3.3. Protocole d'exposition des larves *Sepia officinalis* (seiche)

Les expérimentations sur *S.officinalis* ont été réalisées au sein du laboratoire LIENSs UMR 7266 (La Rochelle Univ. /CNRS) avec la collaboration de Christel Lefrançois, partenaire du projet ANSES Filtre-UV.

2.3.3.1. Protocole de collecte et d'évaluation des seiches : méthodologie expérimentale et suivi des paramètres biométriques

Les œufs de seiche ont été collectés dans le secteur de la Plage du Roux à LaRochelle (46.136869, -1.153510). Les grappes d'œufs ont été placées dans des aquariums dotés d'un système de bullage d'air, avec un renouvellement quotidien de 30 % de l'eau pour maintenir des conditions optimales.

Série 1 – 18 seiches ont été placées dans chaque aquarium pour les conditions expérimentales suivantes : contrôle, matrice, formulation complète, filtres UV minéraux, et filtres UV organiques directement après éclosion. Cette série de cinq aquariums est désignée « Série 1 ». Une contamination quotidienne a débuté à partir de cette date pour une durée totale de 26 jours. Les seiches ont été nourries quotidiennement ad libitum avec des crevettes vivantes. La température était la même dans les aquariums et a oscillé entre 18,3 et 23,0°C, pour une température moyenne de 20,4°C.



Figure 30 : Individu juvénile de *Sepia officinalis* en condition expérimentale.

Série 2 - 18 seiches nouvellement écloses ont été transférées dans cinq autres aquariums, reprenant les 5 mêmes modalités expérimentales étudiées (contrôle, matrice, formulation complète, filtres UV minéraux, et filtres UV organiques), constituant ainsi un second ensemble de réplicas. Cette seconde série de cinq aquariums est désignée « Série 2 ». La contamination y a débuté, pour une durée cumulative d'exposition de 26 jours. Comme pour la Série 1, les seiches ont été nourries quotidiennement ad libitum avec des crevettes vivantes. Les conditions de température étaient similaires avec une température moyenne de 20,6°C, ayant oscillée entre 18,3 et 23,0°C.

Des mesures biométriques ont été effectuées sur les seiches à t = 7 et 32 dph pour la Série 1 et à t = 8 et 29 dph pour la Série 2. Sur cette même période, des tests

comportementaux ont été menés pour chaque série. Les résultats étant en cours d'analyse, ils ne sont pas présentés dans ce manuscrit.

2.3.3.2. Méthodologie de préparation des solutions mères

La solution mère de sous-produits de crème solaire a été préparée de manière à obtenir une concentration initiale de 96 mg/L en octocrylène, dans le but d'être diluée à une concentration cible finale de 9,6 µg/L dans les aquariums expérimentaux. Cette concentration cible, correspond à la concentration maximale d'octocrylène mesurée au cours de la campagne de d'analyses des eaux de plage de Méditerranée à Palavas les Flots, menée en 2020-2021 (Thallinger et al., 2023). Pour les crèmes ne contenant pas ce filtre UV (sans filtres, minérale, TiO_2 hydrophile et TiO_2 hydrophobe), le même protocole a été appliqué afin de maintenir des proportions équivalentes entre les différents composants de la matrice crème.

Cette concentration de sous-produits a été obtenue en dispersant 0,3 g de crème dans 250 mL d'eau de mer, conformément au protocole précédemment utilisé pour les expériences sur les poissons-clowns, et inspiré de la méthode décrite en chapitre 2.2.6. Cette approche garantit une préparation standardisée avant dilution dans les conditions expérimentales. Au cours des étapes suivantes, les solutions étaient recouvertes d'un papier aluminium dans la mesure du possible, afin de limiter l'exposition à la lumière, qui contribue à la dégradation des filtres UV. Après le retrait de l'échantillon de l'étuve, 250 mL d'eau filtrée ont été ajoutés. Un barreau aimanté a ensuite été déposé au centre du bécher à l'aide d'une pince, et le bécher placé en agitation magnétique pendant 1 heure.

Ensuite, la solution mère a été filtrée sur filtres en fibre de verre à un seuil de coupure de 0,7µm. Des petits volumes ont été pratiqués avec changement du filtre régulièrement pour éviter le colmatage. Le filtrat obtenu constitue la solution mère. Une solution mère correspondant à la crème complète, à la crème matrice, à la crème minérale, et à la crème organique a été produite chaque semaine, servant à contaminer les aquariums correspondants. Il est à noter qu'aucune solution n'est utilisée au-delà de 7 jours. Des manipulations préliminaires, réalisées par une approche spectrophotométrique, ont montré que les solutions mères restent stables pendant cette période, en prenant comme référence l'octocrylène. Sur cette période de 7 jours, chaque solution mère est conservée au réfrigérateur.

2.3.3.3. Protocole de contamination des aquariums



Figure 31 : Dispositif expérimental d'élevage larvaire de *Sepia officinalis*.

La contamination des eaux d'exposition a été effectuée par ajouts quotidiens de 0,5 mL de la solution mère dans les aquarium contenant un volume d'eau de mer de 5 L.

Les seiches ont été exposées 26 jours cumulés à leur traitement. Pendant les 10 premiers jours, avant chaque nouvel ajout de contaminant, l'aquarium était siphonné d'environ 1 L d'eau afin d'éliminer les déchets de nourriture. Ensuite, les 0,5 mL de solution mère étaient injectés, et immédiatement après un litre d'eau neuve était ajouté, représentant un changement de 20 % du volume total des aquariums de 5 litres.

A partir du 11ème jour, en raison de l'augmentation de la biomasse des seiches et des besoins en nourrissage, un changement de 20 % n'a plus été suffisant pour maintenir une bonne qualité d'eau. Les aquariums étaient donc entièrement nettoyés chaque jour. Pour cela, les seiches étaient pêchées délicatement et placées dans un cristallisoir. L'aquarium était vidé et nettoyé. Pour assurer un bon mélange au moment de la contamination, l'aquarium nettoyé était rempli avec 4 litres d'eau avant d'y replacer les seiches. Les 0,5 mL de solution mère de contaminants étaient injectés dans chaque aquarium respectif, et immédiatement après un dernier litre d'eau de mer était ajouté, ce qui permettait d'homogénéiser la masse d'eau.

Le matériel utilisé pour la contamination a inclus une pipette en verre, une épuisette et une éponge de nettoyage, constituant un kit par aquarium (c'est-à-dire par traitement) afin d'éviter la propagation des éléments contenus dans chacune des solutions mères d'un aquarium à l'autre. Pour vérifier les concentrations d'exposition des animaux, des prélèvements d'eau des aquariums ont été effectués.

2.3.3.4. Protocole de biométrie des seiches

La biométrie a été réalisée, sans anesthésie. Les seiches, étant petites à ce stade, elles ont été pesées par groupes de cinq individus, ce qui a permis d'obtenir un poids de groupe plutôt qu'un poids individuel. Pour l'évaluation de la taille, une photo a été prise afin d'estimer la longueur du manteau chez chacun des individus à l'aide du logiciel ImageJ.

Le protocole a été exécuté comme suit : entre trois et cinq seiches sont pêchées et placées dans une boîte de pétri en verre contenant de l'eau (la boîte de pétri ayant été préalablement tarée). Cette boîte de pétri a été placée sur du papier millimétré pour faciliter la prise de mesures. Trois photos ont été prises, car les seiches se déplacent, rendant difficile l'obtention d'une bonne mise au point sur l'ensemble. Le poids de la boîte de pétri contenant les cinq seiches a ensuite été déterminé, et les seiches ont été replacées dans leur aquarium d'origine.

Pour la biométrie suivante, le même protocole a été appliqué, à la différence que la prise de photo et la pesée ont été réalisées individuellement pour chaque seiche.

Les variables pouvant être estimées à partir de ces mesures incluent : le taux de croissance massique du groupe pour chaque aquarium (c'est-à-dire pour chaque traitement), le taux de croissance métrique basé sur la longueur du manteau, la distribution de taille et la distribution de masse après 26 jours de contamination, ainsi que la mortalité.

Résultats :
Détection et quantification des filtres UV dans les eaux de plage

3. Résultats : Détection et quantification des filtres UV dans les eaux de plage

3.1. Cas de la plage de Palavas-les-Flots

3.1.1. Evolution temporelle des concentrations en filtres UV dans l'eau (2020-2021)

Les résultats obtenus au cours des deux années de suivi sur le site de Palavas-Les-Flots font l'objet de l'étude présentée dans l'article de Thallinger et al. (2023).

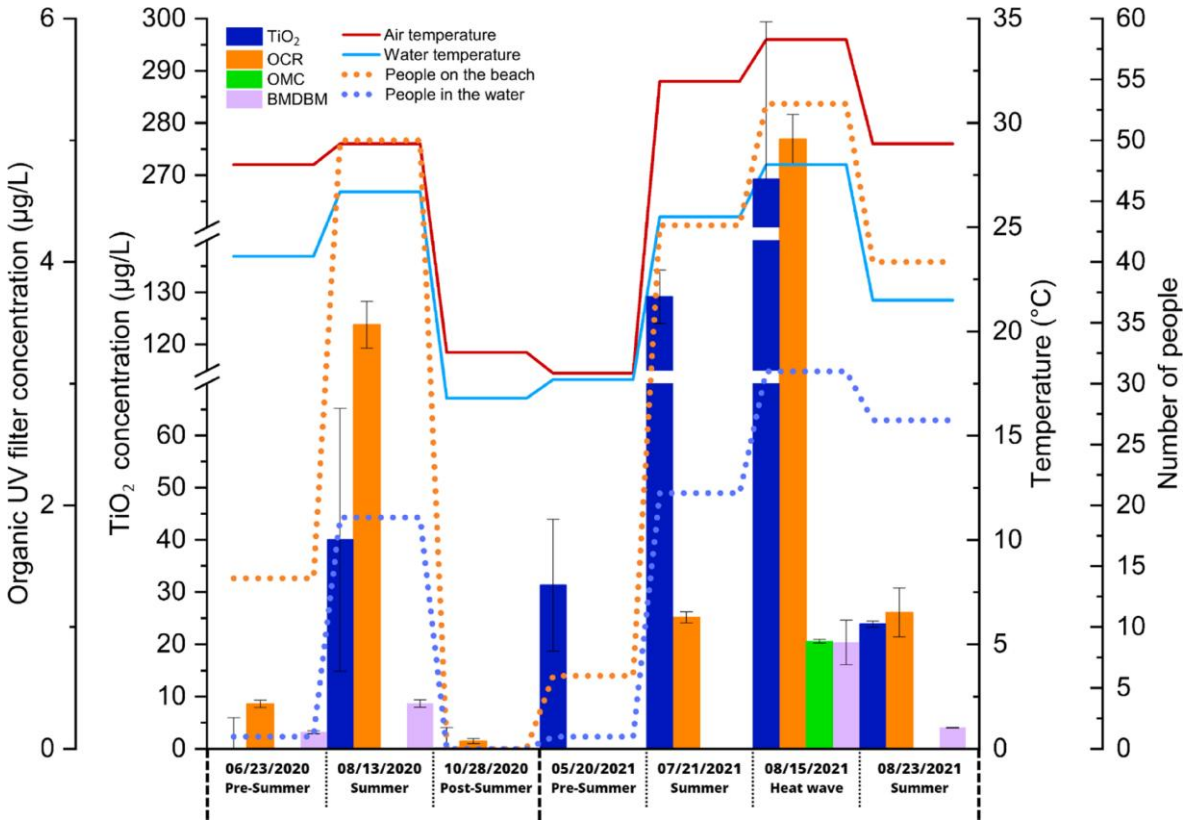


Figure 32 : Concentrations de filtres UV organiques et minéraux trouvées dans la colonne d'eau de Palavas-les-Flots à 16h00 sur six jours différents au cours de 2020-2021. L'OMC n'a pas été détecté en 2020. Les températures de l'air et de l'eau et le nombre de personnes dans le couloir de plage étudié sont également rapportées. (OCR = Octocrylène ; BMDBM = Avobenzone)

Présentées en Figure 32, les concentrations des 4 filtres UV minéraux et organiques dans la colonne d'eau sont données pour 7 périodes différentes échantillonnées chacune à 16h00. Cette heure d'échantillonnage a été choisie car elle correspond au pic de fréquentation de la plage pendant les périodes estivales, de sorte que les concentrations de filtres UV les plus contrastées sont attendues en fonction des saisons. Ces valeurs sont mises en parallèle avec les données de fréquentation des plages, de nombre de baigneurs et de températures de l'air et de l'eau enregistrées aux mêmes moments d'échantillonnage. Une saisonnalité apparaît à l'échelle de 2 ans présentée ici, où les périodes estivales sont caractérisées par des températures de l'eau et de l'air plus élevées couplées à une affluence touristique plus intense. La température de l'air a évolué de 18°C en octobre 2020 à plus de 28°C en été, pour atteindre un maximum de 34°C lors de la canicule enregistrée ici le 15 août 2021. Dans le même temps, la température de l'eau a évolué respectivement de 16°C à plus de 20°C et jusqu'à 28°C, tandis que la fréquentation des baigneurs variait de 0 à 53 personnes sur la plage et de 0 à 30 dans l'eau. Pour rappel, ces valeurs sont données par 20 m de largeur du couloir de plage étudié. En ce qui concerne le vent, aucun épisode particulier n'a été observé au cours des journées estivales étudiées qui aurait pu influencer la fréquentation habituelle.

Généralement, la forte fréquentation des plages s'est produite en même temps que les concentrations élevées de filtres UV trouvées dans l'eau et inversement. Les quatre filtres UV étudiés apparaissent généralement ensemble dans le signal mesuré, mais le TiO_2 a toujours été trouvé en plus grande quantité que les filtres UV organiques, et parmi ces derniers, l'octocrylène s'est avéré beaucoup plus concentré que l'avobenzone ou l'OMC (moyennes 2020 à 16h00 = 20,1 µg/L TiO_2, 1,5 µg/L OC, 0,2 µg/L AVO). En 2020, cette gamme donnait TiO_2 = 13,3×OC et OC = 9,4×AVO. De plus, ce contraste était encore plus prononcé en 2021 où le TiO_2 a été trouvé à des concentrations plus élevées, donnant en moyenne TiO_2 = 61,2× OC et OC = 5,3×AVO. Durant la canicule, les quatre filtres UV ont atteint leur concentration maximale mesurée, soit 269,2 ; 5,0 ; 0,9 et 0,9 µg/L pour le TiO_2, OC, AVO et OMC, respectivement.

En plus de la saisonnalité, nous avons observé une tendance à l'augmentation de la concentration de TiO_2 retrouvée dans les eaux de baignade entre 2020 et 2021. Or cette tendance ne s'associe pas à une augmentation de la fréquentation de la plage qui reste similaire. Cette augmentation pourrait être liée à un intérêt croissant des consommateurs pour des produits prétendument plus sûrs pour eux et/ou pour l'environnement.

Par exemple, parmi d'autres labels qui pourraient être privilégiés dans cette perspective, le label BIO bénéficie d'une large visibilité et interdit les filtres UV organiques, ce qui peut entraîner une consommation plus élevée de produits minéraux. Il existe également une tendance générale à une couverture de concentration de filtres UV plus élevée en 2021 qu'en 2020, malgré le fait que la fréquentation des plages a été similaire au cours des deux années étudiées. Enfin, l'apparition de TiO_2 dans l'eau le 20 mai 2021 pourrait s'expliquer par la présence relativement plus élevée de personnes sur la plage, par rapport à la période pré-été 2020.

3.1.2. Distribution verticale et persistance des filtres UV dans la colonne d'eau

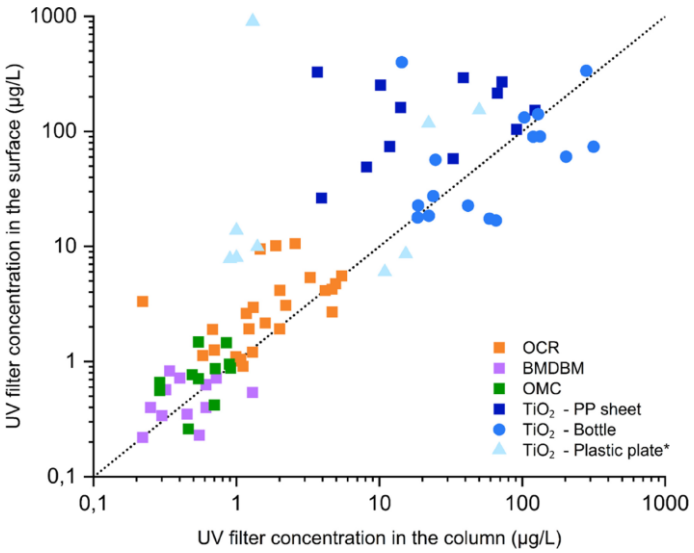


Figure 33 : Concentrations de filtres UV mesurées dans la couche de surface supérieure de l'eau par rapport à celles de la colonne d'eau, et en fonction de la méthode d'échantillonnage utilisée pour la couche de surface. Ces valeurs sont des moyennes triples. Tous les temps d'échantillonnage sont représentés. *Adapté de la réf (Labille et al., 2020b)

La Figure 33 présente toutes les concentrations de filtres UV mesurées à chaque date et heure échantillonnée, dans la couche de surface de l'eau en fonction de celle de la colonne d'eau mesurée au même point et à la même heure. La droite y = x est tracée pour faciliter la lecture, car les données apparaissant au-dessus de cette ligne correspondent aux cas de surconcentration du filtre UV dans la couche de surface supérieure par rapport à la colonne, et inversement. Concernant le mode d'échantillonnage de la couche de surface supérieure, les données du filtre UV organique présentées correspondent uniquement au mode d'échantillonnage à la bouteille réalisé en 2021, tandis que pour le TiO_2, les résultats du prélèvement par bouteille en 2021 sont comparés à ceux obtenus avec les feuilles absorbantes en polypropylène utilisé en 2020, et à un autre mode de prélèvement proposé dans la littérature, qu'est la pelle de ménage, faisant office de collecteur et entonnoir à la fois (Labille et al., 2020b).

Concernant les filtres UV organiques, leurs concentrations globales dans l'eau sont inférieures de deux ordres de grandeur à celles du TiO_2, et suivant un classement OC>OMC>AVO. Parallèlement, en termes de quantités consommées, le AVO prédomine généralement. En effet, selon l'application INCI BEAUTY qui renvoie une liste d'ingrédients lorsqu'un produit commercialisé est scanné avec un smartphone, après une

enquête de 30 jours en 2021, la présence de filtres UV dans les produits scannés par les consommateurs était du TiO_2= 33,5 %, OC= 54,7 %, AVO= 67 % et OMC= 20 %. Il convient de noter que le classement des concentrations trouvé ici dans les eaux de baignade ne reflète pas seulement les proportions d'utilisation dans les produits mais également le devenir respectif et les durées de persistance de ces produits chimiques dans le système marin (Tableau 6). La photodégradation de l'OC, de l'OMC et de l'AVO dans l'eau de mer a été rapportée par (Celeiro et al., 2019), Les auteurs ont mesuré des valeurs de demi-vie de > 60 min pour OC et OMC et 5 min pour AVO. Cela pourrait expliquer pourquoi l'AVO a été mesuré ici en moins grande concentration que l'OC ou l'OMC alors qu'il est beaucoup plus présent dans les produits utilisés par les consommateurs.

Tableau 6 : Perte linéaire de la série de filtres UV en figure 33 et caractéristiques des différents filtres UV.

	AVO	OMC	OC	TiO_2 PP sheet	TiO_2 bottle	TiO_2 plastic plate
Linear slope	0.78 ± 0.15	1.28 ± 0.17	1.35 ± 0.23	2.26 ± 0.79	0.68 ± 0.22	3.48 ± 5.51
R-Square	0.72	0.85	0.59	0.41	0.39	0.05
Solubility	2.2	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Log Kow	2.41	5.80	7.35			
Persistence (min)	30 (Manasfi et al., 2017)	90 (Manasfi et al., 2017)	256 (Jentzsch et al., 2019)			

Concernant la répartition verticale des trois filtres UV organiques entre la couche de surface de l'eau et la colonne d'eau, trois tendances différentes peuvent à peine être distinguées dans la figure 33. Mais elles deviennent plus évidentes lorsqu'on compare la pente moyenne de chaque série (Tableau 6), qui reflète la tendance du filtre UV à se sur-concentrer dans la couche de surface par rapport à la colonne d'eau. Cette surconcentration en surface est plus prononcée pour l'OC, suivi de l'OMC, alors que la pente pour AVO <1 suggère plutôt une légère sous-concentration dans la couche de surface. Ceci est en bon accord avec les valeurs de log K_{ow}, 7,35 pour l'OC, 5,80 pour l'OMC et 2,41 pour le AVO. Néanmoins, en plus du K_{ow} le plus faible pour le AVO et de sa solubilité plus élevée, d'autres éléments doivent provoquer la sous-concentration de la molécule dans la couche de surface observée ici. En effet, une molécule dissoute de manière homogène dans l'eau devrait avoir une pente de 1, mais la pente pour AVO est de 0,78. Nous émettons l'hypothèse qu'un tel fractionnement était en réalité dû à la cinétique de dégradation plus rapide de l'AVO se produisant dans la couche de surface, où la photolyse est probablement plus forte. À l'inverse, un tel effet n'a pas pu être observé avec les deux autres filtres UV organiques car leur hydrophobie plus élevée, associée à une demi-vie plus élevée, tendent tous deux à une surconcentration dans la couche de surface. Cette hypothèse est confortée par les pentes >1 obtenues pour l'OC et l'OMC.

Il convient de noter qu'en plus de la couche de surface supérieure et des compartiments de la colonne, les sédiments n'ont pas été étudiés ici en tant que puits potentiel pour les

filtres UV organiques. Néanmoins, cela pourrait aussi jouer un rôle dans leur devenir environnemental, en particulier pour l'OC plus lipophile pour lequel une dissipation rapide de l'eau vers les sédiments a été rapportée ("Registration Dossier - ECHA," n.d.).

Concernant le filtre UV minéral, la nette surexpression mesurée par rapport aux homologues organiques se confirme à nouveau en figure 33. Cela peut être dû à la persistance plus élevée du TiO_2 dans l'environnement, car ce minéral a une très faible solubilité. En outre, cela pourrait également être dû à la capacité des filtres UV organiques à traverser la barrière cutanée, tandis que les filtres particulaires comme le TiO_2, même dans la gamme de taille nanométrique, ne peut pas passer plus qu'à un très faible degré (Poland et al., 2013) et sont donc davantage emportés par les eaux de baignade. En effet, il a déjà été démontré que la plupart des filtres UV organiques présents dans une crème solaire étaient retrouvés dans le plasma sanguin de volontaires humains peu après l'application du produit sur leur peau (Matta et al., 2020, 2019), et cela ne dépend pas du type de formulation. De plus, les concentrations plasmatiques maximales moyennes des 6 filtres UV étudiés dans ce travail étaient supérieures à 0,5 ng/mL, dès le premier jour après une seule application. Il est intéressant de noter que cette concentration se situe à un niveau comparable à celui rencontré ici dans les eaux de baignade. On peut donc raisonnablement soupçonner que le facteur de rétention des filtres UV par l'organisme consommateur est plus élevé pour les filtres UV organiques que pour les filtres UV minéraux et particulaires plus gros comme le TiO_2. Cela pourrait donc probablement contribuer au classement des concentrations trouvé dans les eaux de baignade, ici et dans des études antérieures (Labille et al., 2020b; Tovar-Sánchez et al., 2013).

Concernant l'effet du mode d'échantillonnage de l'eau de surface, les données sont plutôt disparates, et différentes tendances apparaissent. La bouteille a conduit à des données relativement réparties autour de la ligne droite, suggérant une moindre différenciation verticale du TiO_2, tandis que les feuilles absorbantes en polypropylène et la pelle de ménage ont tous deux conduits à des résultats montrant une surconcentration dans la couche de surface supérieure de l'eau. Ces différences peuvent être discutées en termes de recommandation sur le mode d'échantillonnage le plus adapté pour analyser la couche de surface de l'eau. Il est plutôt difficile d'échantillonner uniquement la partie supérieure de l'eau de mer avec la bouteille, car l'ouverture de 2 cm implique une faible précision dans la hauteur d'échantillonnage, ce qui, ajouté à la houle et au clapotis de l'eau, rend probable l'échantillonnage sur une hauteur d'eau plus profonde que souhaitée, malgré les soins apportés. De plus, une pente <1 a été obtenue pour TiO_2, indiquant une concentration moyenne plus faible dans la couche de surface que dans la colonne d'eau. Nous émettons l'hypothèse que la forme particulaire de TiO_2, probablement agrégé dans l'eau de mer, a favorisé sa sédimentation, ce qui a entraîné son élimination plus rapide des centimètres supérieurs de la colonne d'eau.

L'échantillonnage via les feuilles absorbantes en polypropylène (PP) apparaît plus concluant quant à l'hypothèse selon laquelle certains filtres UV hydrophobes seraient plus concentrés, flottant en surface que dissous dans la colonne d'eau en vrac. Mais, une forte

limitation est que cela ne permet pas une quantification précise du volume d'eau pris en compte. Le mode d'action de cet outil d'échantillonnage étant bidimensionnel, il implique un biais dans l'estimation de la hauteur de la couche d'eau effectivement recouverte. Cette épaisseur de couche peut ne pas correspondre strictement à celle de la feuille (0,5 mm), mais pourrait également inclure un volume d'eau proche du dessous de la feuille dans lequel les filtres UV sont attirés et fixés sur le PP hydrophobe, étant finalement également quantifiés. Cette distance d'action étant inconnue, il est difficile de la convertir en un volume d'eau distinct. Ici, nous avons utilisé 1 mm d'épaisseur de couche d'eau comme approximation pour les besoins de la conversion et de la comparaison proposées en figure 33.

Enfin, les prélèvements par la pelle de ménage utilisés dans le passé ont clairement confirmé l'hypothèse selon laquelle les filtres UV hydrophobes se retrouvent plus concentrés dans la couche de surface supérieure. Il est également facile à mettre en place car le côté fin de l'outil et l'entonnoir intégré que constitue sa poignée permettent de récupérer facilement les 1 cm supérieurs d'eau et de verser rapidement l'échantillon dans un récipient approprié. Il apparaît, pour l'instant, comme le mode d'échantillonnage des couches de surfaces de l'eau de mer le plus approprié.

3.1.3. Hétérogénéité horizontale des concentrations en filtres UV dans l'eau

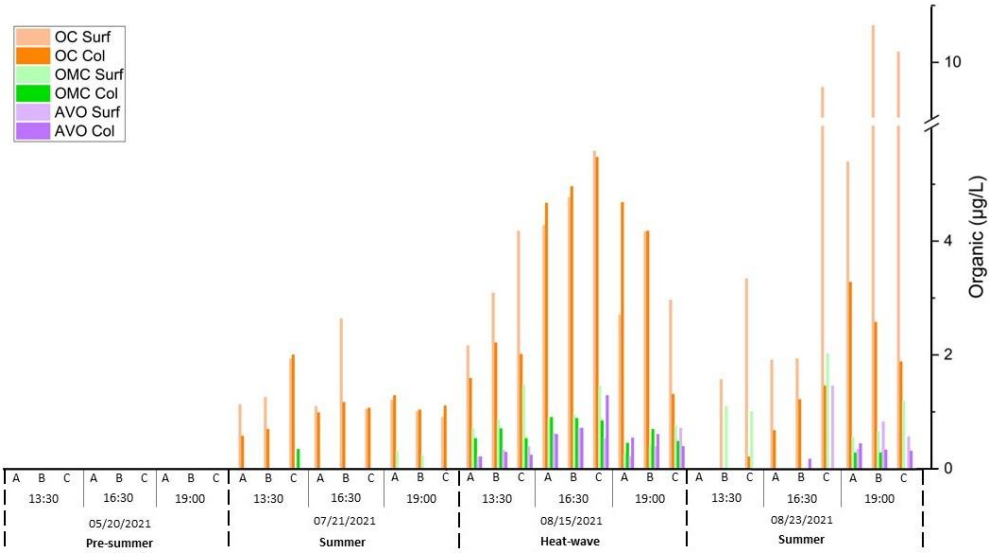


Figure 34 : Concentrations des filtres UV organiques dans l'eau, issues de la couche de surface et de la colonne d'eau. Les échantillons triplicat A, B et C sont présentés distinctement en fonction de la période d'échantillonnage.

La figure 34 représente les concentrations de filtres UV organiques mesurées dans la couche de surface d'eau et dans la colonne d'eau pour tous les échantillons triples prélevés en 2021. On y distingue non seulement l'évolution à l'échelle saisonnière déjà discutée, mais aussi à l'échelle de la journée. Des prélèvements d'eau réalisés trois fois par jour, à 13h30, 16h30 et 19h00 pour les filtres UV organiques, permettent d'observer une tendance générale de leur concentration au cours des journées d'été. Cela se caractérise par un niveau plus faible en début d'après-midi, résultant certainement du renouvellement d'eau nocturne, et une valeur maximale à 16h30 et 19h00 lors des pics de fréquentation. Cette tendance est observée pour les trois filtres UV organiques étudiés, suggérant un temps de séjour relativement court de ces molécules dans l'environnement local étudié. A notre connaissance cela n'a jamais été observé dans littérature car peu ou pas d'études a réalisé plusieurs prélèvements au cours de la journée.

Les données présentées révèlent également une certaine hétérogénéité entre les triplicat de mesures prises à la même date et heure et en trois points. Ceci est d'autant plus prononcé que les concentrations mesurées sont élevées. Par exemple, les valeurs inférieures mesurées le 21 juillet apparaissent plus reproductibles que celles prises le 15 ou le 23 août. L'hétérogénéité de triplicat est rapportée dans la figure 35 en termes d'écart type des échantillons en fonction de la valeur de concentration moyenne du triplicat. Une relation positive apparaît particulièrement pour les modèles AVO et OC, avec un écart type allant de <0,01 à 1 µg/L pour les concentrations de filtre UV les plus faibles et les plus élevées, respectivement. La meilleure reproductibilité parmi les triplicat a été obtenue aux concentrations les plus faibles mesurées. Cela correspond à des valeurs juste au-dessus du LOD respectif, où on aurait pu au contraire s'attendre à une précision inférieure. Ici, la tendance contre-intuitive observée suggère que la variation obtenue pour certains triplicat n'était pas due à une limite analytique de quantification, mais à une certaine hétérogénéité réelle parmi les échantillons. Comme les triplicat ont été échantillonnés en trois points différents de la plage étudiée, pris à une distance constante du rivage et distants de 10 m les uns des autres, il est donc raisonnable de conclure que la grande variabilité obtenue à une concentration élevée de filtre UV est principalement due à l'hétérogénéité horizontale de la distribution du filtre UV dans l'eau, récemment libéré par les baigneurs. Ceci confirme l'absolue nécessité de répliquer les échantillons sur le terrain, notamment dans la zone de baignade dans le cadre de l'analyse des filtres UV. Quant au TiO_2, les écarts types obtenus sont de 1000 × supérieures aux valeurs des filtres UV organiques. Cela pourrait probablement être dû à la nature particulaire du TiO_2 et à la variabilité de son enrobage utilisé, qui ensemble impliquent des scénarios de devenir variables et différents de celui des molécules organiques, principalement pilotés par des cinétiques de dispersion, (hétéro)agrégation ou sédimentation. Par exemple l'agrégation des nanoparticules de TiO_2 peut induire une augmentation de leur taille au-delà du seuil de stabilité colloïdale, favorisant leur sédimentation.

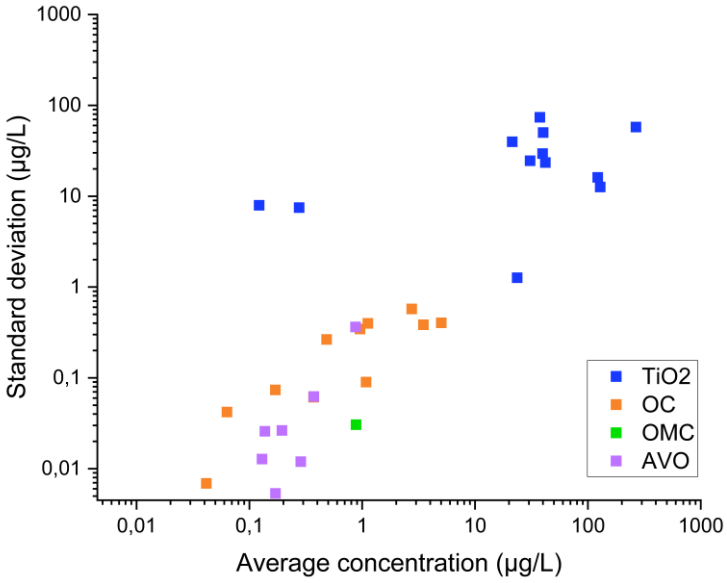


Figure 35 : Ecarts types des concentrations du filtre UV pour les mesures en triplicat d'échantillonnage dans la colonne d'eau, en fonction de la valeur moyenne du triplicat. Données de toutes les périodes d'échantillonnage 2020-2021.

3.1.4. Accumulation des filtres UV dans les sédiments

Tableau 7 : Concentration de TiO_2 retrouvées dans les sédiments et dans les moules 2020-2021.

Compartiments	Date	Heure	TiO_2 (µg/g)
Sédiments	23/06/2020	16:30	593.30
	19/08/2020	16:30	422.10
	28/10/2020	16:30	134.25
	20/05/2021	16:00	778.56
	21/05/2021	11:00	455.33
	23/08/2021	16:00	564.81
	24/08/2021	11:00	383.17
Moules	23/06/2020	16:30	57.25
	19/08/2020	16:30	22.23
	23/10/2020	16:30	103.25

Le Tableau 7 résume les concentrations de TiO_2 équivalent mesuré dans les sédiments en 2020 et 2021 et dans les moules en 2020. Pour les sédiments, il n'y a pas d'évolution évidente avec le temps ni à l'échelle saisonnière, ni à l'échelle de deux jours consécutifs. Nous émettons l'hypothèse que le fond naturel de Ti dans les sédiments n'est pas constant,

probablement en fonction des courants sous-marins, des apports continentaux ou encore par l'accumulation au fil des années. Pour cette raison également, aucun proxy géogénique basé sur le rapport des éléments traces, comme Ti/Nb ou Ti/V, n'a pu être utilisé avec succès.

L'analyse des moules n'a permis de mettre en évidence aucune tendance logique. Étant donné que la valeur estivale est la plus faible des trois périodes étudiées, il semble qu'aucune accumulation liée à la saison touristique ne puisse être démontrée. Ce résultat pourrait s'expliquer par une exposition insuffisante des moules aux substances libérées depuis la zone récréative ou par l'absence de bioaccumulation du TiO_2 issu des produits solaires. De plus, un bruit de fond local en titane dans les tissus des moules, se stabilisant à quelques dizaines de µg/g de poids sec, pourrait vraisemblablement masquer toute contribution plus faible des filtres UV.

3.2. Cas de la calanque de Sugiton

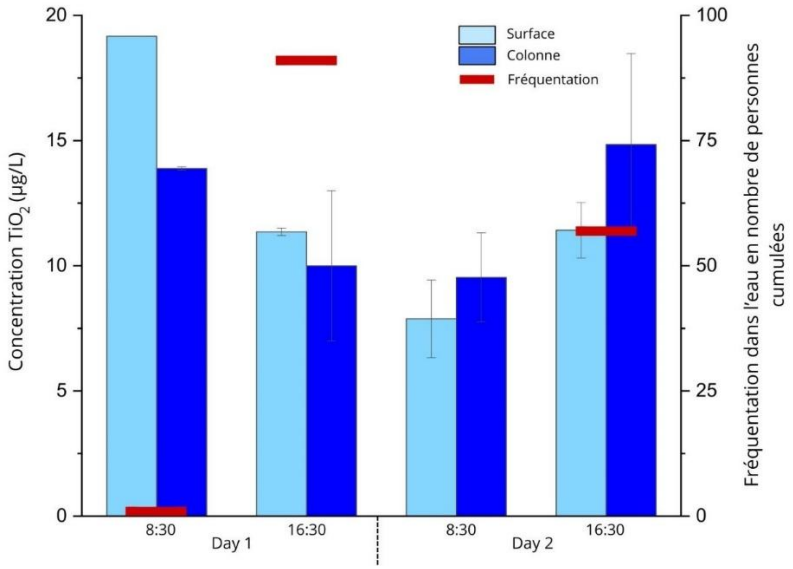


Figure 36 : Concentration de TiO_2 (en µg/L) dans l'eau à différentes profondeurs (surface et colonne d'eau) sur deux jours, à deux horaires distincts (8h30 et 16h30). La fréquentation des personnes dans l'eau est exprimée en nombre cumulé.

La figure 36 montre que la concentration de TiO_2 est la plus élevée à 8h30 le jour 1, atteignant 19 µg/L dans la pellicule d'eau de surface, et 14 µg/L dans la colonne d'eau, alors que la fréquentation est très faible. Une diminution progressive est observée à 16h30 le même jour, avec des valeurs avoisinant 11 µg/L à la surface et 10 µg/L dans la colonne d'eau, malgré un niveau de fréquentation maximal au cours de cette étude. Cette tendance décroissante se poursuit à 8h30 le jour 2, où les concentrations enregistrées

sont d'environ 8 µg/L en surface et 9 µg/L dans la colonne d'eau, en l'absence de baigneurs à ce moment-là. Une augmentation significative est ensuite observée à 16h30 le jour 2, avec des concentrations atteignant environ 12 µg/L en surface et 16 µg/L dans la colonne d'eau, en parallèle d'une fréquentation accrue. Il convient de noter que les concentrations en filtres UV organiques sont encore en attente des résultats d'analyse.

Par ailleurs, les conditions expérimentales du jour 1 ont été perturbées par une alerte aux méduses, durant laquelle la patrouille du parc a recommandé aux baigneurs d'éviter la baignade. Cette restriction a pu influencer la fréquentation et, par conséquent, les concentrations mesurées de TiO_2, en limitant le relargage des filtres UV issu des baigneurs, les usagers restant majoritairement en bord d'eau et évitant de s'immerger complètement.

L'augmentation de la concentration observée à 16h30 le jour 2 coïncide avec une forte affluence de baigneurs, ce qui pourrait être attribué à un relargage des filtres UV TiO_2 sous l'effet des mouvements dans l'eau. À l'inverse, lors des mesures effectuées le matin, une faible fréquentation est associée à des concentrations plus basses, en particulier au Jour 2, ce qui suggère un processus de sédimentation des particules en l'absence de perturbation anthropique.

La répartition du TiO_2 entre la surface et la colonne d'eau varie. Si les concentrations sont généralement plus élevées en surface, une inversion est observée à 16h30 du jour 2, suggérant un brassage vertical accru sous l'effet potentiel de l'agitation générée par les baigneurs.

Enfin, les concentrations de TiO_2 mesurées dans cette étude sont relativement faibles en comparaison avec celles rapportées à Palavas-Les-Flots dans des conditions similaires. Ces observations montrent qu'en l'absence de perturbation, la sédimentation pourrait être un processus dominant dans la dynamique du TiO_2. En revanche, une forte fréquentation peut provoquer une remise en suspension des particules et une augmentation des concentrations dans la colonne d'eau, soulignant ainsi l'importance des interactions entre l'activité anthropique et la dispersion des nanoparticules dans les environnements aquatiques.

L'instauration d'un quota limitant le nombre de visiteurs dans la calanque au jour 2 n'a pas semblé influencer ni la concentration en TiO_2 dans l'eau de baignade, ni le nombre de baigneurs observés. Toutefois, l'alerte à la présence de méduses lors du jour 1 a pu fausser notre hypothèse de départ en réduisant le nombre de baigneurs ce jour-là. Notons ici que les valeurs retrouvées sont particulièrement faibles et se situent dans la tranche de bruit de fond (20-30 µg/L) déterminée par les valeurs de terrain à Palavas-Les-Flots ainsi que par les valeurs obtenues lors des expérimentations en laboratoire présentées par la suite.

3.3. Cas de l'Ile de la Réunion

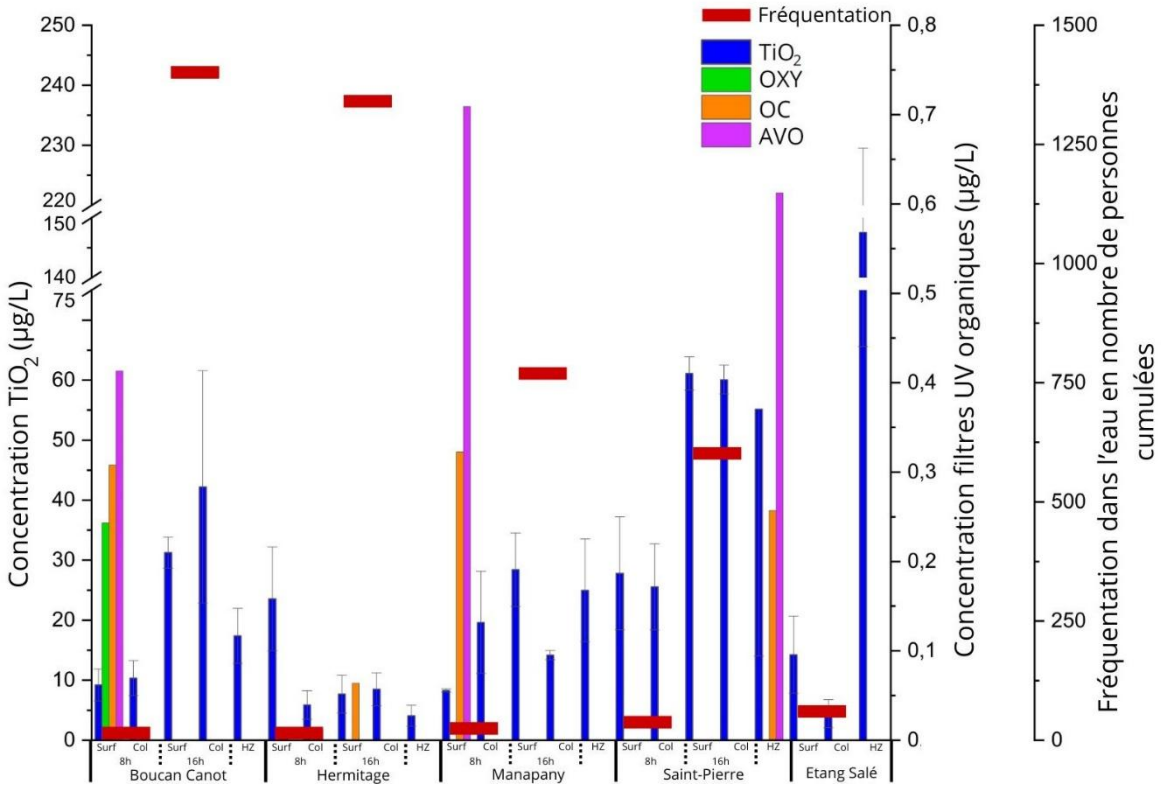


Figure 37 : Concentration de TiO_2 et des filtres UV organiques (Oxybenzone - OXY, Octocrylène - OC, Avobenzone - AVO) dans les eaux de baignade à l'île de La Réunion, en fonction de la profondeur (surface - SURF, colonne d'eau - COL, hors zone de baignade - HZ) et de la fréquentation en nombre de personnes courant journalier sur cinq sites (Boucan Canot, Hermitage, Manapany, Saint-Pierre, Etang-Salé).

Les quantifications de filtres UV dans les eaux de plage de la Réunion (Figure 37) montrent que les concentrations en TiO_2 varient considérablement en fonction des sites et des profondeurs. Les concentrations les plus élevées de TiO_2 sont mesurées à Saint-Pierre dans la couche d'eau de surface et en colonne d'eau à 16h, atteignant environ 60 µg/L. Des concentrations plus faibles sont mesurées sur les autres sites, variant de 10 à 50 µg/L.

L'observation des zones hors baignade (HZ) pour le TiO_2 à Saint-Pierre et à Étang-Salé révèle des concentrations notables, comparables à celles observées dans les zones de baignade. Cela pourrait s'expliquer par la dynamique des courants marins, qui transportent les particules de TiO_2 au-delà des zones de baignade, comme observé à Saint-Pierre où le courant est dirigé vers l'ouest, entraînant ainsi des dépôts significatifs en zone HZ.

En ce qui concerne les filtres UV organiques, leurs concentrations sont généralement inférieures à celles du TiO_2. Les concentrations maximales sont relevées à Manapany et Boucan Canot en surface à 8h, ainsi qu'à Saint-Pierre en zone hors baignade, atteignant 0,2 à 0,7 µg/L. Les zones HZ à Saint-Pierre montrent donc également la présence de filtres organiques, renforçant l'hypothèse d'une dérive des résidus de crème solaire issus des baigneurs, en dehors des zones de forte fréquentation.

Les conditions météorologiques marines (Figure 38) pour Saint-Pierre et Saint-Gilles-les-Bains sur la côte de La Réunion ont révélé des variations significatives entre ces deux sites. À Saint-Pierre, le vent soufflait à 11 nœuds depuis le secteur sud-est, accompagné de courants se dirigeant vers l'ouest. Saint-Gilles-les-Bains se situe à la confluence de deux courants contournant l'île et s'orientant vers le large. La température de l'air était constante. Ces mouvements d'eau ont pu favoriser la dérive des filtres UV, expliquant ainsi leur présence dans des zones éloignées de la zone de baignade. À Saint-Pierre et à l'Étang-Salé, le courant est dirigé vers les sites de prélèvement hors zone situés à l'ouest des deux plages, ce qui pourrait expliquer le pic de concentration de filtres UV observé à ces deux endroits. En revanche, à l'Hermitage, les courants entraînent les filtres UV vers le large, ce qui pourrait justifier la faible concentration en filtres UV mesurée dans nos prélèvements, malgré la fréquentation élevée de cette zone.

L'occurrence relative des trois filtres UV organiques recherchés (OXY, OC, AVO) met en évidence une concentration supérieure de l'avobenzone, particulièrement à Manapany et Saint-Pierre, suivie par l'octocrylène et enfin l'oxybenzone détecté uniquement à Boucan Canot, soit le classement AVO > OC > OXY. Or, pour Palavas-Les-Flots, l'occurrence des filtres UV organiques suivait la tendance OC > OMC > AVO. Ce classement diffère donc de celui mesuré à Palavas ainsi que des données de persistance rapportées par (Celeiro et al., 2019). En effet, ces auteurs ont mesuré des valeurs de demi-vie supérieures à 60 minutes pour l'OC et l'OMC, contre seulement 5 minutes pour l'AVO, suggérant que l'avobenzone devrait être plus rapidement dégradé dans la colonne d'eau et donc moins abondant. De plus, cette distribution ne correspond pas non plus aux coefficients de partage octanol-eau (log K_{ow}) des trois molécules (Tableau 6).

Une explication possible réside dans les tendances d'usage des filtres UV dans les produits cosmétiques. L'avobenzone est l'un des filtres les plus couramment utilisés, étant présent dans 67 % des produits contenant des filtres UV selon une enquête menée via l'application INCI BEAUTY en 2021. Il est donc possible que son abondance plus élevée à La Réunion soit due à une consommation locale plus importante de crèmes solaires contenant cet ingrédient, amplifiant ainsi son signal environnemental malgré sa dégradation plus rapide.

Aucun effet logique de la profondeur, de l'heure d'échantillonnage, de la fréquentation de la plage ou encore des spécificités de celle-ci n'a pu être mis en évidence à travers ces mesures. Pour rappel, la sélection des plages étudiées visait à rechercher différents effets potentiels :

- Piscine naturelle : à Manapany, plage naturellement emmurée, les conditions de confinement pourraient accroître les concentrations de contaminants. Cet effet n'a pas été observé de manière significative ici, probablement en raison du maintien

d'une certaine connectivité hydrodynamique entre la piscine et le large, qui favorise le brassage et la dispersion des contaminants.

- Plage urbaine vs rurale : les quatre plages situées en milieu rural sont Boucan Canot, Hermitage, Étang-Salé et Manapany, et la plage située en milieu urbain est celle de Saint-Pierre. Cette dernière présente effectivement une concentration légèrement plus élevée en TiO_2. Cependant, sa localisation en sortie de zone portuaire et à l'embouchure d'une rivière suggère que cette augmentation pourrait ne pas être uniquement due aux apports de crèmes solaires des baigneurs, mais également à une accumulation issue de sources multiples, telles que les peintures antisalissures des navires et d'autres sources anthropiques.
- Effet barrière de corail : la plage de l'Hermitage est protégée par une barrière de corail. Cette configuration aurait pu favoriser la rétention des filtres UV et limiter leur dispersion vers le large. Mais ce site présente les concentrations en filtres UV les plus faibles par rapport aux autres plages. Cette hypothèse n'a donc pas non plus pu être vérifiée.

Les mesures effectuées dans les zones HZ ne sont pas satisfaisantes en raison de contaminations. Cependant, il pourrait être pertinent d'estimer un bruit de fond naturel, qui serait approximé à partir des données provenant de sites tels que Boucan Canot, Hermitage et Manapany, avec des concentrations estimées entre 5 et 30 µg/L. Ces valeurs sont par ailleurs en accord avec celles mesurées en Méditerranée à Palavas-Les-Flots.

Par ailleurs, il convient de souligner les limitations de l'utilisation de la détection des filtres UV organiques comme indicateur de la contribution anthropique du TiO_2. Bien que cette méthode puisse fournir une première indication, elle présente des imperfections qui peuvent nuire à une évaluation précise de la contribution anthropique, notamment en raison de la diversité des processus de transformation et devenir entre filtres UV organiques et minéraux.

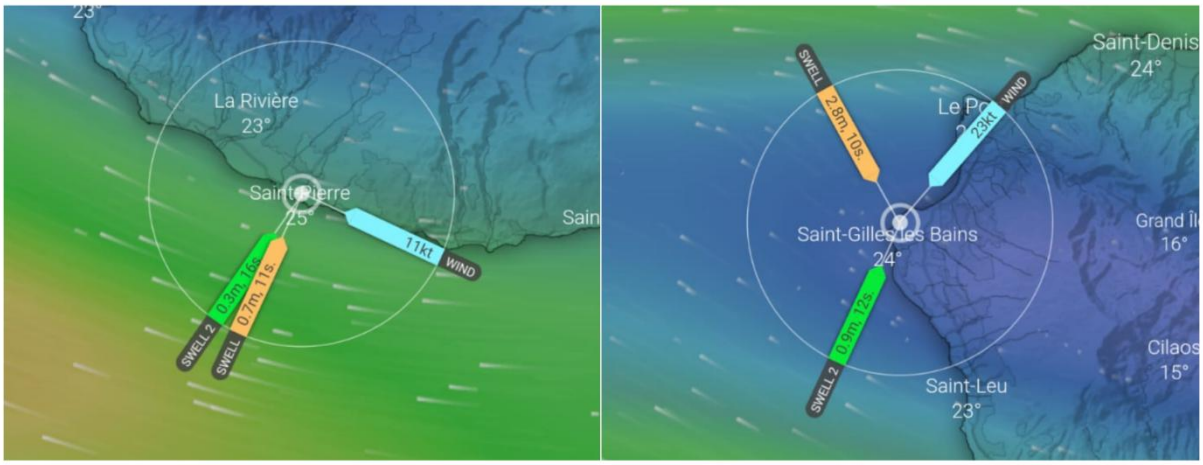


Figure 38 : Conditions météorologiques marines pour Saint-Pierre (à gauche) et Saint-Gilles-les-Bains (à droite) sur la côte de La Réunion, présentant les caractéristiques du vent, de la houle, et des températures de l'air à ces deux endroits.

3.4. Cas de la plage de Waikiki à Hawaii

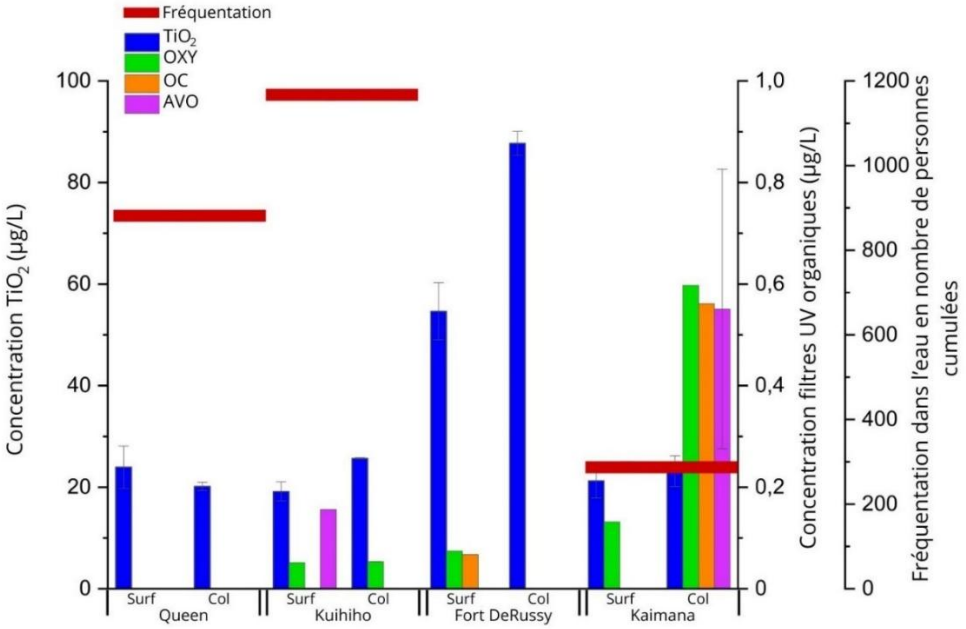


Figure 39 : Concentrations de dioxyde de titane (TiO_2) et en filtres UV organiques (Octocrylène OC, avobenzone AVO et oxybenzone OXY) dans l'eau de mer mesurées sur différents sites de baignade en surface (Surf) et colonne (Col) à Hawaï, en fonction de la fréquentation en nombre de personne cumulé de chaque site.

Les résultats de la Figure 39 montrent une variabilité dans la concentration de TiO_2 et des filtres UV organiques selon les sites. Le site Fort DeRussy présente la plus forte concentration de TiO_2, atteignant environ 90 µg/L. Les filtres UV organiques sont en faibles concentrations (< 1 µg/L) et sont particulièrement présents sur la plage Kaimana. La fréquentation, représentée par les barres rouges, est particulièrement élevée aux sites de Kuihiho et Queen avoisinant les 1200 personnes. Ainsi la concentration des filtres UV mesurée ne reflète pas simplement la fréquentation de la plage le jour de l'échantillonnage. Nous n'observons pas d'influence significative de la profondeur échantillonnée. L'effet physique de la plage, notamment la configuration des courants, la topographie de la plage et l'ensoleillement, pourrait jouer un rôle dans la distribution des filtres UV. Les courants marins, par exemple, en entraînant les filtres UV vers certaines zones, influençant ainsi leur concentration dans les prélèvements réalisés à différents endroits de plage comme mentionné sur le cas de l'ile de la Réunion.

La plage de Queen est la seule plage où aucune trace de filtres UV organiques n'a été détectée. Or c'est aussi la seule qui n'est pas située directement en face d'un complexe hôtelier, car la plus au Nord. En lien avec cette localisation plus calme, la fréquentation de la plage se veut davantage autochtone, avec de nombreuses familles habitant les environs. Cette relative moindre fréquentation par des touristes étrangers, pourrait être liée à

l’absence de filtre UV organique retrouvés dans ces eaux. En effet, la réglementation en vigueur à Hawaï interdit la vente de crèmes solaires contenant les filtres oxybenzone, octinoxate, octocrylène, benzophénone-3. En revanche, ces filtres sont détectés sur la plage de Kaimana, située directement en face d’un hôtel, suggérant une origine potentiellement liée aux crèmes solaires importées et utilisées par les touristes.

3.5. Résumé et conclusion

Cette étude visait à quantifier et caractériser la présence des filtres UV minéraux et organiques dans les eaux de baignade de plusieurs sites touristiques, en mettant en évidence leur distribution spatiale et temporelle ainsi que leur persistance environnementale. En se concentrant sur plusieurs sites : Palavas-Les-Flots, la calanque de Sugiton, l'île de La Réunion et les plages de Waikiki à Hawaï, l'objectif était d'évaluer l'impact des activités anthropiques et des conditions environnementales sur la dispersion et l'accumulation des filtres UV dans ces écosystèmes marins.

Les résultats obtenus ont mis en évidence plusieurs tendances. Une relation forte a été observée entre la fréquentation des plages et les concentrations de filtres UV dans l'eau, notamment à Palavas-Les-Flots. Les valeurs maximales ont été mesurées lors des périodes estivales, avec des concentrations atteignant jusqu'à 269,2 µg/L pour le TiO_2, 5,0 µg/L pour l'octocrylène et 0,9 µg/L pour l'avobenzone lors de la canicule du 15 août 2021. Le TiO_2 a été détecté en concentrations plus élevées que les filtres UV organiques, ce phénomène pouvant s'expliquer par sa persistance plus élevée et son faible degré de biodégradation. Parmi les filtres organiques, l'octocrylène prédominait souvent sur l'avobenzone et l'oxybenzone. Les filtres UV organiques ont tendance à se concentrer dans la couche de surface, notamment l'octocrylène et l'OMC, en raison de leurs caractéristiques hydrophobes. L'avobenzone, en revanche, présente une distribution plus homogène, probablement due à sa plus grande solubilité et à sa dégradation plus rapide.

Contrairement aux prévisions, aucune accumulation claire n'a été observée dans les sédiments ou les moules.

Des différences notables ont été relevées. Les concentrations en TiO_2 varient considérablement selon les sites étudiés. À Palavas, elles atteignent des niveaux particulièrement élevés, entre 40 et 270 µg/L, tandis qu'à la Réunion, elles oscillent entre 30 et 150 µg/L. À Hawaï, elles sont légèrement plus faibles, entre 20 et 90 µg/L, alors qu'à Sugiton, elles restent dans le bruit de fond, avec des valeurs comprises entre 10 et 20 µg/L. Sur l'île de La Réunion, l'avobenzone est plus présent que l'octocrylène, ceci est en contradiction avec les tendances observées en Méditerranée. Cette différence pourrait être attribuée à des variations dans la composition des crèmes solaires vendues localement.

Les courants marins jouent un rôle majeur dans la dispersion des filtres UV. À Saint-Pierre (La Réunion), des concentrations élevées allant jusqu'à 60 µg/L pour le TiO_2 ont été détectées en dehors des zones de baignade, indiquant une diffusion des contaminants au-delà des plages fréquentées potentiellement liée aux courants marins.

Malgré la richesse des données collectées, certaines limitations doivent être soulignées. La persistance exacte des filtres UV reste mal comprise dans le milieu marin. Les différentes techniques de prélèvement utilisées ont pu influencer les concentrations

mesurées, en particulier pour la couche de surface. Pour les filtres minéraux, il est difficile de distinguer l'apport direct des baigneurs des sources secondaires, comme les rejets urbains ou les apports continentaux.

D'un point de vue écotoxicologique, les concentrations relevées dans cette étude pourraient représenter un risque pour les organismes marins. Bien que les niveaux mesurés restent largement inférieurs aux seuils de toxicité aiguë létale rapportés dans la littérature (généralement supérieurs à 1 mg/L)(Conway et al., 2021; Fent et al., 2010; Thorel et al., 2022), ils se situent dans des gammes où des effets sublétaux sont documentés. Par exemple, des études ont montré que des concentrations de filtres UV organiques de l'ordre de 1 à 10 µg/L pouvaient affecter la reproduction des mollusques et des poissons, notamment en réduisant la viabilité des spermatozoïdes chez la moule ou en diminuant la fertilité chez le poisson *Oryzias latipes* (Bordalo et al., 2022). L'octocrylène, en particulier, semble être l'un des filtres les plus préoccupants, avec des effets chroniques observés à des concentrations de l'ordre de 5 µg/L. Or, dans certaines zones analysées ici, ces seuils ont été dépassés ponctuellement.

Pour les filtres minéraux, les connaissances restent limitées, mais certaines études ont mis en évidence des impacts potentiels du TiO_2 sur le développement embryonnaire des oursins (Catalano et al., 2020a) et d'autres organismes marins. La biodisponibilité du TiO_2 dans l'eau de mer semble dépendre de plusieurs facteurs, notamment la nature et la stabilité du revêtement de surface des particules, qui influencent leur propension à s'accumuler dans les tissus biologiques (Martin et al., 2022; Shi et al., 2016). Par ailleurs, la tendance du TiO_2 à flotter ou à se déposer dans les sédiments pourrait exposer différemment les organismes selon leur habitat, un paramètre encore peu étudié en écotoxicologie.

Résultats :
Formulation et vieillissement des crèmes solaires

4. Résultats : Formulation et vieillissement des crèmes solaires

4.1. Caractérisation des formulations cosmétiques

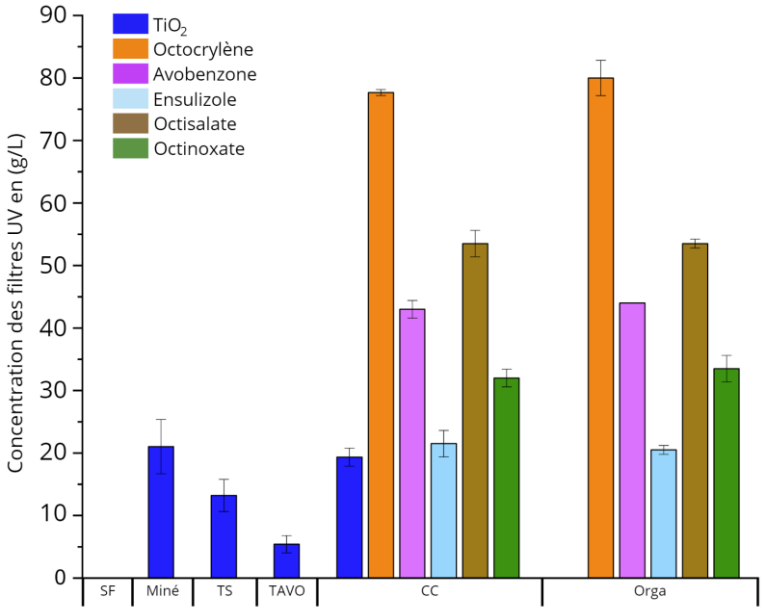


Figure 40 : Concentrations des différents filtres UV (en g/L) présents dans les six formulations solaires d'intérêt : sans filtre (SF), formulation minérale (Miné) contenant les deux types de TiO_2, formulation contenant du TiO_2 hydrophobe (T-S), formulation contenant du TiO_2 hydrophile (T-AVO), formulation complète (CC), et formulation organique (Orga).

La composition en filtres UV dans les différentes crèmes a été quantifiée (Figure 40) afin de permettre les calculs de recouvrement analytique lors des tests de relargage effectué dans cette thèse. Les formulations complète et organique se distinguent bien par leur forte teneur en octocrylène et en avobenzone. En comparaison, les formulations contenant du TiO_2 (hydrophile ou hydrophobe) montrent bien une prédominance de ce filtre minéral et une absence de filtres organique. Les rapports de concentrations sont cohérents avec le protocole de formulation mis en œuvre. La formulation sans filtre ne contient aucun de ces composés détectés, comme prévu.

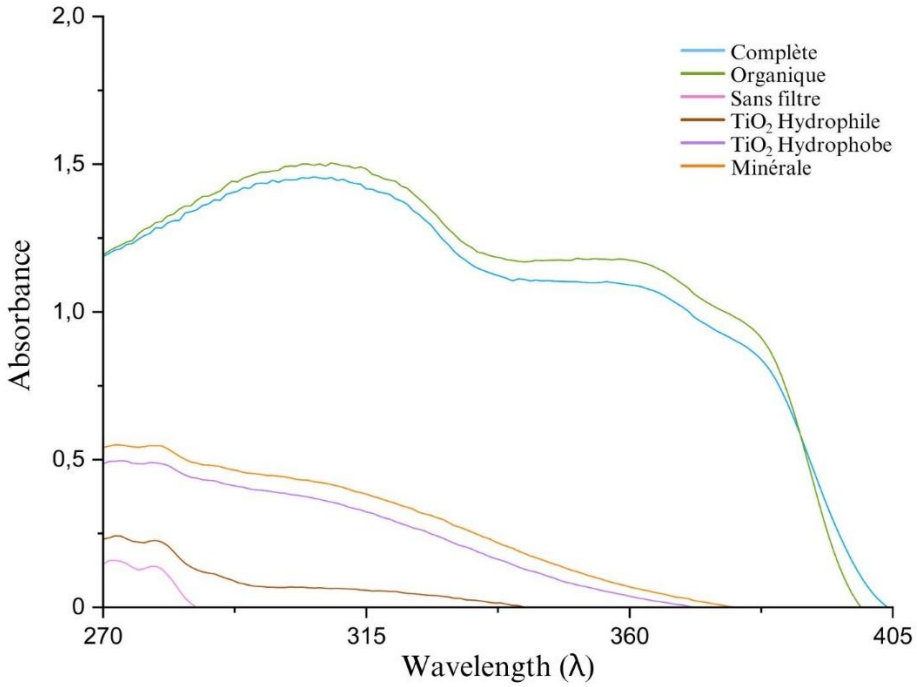


Figure 41 : Spectres d'absorbance des formulations solaires dans la gamme UV (270–405 nm).

Le spectre d'absorbance des différentes formulations solaires (Figure 41) corrobore les proportions de filtres respectifs à chaque composition. Les formulations complète et organique affichent les absorbances les plus élevées, avec des valeurs maximales vers 1,5 dans les régions UVB (270–315 nm) et UVA (315–400 nm). Les formulations contenant du TiO_2, sous forme hydrophile ou hydrophobe, ainsi que la formulation minérale, montrent des absorbances modérées, concentrées principalement dans la région UVB. Ces résultats soulignent que la performance en termes de protection UV dépend fortement de la concentration et de la nature des filtres UV. La formulation sans filtre présente une absorbance quasi nulle sur tout le spectre, confirmant son absence de protection UV. Par ailleurs, la minorité de TiO_2 hydrophile par rapport à l'hydrophobe dans leurs formules respectives ainsi que dans la crème minérale est en accord avec les trois spectres obtenus. De plus, la formulation complète ne bénéficie que d'un apport très modéré en TiO_2.

En conclusion, les données de concentration et d'absorbance démontrent que les formulations intégrant des filtres organiques (en particulier l'octocrylène et l'avobenzone) offrent une protection UV supérieure, tandis que les formulations minérales à base de TiO_2, bien qu'efficaces dans le domaine UVB, offrent une protection limitée dans la région UVA.

4.2. Caractérisations et étude du vieillissement des filtres nanoparticulaires de TiO_2

Dans ce chapitre, l'objectif est de caractériser la stabilité des enrobages de silice (T-AVO) et d'alumine/acide stéarique (T-S), et les modifications induites par leur dégradation.

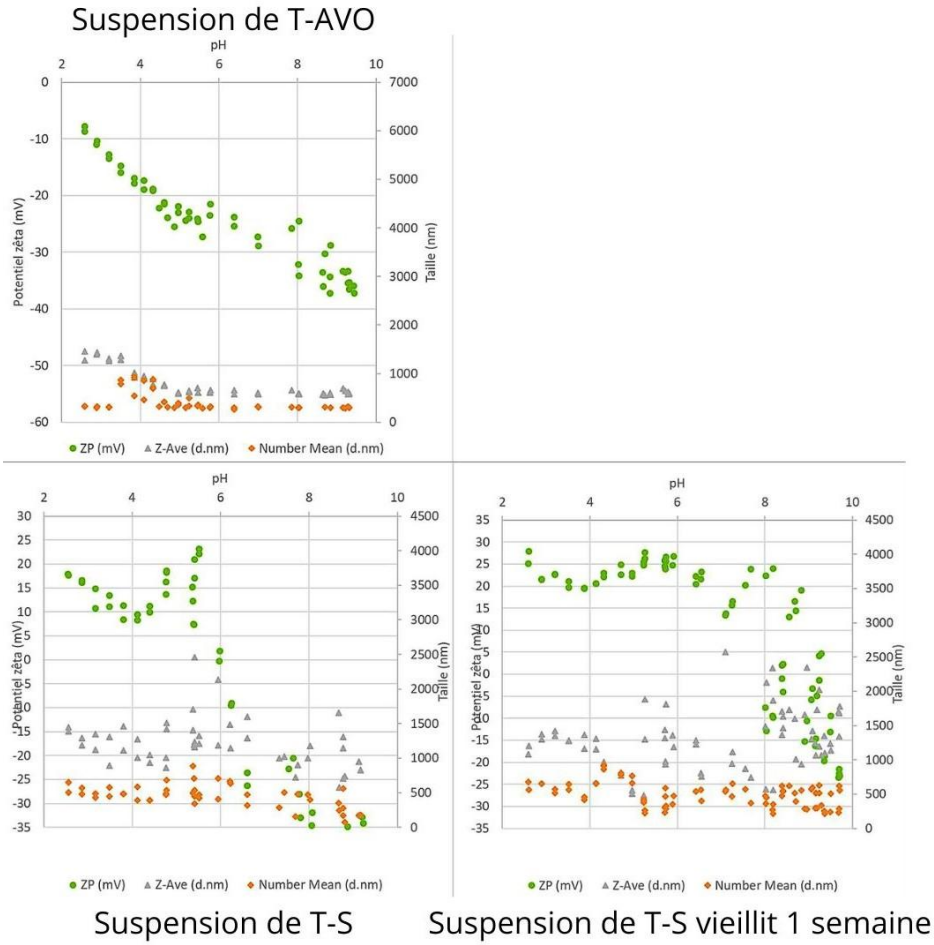


Figure 42 : Evolution du potentiel zêta et de la taille des particules en fonction du pH de la suspension de T-S (0,1 g/L), de T-AVO (0,1g/L), suspension T-S (0,1 g/L) vieillie 1 semaine dans l'eau ultrapure sans exposition UV.

L'évolution du potentiel zêta (ZP dans les figures) et de la taille des particules (Z-Ave et Number Mean) en fonction du pH (Figure 42) pour les suspensions de T-AVO, de T-S et de T-S vieilli une semaine dans l'eau ultrapure sans exposition aux UV révèle des tendances distinctes, suggérant des comportements colloïdaux différenciés selon la nature des particules et l'état de vieillissement.

Pour la suspension de T-AVO, le potentiel zêta diminue progressivement avec l'augmentation du pH, passant d'environ -5 mV à pH 2 à -40 mV à pH 10. Cette tendance indique que les particules restent chargées négativement sur toute la plage de pH étudiée, un profil typique de la silice qui constitue l'enrobage du T-AVO, et dont le point isoélectrique est communément admis vers pH_{IEP} = 2-3 (Alves Júnior and Baldo, 2014). La charge de surface des particules de T-AVO semble donc être influencée par la silice constituant leur enrobage. Cette tendance indique une augmentation de la charge négative des particules à des pH plus élevés, favorisant potentiellement une meilleure stabilité colloïdale.

Concernant la suspension de T-S, le potentiel zêta présente une variabilité plus marquée, avec des fluctuations entre -35 mV et +25 mV selon le pH. La stabilité colloïdale semble compromise aux alentours du point isoélectrique situé vers pH_{IEP} = 6, où la charge de surface est proche de zéro, favorisant l'agrégation des particules. Toutefois, cet effet n'est pas nettement mesuré avec la taille des particules, certainement du fait de la polydispersité des agrégats qui diminue la fiabilité de la mesure. En raison de cette forte polydispersité, les valeurs de taille obtenues (notamment le Z-average) doivent être interprétées avec précaution. Les résultats présentés ici reposent sur l'analyse par l'algorithme cumulant proposé par le logiciel de traitement, mais une caractérisation plus approfondie, reposant sur des méthodes complémentaires, serait nécessaire pour confirmer ces observations.

Le vieillissement de la suspension de T-S pendant une semaine dans l'eau ultrapure entraîne des modifications notables. Le point isoélectrique de l'échantillon vieilli se situe entre pH_{IEP} = 8 – 9. Cette valeur suggère que la charge de surface est dominée par l'enrobage d'alumine, car son point isoélectrique est généralement autour de 8,6, bien que cette valeur puisse varier selon la taille des particules (Gulicovski et al., 2008).

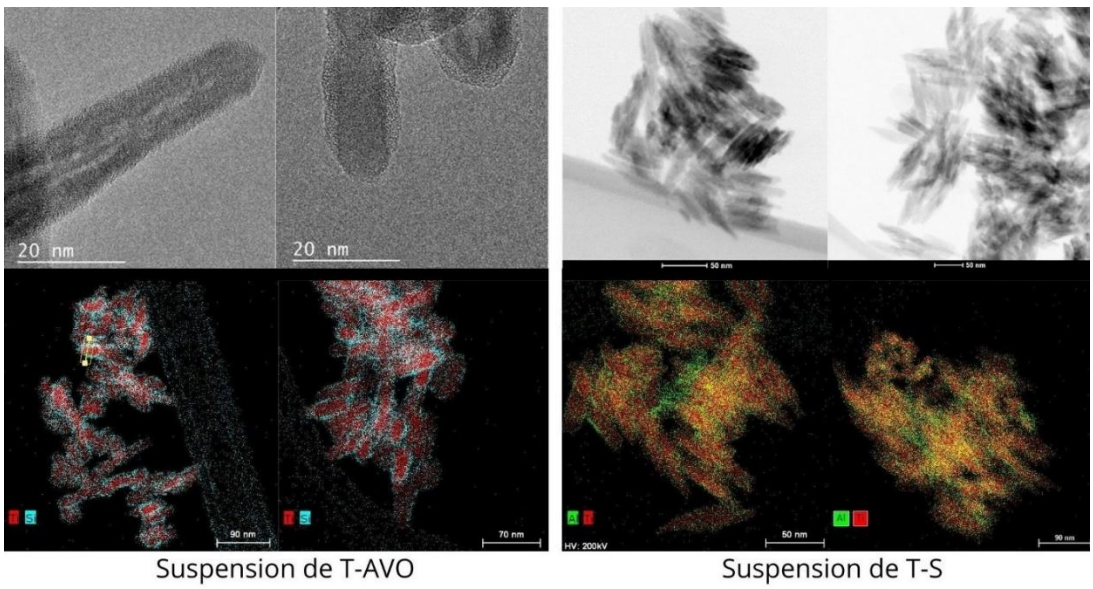


Figure 43 : images HRTEM (haut), et cartographies EDX (bas) d'une suspension de T-AVO (gauche) ou T-S (droite), dans l'eau ultrapure, déposée sur plaque et laissée sécher à l'air libre (gauche) non vieillie (droite) vieillie 24 h.

L'analyse par microscopie électronique en transmission (MET) à haute résolution (Figure 43) du filtre nanoparticulaire T-AVO non vieilli met en évidence un réseau cristallin bien ordonné, visible sous forme de lignes distinctes au cœur de la particule, correspondant au TiO_2. Ce réseau est entouré d'un enrobage de silice amorphe. Après 24 heures de vieillissement sur une surface en verre à l'air libre, cet enrobage de silice reste intact. Les cartographies EDX confirment la conservation de cette couche protectrice. En ce qui concerne le T-S, l'identification de l'enrobage des particules est plus difficile. Le titane et l'aluminium sont colocalisés, et la cartographie élémentaire de ces deux métaux ne montre aucune variation après 24 heures de vieillissement sur une plaque de verre, ce qui suggère la stabilité de l'enrobage d'alumine.

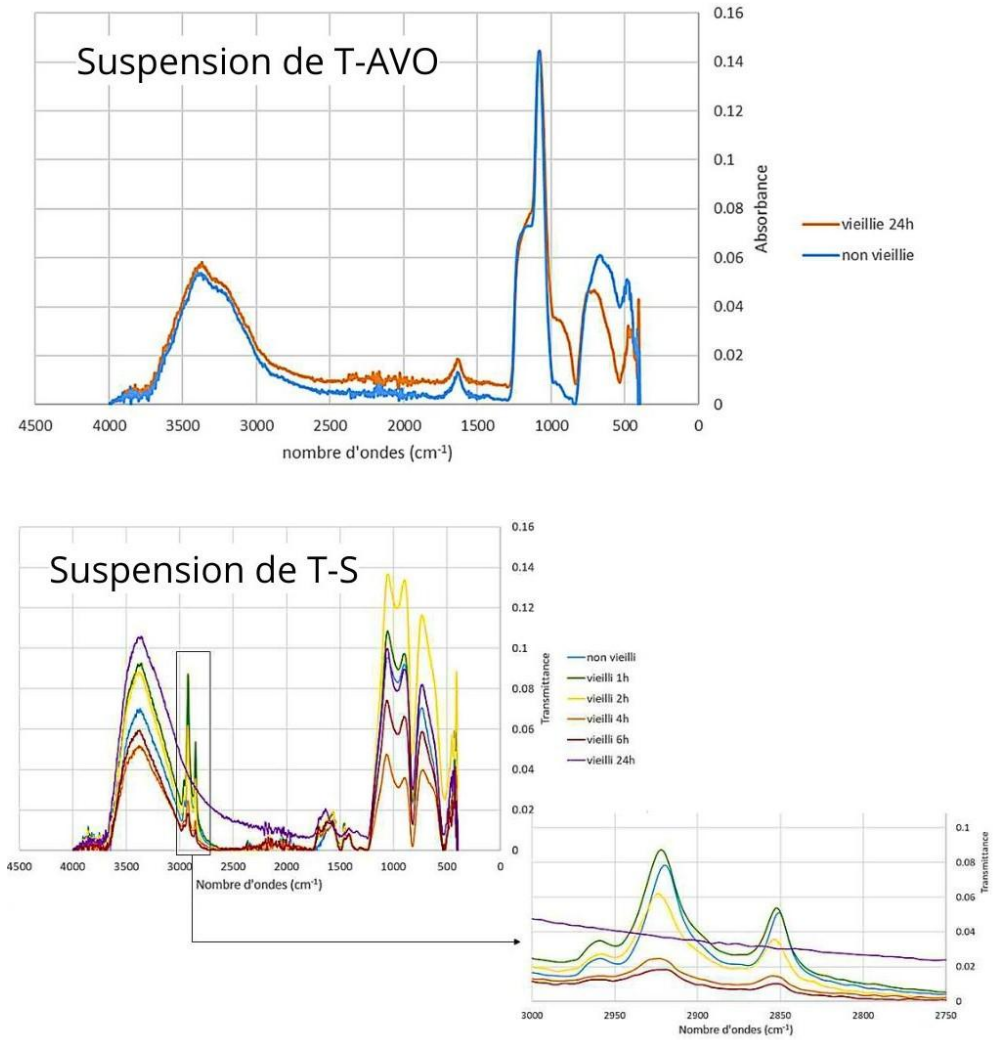


Figure 44 : spectres IR du filtre nanoparticulaire T-AVO et T-S avant et après vieillissement de 24 h. Sur la droite, agrandissement de la zone d'intérêt entre 2750 et 3000 cm^{-1}.

Le spectre infrarouge (Figure 44) du filtre nanoparticulaire T-AVO ne présente aucune modification notable après 24 heures de vieillissement à l'air libre, ce qui suggère la préservation de l'enrobage en silice.

Pour le T-S, une diminution progressive de l'intensité des pics à 2939 cm^{-1}, 2920 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} est observée en fonction du temps d'exposition, traduisant une dégradation de l'acide stéarique, probablement par oxydation. Après 24 heures de vieillissement, la disparition complète de ces signaux indique sa dégradation totale.

Ces résultats montrent que l'enrobage en silice de T-AVO est stable dans les conditions étudiées (à l'air libre sous enceinte climatique), tandis que l'enrobage en acide stéarique de T-S est sujet à une oxydation rapide sous exposition à la lumière.

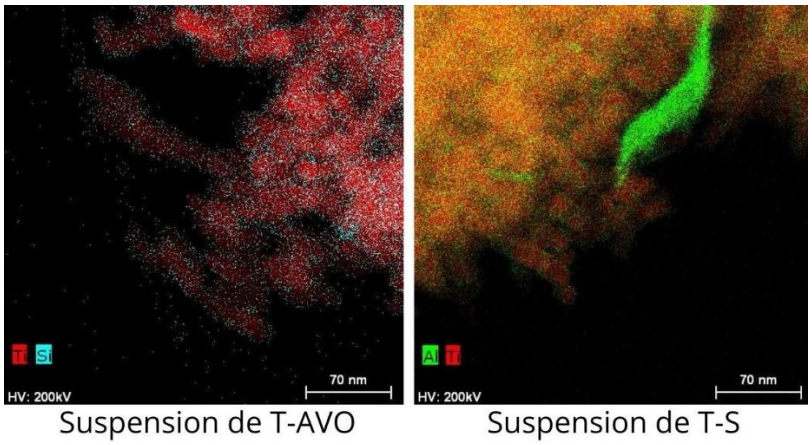


Figure 45 : cartographie TEM-EDX d'une suspension de T-AVO et T-S vieillies un mois dans l'eau de mer synthétique.

Après un mois de vieillissement du T-AVO dans de l'eau de mer synthétique, la cartographie EDX montre que le silicium de l'enrobage est moins distinct qu'il ne l'était sur les particules non vieillies (Figure 45). Cette observation suggère une possible dissolution partielle de la silice dans l'eau de mer reconstituée. Toutefois, la présence résiduelle de silicium autour des particules indique que l'enrobage n'a pas complètement disparu.

Concernant la suspension de T-S, la figure 45 montre la présence d'aluminium sur certaines particules. De plus, une zone spécifique montre une forte concentration en aluminium. Cela laisse penser qu'une partie de l'aluminium s'est dissoute lors du vieillissement, puis a recristallisé à proximité des agrégats en s'associant avec des éléments présents dans la solution d'eau de mer synthétique « Instant Ocean ».

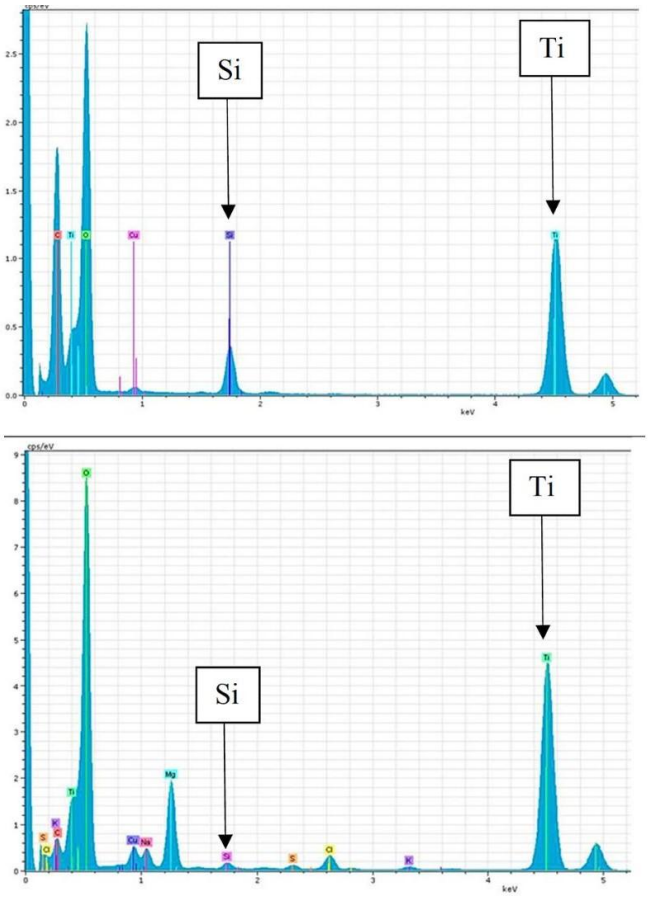


Figure 46 : spectres EDX de la suspension de T-AVO dans l'eau (en-haut) déposée sur plaque non vieillie et la suspension de T-AVO vieillie 1 mois dans l'eau de mer synthétique (en bas)

Les spectres EDX illustrés dans la Figure 46 permettent d'effectuer une analyse semi-quantitative de la perte de silice de l'enrobage des particules de T-AVO en suspension dans de l'eau de mer synthétique. Pour cela, les hauteurs des pics Kα du silicium et du titane ont été mesurées. Étant donné que la concentration en titane est censée rester stable, le rapport des hauteurs de ces pics a été calculé. Après un mois de vieillissement, ce rapport révèle une perte de 85 ± 2 % du silicium, ce qui indique qu'environ 85 % de l'enrobage en silice s'est dissous après 720 heures dans des conditions climatiques contrôlées.

(Slomberg et al., 2021) ont rapporté une dissolution de 99 % de la silice présente dans l'enrobage de T-AVO en seulement 48 heures dans de l'eau de mer synthétique «Instant Ocean» sans exposition aux UV, ce qui pourrait s'expliquer par la présence d'agitation, absente dans cette étude. La dégradation de l'enrobage expose potentiellement le TiO_2 en surface, augmentant ainsi le risque de phototoxicité pour les organismes vivants.

En ce qui concerne la suspension de T-S, environ 10 ± 1 % de l'enrobage en alumine a été dégradé après un mois de vieillissement.

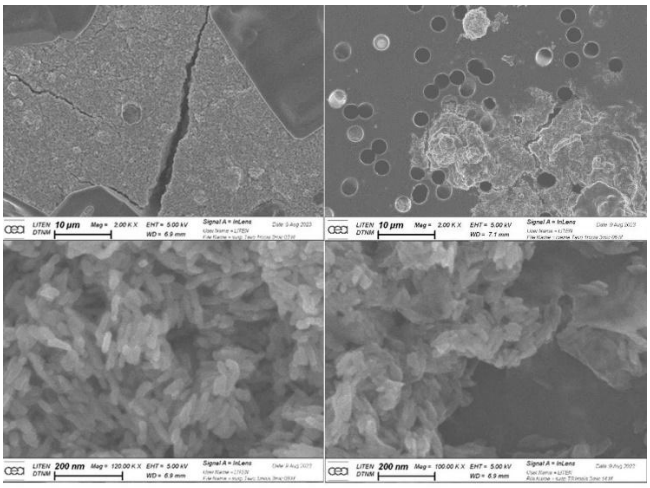


Figure 47 : images SEM des filtres à 3 µm de seuil de coupure utilisés pour la filtration des suspensions de T-AVO et de T-S.

Les suspensions contenant des filtres UV ou des crèmes après un mois de vieillissement ont été soumises à une filtration en cascade à travers des filtres de 3 µm, 1 µm, puis 0,4 µm. La mesure du bilan de masse du Ti sur chacun des filtres (non présenté ici, cf : rapport stage Manon Lecore) révèle que la quasi-totalité des particules de TAVO et TS sont agrégées et de taille supérieure à 1µm, car retenues sur le filtre 1 µm. La figure 47 montre des images obtenues par microscopie électronique à balayage des filtres de 3 µm utilisés pour les suspensions ayant vieilli pendant un mois.

Sur le filtre correspondant à la suspension de T-AVO, les particules forment une couche épaisse due à leur accumulation. Un grossissement plus important permet d'observer distinctement les particules de T-AVO. Une quantité significative de ces particules est retenue sur le filtre de 3 µm. En revanche, pour la suspension de T-S vieillie un mois, les particules sont piégées sous forme d'agrégats, répartis de manière plus hétérogène par rapport aux particules de T-AVO. Ce comportement peut s'expliquer par le caractère initialement hydrophobe de l'enrobage d'acide stéarique du T-S. Bien que cet enrobage soit largement altéré au cours du vieillissement, il semble que le sous-produit formé demeure plus hydrophobe que le T-AVO vieilli.

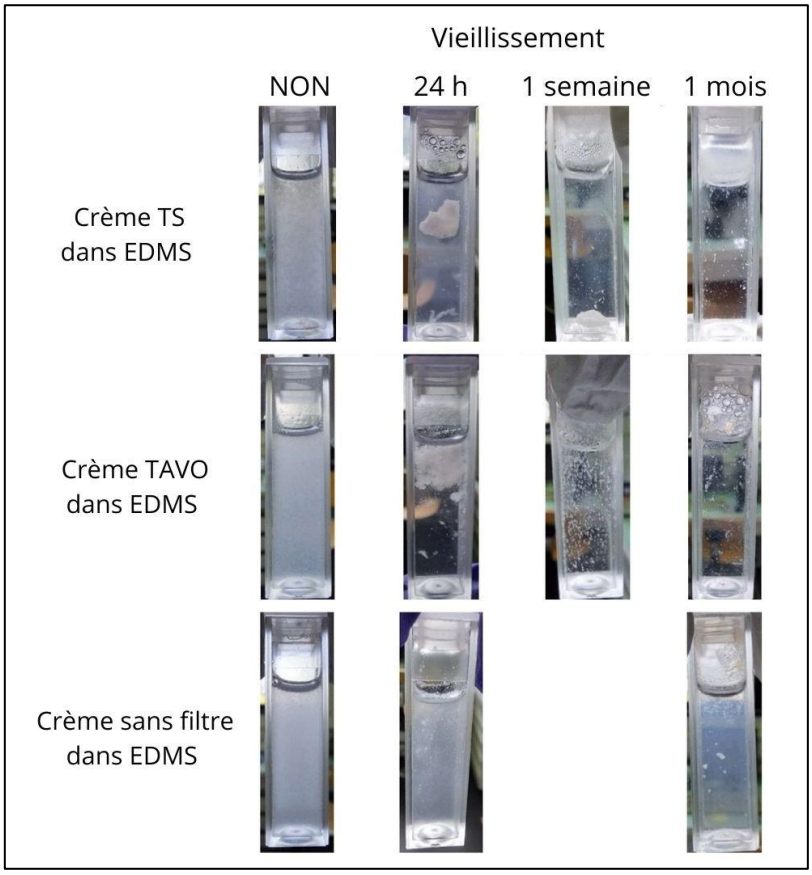


Figure 48 : Comportement macroscopique des trois formulations de crèmes (5 g/L) dans l'eau de mer synthétique au cours du temps.

Les formulations de crèmes dans l'eau de mer synthétique ont été préparées dans des conditions identiques à celles des suspensions. La figure 48 illustre l'évolution des crèmes au cours du vieillissement sans exposition lumineuse.

Après 24 heures, la crème T-S forme un amas blanc visible en suspension, qui finit par se déposer au fond du tube après une semaine. En ce qui concerne la crème T-AVO, elle flotte à la surface après 24 heures de vieillissement, mais après une à quatre semaines, elle adhère aux parois de la cuvette.

Après un mois de vieillissement, les crèmes T-S et T-AVO deviennent transparentes dans l'eau de mer synthétique, ce qui suggère une dégradation de la matrice de la crème. Pour les trois crèmes testées, des particules sont observées sur les parois des cuvettes, bien que ce phénomène soit moins prononcé pour la crème sans filtre UV. Cette dernière reste en suspension tout au long du vieillissement.

La présence de filtres UV favorise la floculation des crèmes T-S et T-AVO. De plus, les particules de TiO_2, même enrobées, pourraient avoir induit des effets photocatalytiques, accélérant ainsi la dégradation de la matrice des crèmes contenant des filtres UV.

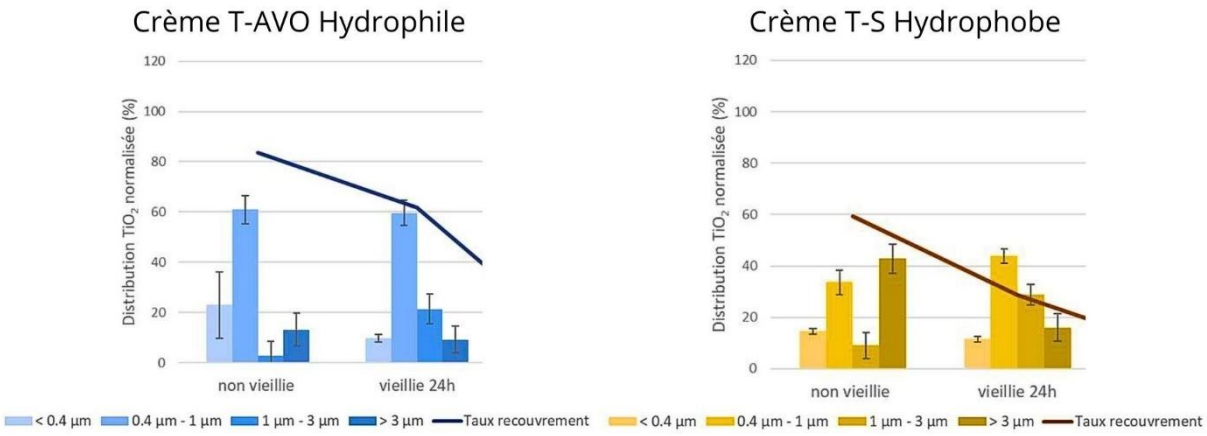


Figure 49 : Distribution du Ti en fonction de la classe de taille au cours du vieillissement dans l'eau de mer des crèmes T-AVO et T-S.

L'analyse des distributions des particules de TiO_2 sur les filtres à différents seuils de coupure, après 24 heures de vieillissement de la formule dans l'eau de mer synthétique (Figure 49) met en évidence des comportements distincts pour les crèmes contenant T-AVO et T-S. Pour T-AVO, la distribution des tailles de particules montre une majorité de petites particules restant bien dispersées, reflétant une meilleure stabilité dans la phase aqueuse, grâce à l'enrobage hydrophile en silice.

En revanche, pour T-S, la distribution indique une proportion plus importante de particules de grande taille, traduisant une tendance accrue à l'agrégation dès les premières 24 heures. Ce comportement peut être attribué à la nature hydrophobe de l'enrobage en acide stéarique, favorisant l'interaction entre les particules et leur regroupement.

4.3. Photodégradation des filtres solaires organiques

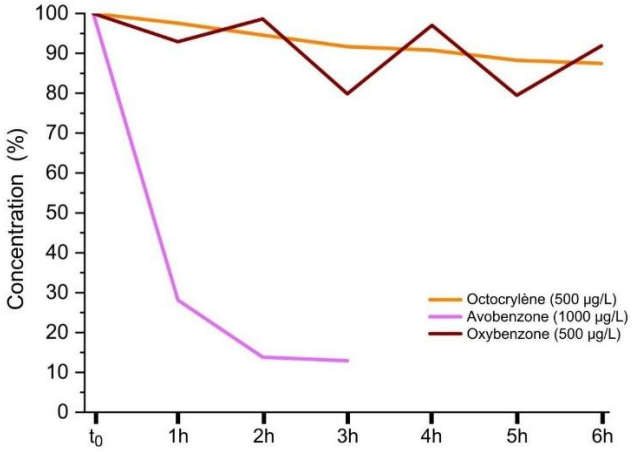


Figure 50 : Évolution de la concentration relative (en pourcentage de la concentration initiale) des trois filtres UV organiques (octocrylène : 500 µg/L, avobenzone : 1000 µg/L, oxybenzone : 500 µg/L) au cours du temps (0 à 6 heures), sous lampe UV.

Ce graphique en figure 50, illustre l'évolution de la concentration relative (en pourcentage de la concentration initiale) de trois composés chimiques, l'octocrylène (500 µg/L), l'avobenzone (1000 µg/L) et l'oxybenzone (500 µg/L), lorsqu'ils sont exposés à une source de lumière UV, au cours d'une période de six heures. L'avobenzone est 2 fois plus concentré pour des raisons de détection.

L'avobenzone présente une dégradation rapide, avec une diminution de sa concentration de 90% en moins de deux heures. Après cette phase, la concentration reste stable, suggérant un processus de dégradation complet ou une élimination quasi-totale sous ces conditions. En revanche, l'octocrylène se révèle beaucoup plus stable, maintenant une concentration proche de 90 % tout au long de l'expérience, indiquant une forte résistance à la dégradation. L'oxybenzone montre également une stabilité relative, avec de légères oscillations autour de 90 %, probablement attribuables à des processus réversibles. Observé sur les deux réplicas de l'expériences, ces processus sont possiblement attribuables à des phénomènes de complexation/décomplexation avec les ions hydrogène, étant donné la présence de groupes hydroxyles phénoliques dans sa structure, qui le rendent sensible aux variations de pH. Cependant, le pH du milieu étant resté stable tout au long de l'expérience, cette hypothèse ne semble pas être le principal facteur expliquant ces fluctuations.

4.4. Vieillissement des crèmes solaires en conditions simulées

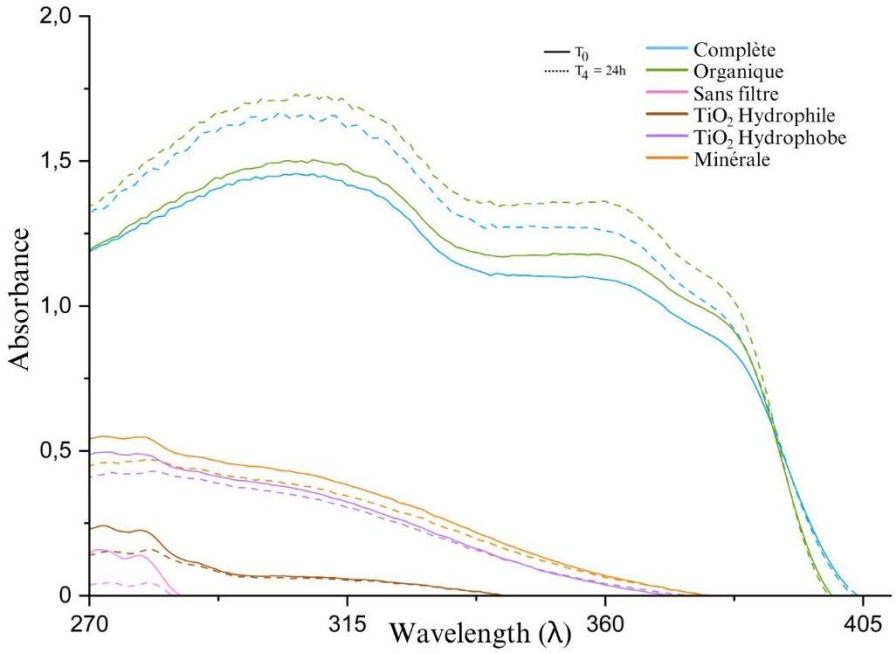


Figure 51 : Spectres d'absorbance des six formulations solaires mesurés dans la gamme UV (270–405 nm) aux temps t_0 (ligne continue) et t_{24h} (ligne pointillée).

La figure 51 présente les spectres d'absorbance des six formulations de filtres solaires dans la gamme des longueurs d'onde UV (270–405 nm), mesurés à deux temps distincts : au temps initial t_0 et après 24 heures de vieillissement en phytotron.

Les spectres à t_0 coïncident avec ceux présentés en figure 41. Ils montrent que la formulation complète et la formulation organique présentent des niveaux d'absorbance élevés dans la région UVB (270–315 nm) et UVA (315–400 nm). Après vieillissement pendant 24h, ces spectres montrent une légère augmentation de l'absorbance, à priori contre-intuitive compte tenu de l'éventuelle photolyse recherchée ici. En fait, lorsqu'un filtre UV organique est chauffé, il peut subir des changements dans sa structure chimique ou sa conformation moléculaire. Ces changements peuvent influencer sa capacité à absorber les rayons UV, notamment en modifiant l'alignement ou la distribution des électrons dans la molécule. Dans certains cas, un léger préchauffage peut entraîner une activation de la molécule, améliorant temporairement sa capacité à absorber les UV, car il pourrait y avoir un meilleur alignement des groupes fonctionnels responsables de l'absorption de l'énergie UV (discussions en aparté avec Marc Pissavini, directeur de recherche chez COTY Inc., lors du Congrès Cosmetic Days, Orléans).

Il convient de souligner que l'énergie apportée par l'enceinte dans cette étude est relativement faible. Elle n'a rien de comparable à une enceinte de vieillissement accéléré qui simule l'exposition solaire sur une période raccourcie. Ici, les conditions sont plus

modérées, avec un effet thermique proche d'un facteur x1, similaire à celui utilisé pour la culture de plantes. De plus, le spectre solaire fourni n'inclue pas les longueurs d'ondes UV susceptibles de conduire à une photolyse.

Les formulations contenant les deux types de TiO_2 ainsi que celle ayant uniquement du TiO_2 hydrophobe montrent des absorbances relativement plus basses qu'en présence des filtres organiques, et principalement localisées dans la région UVB. On observe une légère diminution de cette absorbance entre t_0 et t_{24h}. Cela reflète une stabilité raisonnable des particules de TiO_2 dans ces formulations. Cet effet est observé également sur les formulations TiO_2 hydrophile ou hydrophobe seule. Enfin, la formulation sans filtre présente des niveaux d'absorbance quasi nul diminuant encore après 24h de vieillissement.

4.5. Analyse du relargage des crèmes solaires

4.5.1. Relargage depuis la peau *in-vivo*

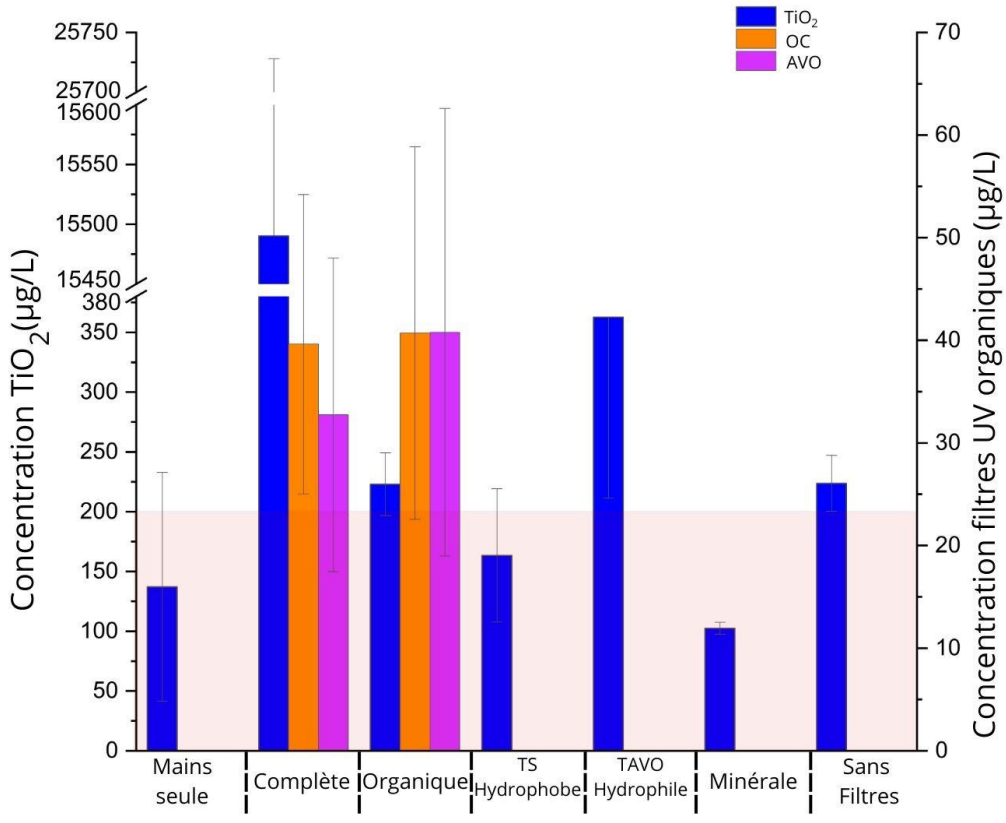


Figure 52 : Concentration en µg/L des filtres UV relargués depuis la peau dans de l'eau de mer synthétique après 20 minutes de bain, en fonction des différentes formulations de crèmes solaires.

La figure 52 présente les concentrations de dioxyde de titane et des filtres UV organiques (octocrylène et l'avobenzone) relargués après application des différentes crèmes solaires sur la peau *in-vivo*.

Les formulations de crème solaire testées ici sont complète et organique (contenant des filtres UV organiques). Les blancs de formulation sans filtre et de mains seules sans crème solaire appliquée ont également été mesurés. La zone rose clair plafonnée à 200 µg/L représente le bruit de fond moyen mesuré sur le contrôle mains seules et l'échantillon crème sans filtre. Ainsi les concentrations en TiO_2 mesurées inférieures à cette valeur peuvent être considérées comme au niveau du bruit de fond.

Le TiO_2 est mesuré supérieur au bruit de fond avec deux modalités : la crème complète et la crème T-AVO hydrophile, respectivement à 350 et 1500 µg/L. Les deux autres modalités de formulation contenant du TiO_2, T-S hydrophobe et Minérale n'ont pas relargué de ce filtre UV en quantité supérieure au bruit de fond. Ainsi, les concentrations relarguées varient en fonction du type de traitement de surface des particules. Les formulations avec un traitement hydrophile (T-AVO hydrophile) montrent des concentrations relarguées significativement plus forte que lorsqu'il y a uniquement le TiO_2 hydrophobe. Cela est cohérent avec la propension du filtre UV à se disperser dans le milieu aqueux avec ici 0,27 % de TiO_2 relargué pour le TiO_2 hydrophile contre seulement 0,05 % pour le TiO_2 hydrophobe. Ceci est en accord avec l'étude de (Slomberg et al., 2021) montrant que les particules hydrophiles T-AVO avaient tendance à se disperser complètement dans la colonne d'eau. Cependant, la crème minérale contenant les deux types de TiO_2 hydrophobe et hydrophile dans les mêmes concentrations relatives, ne relargue pas de TiO_2 au-dessus du bruit de fond. Or, on aurait pu s'attendre à retrouver au moins la proportion du TiO_2 hydrophile relarguée dans l'eau. Cela suggère que le caractère hydrophile n'est pas le seul facteur influençant le relargage de filtres UV vers l'eau.

La viscosité de la crème solaire selon les modalités étudiées ici pourrait bien constituer un biais à cette étude. En effet, lorsqu'une formulation sans l'un des filtres UV est réalisée, la lacune de cet ingrédient est compensée par une augmentation relative de la concentration de tous les autres ingrédients. Ainsi, dans la crème minérale, les deux filtres minéraux ont un effet de charge minérale plus prononcé que dans la formule complète, ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité (non mesurée ici).

De plus, la formulation minérale, en raison de sa texture plus visqueuse, pourrait également créer un film plus dense et plus épais à la surface de la peau. Cet effet filmogène plus important pourrait limiter encore davantage le relargage du TiO_2 hydrophile, en empêchant sa migration vers la phase aqueuse. En effet, les filtres minéraux, étant des particules solides, forment une barrière physique. À cela s'ajoute la présence d'ingrédients filmogènes spécifiques dans la crème, qui renforcent la formation de ce film protecteur, potentiellement exacerbée par la présence d'ingrédients secs et poudreux comme les TiO_2.

Les filtres UV organiques, OC et AVO, sont bien relargués uniquement par les formulations complète et organique, qui contiennent des filtres organiques. La formulation "Complète", combinant TiO_2 et filtres organiques, montre un relargage d'OC et d'AVO similaire à la formulation organique. Ils sont en revanche très peu relargués (respectivement 0,002 % et 0,004 %, alors que le TiO_2 de la crème complète l'est à 3,9 %) (Tableau 8), ce qui peut suggérer une internalisation de ces filtres au sein de la peau ou leur fixation dans la couche cornée, limitant ainsi leur transfert dans la phase aqueuse.

Une autre hypothèse pourrait être que ces filtres organiques sont partiellement dégradés ou modifiés lors de leur interaction avec la peau, rendant leur quantification analytique inadaptée.

Tableau 8 : Pourcentage de relargage des filtres UV des crèmes solaires depuis la peau après 20 minutes de bain dans de l'eau de mer synthétique.

Manip relargage depuis la peau	% relargué TiO_2	% relargué OC	% relargué AVO
Crème Complète	3,926	0,002	0,004
Crème Organique	n.a	0,002	0,004
Crème T-S	0,051	n.a	n.a
Crème T-AVO	0,266	n.a	n.a
Crème Minérale	0,20	n.a	n.a
Crème Sans filtres	n.a	n.a	n.a

Les résultats obtenus dans le tableau 8, montrent des taux de relargage des filtres UV depuis la peau *in vivo* très variables selon les formulations, avec un relargage maximal de TiO_2 atteignant 3,9 % pour la crème complète. Cette variabilité est en accord avec les observations de la littérature, bien que des différences méthodologiques puissent expliquer certaines disparités. (Danovaro et al., 2008) rapportent un facteur de rétention par la peau d'environ 25 %, mais sans préciser si la crème était préalablement séchée, un paramètre qui pourrait influencer le transfert des filtres UV vers l'eau. Les études menées sur des peaux de porc, comme celle de (Jeon et al., 2016) montrent un relargage très faible (entre 2 et 30 % après 30 minutes de bain), probablement en raison des différences de perméabilité et d'interactions physico-chimiques entre les formulations solaires et la surface cutanée. Ces résultats contrastés soulignent l'importance des conditions expérimentales et de la nature du substrat cutané dans l'évaluation du relargage des filtres UV.

Il est important de rappeler que la peau humaine, sur volontaire, est un organe vivant, constamment influencé par de nombreux facteurs physiologiques et environnementaux. La variabilité de ces facteurs doit être prise en compte dans l'interprétation des résultats. En effet, la peau présente un microbiote complexe, un pH variable, et peut être sujette à des phénomènes de transpiration ou de sécrétion de sébum qui peuvent modifier l'adhérence, l'effet filmogène et l'absorption des produits appliqués. De plus, l'état de santé de l'individu au moment de l'application (maladie de peau), ainsi que des facteurs

externes comme l'heure de la journée, l'humidité, et la température, peuvent affecter la façon dont la crème solaire interagit avec la peau. Par exemple, on peut s'attendre à ce qu'une peau sèche tende à absorber davantage la crème que de la peau bien hydratée, ce qui pourrait entraîner une moindre quantité de produit restant en surface et donc un relargage réduit vers l'eau. La composition et l'épaisseur de la couche cornée, qui varie d'un individu à l'autre, peuvent aussi jouer un rôle déterminant. Ces facteurs de variabilité sont multiples et complexes, et peuvent donc favoriser ou défavoriser un relargage des filtres UV dans l'environnement aquatique.

4.5.2. Relargage depuis une plaque de polyméthacrylate (PMMA) en enceinte climatique

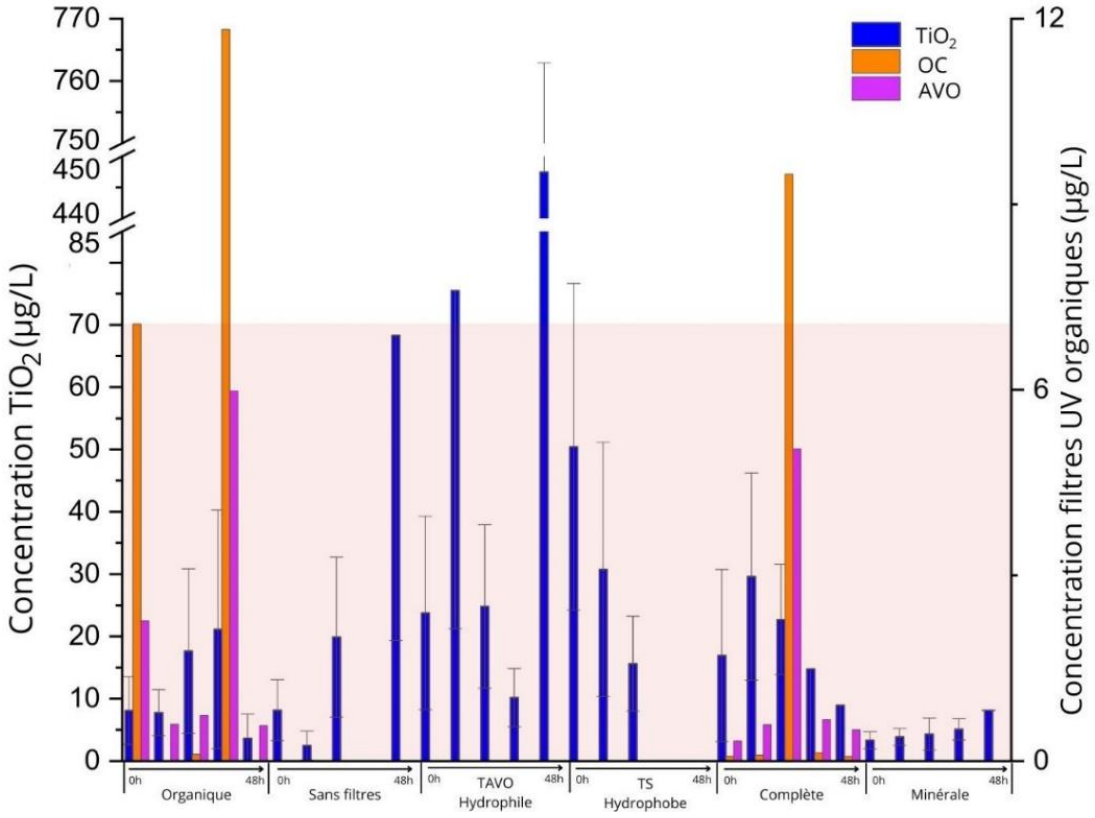


Figure 53 : Concentration des filtres UV relargués sur 48h en enceinte climatique, depuis les plaques de PMMA dans l'eau de mer synthétique ; sous lumière et selon les différentes formulations de crèmes solaires. Pas de barre d'erreur sur les données de filtres organiques en raison du délai d'analyse des triplicats.

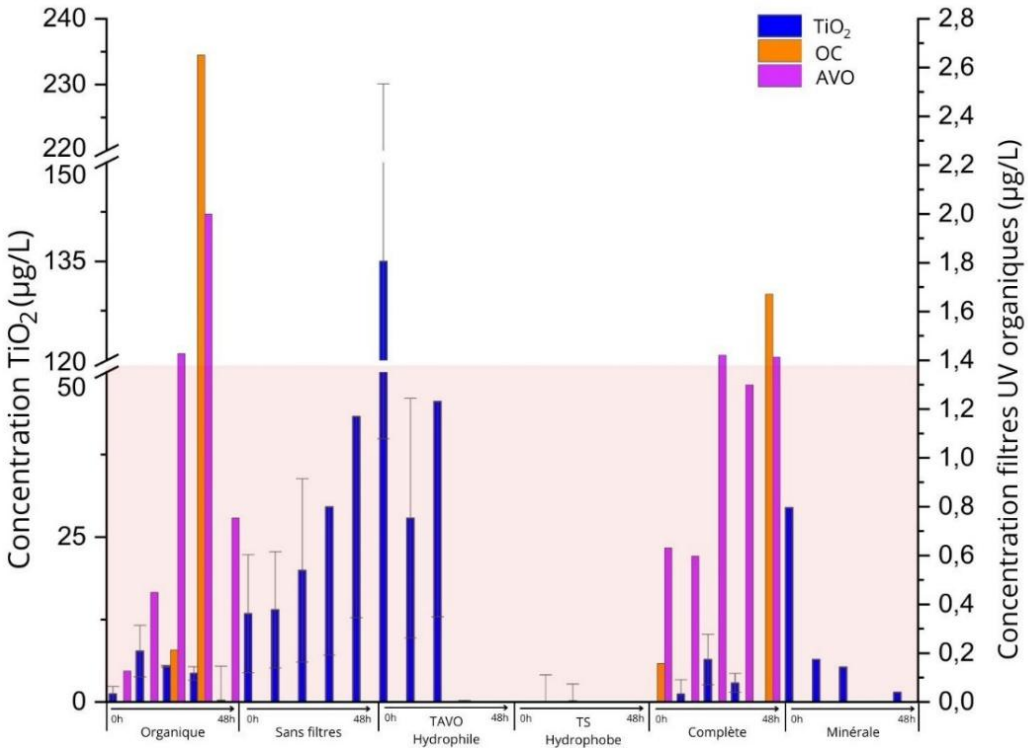


Figure 54 : Concentration des filtres UV relargués sur 48h en enceinte climatique, depuis les plaques de PMMA dans l'eau de mer synthétique ; à l'obscurité (*Noir*) et selon les différentes formulations de crèmes solaires. Pas de barre d'erreur sur les données de filtres organiques en raison du délai d'analyse des triplicats.

Tableau 9 : Pourcentage de relargage des filtres UV des crèmes solaires depuis les plaques de PMMA dans de l'eau de mer synthétique. Sous différentes conditions d'éclairage après 48h en enceinte climatique.

Manip relargage depuis pmma	% relargué TiO_2	% relargué OC	% relargué AVO
LUMIÈRE			
Crème Complète	0,00660 < BG	0,00017	0,00022
Crème Organique	n.a	0,00031	0,00030
Crème T-S	0,00828 < BG	n.a	n.a
Crème T-AVO	0,11839	n.a	n.a
Crème Minérale	0,00134 < BG	n.a	n.a
Crème Sans filtres	n.a	n.a	n.a
NOIR			
Crème Complète	0,00058 < BG	0,00003	0,00016
Crème Organique	n.a	0,00005	0,00014
Crème T-S	0	n.a	n.a
Crème T-AVO	0,04181	n.a	n.a
Crème Minérale	0,00219 < BG	n.a	n.a
Crème Sans filtres	n.a	n.a	n.a

* < BG = inférieur au bruit de fond (en rouge)

Cette étude a permis d'analyser la cinétique de relargage des filtres UV (TiO_2, OC et AVO) dans les six formulations de crèmes solaire sur une période de 48 heures, selon un scénario où la crème est préalablement étalée et séchée sur une plaque de PMMA, avant d'être immergée dans une eau de mer synthétique et logée dans une enceinte climatique.

Les données présentées dans les figures 53 et 54 montrent les concentrations de TiO_2 et des filtres UV organiques lors de l'expérimentation sous rayonnement lumineux (Figure 53) et sans rayonnement (Figure 54), permettant de suivre l'évolution du relargage en fonction du temps et des formulations.

Lors du vieillissement sous exposition lumineuse, les concentrations de TiO_2 dans l'eau de mer ne montrent pas une cinétique de relargage claire. Aucune tendance nette n'est observée à l'exception de la crème T-AVO Hydrophile, qui se distingue du bruit de fond et présente des concentrations de TiO_2 plus élevées (environ 450 µg/L) que les autres formulations, ce qui peut être lié à son caractère hydrophile, favorisant son relargage vers la phase aqueuse. Ce constat est confirmé par l'analyse quantitative, qui révèle un relargage atteignant 0,118 % après 48 heures (Tableau 9). En comparaison, la crème T-S montre un relargage nettement plus faible, estimé à 0,008 %, tandis que les autres formulations, telles que complète et minérale, présentent des pourcentages encore plus réduits, avec des concentrations relativement faibles mesurées en solution, souvent inférieures à 50 µg/L, le bruit de fond moyen mesuré avec la crème sans filtre.

Ces observations font écho aux résultats des expérimentations précédentes, notamment en ce qui concerne l'influence de la viscosité des crèmes solaires sur la propension au relargage des filtres UV. En effet, l'absence de certains filtres UV dans une formulation est souvent compensée par une augmentation relative d'autres ingrédients, modifiant ainsi la rhéologie du produit et, par conséquent, son comportement de relargage.

En ce qui concerne les filtres UV organiques, ceux présents dans les crèmes complète et organique sont libérés en quantités très faibles, de l'ordre de 2-3 x 10^{-4} %. Une tendance notable est toutefois observée : après 24 heures, les concentrations d'OC et d'AVO dans l'eau de mer diminuent de manière significative, atteignant presque zéro. Cela suggère que la photolyse pourrait jouer un rôle dans la dégradation ou la transformation rapide de ces filtres organiques sous l'effet de l'exposition à la lumière, réduisant ainsi leur concentration dans l'eau au fil du temps.

Lors du vieillissement sans exposition à la lumière, les concentrations de TiO_2 relargué ne sont généralement pas détectables et ne dépassent que très rarement le bruit de fond, à l'exception encore de la crème T-AVO Hydrophile. Cette dernière induit des concentrations de TiO_2 en solution atteignant jusqu'à 130 µg/L. Cependant, pour les autres crèmes, aucun relargage du TiO_2 n'est détecté dans ces conditions.

En revanche, les filtres UV organiques montrent un comportement légèrement différent en condition d'obscurité. Bien que les concentrations restent très faibles par rapport à celles observées pendant l'expérience sous lumière, une tendance monotone du relargage croissant avec le temps est perceptible. Ceci conforte l'hypothèse d'un effet de photolyse intervenant dans l'expérience sous exposition lumineuse. Néanmoins, les

quantités libérées restent minimes, comme l'illustre le cas de l'OC dans la crème complète, dont le pourcentage de relargage sous obscurité atteint seulement 3 x 10^{-5} %. Ainsi, bien qu'un faible relargage puisse être mesuré dans ces conditions, les concentrations de filtres UV (minéraux et organiques) restent globalement bien inférieures à celles relevées durant l'altération sous lumière.

Une hypothèse permettant d'expliquer ces observations repose sur l'influence de la lumière à la fois sur le relargage des filtres UV organiques depuis le PMMA vers l'eau et sur leur dégradation. En condition lumineuse, l'exposition au rayonnement pourrait favoriser un relargage plus important des filtres UV organiques, notamment en modifiant les interactions entre la matrice de la crème et le support PMMA. Cependant, cet effet est contrebalancé par la photolyse, qui entraîne une dégradation rapide des filtres une fois en solution. Ainsi, bien que la concentration initiale dans l'eau soit supérieure, elle diminue progressivement sous l'effet de la photodégradation, rendant le relargage non monotone comme observé dans la figure 53.

À l'inverse, en condition d'obscurité, le relargage des filtres UV organiques est plus limité, probablement en raison d'une meilleure rétention de la matrice de la crème sur la plaque en l'absence de stimulation par la lumière. Toutefois, en l'absence de photolyse, les filtres UV organiques qui passent en solution restent stables et s'accumulent progressivement dans l'eau, sans être dégradés. Cette situation conduit à une évolution monotone croissante de la concentration en filtre UV organiques mesurée dans l'eau (figure 54). On aurait donc ici un effet double et antagoniste de la lumière qui amplifie la libération des filtres UV organiques vers l'eau, mais réduit leur persistance en accélérant leur dégradation.

Plusieurs limitations à cette approche expérimentale sont à noter. Durant les tests sous lumière, nous avons dû faire face à une importante évaporation de l'eau dans les cristallisoirs. Avant chaque prélèvement, il a été nécessaire d'ajuster le niveau d'eau, 10 minutes avant le prélèvement, afin de permettre un remaniement du contenu. En effet, il a été observé que la moitié, voire les trois quarts du volume d'eau s'évaporaient au fil du temps, ce qui a pu affecter la précision des résultats. Cette évaporation pourrait avoir des impacts sur la fiabilité des mesures. En effet, les filtres UV présents dans les formulations pourraient être restés collés aux parois des cristallisoirs, réduisant ainsi la quantité réellement mesurée dans l'eau. Ces problèmes techniques rendent difficile l'interprétation précise de la cinétique de relargage.

De plus, l'enceinte climatique utilisée pour cette expérimentation avait déjà été employée dans des études antérieures portant sur le relargage de TiO_2. Il est donc possible que l'enceinte elle-même, ou ses filtres à air, soient pollués par des résidus de TiO_2 restants. Cette contamination pourrait expliquer un bruit de fond élevé dans les mesures, ainsi que des perturbations dans la détection d'une cinétique de relargage linéaire. Par ailleurs, il convient de noter que le bruit de fond en titane apporté par l'eau de mer seule est de l'ordre de 20 à 30 µg/L, comme cela sera précisé dans le chapitre suivant. Cette valeur constitue un seuil de référence assez élevé pour évaluer la

significativité des concentrations mesurées dans les différentes conditions expérimentales.

Il convient également de limiter l'interprétation des résultats de relargage obtenus avec des plaques de PMMA, car elles ne reproduisent pas fidèlement les conditions d'une peau humaine. En effet, comme mentionné précédemment, la peau vivante présente des caractéristiques spécifiques, telles que son pH, sa température, sa perméabilité et ses mécanismes de transpiration, qui influencent directement le comportement des produits cosmétiques appliqués. Par conséquent, les conditions expérimentales sur plaque de PMMA sont loin de simuler avec précision les interactions réelles entre la crème et la peau humaine. De plus, la phase de séchage sur ce type de milieu n'est peut-être pas comparable à celle que subit réellement la crème sur une peau vivante. En effet, sur la peau, la crème interagit non seulement avec la surface de la peau, mais aussi avec la sueur, les sécrétions sébacées et la chaleur corporelle, ce qui peut modifier sa répartition, son absorption et son relargage.

Cependant, cette différence n'est pas une limitation inattendue mais plutôt une caractéristique volontairement exploitée dans cette étude. L'objectif était de mettre en évidence une éventuelle pénétration cutanée des filtres UV en comparant les résultats obtenus sur PMMA et ceux issus de l'expérimentations précédente sur peau. Une comparaison des ratios de relargage des filtres UV minéraux et organiques entre les deux types de supports permet d'évaluer ces différences.

L'analyse des résultats met en évidence un relargage nettement plus faible des filtres UV à partir des plaques de PMMA par rapport à celui observé depuis la peau, et ce, malgré l'application d'une quantité de crème six fois plus importante dans les expérimentations avec le PMMA. Les concentrations mesurées en solution confirment cette tendance. Dans la Figure 52 (tests sur peau), les concentrations de TiO_2 en solution sont élevées, atteignant environ 15000 µg/L pour la crème Complète, tandis que dans les Figures 53 et 54 (tests sur PMMA), cette même crème relargue des concentrations bien plus faibles, de l'ordre de 10 à 50 µg/L selon les conditions expérimentales.

L'analyse des résultats du test avec la crème Complète met en évidence une différence marquée dans le ratio entre le pourcentage de relargage du TiO_2 et celui du filtre UV organique OC selon le support d'application. Sur peau, le relargage du TiO_2 atteint 3,9 %, tandis que celui de l'OC est beaucoup plus faible, à seulement 0,002 %, soit un ratio TiO_2/OC de 1963. En revanche, sur PMMA sous lumière, le relargage du TiO_2 est très faible et inférieur au bruit de fond, rendant toute comparaison de ratio inexploitable. Cette comparaison montre que sur peau, une proportion nettement plus importante de TiO_2 est libérée dans l'eau par rapport aux filtres UV organiques, alors que sur PMMA, le relargage relatif des deux de filtres ne peut pas être quantifié.

Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette différence. D'abord, l'interaction avec la peau pourrait favoriser un relargage plus important du TiO_2, notamment en raison des mouvements, du contact avec l'eau et de la transpiration, tandis que le filtre organique OC, plus lipophile, pourrait être davantage retenu par la peau, voire absorbé par celle-ci. Ensuite, un effet de rétention du PMMA pourrait limiter le relargage de la crème solaire,

expliquant ainsi les concentrations plus faibles mesurées en solution. En effet, il a été observé que le PMMA a tendance à retenir davantage les filtres UV, notamment lorsqu'il est plongé dans de l'eau de mer. Ce phénomène pourrait être dû à plusieurs facteurs. Le PMMA est un matériau plastique souvent utilisé dans les études de relargage en raison de sa transparence et de sa résistance, mais il présente une affinité pour certains types de molécules, notamment celles hydrophobes comme les filtres UV organiques. Lorsqu'une plaque de PMMA est immergée dans de l'eau de mer, l'interaction entre le PMMA et les composés chimiques présents dans la crème pourrait être renforcée, ce qui entraîne une adsorption accrue des filtres à la surface de la plaque. Celle-ci pourrait réduire la quantité de filtres UV relarguée dans l'eau, (discussions en aparté avec Marc Pissavini, directeur de recherche chez COTY Inc., lors du congrès Cosmetic Days, Orléans).

4.6. Distribution des filtres UV dans la colonne d'eau

4.6.1. Relargage par érosion d'une surface de verre

Ce protocole a été développé afin de générer des sous-produits de crème solaire en quantité suffisante pour les besoins de mesure du devenir dans la colonne d'eau et d'exposition écotoxicologique. Ce protocole devait être facilement transposable à d'autres laboratoires sans nécessiter de matériel spécifique. L'approche retenue repose sur l'application et le séchage préalable des crèmes sur une surface de verre lisse avant immersion et érosion mécanique, une étape essentielle en raison du caractère filmogène des formulations testées. Le cristallisoir en verre a ainsi été utilisé comme support.

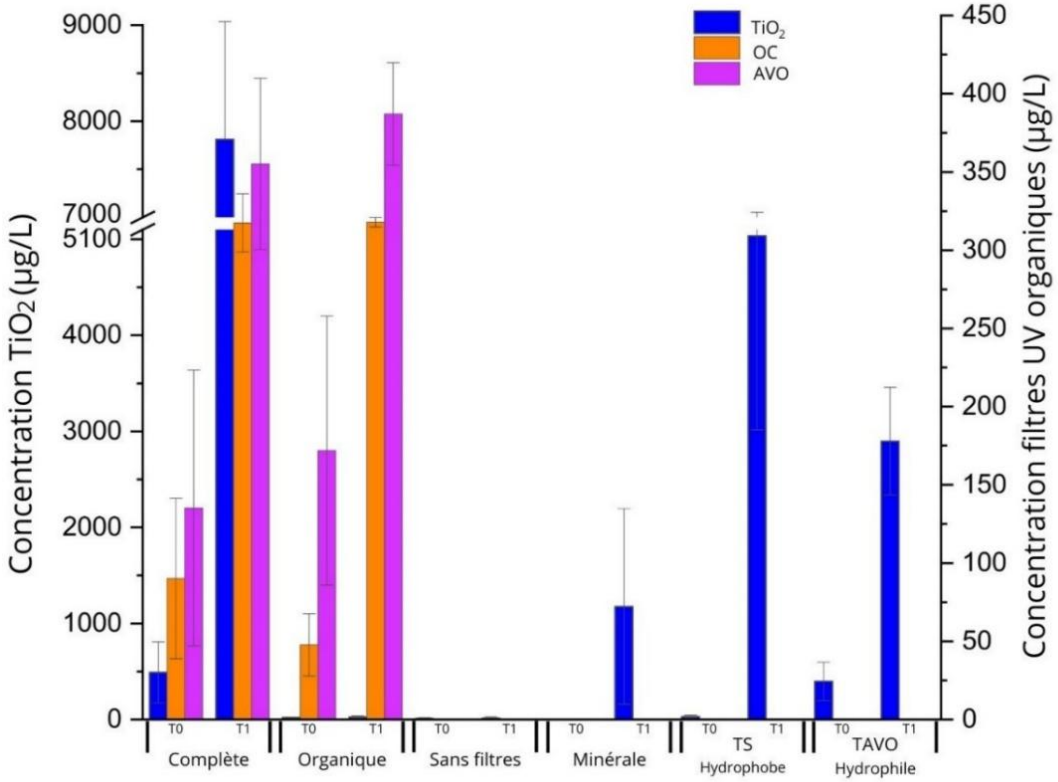


Figure 55 : Concentration des filtres UV relargués (µg/L) depuis le cristallisoir pour les différentes formulations de crèmes solaires.

L'expérience menée avec le cristallisoir a permis d'obtenir une quantification du relargage des filtres UV dans l'eau de mer synthétique représenté en figure 55. Ce protocole, à priori le moins sujet à des contaminations extérieures, comparé aux autres approches impliquant l'enceinte climatique, les mains, ou le PMMA, a permis d'établir un bruit de fond de 20-30 µg/L en équivalent TiO_2 à partir de la mesure du Ti dans l'EDMS.

Cette valeur est retenue pour l'interprétation des résultats en laboratoire durant cette thèse.

Globalement, les résultats montrent un relargage variable des filtres UV dans l'eau selon les formulations de crèmes solaires. Le pourcentage de libération du TiO_2 oscille entre 50 % et 68 %, avec un maximum observé pour la crème T-AVO. Les filtres UV organiques OC et AVO présentent des taux de relargage plus faibles, allant de 0,6 % à 1,3 %, selon le filtre. Ces valeurs sont en accord avec le caractère plus ou moins hydrophile des filtres UV étudiés : l'avobenzone, plus hydrophile, est relarguée en plus grande quantité que l'octocrylène. De même, la crème T-AVO hydrophile, présente un relargage plus important que la crème T-S hydrophobe. Enfin, les formulations Minérale et Complète montrent des taux de relargage similaires en TiO_2, ce qui est cohérent avec leur formulation équivalente en filtres minéraux hydrophile et hydrophobe.

Tableau 10 : Pourcentage de relargage des filtres UV issus des différentes formulations de crèmes solaires depuis le cristallisoir.

Manip relargage depuis le cristallisoir	% relargué TiO_2	% relargué OC	% relargué AVO
Crème Complète	64	0,6	1,2
Crème Organique	n.a	0,6	1,3
Crème T-S	50	n.a	n.a
Crème T-AVO	68	n.a	n.a
Crème Minérale	65	n.a	n.a
Crème Sans filtres	n.a	n.a	n.a

Contrairement aux expériences sur peau, la surface du cristallisoir ne favorise pas une adhésion forte de la crème après séchage. Les sous-produits générés et dispersés étaient majoritairement constitués de résidus de crème macroscopiques, de type copeau, visibles à l'œil nu.

4.6.2. Sédimentation sur 24h des sous-produits de crème solaire

Pour évaluer la répartition verticale des sous-produits de relargage des crèmes solaires, une sédimentation de 24 h a été réalisée en laboratoire. Un volume contrôlé de sous-produits a été injecté dans une colonne d'eau de mer synthétique contenant une couche de sédiments marins fins. Des prélèvements ont ensuite été effectués dans les trois compartiments du système (surface, colonne d'eau, sédiment) afin de quantifier la redistribution du TiO_2 pour les six crèmes testées, avec des batch reproduits en triplicats.

La figures 56 présente les concentrations en TiO_2 mesurées dans l'eau d'exposition après 24 heures de sédimentation. Le tableau 11 synthétise les pourcentages de relargage de TiO_2 pour chaque type de crème. Les résultats de l'expérimentation équivalente réalisée dans l'EDMS ne seront pas présentés ici en raison d'une contamination survenue lors des manipulations.

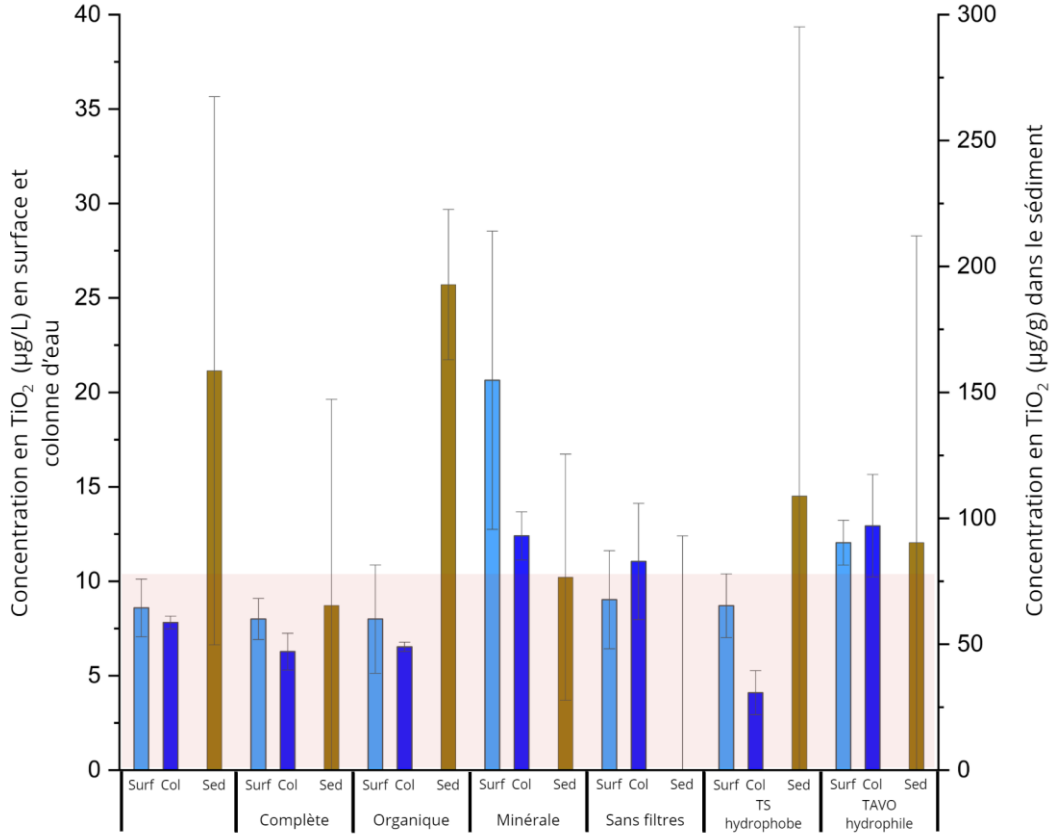


Figure 56 : Distribution du TiO_2 dans l'eau de surface, la colonne d'eau (µg/L), et le sédiment (µg/g), après dispersion des sous-produits de crème dans l'eau d'exposition, puis repos pendant 24h.

Il est à noter que seuls les résultats des filtres minéraux sont actuellement disponibles, les analyses des filtres organiques étant encore en attente au moment de la rédaction de ce manuscrit.

Dans le sédiment, une présence importante en élément Ti est mesurée en bruit de fond, variant entre non détecté et 200 µg/g de sédiment sur les modalités sans apport de filtre UV TiO_2. Ceci est observé indépendamment du lavage préalable réalisé sur le sédiment, et révèle une certaine hétérogénéité de la distribution du Ti géogénique dans ce matériaux.

Dans l'eau d'exposition, les concentrations mesurées en surface et dans la colonne d'eau sont relativement faibles, majoritairement de l'ordre du bruit de fond. Ici la mesure d'équivalent TiO_2 dans l'eau du blanc et des crèmes organiques et sans filtre révèle un niveau de bruit de fond de l'ordre de 10-12 µg/L. Seule la crème minérale donne des valeurs un peu plus élevées, atteignant 40 µg/L de TiO_2 dans la colonne d'eau. Ces résultats suggèrent que le TiO_2 apporté dans cette expérience s'est probablement

majoritairement déposé dans le sédiment. Mais les bruits de fond élevés dans chaque compartiment (observés dans les trois premiers histogrammes à gauche, sans ajout de crème solaire = blanc) et la faible dose de TiO_2 apportée (environnementalement pertinente), limitent fortement leur discussion.

4.6.3. Dispersion des crèmes solaires après 24h de sédimentation

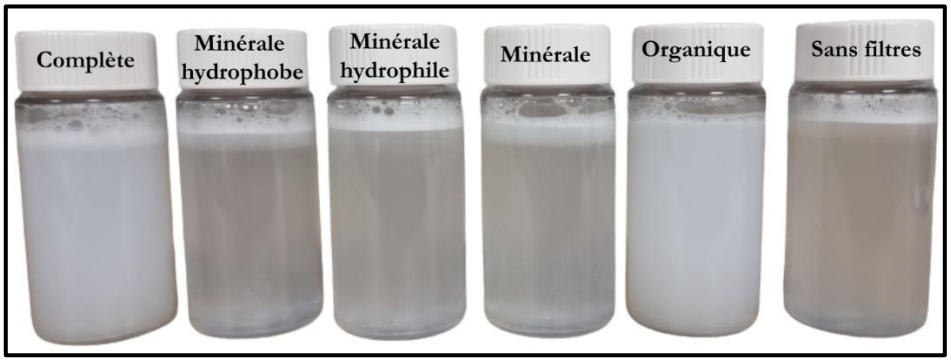


Figure 57 : Comparaison de la stabilité des différentes formulations de produits solaires dispersées dans de l'eau de mer synthétique après 24 heures de sédimentation.

La figure 57 présente six flacons contenant différentes formulations de produits solaires en suspension dans de l'eau de mer synthétique, après 24 heures de sédimentation. Elle met en évidence des variations d'opacité et d'homogénéité en fonction de la composition des filtres UV.

Le flacon intitulé "Complète" montre une suspension blanche et homogène en colonne, avec la présence d'un surnageant, suggérant une dispersion des filtres solaires organiques et minéraux hydrophiles en colonne, ainsi qu'une possible flottation du filtre minéral hydrophobe.

La formulation "Minérale hydrophobe" apparaît beaucoup plus transparente en colonne, avec un dépôt visible au fond et en surface, indiquant une faible dispersion des filtres minéraux hydrophobes dans l'eau de mer synthétique.

À l'inverse, le flacon "Minérale hydrophile" présente une suspension plus trouble et homogène, sans surnageant, ce qui traduit une meilleure dispersion des particules dans le milieu aqueux.

La formulation "Minérale" affiche un comportement intermédiaire, probablement en raison de la combinaison de filtres minéraux hydrophiles et hydrophobes, influençant leur stabilité et leur répartition dans la suspension.

La suspension "Organique" est très blanche et homogène, ce qui suggère une dispersion des filtres UV organiques en colonne, sans déphasage notable.

Enfin, le flacon "Sans filtres" présente une apparence plus trouble et moins homogène, représentant probablement la matrice cosmétique de base dépourvue d'agents filtrants.

4.6.4. Evolution de la transmission lumineuse sur 24h de sédimentation

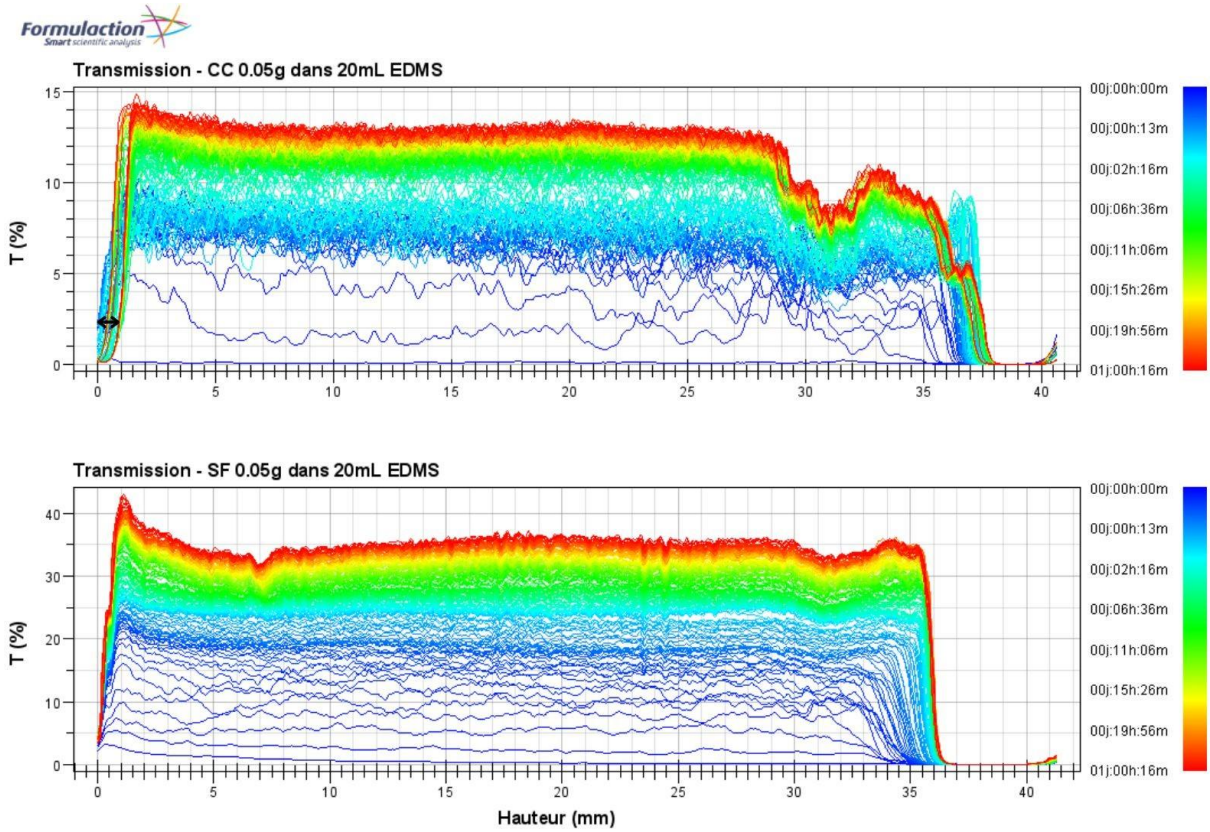


Figure 58 : évolution de la transmission lumineuse (%) en fonction de la hauteur (mm) dans une suspension contenant 0,05 g de crème dans 20 mL d'eau de mer synthétique (EDMS), analysée sur une période de 24h. La transmission est représentée par un code couleur allant du bleu (temps initial) au rouge (temps le plus long), permettant de visualiser l'évolution temporelle de la sédimentation des particules. Le graphique du haut correspond à la transmission de la formulation crème complète (CC), et le graphique du bas représente la transmission de la formulation sans filtre solaire (SF).

La figure 58 représente l'évolution du profil turbidimétrique, exprimé en pourcentage de transmission lumineuse, en fonction de la hauteur dans la colonne d'eau et du temps. Cette analyse a été réalisée sur une suspension contenant 0,05 g de crème solaire dispersée dans 20 mL d'eau de mer synthétique (EDMS), soumise à une période de repos de 24 heures après une agitation initiale. L'échelle de couleur employée dans les graphiques illustre l'évolution temporelle du processus de clarification de la suspension, depuis les premières mesures (en bleu, temps initial) jusqu'aux dernières acquisitions (en rouge, temps les plus longs).

Le premier graphique (formulation CC, crème complète) met en évidence une transmission lumineuse initialement très faible, traduisant une dispersion homogène des

particules dans le volume liquide. Toutefois, au fil du temps, une augmentation progressive de la transmission est observée, indiquant une déstabilisation de la suspension et une sédimentation partielle des entités diffusant la lumière.

La double flèche présente sur ce graphique indique une évolution de l'épaisseur d'échantillon absorbant la lumière. Cette évolution se fait du fond de l'échantillon vers le haut au cours du temps, atteignant environ 1 mm. Cette tendance est caractéristique de la formation d'un dépôt sédimentaire au fil du temps. Dans les premiers instants de l'expérience, le profil de transmission est très hétérogène en fonction de la hauteur dans le tube, suggérant la présence d'un milieu biphasique avec la formation probable d'agrégats. Cette variabilité spatiale dans la transmission indique que la déstabilisation de la suspension ne se fait pas de manière homogène, mais plutôt par des phénomènes d'agrégation localisés qui influencent différemment la diffusion et la transmission de la lumière selon la hauteur dans la colonne liquide.

À des temps plus longs, l'évolution du signal de transmission devient constante sur toute la hauteur du tube, indiquant une homogénéisation du milieu. Contrairement à une sédimentation classique où un surnageant clair se forme progressivement du haut vers le bas, ici, la transmission évolue de manière simultanée sur toute la hauteur. Cela suggère que le processus en jeu n'est pas une simple décantation progressive des particules, mais plutôt un réarrangement global de la suspension, où les interactions entre les ingrédients jouent un rôle important dans la structuration du milieu.

Dans le graphique du bas (SF), correspondant à la crème sans filtres solaires, la transmission initiale est également faible, mais l'évolution temporelle montre une clarification plus marquée et plus rapide de l'ensemble. La transmission atteint des valeurs plus élevées au fil du temps, indiquant un éclaircissement plus important de la solution. Contrairement au graphique du haut, aucun décalage marqué de la transmission n'est observé dans le bas de l'échantillon, suggérant l'absence de sédimentation mesurable. Par ailleurs, l'évolution du profil de transmission sur toute la hauteur du tube et en fonction du temps montre une évolution de clarification très homogène sur l'ensemble du volume de liquide.

Ces résultats suggèrent que la présence de filtres solaires dans la crème complète ralentit la clarification. Toutefois, la stabilité de cette dispersion diminue avec le temps, entraînant une sédimentation progressive.

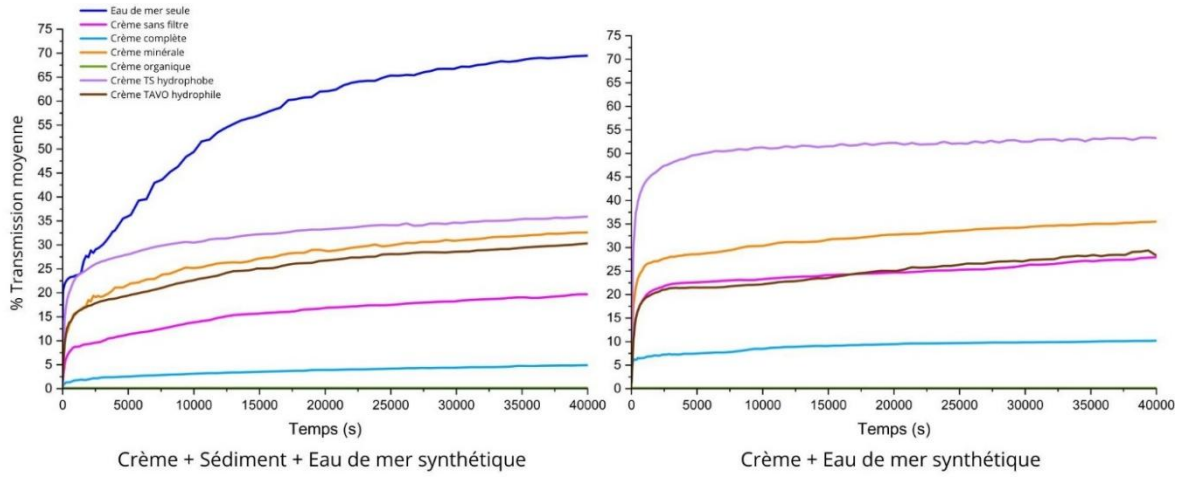


Figure 59 : Évolution de la transmission moyenne (%) en fonction du temps (s) sur 24h pour différentes formulations de crèmes solaires en présence d'eau de mer synthétique, avec (gauche) et sans (droite) sédiment lors de l'agitation. L'analyse a été réalisée sur une hauteur de 3,5 cm avec une source lumineuse en proche infrarouge.

La figure 59 compare l'évolution du pourcentage de transmission moyenne en fonction du temps pour les différentes formulations de crèmes solaires en suspension dans de l'eau de mer synthétique, avec ou sans sédiment lors de l'agitation.

L'analyse des résultats met en évidence qu'au temps initial de l'expérience, l'eau de mer seule présente la transmission lumineuse la plus élevée, atteignant environ 75 %. En comparaison, les crèmes solaires contenant des filtres UV montrent des transmissions nettement plus faibles au temps initial, indiquant une plus forte absorption de la lumière. Enfin, la crème sans filtre affiche une transmission plus élevée que celles contenant des filtres, mais inférieure à celle de l'eau de mer seule, révélant l'effet des autres composants de la formulation.

Tableau 11 : Pentes de transmission moyenne (%/min, calculées sur l'intervalle de temps où l'augmentation était la plus rapide, afin de refléter la phase de clarification maximale) obtenues pour différentes formulations de crèmes solaires en présence d'eau de mer synthétique (EDMS), avec ou sans sédiment lors de l'agitation

	Pente : Crème + sédiment + EDMS (%min)	Pente : Crème + EDMS (%min)
EDMS seule	0,43	-
Crème sans filtre	0,64	1,45
Crème complète	0,09	0,35
Crème minérale	1,08	1,79
Crème organique	0	0
Crème T-S Hydrophobe	1,60	3,09
Crème T-AVO Hydrophile	1,04	1,47

La pente de transmission reportée (Tableau 11), est indicative de la dynamique verticale des éléments diffusant la lumière (filtres UV minéraux, gouttelettes d'huile,

autres constituants de la formule, sédiment) au cours du temps. Cette pente, lorsqu'elle est positive, permet de quantifier la cinétique de clarification du milieu. Elle varie considérablement selon les formulations.

En absence de sédiments, les deux extrêmes mesurés sont la crème organique avec une absence d'évolution caractérisée par une pente de 0,002 %/min, et la crème minérale hydrophobe avec la pente la plus forte à 3,09 %/min. Les autres modalités avec des pentes intermédiaires suivent le classement décroissant suivant : minérale > sans filtre > T-AVO > complète. La crème complète présente donc une meilleure stabilité après dispersion dans l'eau de mer, alors que les deux autres crèmes contenant du T-S sont celles qui se clarifient le plus vite, probablement du fait de sa charge minérale propice à la sédimentation ou flottation. Ces résultats suggèrent que les filtres organiques présents dans la complète contribuent à stabiliser la dispersion du TiO_2.

En présence de sédiments, l'EDMS seule présente une pente de 0,43 %/min, illustrant la sédimentation progressive du sable, qui comporte une certaine polydispersité de particules, avec une sédimentation pas encore stabilisée au bout de 30000 sec. Lorsque les résidus de crème sont dispersés en présence du sédiment, la cinétique de clarification se trouve sensiblement modifiée en comparaison de l'absence de sédiment. Globalement le classement des modalités de crème qui clarifient le plus vite n'est pas vraiment modifié. En revanche, les cinétiques de clarifications sont plus basses en présence du sédiment. Cela suggère que la présence du sédiment dans le système ralentit la dynamique verticale moyenne des entités diffusant la lumière. Une hypothèse raisonnable est qu'il n'existe pas d'interaction préférentielle entre le sédiment et les sous-produits de crème solaire, et que chaque famille d'entité suit une dynamique similaire qu'ils soient mélangés ensemble ou pas.

En termes d'implications environnementales, ces résultats suggèrent que les filtres minéraux hydrophiles, qui restent plus longtemps en suspension, peuvent perturber la transmission lumineuse et affecter la photosynthèse des organismes marins tels que le phytoplancton et les coraux. En revanche, les filtres hydrophobes précipitent plus facilement, réduisant leur biodisponibilité dans la colonne d'eau mais augmentant leur accumulation dans les sédiments, avec des impacts potentiels sur la faune benthique.

4.7. Résumé et conclusion

Les analyses réalisées dans cette étude ont permis de caractériser la composition, la stabilité et le comportement de différentes formulations de crèmes solaires contenant des filtres UV organiques et minéraux, avec une attention particulière portée au vieillissement des filtres nanoparticulaires de TiO_2 et aux mécanismes de relargage dans l'environnement aquatique.

L'étude des concentrations en filtres UV a montré qu'elles étaient conformes aux concentrations initialement prévues, suggérant qu'aucune perte significative de filtre UV n'intervient au cours du procédé de fabrication. Avec une absorption maximale dans les régions UVB (270–315 nm) et UVA (315–400 nm). À l'inverse, les formulations contenant du TiO_2 montrent une absorption majoritairement concentrée dans l'UVB, avec une protection UVA plus limitée. L'absorption des filtres UV dépend en effet fortement de leur nature chimique et de leur concentration.

L'évaluation du vieillissement des filtres minéraux à la lumière a révélé une stabilité différenciée selon le type d'enrobage. Le TiO_2 hydrophile (T-AVO) a montré une bonne stabilité en présence d'un enrobage en silice, tandis que l'enrobage en acide stéarique du TiO_2 hydrophobe (T-S) s'est rapidement dégradé. Après un mois de vieillissement dans de l'eau de mer synthétique, environ 85 % de la silice de l'enrobage du T-AVO a été dissoute, exposant potentiellement le TiO_2 à l'environnement et augmentant ainsi son risque de phototoxicité. En parallèle, l'enrobage d'alumine du T-S a subi une altération partielle, avec une recristallisation de l'aluminium à proximité des agrégats.

Concernant les filtres UV organiques, l'expérience de photodégradation a mis en évidence une forte instabilité de l'avobenzone, avec une disparition de 90 % en moins de deux heures, tandis que l'octocrylène et l'oxybenzone sont restés relativement stables. Ces résultats soulignent que certains filtres UV organiques sont susceptibles de se dégrader rapidement sous l'effet du rayonnement solaire, ce qui pourrait avoir des implications sur leur efficacité et leur impact environnemental.

L'étude du relargage des crèmes solaires a révélé des différences majeures entre les formulations. Sur peau in vivo, le TiO_2 hydrophile (T-AVO) a été relargué en quantité faible mais maximum (0,27 %), tandis que le TiO_2 hydrophobe (T-S) montrait un relargage encore plus faible (0,05 %). Les filtres UV organiques étaient très peu relargués (0,002–0,004 %), suggérant une possible absorption par la peau. En comparaison, les expériences menées sur plaques de PMMA ont montré un relargage nettement plus faible, avec une influence notable de la lumière qui accélère le relargage des filtres UV organiques tout en favorisant leur photodégradation.

L'étude de la distribution des filtres UV après relargage a montré que les filtres minéraux hydrophiles restaient plus longtemps en suspension dans la colonne d'eau, tandis que les filtres hydrophobes avaient tendance à précipiter plus rapidement, favorisant leur accumulation dans les sédiments. L'analyse par transmission lumineuse a confirmé que les formulations contenant des filtres hydrophiles avaient une plus forte

influence sur la turbidité de l'eau, ce qui pourrait affecter la photosynthèse des organismes marins.

Finalement, cette étude a mis en évidence une difficulté importante dans la formulation des crèmes solaires. Les déclinaisons de formulations que nous avons mises en place impliquent un biais car les modifications de composition en filtre UV appliquées déstabilisent la rhéologie du produit. En formulation cosmétique, chaque ingrédient, qu'il s'agisse de son type ou de sa quantité, joue un rôle clé dans la stabilité du produit fini. Modifier un seul paramètre peut ainsi avoir des conséquences inattendues sur la texture, la dispersion des filtres et la tenue du produit. Ces observations soulignent la nécessité de considérer l'ensemble des interactions entre les composants.

Résultats :
Écotoxicité des crèmes solaires sur les organismes marins

5. Résultats : Écotoxicité des crèmes solaires sur les organismes marins

5.1. Impact des crèmes solaires sur les larves d'*A. ocellaris*

Ce chapitre évalue l'impact de différentes crèmes solaires sur la survie, la croissance et le développement des larves d'*Amphiprion ocellaris*. À travers des analyses statistiques et des observations morphologiques, nous déterminerons si l'exposition à des concentrations réalistes de résidus de crèmes solaires peut provoquer des effets subléthaux, influencer la variabilité des réponses biologiques.

Pour rappel, les expérimentations ont été effectuées dans l'équipe Eco Evo Devo, de l'UMR Biologie Intégrative des Organismes Marins, à Observatoire Océanologique de Banyuls sur mer.

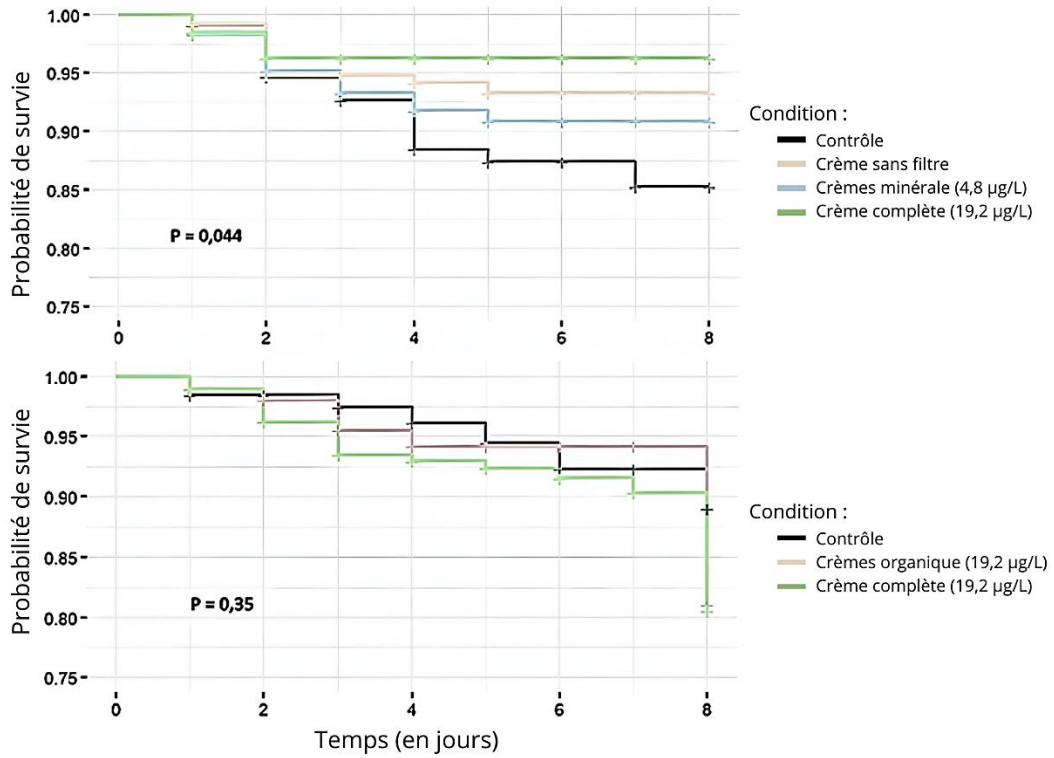


Figure 60 : Courbes de survie (méthode de Kaplan-Meier) évaluant la probabilité de survie en fonction du temps d'exposition (en jours) pour différents traitements (contrôle, sans filtres, minérale, complète et organique).

Les deux graphiques présentés en figure 60 illustrent des courbes de survie obtenues par la méthode de Kaplan-Meier, permettant d'évaluer l'effet des différentes expositions aux crèmes solaire sur la probabilité de survie au cours du temps.

Dans le graphique du haut, les conditions testées incluent un contrôle, une crème sans filtre, une crème minérale (4,8 µg/L de TiO_2) et une crème complète (19,2 µg/L d'OC). L'analyse statistique révèle une différence significative entre les courbes de survie (P = 0,044), indiquant que l'effet des expositions sur la survie est notable. La crème complète présente une courbe de survie stable, proche de 1, traduisant une faible mortalité au fil du temps. En revanche, la crème sans filtre et le contrôle affichent une baisse plus marquée de la probabilité de survie, suggérant un impact négatif plus prononcé. La crème minérale présente un effet intermédiaire.

Dans le graphique du bas, les conditions incluent le contrôle, la crème organique (19,2 µg/L d'OC) et la crème complète (19,2 µg/L d'OC). Contrairement au premier graphique, le résultat statistique (P = 0,35) indique l'absence de différence significative entre les traitements. Les courbes de survie des trois conditions sont très proches, avec des probabilités de survie élevées et stables sur toute la durée de l'expérience. Cela suggère que l'exposition à la crème organique ou à la crème complète n'a pas d'effet délétère significatif sur la survie par rapport au contrôle.

La comparaison de ces deux graphiques met en évidence des résultats contrastés. Alors que la crème complète semble avoir un effet « protecteur » par rapport à certaines autres formulations durant le premier bioessai, cet effet n'est plus observé lorsque l'on compare la crème complète à la crème organique dans le second bioessai. Il est important de noter qu'au niveau de la survie larvaire, une forte mortalité dès le début peut influencer la suite de l'expérimentation, car la qualité de l'eau peut se dégrader très rapidement si les corps des larves mortes ne sont pas être retirés immédiatement, induisant ainsi un effet indirect supplémentaire sur la survie des individus restants

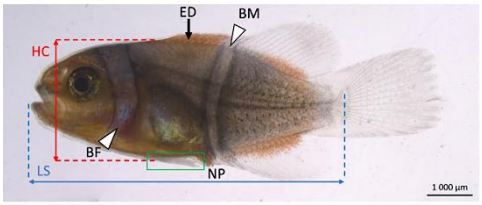
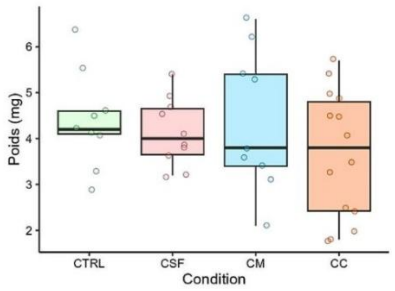
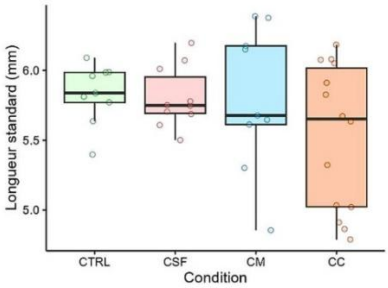


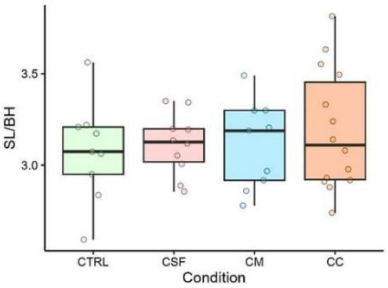
Figure 61 : Illustration des mesures morphométriques réalisées sur une larve de *Amphiprion sp.* à l'aide de l'imagerie optique.
LS : longueur standard, HC : hauteur du corps, ED : diamètre de l'œil, BF : taille de la bulle de flottabilité, BM : position de la bande médiane, NP : région du pédoncule caudal.

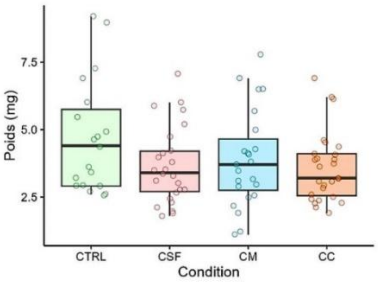


Bioessai 2

- 8 jours d'exposition
- CTRL, CSF
- CC [19,2 µg/mL OC]
- CM [4,8 µg/mL TiO_2]

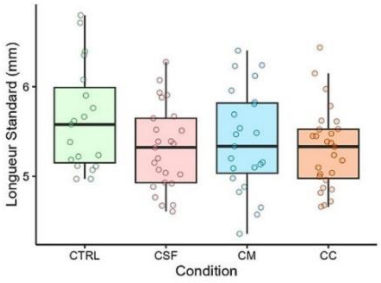


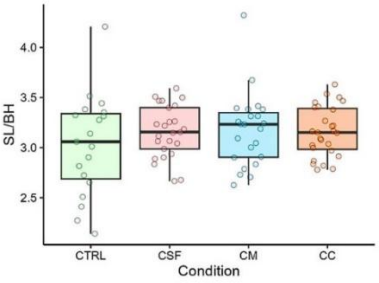


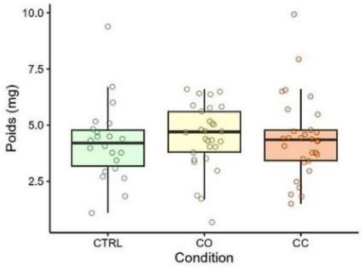


Bioessai 3

- 8 jours d'exposition
- CTRL, CSF
- CC [19,2 µg/mL OC]
- CM [240 µg/mL TiO_2]

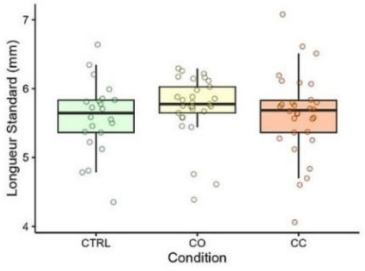


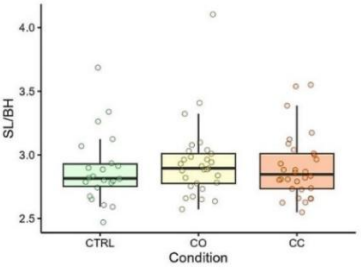




Bioessai 5

- 8 jours d'exposition
- CTRL
- CC [19,2 µg/mL OC]
- CO [19,2 µg/mL OC]





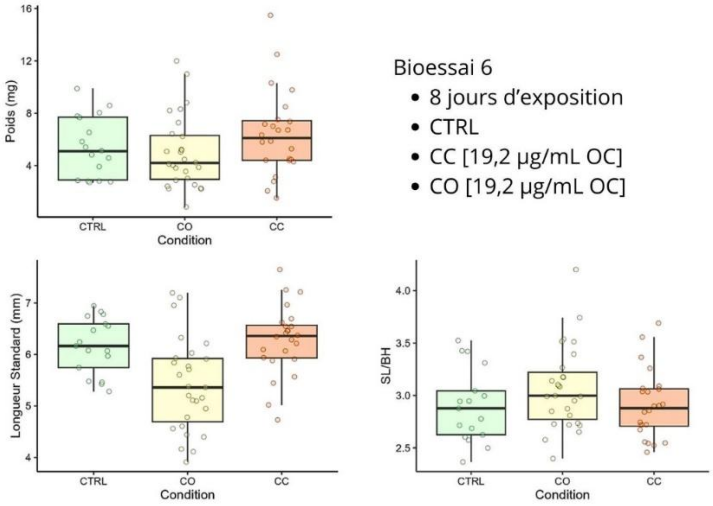


Figure 62 : Comparaison des poids (mg), des longueurs standard (mm) et du rapport SL/BH des larves de poisson exposées sous différentes conditions expérimentales pour évaluer l'impact des formulations solaires sur leur développement.

Les paramètres de croissance et de morphologie ont été évalués à travers la mesure du poids, de la longueur standard (SL) et du rapport SL/BH (longueur standard / hauteur du corps). Aucune différence significative n'a été observée entre les groupes exposés (crème organique vs complète) et le contrôle, que ce soit en croissance pondérale, taille ou forme. Une légère augmentation de la croissance en taille a été notée chez les larves exposées à la crème organique, bien que l'effet ne soit pas statistiquement significatif. L'absence d'effet notable sur la morphologie suggère que les mécanismes de développement restent conservés, assurant une certaine résilience face aux contaminants.

L'augmentation de la variabilité des mesures de poids et de longueur dans les groupes exposés pourrait refléter des réponses individuelles différenciées. Cela peut être attribué à des différences de sensibilité des larves à la contamination, voire à des mécanismes de compensation physiologique. Par ailleurs, bien que non significative, une tendance à la réduction de la longueur standard chez les larves exposées à la crème organique (CO) lors du bioessai 6 a été observée. Ce type de tendance, difficile à détecter statistiquement, pourrait néanmoins avoir des implications biologiques importantes et refléter des effets subléthaux de l'exposition.

L'expression des gènes impliqués dans la voie de synthèse des hormones a été analysée afin d'évaluer d'éventuelles perturbations endocriniennes (données non présentées). Aucune différence significative n'a été détectée dans la production ou la fonctionnalité des hormones. Une légère stimulation de certains gènes a été observée sous exposition à la crème complète et à la crème sans filtre, suggérant un rôle potentiel de la formulation sur les réponses biologiques.

Les résultats obtenus montrent une absence d'impact statistiquement significatif des crèmes solaires sur la survie, la croissance et la morphologie de *A.ocellaris*. Toutefois, une légère variabilité des réponses biologiques a été observée dans certains groupes exposés, bien qu'elle ne puisse être attribuée de manière certaine aux crèmes solaires. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées. D'une part, l'exposition chronique à des concentrations réalistes de résidus de crèmes solaires pourrait engendrer des effets subléthaux non détectables par des mesures de croissance standard, mais qui pourraient être mis en évidence par des indicateurs physiologiques ou comportementaux plus sensibles. D'autre part, la variabilité accrue observée pourrait résulter d'une hétérogénéité génétique des larves, modulant ainsi leur réponse à la contamination. Cette variabilité pourrait aussi résulter de facteurs environnementaux non contrôlés. Enfin, il est possible que les effets des crèmes solaires se manifestent sur des périodes plus longues ou à des stades de développement ultérieurs.

Ces observations mettent en avant la résilience de *A. ocellaris* face à des concentrations réalistes de résidus de crèmes solaires. Toutefois, des recherches complémentaires restent nécessaires pour explorer d'éventuels effets subléthaux à long terme et sur d'autres paramètres physiologiques ou comportementaux.

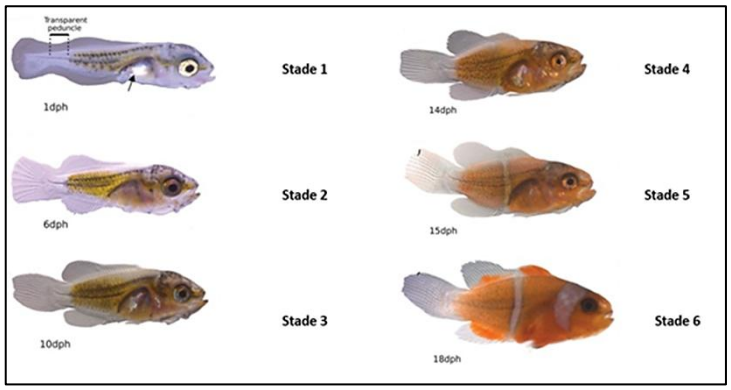


Figure 63 : Table de développement de A. ocellaris (Roux et al. 2019).

Par ailleurs, un point essentiel est la question de la bioaccessibilité : l'impact des crèmes solaires ne peut être pleinement évalué sans considérer la taille des particules et leur ingestion potentielle par les larves. Les gros copeaux issus des sous-produit (chapitre 2.2.7.) ne sont pas pris en compte dans cette étude, constituant une limite intrinsèque liée à la différence de taille entre les larves et les particules de crème.

5.2. Impact des crèmes solaires sur *S. officinalis*

L'influence des différentes formulations solaires sur la mortalité, la croissance et la taille des larves de seiche a été analysée.

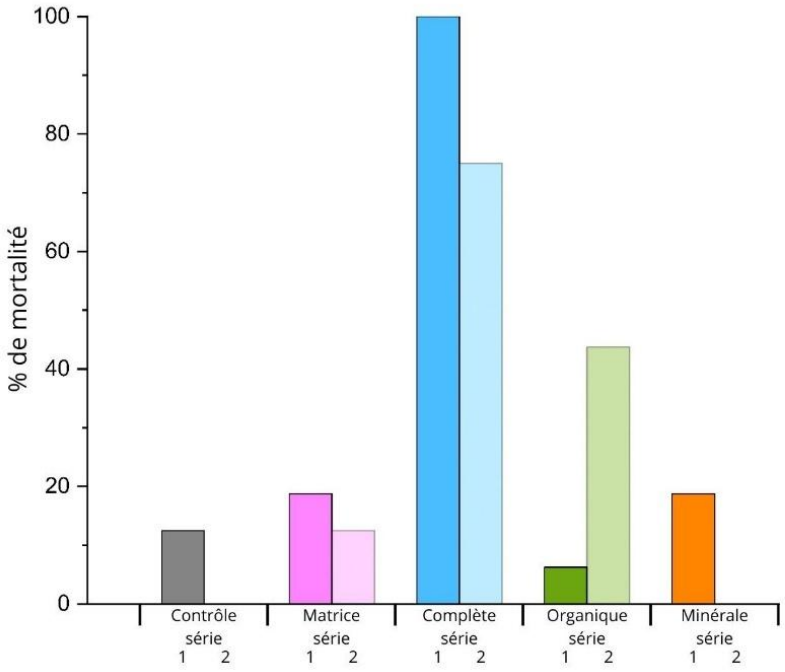


Figure 64 : Pourcentage de mortalité en fonction des conditions testées et des séries. Ici « matrice » = crème sans filtre.

Les résultats de la figure 63 montrent que la mortalité varie fortement en fonction des traitements appliqués. La formulation complète entraîne un taux de mortalité extrêmement élevé, atteignant 100 % dans certaines conditions (aucune survie dans un cas et seulement 3 individus vivants sur 18 dans la série 2). En comparaison, les formulations minérales et organiques ainsi que la matrice sans filtres présentent des taux de mortalité beaucoup plus bas, à 30 %, tandis que le groupe contrôle affiche un taux de mortalité inférieur à 20 %.

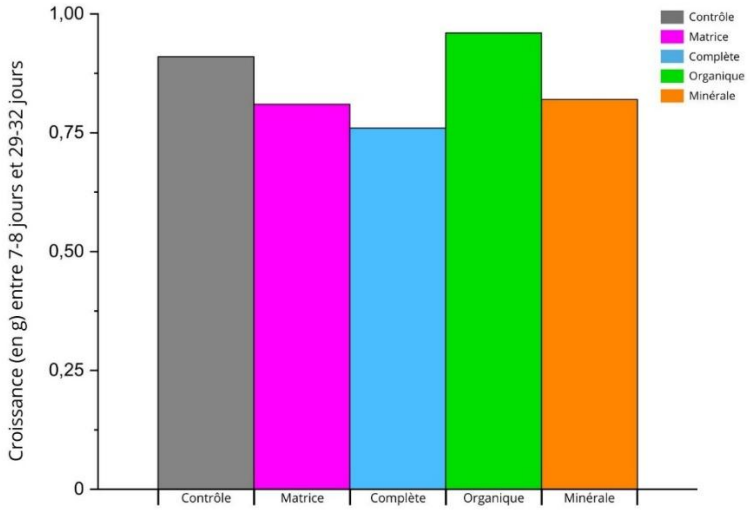


Figure 65 : Croissance (en g) entre 7 et 8 jours et 29 et 32 jours pour chaque condition testée. Ici « matrice » = crème sans filtre.

La croissance des seiches (Figure 64) a été mesurée entre les jours 7-8 et les jours 29-32. Elle est réduite chez les seiches exposées à la formulation complète par rapport aux autres groupes. De plus, le poids moyen est inférieur pour ces seiches, en particulier lors de la deuxième période de mesure, alors que les groupes contrôle, minéral et organique affichent des poids moyens supérieurs à 1 g.

Il est important de préciser que ces mesures de croissance ne sont pas individuelles mais concernent des lots de 3 à 5 individus, car les seiches n'ont pas pu être marquées individuellement. Lors des premières mesures biométriques (7/8 jours), les individus étaient pesés en groupe de cinq.

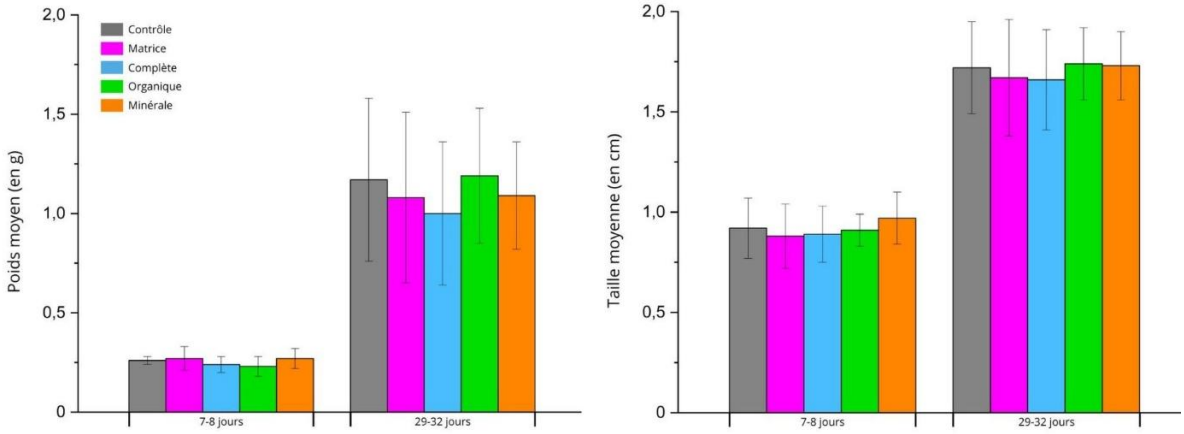


Figure 66 : Poids moyen (en g) à gauche et taille moyenne (en cm) à droite mesurés en fonction des modalités d'exposition aux résidus de crème solaire. Ici « matrice » = crème sans filtre.

Les tendances observées pour la taille moyenne sont similaires à celles du poids et de la croissance. Les seiches des groupes contrôle, minéral et organique atteignent des tailles moyennes supérieures à celles exposées à la formulation complète.

Ces résultats confirment l'effet fortement délétère de la formulation complète des crèmes solaires sur la survie, la croissance et le développement des seiches.

5.3. Résumé et conclusion

Cette étude a examiné l'impact écotoxique des crèmes solaires sur deux modèles biologiques marins : les larves d'*Amphiprion ocellaris* et les jeunes seiches *Sepia officinalis*. Des analyses de survie, de croissance et d'expression génique ont été utilisées pour évaluer les effets des différentes formulations solaires, à des concentrations environnementalement réalistes.

Les résultats révèlent une réponse contrastée entre les deux espèces étudiées. Les larves d'*A. ocellaris* se sont montrées relativement résilientes à l'exposition aux crèmes solaires, aucune différence significative n'ayant été détectée sur la survie, la croissance ou la morphologie. Une variabilité biologique accrue a néanmoins été observée, notamment une tendance à la réduction de la longueur standard sous exposition à la crème organique, bien que non significative. De plus, une légère modulation de l'expression de certains gènes a été détectée, sans indication de perturbation endocrinienne. Des analyses en cours visent également à évaluer l'impact des filtres UV sur la métamorphose du poisson-clown via l'acquisition du patron de pigmentation.

Par ailleurs, des analyses encore en cours visent à examiner l'influence des filtres UV sur l'acquisition du patron de pigmentation, notamment les bandes blanches de la tête et du corps, biomarqueur clé de la métamorphose du poisson-clown.

En revanche, les jeunes seiches *S. officinalis* ont présenté une sensibilité marquée, notamment face à la crème complète, qui a induit une mortalité élevée, atteignant 100 % dans certaines conditions. Une réduction significative de la croissance et de la taille a également été observée dans ce groupe. En complément, des tests comportementaux sont actuellement en cours afin d'examiner d'éventuelles altérations du camouflage, une fonction essentielle à la survie des seiches. Ce mécanisme, impliquant perception visuelle, chromatophores et plasticité neuronale, pourrait être affecté par une exposition prolongée aux filtres UV.

Ces résultats mettent en évidence une variabilité interspécifique importante dans la sensibilité aux crèmes solaires. Alors qu'une résilience face à ces contaminants semble caractériser les larves de poisson clown, une vulnérabilité particulière a été observée chez les jeunes seiches, soulignant l'importance d'une évaluation écotoxicologique prenant en compte plusieurs espèces et paramètres biologiques. Cette différence de sensibilité peut en partie s'expliquer par leurs modes de vie distincts : les seiches sont des organismes necto-benthiques, vivant au contact du fond, tandis que les poissons-clowns évoluent dans la colonne d'eau, en association étroite avec les anémones dans des zones récifales peu profondes. Ces différences d'habitat impliquent des expositions contrastées aux contaminants présents dans les différents compartiments de l'environnement aquatique. En revanche, compte tenu de la variabilité des réponses observées et des conditions expérimentales, il n'est pas possible de conclure de manière fiable sur un éventuel effet du climat.

Malgré les avancées apportées par cette étude, certaines limites doivent être prises en compte pour l'interprétation des résultats. Il est à noter que la génération des sous-produits de relargage dans notre protocole a entraîné la formation de fragments visibles de crème en suspension. Leur taille étant trop importante par rapport à celle des larves étudiées, nous avons procédé à une filtration des solutions avant leur exposition aux organismes modèles. Cette approche a permis de cibler les effets des fractions dissoutes, mais ne reproduit pas l'ensemble des modes d'exposition aux crèmes solaires dans l'environnement. Les expériences ont été menées en conditions contrôlées en laboratoire, ce qui peut ne pas refléter parfaitement les dynamiques environnementales naturelles. La complexité des interactions biotiques et abiotiques en milieu naturel, incluant la biodégradation des composés chimiques et les échanges trophiques, pourrait influencer les résultats. Une exposition aux crèmes solaires sur une période limitée a été réalisée, et les effets à plus long terme, notamment sur le succès reproducteur, n'ont pas été explorés. Des indicateurs globaux de santé (survie, croissance, morphologie, expression génique) ont été utilisés dans cette étude. Cependant, d'autres biomarqueurs, notamment ceux liés au stress oxydatif, à l'immunité ou au comportement, pourraient permettre de détecter des effets plus subtils des crèmes solaires. La fraction ingérable des particules de crème solaire n'a pas été prise en compte, alors qu'elle pourrait avoir des conséquences toxicologiques différentes de celles observées pour les fractions dissoutes.

Conclusion

Conclusion

Cette étude a permis d'approfondir la compréhension des émissions, du devenir et des effets environnementaux des filtres UV contenus dans les crèmes solaires. À travers une approche pluridisciplinaire combinant analyses physico-chimiques, écotoxicologiques et environnementales, nous avons mis en évidence leur dispersion dans le milieu, leur accumulation et leurs effets sur plusieurs espèces aquatiques.

Le suivi de terrain quantifie et caractérise la présence des filtres UV minéraux et organiques dans les eaux de baignade de plusieurs sites touristiques afin d'évaluer l'impact des activités humaines et des conditions environnementales sur la dispersion et l'accumulation des filtres UV dans les écosystèmes marins. Les sites étudiés incluent Palavas-Les-Flots et la calanque de Sugiton en Méditerranée, l'île de La Réunion dans l'océan Indien, ainsi que les plages de Waikiki à Hawaï. Les résultats révèlent une forte corrélation entre la fréquentation des plages et les concentrations de filtres UV dans l'eau, avec des valeurs maximales atteignant 269,2 µg/L pour le TiO_2 et 5,0 µg/L pour l'octocrylène, notamment lors de la canicule du 15 août 2021à Palavas-Les-Flots. Le TiO_2 se montre généralement plus persistant que les filtres organiques, et parmi ces derniers, l'octocrylène domine en concentration. Les filtres hydrophobes comme l'octocrylène se concentrent en surface, tandis que l'avobenzone se répartit plus homogènement dans la colonne d'eau en raison de sa solubilité.

Les concentrations varient selon les sites, avec des niveaux particulièrement élevés à Palavas-Les-Flots (40–270 µg/L) et plus faibles à Sugiton (10–20 µg/L, similaire au bruit de fond). Les courants marins influencent la dispersion des contaminants, comme observé à La Réunion, où le TiO_2 atteint 60 µg/L au-delà des zones de baignade. Aucune accumulation significative dans les sédiments ou les moules n'apparaît lors de leur analyse à Palavas-Les-Flots. Ces résultats nous permettent de définir des ordres de grandeur réalistes pour les concentrations à tester en laboratoire dans le cadre d'expériences d'exposition chronique. Enfin, ils permettent d'identifier les zones et les périodes à risque élevé d'exposition pour les organismes marins.

L'étude en laboratoire évalue la composition, la stabilité et le comportement des filtres UV dans les crèmes solaires. L'évaluation du vieillissement des filtres minéraux montre une stabilité variable selon l'enrobage : le TiO_2 hydrophile, enrobé de silice, reste relativement stable, alors que l'enrobage en acide stéarique du TiO_2 hydrophobe se dégrade plus rapidement sous exposition lumineuse. Cependant, après un mois dans l'eau de mer, environ 85 % de la silice de l'enrobage du TiO_2 hydrophile se dissout, exposant potentiellement le TiO_2 et augmentant son risque de phototoxicité. En parallèle, l'enrobage d'alumine du TiO_2 hydrophobe subit une altération partielle, avec une recristallisation de l'aluminium près des agrégats.

Concernant les filtres UV organiques, les tests de photodégradation mettent en évidence une forte instabilité de l'avobenzone, avec une disparition de 90 % en moins de deux heures, tandis que l'octocrylène et l'oxybenzone restent relativement stables. L'analyse du relargage révèle des différences significatives entre les formulations : sur peau in vivo, le TiO_2 hydrophile est libéré en quantité notable (0,27 %), alors que le TiO_2 hydrophobe se relargue plus faiblement (0,05 %). Les filtres organiques, quant à eux, sont très peu relargués (0,002–0,004 %), suggérant une possible absorption par la peau. Après relargage, les filtres minéraux hydrophiles restent plus longtemps en suspension dans la colonne d'eau, tandis que les filtres hydrophobes précipitent plus rapidement, favorisant leur accumulation dans les sédiments.

Enfin, l'étude met en évidence une difficulté majeure dans la formulation des crèmes solaires. Les déclinaisons de formulations envisagées n'ont pas abouti, car elles déstabilisent la structure globale du produit. En formulation cosmétique, chaque ingrédient, tant par son type que par sa quantité, joue un rôle clé dans la stabilité du produit fini. Modifier un seul paramètre peut entraîner des conséquences inattendues sur la texture, la dispersion des filtres et la tenue du produit, soulignant ainsi la nécessité d'une approche globale lors du développement de nouvelles formulations.

L'analyse écotoxicologique d'exposition au résidu de crèmes solaire à des concentrations mimant celles retrouvées sur le terrain, sur deux modèles biologiques marins met en évidence une réponse contrastée : les larves d'*Amphiprion ocellaris* se montrent relativement résilientes, sans effets significatifs sur la survie ou la croissance, bien qu'une légère modulation de l'expression génétique apparaisse. En revanche, les jeunes seiches *Sepia officinalis* se révèlent particulièrement sensibles, avec une mortalité atteignant 100 % dans certaines conditions. Une réduction significative de la croissance et de la taille est également constatée.

Enfin, cette étude met en avant l'intérêt de développer des formulations solaires plus respectueuses de l'environnement. Une éco-conception des crèmes solaires, reposant sur l'utilisation de filtres UV alternatifs et de matrices moins persistantes, pourrait constituer une solution viable pour concilier protection cutanée et préservation des écosystèmes marins. Il est important de rappeler cependant que les effets environnementaux des crèmes solaires ne peuvent être attribués uniquement aux filtres UV. Les formulations commerciales peuvent contenir des additifs susceptibles d'interagir avec les écosystèmes marins, modifiant ainsi l'impact global des produits. L'ensemble de ces facteurs doit être pris en compte dans une approche visant à développer des alternatives plus respectueuses de l'environnement (Labille et al., 2020a), tout en reconnaissant aussi que les crèmes solaires ne sont qu'un des nombreux facteurs de stress affectant les milieux côtiers, aux côtés d'autres tels les rejets domestiques, industriels et agricoles.

Limites et perspectives de l'étude

Limites et perspectives de l'étude

Malgré les avancées apportées par cette thèse sur l'émission, le devenir et les effets environnementaux des filtres UV issus des crèmes solaires, certaines limites inhérentes à la méthodologie et aux conditions expérimentales doivent être soulignées.

Cette étude visait à analyser l'effet « cocktail » des crèmes solaires en prenant en compte la diversité des composés qu'elles contiennent. Une attention particulière a été portée à l'association de filtres UV minéraux et organiques au sein d'une même formulation. Toutefois, bien que ces associations aient été considérées, les mécanismes complexes impliqués dans le relargage et le devenir des composants en milieu aquatique demeurent partiellement élucidés. Les conditions expérimentales, bien que rigoureusement contrôlées pour garantir la reproductibilité des résultats, ne reflètent pas totalement la réalité du cycle de vie du produit.

La diversité des ingrédients présents dans une crème solaire et la variabilité des formulations constituent un défi pour l'évaluation du devenir et des effets environnementaux des filtres UV. Chaque ingrédient est sélectionné en fonction de ses synergies avec les autres composants, ce qui peut influencer la stabilité, la biodégradation et l'impact écologique du produit. Certaines substances peuvent prolonger la persistance des filtres UV dans l'environnement ou amplifier leurs effets. Par conséquent, chaque formulation solaire présente un comportement environnemental spécifique, ce qui complique l'établissement d'un modèle prédictif généralisable. Dans cette thèse, une seule formulation cosmétique de base ayant été considérée comme cas d'étude, l'établissement d'un modèle généralisable n'est pas permis. De plus, cette formulation cosmétique a été modifiée à façon pour adapter sa composition en filtres UV. Comme mentionné précédemment, les ingrédients sont sélectionnés en fonction de leurs interactions avec les autres composants. Modifier un seul élément peut entraîner un déséquilibre inattendu de la formulation, altérant ses propriétés de manière artificielle et peu représentative des conditions réelles. Ainsi, les crèmes modifiées se caractérisent par des textures et viscosités différentes qui peuvent biaiser les résultats de l'étude. Cette limite souligne la complexité du développement de crèmes solaires écocompatibles et la nécessité d'une approche intégrant la stabilité des formulations pour garantir des études représentatives de leur comportement réel dans l'environnement.

Les expériences menées en laboratoire ont permis d'obtenir des données sur les mécanismes de dégradation et de relargage des filtres UV à partir des formulations testées. Cependant, elles ne reproduisent pas intégralement les conditions environnementales réelles. En effet, les paramètres physico-chimiques des écosystèmes aquatiques, tels que la température, la salinité, l'interaction avec la matière organique et l'hydrodynamisme, varient selon les sites et les saisons, influençant ainsi le

comportement des contaminants. Pour pallier cette limitation, des expérimentations en conditions plus réalistes, par exemple via des tests en mésocosme ou en milieu naturel contrôlé, constitueraient une avancée possible pour valider les résultats obtenus en laboratoire à plus petite échelle.

Par ailleurs, une étude plus approfondie de la photodégradation des filtres UV organiques ainsi que des sous-produits issus de cette dégradation est cruciale pour aborder la problématique des crèmes solaires de manière globale. En effet, certains produits de dégradation peuvent être plus toxiques ou plus persistants que les molécules parentes, posant ainsi un risque supplémentaire pour les écosystèmes aquatiques. De plus, au-delà des filtres UV eux-mêmes, les autres ingrédients des formulations cosmétiques, tels que les conservateurs, les émulsifiants ou les stabilisants, peuvent également interagir avec l'environnement et modifier la biodégradation et la toxicité globale du produit. Bien que l'effet « cocktail » des crèmes solaires ait été abordé dans ce travail, une analyse plus approfondie des interactions entre les filtres UV et la matrice cosmétique, en tenant compte de leur stabilité dans la formulation et de leur état de dispersion, permettrait d'affiner l'évaluation de leurs effets combinés. En effet, les travaux de (Catalano, 2020) ont montré que la dispersion des filtres UV dans la phase huileuse dépend fortement de la nature de leur revêtement ainsi que de la présence d'agents émulsifiants, influençant ainsi leur stabilité et leur disponibilité environnementale. L'ajout d'une détection des métabolites et des sous-produits de dégradation offrirait une vision plus globale du devenir des crèmes solaires dans l'environnement..

Par ailleurs, les études d'écotoxicité réalisées sur des organismes modèles, tels que le poisson-clown (*Amphiprion ocellaris*) et la seiche (*Sepia officinalis*), bien qu'informatives, ne permettent pas d'extrapoler directement les effets à l'ensemble des espèces marines. De plus, les expositions expérimentales étaient basées sur des concentrations de filtres UV mesurées dans les eaux de baignade. Or, ces zones sont déjà fortement fréquentées et représentent donc des sites où la concentration en contaminants est parmi les plus élevées. L'approche adoptée repose sur un compromis nécessaire entre standardisation des tests et pertinence environnementale. Ce compromis a été recherché en sélectionnant deux espèces marines, une concentration réaliste de contaminants et une durée d'exposition cohérente avec des processus biologiques clés, comme la métamorphose. Toutefois, cette méthodologie présente une limite : l'utilisation d'une dose unique ne permet pas d'explorer les effets dose-réponse, réduisant ainsi la capacité à caractériser précisément le risque écotoxicologique. Une évaluation des effets chroniques à faibles doses, sur plusieurs générations d'organismes, permettrait d'obtenir une vision plus précise des risques écotoxicologiques à long terme. Une amélioration des protocoles d'écotoxicologie, en s'intéressant notamment aux effets subléthaux des filtres UV (modifications comportementales, perturbations endocriniennes, altérations de la reproduction), serait également pertinente. En outre, des études intégrant plusieurs niveaux trophiques, afin d'évaluer les effets des filtres UV au sein des réseaux écologiques, constitueraient un apport essentiel pour comprendre les implications environnementales globales.

Enfin, une autre limitation de cette étude concerne le suivi temporel des concentrations de filtres UV dans les milieux aquatiques. La quantification précise de l'origine anthropique du dioxyde de titane reste un défi, en raison du bruit de fond naturel du titane. Il conviendrait donc de poursuivre les recherches sur ce point afin de mieux estimer la part de TiO_2 d'origine cosmétique dans les eaux de baignade. De plus, une meilleure compréhension des courants marins et de la dynamique des masses d'eau pourrait apporter des éléments essentiels sur l'accumulation et la dispersion des filtres UV dans l'environnement. Un suivi à long terme des zones de baignade, réalisé sur plusieurs années et à différentes saisons, permettrait d'établir une base de données solide, offrant une vision plus globale des tendances saisonnières et de la persistance des filtres UV dans les milieux aquatiques.

Bibliographie

Adoamnei, E., Mendiola, J., Moñino-García, M., Vela-Soria, F., Iribarne-Durán, L.M., Fernández, M.F., Olea, N., Jørgensen, N., Swan, S.H., Torres-Cantero, A.M., 2018. Urinary concentrations of benzophenone-type ultra violet light filters and reproductive parameters in young men. Int. J. Hyg. Environ. Health 221, 531–540. https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2018.02.002

Alves Júnior, J., Baldo, J., 2014. The Behavior of Zeta Potential of Silica Suspensions. New J. Glass Ceram. 04, 29–37. https://doi.org/10.4236/njgc.2014.42004

Auffan, M., 2007. Nanoparticules d'oxydes métalliques : relations entre la réactivité de surface et des réponses biologiques.

Baalousha, M., Wang, J., Nabi, Md.M., Loosli, F., Valenca, R., Mohanty, S.K., Afrooz, N., Cantando, E., Aich, N., 2020. Stormwater green infrastructures retain high concentrations of TiO2 engineered (nano)-particles. J. Hazard. Mater. 392, 122335. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122335

Bachelot, M., Munaron, D., Patrik, L.G., Casellas, C., Fenet, H., Gomez, E., 2012. Organic UV filter concentrations in marine mussels from French coastal regions. Sci. Total Environ. 420, 273–9. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.051

Balmer, M.E., Buser, H.-R., Müller, M.D., Poiger, T., 2005. Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss Lakes. Environ. Sci. Technol. 39, 953–962. https://doi.org/10.1021/es040055r

Bargar, T., Alvarez, D., Garrison, V., 2015. Synthetic ultraviolet light filtering chemical contamination of coastal waters of Virgin Islands national park, St. John, U.S. Virgin Islands. Mar. Pollut. Bull. 101. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.10.077

Barone, A., Hayes, C., Kerr, J., Lee, R., Flaherty, D., 2019. Acute toxicity testing of TiO2-based vs. oxybenzone-based sunscreens on clownfish (Amphiprion ocellaris). Environ. Sci. Pollut. Res. 26. https://doi.org/10.1007/s11356-019-04769-z

Bassaglia, Y., Buresi, A., Franko, D., Andouche, A., Baratte, S., Bonnaud, L., 2013. *Sepia officinalis*: A new biological model for eco-evo-devo studies. J. Exp. Mar. Biol. Ecol., Cephalopod Biology a special issue compiled under the auspices of no-profit research organization CephRes 447, 4–13. https://doi.org/10.1016/j.jembe.2013.02.006

Berenbeim, J.A., Wong, N.G.K., Cockett, M.C.R., Berden, G., Oomens, J., Rijs, A.M., Dessent, C.E.H., 2020. Unravelling the Keto-Enol Tautomer Dependent Photochemistry and Degradation Pathways of the Protonated UVA Filter Avobenzone. J. Phys. Chem. A 124, 2919–2930. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c01295

Blüthgen, N., Meili, N., Chew, G., Odermatt, A., Fent, K., 2014. Accumulation and effects of the UV-filter octocrylene in adult and embryonic zebrafish (Danio rerio). Sci. Total Environ. 476–477, 207–217. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.015

Blüthgen, N., Zucchi, S., Fent, K., 2012. Effects of the UV filter benzophenone-3 (oxybenzone) at low concentrations in zebrafish (*Danio rerio*). Toxicol. Appl. Pharmacol. 263, 184–194. https://doi.org/10.1016/j.taap.2012.06.008

Bordalo, D., Cuccaro, A., De Marchi, L., Soares, A.M.V.M., Meucci, V., Battaglia, F., Pretti, C., Freitas, R., 2022. In vitro spermiotoxicity and in vivo adults' biochemical pattern

after exposure of the Mediterranean mussel to the sunscreen avobenzone. Environ. Pollut. 312, 119987. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119987
Bronaugh, R.L., Wester, R.C., Bucks, D., Maibach, H.I., Sarason, R., 1990. In vivo percutaneous absorption of fragrance ingredients in rhesus monkeys and humans. Food Chem. Toxicol. Int. J. Publ. Br. Ind. Biol. Res. Assoc. 28, 369–373. https://doi.org/10.1016/0278-6915(90)90111-y
Broussard, L., Hirner, S., Dellavalle, R.P., Dunnick, C.A., Hugh, J., 2020. Spray sunscreen: Characterizing application area density and implications for sun protection. J. Am. Acad. Dermatol. 82, 749–751. https://doi.org/10.1016/j.jaad.2019.07.094
Bury, D., Belov, V.N., Qi, Y., Hayen, H., Volmer, D.A., Brüning, T., Koch, H.M., 2018. Determination of Urinary Metabolites of the Emerging UV Filter Octocrylene by Online-SPE-LC-MS/MS. Anal. Chem. 90, 944–951. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b03996
Bury, D., Griem, P., Wildemann, T., Brüning, T., Koch, H.M., 2019a. Urinary metabolites of the UV filter 2-Ethylhexyl salicylate as biomarkers of exposure in humans. Toxicol. Lett. 309, 35–41. https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2019.04.001
Bury, D., Modick-Biermann, H., Leibold, E., Brüning, T., Koch, H., 2019b. Urinary metabolites of the UV filter octocrylene in humans as biomarkers of exposure. Arch. Toxicol. 93, 1227–1238. https://doi.org/10.1007/s00204-019-02408-7
Buser, H.-R., Balmer, M.E., Schmid, P., Kohler, M., 2006. Occurrence of UV filters 4-methylbenzylidene camphor and octocrylene in fish from various Swiss rivers with inputs from wastewater treatment plants. Environ. Sci. Technol. 40, 1427–1431. https://doi.org/10.1021/es052088s
Bustamante, Caurant, F., Fowler, S.W., Miramand, P., 1998a. Cephalopods as a vector for the transfer of cadmium to top marine predators in the north-east Atlantic Ocean. Sci. Total Environ. 220, 71–80. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00250-2
Bustamante, Cherel, Y., Caurant, F., Miramand, P., 1998b. Cadmium, copper and zinc in octopuses from Kerguelen Islands, Southern Indian Ocean. Polar Biol. 19, 264–271. https://doi.org/10.1007/s003000050244
Bustamante, P., Teyssié, J.-L., Danis, B., Fowler, S.W., Miramand, P., Cotret, O., Warnau, M., 2004. Uptake, transfer and distribution of silver and cobalt in tissues of the common cuttlefish Sepia officinalis at different stages of its life cycle. Mar. Ecol. Prog. Ser. 269, 185–195. https://doi.org/10.3354/meps269185
Bustamante, P., Teyssié, J.-L., Fowler, S.W., Cotret, O., Danis, B., Miramand, P., Warnau, M., 2002. Biokinetics of zinc and cadmium accumulation and depuration at different stages in the life cycle of the cuttlefish Sepia officinalis. https://doi.org/10.3354/meps231167
Cabrera-Peralta, J., Peña-Alvarez, A., 2018. Simple method for the determination of personal care product ingredients in lettuce by ultrasound-assisted extraction combined with solid-phase microextraction followed by GC-MS. J. Sep. Sci. 41, 2253–2260. https://doi.org/10.1002/jssc.201701244
Cadena-Aizaga, M.I., Montesdeoca-Esponda, S., Torres-Padrón, M.E., Sosa-Ferrera, Z., Santana-Rodríguez, J.J., 2020. Organic UV filters in marine environments: An update of analytical methodologies, occurrence and distribution. Trends Environ. Anal. Chem. 25, e00079. https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00079
Calafat, A.M., Wong, L.-Y., Ye, X., Reidy, J.A., Needham, L.L., 2008. Concentrations of the Sunscreen Agent Benzophenone-3 in Residents of the United States: National Health and Nutrition Examination Survey 2003–2004. Environ. Health Perspect. 116, 893–897. https://doi.org/10.1289/ehp.11269

Catalano, R., 2020. Assessing and Anticipating the Risks Associated with Nanoparticulate UV Filters Used in Sunscreens: A Life Cycle-Oriented Study.

Catalano, R., Labille, J., Gaglio, D., Alijagic, A., Napodano, E., Slomberg, D., Campos, A., Pinsino, A., 2020a. Safety Evaluation of TiO2 Nanoparticle-Based Sunscreen UV Filters on the Development and the Immunological State of the Sea Urchin Paracentrotus lividus. Nanomaterials 10, 2102. https://doi.org/10.3390/nano10112102

Catalano, R., Mason, A., Ziarelli, F., Slomberg, D., Laisney, J., Unrine, J.M., Campos, A., Labille, J., 2020b. Optimizing the dispersion of nanoparticulate TiO2-based UV filters in a non-polar medium used in sunscreen formulations – The roles of surfactants and particle coatings. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 599, 124792. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124792

Celeiro, M., Facorro, R., Dagnac, T., Vilar, V.J.P., Llompart, M., 2019. Photodegradation behaviour of multiclass ultraviolet filters in the aquatic environment: Removal strategies and photoproduct identification by liquid chromatography–high resolution mass spectrometry. J. Chromatogr. A 1596, 8–19. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.02.065

Chisvert, A., Salvador, A., 2007. UV Filters in Sunscreens and other Cosmetics. Regulatory Aspects and Analytical Methods, in: Analysis of Cosmetic Products. Elsevier, pp. 83–120. https://doi.org/10.1016/B978-044452260-3/50028-0

Ciążyńska, M., Kamińska-Winciorek, G., Lange, D., Lewandowski, B., Reich, A., Sławińska, M., Pabianek, M., Szczepaniak, K., Hankiewicz, A., Ułańska, M., Morawiec, J., Błasińska-Morawiec, M., Morawiec, Z., Piekarski, J., Nejc, D., Brodowski, R., Zaryczańska, A., Sobjanek, M., Nowicki, R.J., Owczarek, W., Słowińska, M., Wróbel, K., Bieniek, A., Woźniacka, A., Skibińska, M., Narbutt, J., Niemczyk, W., Ciążyński, K., Lesiak, A., 2021. The incidence and clinical analysis of non-melanoma skin cancer. Sci. Rep. 11, 4337. https://doi.org/10.1038/s41598-021-83502-8

Coiffard, L., Couteau, C., Piard, J., 2016. Photostabilité des produits de protection solaire: cas de l'avobenzone 109.

Committee on Environmental Impact of Currently Marketed Sunscreens and Potential Human Impacts of Changes in Sunscreen Usage, Ocean Studies Board, Board on Environmental Studies and Toxicology, Board on Health Sciences Policy, Division on Earth and Life Studies, Health and Medicine Division, National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine, 2022. Review of Fate, Exposure, and Effects of Sunscreens in Aquatic Environments and Implications for Sunscreen Usage and Human Health. National Academies Press, Washington, D.C. https://doi.org/10.17226/26381

Conway, A.J., Gonsior, M., Clark, C., Heyes, A., Mitchelmore, C.L., 2021. Acute toxicity of the UV filter oxybenzone to the coral Galaxea fascicularis. Sci. Total Environ. 796, 148666. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148666

Corinaldesi, C., Marcellini, F., Nepote, E., Damiani, E., Danovaro, R., 2018. Impact of inorganic UV filters contained in sunscreen products on tropical stony corals (Acropora spp.). Sci. Total Environ. 637–638, 1279–1285. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.108

Couteau, C., Faure, A., Fortin, J., Paparis, E., Coiffard, L.J.M., 5/2007a. Study of the photostability of 18 sunscreens in creams by measuring the SPF in vitro. J. Pharm. Biomed. Anal. 44, 270–273. https://doi.org/10.1016/j.jpba.2007.01.052

Danovaro, R., Bongiorni, L., Corinaldesi, C., Giovannelli, D., Damiani, E., Astolfi, P., Greci, L., Pusceddu, A., 2008. Sunscreens Cause Coral Bleaching by Promoting Viral

Infections. Environ. Health Perspect. 116, 441–447. https://doi.org/10.1289/ehp.10966
Danovaro, R., Corinaldesi, C., 2003. Sunscreen products increase virus production through prophage induction in marine bacterioplankton. Microb. Ecol. 45, 109–118. https://doi.org/10.1007/s00248-002-1033-0
Darmaillacq, A.-S., Dickel, L., Mather, J. (Eds.), 2014. Cephalopod Cognition. Cambridge University Press, Cambridge. https://doi.org/10.1017/CBO9781139058964
Davy, S.K., Burchett, S.G., Dale, A.L., Davies, P., Davy, J.E., Muncke, C., Hoegh-Guldberg, O., Wilson, W.H., 2006. Viruses: agents of coral disease? Dis. Aquat. Organ. 69, 101–110. https://doi.org/10.3354/dao069101
DeBuys, H.V., Levy, S.B., Murray, J.C., Madey, D.L., Pinnell, S.R., 2000. Modern approaches to photoprotection. Dermatol. Clin. 18, 577–590. https://doi.org/10.1016/s0733-8635(05)70208-4
Díaz-Cruz, M.S., Llorca, M., Barceló, D., 2008. Organic UV filters and their photodegradates, metabolites and disinfection by-products in the aquatic environment. Trends Anal. Chem. 10, 873–887. https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.08.012
Dickel, L., DARMAILLACQ, A., Poirier, R., AGIN, V., 2005. Behavioural and neural maturation in the cuttlefish Sepia officinalis. Vie Milieu 56, 89–95.
Downs, C.A., DiNardo, J., Stien, D., Rodrigues, A.M.S., Lebaron, P., 2021a. Response to the Letter to the Editor by Dr. Christian Surber. Chem. Res. Toxicol. 34, 1938–1943. https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.1c00217
Downs, C.A., DiNardo, J.C., Stien, D., Rodrigues, A.M.S., Lebaron, P., 2021b. Benzophenone Accumulates over Time from the Degradation of Octocrylene in Commercial Sunscreen Products. Chem. Res. Toxicol. 34, 1046–1054. https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.0c00461
Downs, C.A., Kramarsky-Winter, E., Segal, R., Fauth, J., Knutson, S., Bronstein, O., Ciner, F.R., Jeger, R., Lichtenfeld, Y., Woodley, C.M., Pennington, P., Cadenas, K., Kushmaro, A., Loya, Y., 2016. Toxicopathological Effects of the Sunscreen UV Filter, Oxybenzone (Benzophenone-3), on Coral Planulae and Cultured Primary Cells and Its Environmental Contamination in Hawaii and the U.S. Virgin Islands. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 70, 265–288. https://doi.org/10.1007/s00244-015-0227-7
Ebert, K., Belov, V., Weiss, T., Brüning, T., Hayen, H., Koch, H., Bury, D., 2021. Determination of urinary metabolites of the UV filter homosalate by online-SPE-LC-MS/MS. Anal. Chim. Acta 1176. https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338754
Epidémiologie des cancers cutanés - Détection précoce des cancers de la peau [WWW Document], n.d. URL https://www.e-cancer.fr/Professionnels-de-sante/Depistage-et-detection-precoce/Detection-precoce-des-cancers-de-la-peau/Epidemiologie (accessed 10.4.24).
Fel, J.-P., Lacherez, C., Bensetra, A., Mezzache, S., Béraud, E., Léonard, M., Allemand, D., Ferrier-Pagès, C., 2019. Photochemical response of the scleractinian coral Stylophora pistillata to some sunscreen ingredients. Coral Reefs 38, 109–122. https://doi.org/10.1007/s00338-018-01759-4
Fent, K., Kunz, P.Y., Zenker, A., Rapp, M., 2010. A tentative environmental risk assessment of the UV-filters 3-(4-methylbenzylidene-camphor), 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate, benzophenone-3, benzophenone-4 and 3-benzylidene camphor. PubMed.
Ficheux, A.S., Chevillotte, G., Wesolek, N., Morisset, T., Dornic, N., Bernard, A., Bertho, A., Romanet, A., Leroy, L., Mercat, A.C., Creusot, T., Simon, E., Roudot, A.C., 2016.

Consumption of cosmetic products by the French population second part: Amount data. Food Chem. Toxicol. 90, 130–141. https://doi.org/10.1016/j.fct.2016.02.008
Ficheux, A.S., Wesolek, N., Chevillotte, G., Roudot, A.C., 2015. Consumption of cosmetic products by the French population. First part: Frequency data. Food Chem. Toxicol. 78, 159–169. https://doi.org/10.1016/j.fct.2015.01.016
Fiorito, G., Affuso, A., Basil, J., Cole, A., de Girolamo, P., D'Angelo, Dickel, Gestal, Grasso, Kuba, Mark, Melillo, Osorio, Perkins, Ponte, Shashar, Smith, Smith, Andrews, 2015. Guidelines for the Care and Welfare of Cephalopods in Research -A consensus based on an initiative by CephRes, FELASA and the Boyd Group. PubMed.
Forestier, S., 2008. Rationale for sunscreen development. J. Am. Acad. Dermatol., Recent advances in photoprotection 58, S133–S138. https://doi.org/10.1016/j.jaad.2007.05.047
Foubert, K., Dendooven, E., Theunis, M., Naessens, T., Ivanova, B., Pieters, L., Gilissen, L., Huygens, S., De Borggraeve, W., Lambert, J., Goossens, A., Aerts, O., 2021. The presence of benzophenone in sunscreens and cosmetics containing the organic UV filter octocrylene: A laboratory study. Contact Dermatitis 85, 69–77. https://doi.org/10.1111/cod.13845
Fouqueray, M., Noury, P., Dherret, L., Chaurand, P., Abbaci, K., Labille, J., Rose, J., Garric, J., 2013. Exposure of juvenile Danio rerio to aged TiO2 nanomaterial from sunscreen. Environ. Sci. Pollut. Res. 20, 3340–3350. https://doi.org/10.1007/s11356-012-1256-7
Gadelha, J.R., Rocha, A.C., Camacho, C., Eljarrat, E., Peris, A., Aminot, Y., Readman, J.W., Boti, V., Nannou, C., Kapsi, M., Albanis, T., Rocha, F., Machado, A., Bordalo, A., Valente, L.M.P., Nunes, M.L., Marques, A., Almeida, C.M.R., 2019. Persistent and emerging pollutants assessment on aquaculture oysters (Crassostrea gigas) from NW Portuguese coast (Ria De Aveiro). Sci. Total Environ. 666, 731–742. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.280
Gago-Ferrero, P., Alonso, M.B., Bertozzi, C.P., Marigo, J., Barbosa, L., Cremer, M., Secchi, E.R., Domit, C., Azevedo, A., Lailson-Brito, J., Torres, J.P.M., Malm, O., Eljarrat, E., Díaz-Cruz, M.S., Barceló, D., 2013. First determination of UV filters in marine mammals. Octocrylene levels in Franciscana dolphins. Environ. Sci. Technol. 47, 5619–5625. https://doi.org/10.1021/es400675y
Gago-Ferrero, P., Díaz-Cruz, M.S., Barceló, D., 2015. UV filters bioaccumulation in fish from Iberian river basins. Sci. Total Environ. 518–519, 518–525. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.026
Garren, M., Azam, F., 2012. Corals shed bacteria as a potential mechanism of resilience to organic matter enrichment. ISME J. 6, 1159–1165. https://doi.org/10.1038/ismej.2011.180
Ginzburg, A.L., Blackburn, R.S., Santillan, C., Truong, L., Tanguay, R.L., Hutchison, J.E., 2021. Zinc oxide-induced changes to sunscreen ingredient efficacy and toxicity under UV irradiation. Photochem. Photobiol. Sci. Off. J. Eur. Photochem. Assoc. Eur. Soc. Photobiol. 20, 1273–1285. https://doi.org/10.1007/s43630-021-00101-2
Giokas, D.L., Salvador, A., Chisvert, A., 2007. UV filters: From sunscreens to human body and the environment. TrAC Trends Anal. Chem. 26, 360–374. https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.02.012
Giraldo, A., Montes, R., Rodil, R., Quintana, J.B., Vidal-Liñán, L., Beiras, R., 2017. Ecotoxicological Evaluation of the UV Filters Ethylhexyl Dimethyl p-Aminobenzoic Acid and Octocrylene Using Marine Organisms Isochrysis galbana, Mytilus

galloprovincialis and Paracentrotus lividus. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 72, 606–611. https://doi.org/10.1007/s00244-017-0399-4
Guidelines for evaluating sun product water resistance, December 2005. ed, 2005. . COLIPA, Brussels.
Gulicovski, J., Čerović, L., Milonjic, S., 2008. Point of Zero Charge and Isoelectric Point of Alumina. Mater. Manuf. Process. - MATER MANUF PROCESS 23, 615–619. https://doi.org/10.1080/10426910802160668
Gulson, B., McCall, M., Korsch, M., Gomez, L., Casey, P., Oytam, Y., Taylor, A., McCulloch, M., Trotter, J., Kinsley, L., Greenoak, G., 2010. Small Amounts of Zinc from Zinc Oxide Particles in Sunscreens Applied Outdoors Are Absorbed through Human Skin. Toxicol. Sci. 118, 140–149. https://doi.org/10.1093/toxsci/kfq243
Gulson, B., Wong, H., Korsch, M., Gomez, L., Casey, P., McCall, M., McCulloch, M., Trotter, J., Stauber, J., Greenoak, G., 2012. Comparison of dermal absorption of zinc from different sunscreen formulations and differing UV exposure based on stable isotope tracing. Sci. Total Environ. 420, 313–318. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.046
Hanlon, R.T., Messenger, J.B., Young, J.Z., 1988. Adaptive coloration in young cuttlefish (Sepia officinalis L.): the morphology and development of body patterns and their relation to behaviour. Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci. 320, 437–487. https://doi.org/10.1098/rstb.1988.0087
Hart, G.C., Wright, A.L., Cameron, R.G., 2000. An Assessment of the Adequacy of Sunscreen Usage. Radiat. Prot. Dosimetry 91.
He, hailun, Li, anqi, Li, shiqin, Tang, jie, Li, li, Xiong, lidan, 2021. Natural components in sunscreens: Topical formulations with sun protection factor (SPF). Biomed. Pharmacother. 134, 111161. https://doi.org/10.1016/j.biopha.2020.111161
He, T., Tsui, M.M.P., Tan, C.J., Ma, C.Y., Yiu, S.K.F., Wang, L.H., Chen, T.H., Fan, T.Y., Lam, P.K.S., Murphy, M.B., 2019. Toxicological effects of two organic ultraviolet filters and a related commercial sunscreen product in adult corals. Environ. Pollut. 245, 462–471. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.029
Herzog, B., Mongiat, S., Deshayes, C., Neuhaus, M., Sommer, K., Mantler, A., 2002. In vivo and in vitro assessment of UVA protection by sunscreen formulations containing either butyl methoxy dibenzoyl methane, methylene bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol, or microfine ZnO. Int. J. Cosmet. Sci. 24, 170–185. https://doi.org/10.1046/j.1467-2494.2002.00137.x
Hiller, J., Klotz, K., Meyer, S., Uter, W., Hof, K., Greiner, A., Göen, T., Drexler, H., 2019. Systemic availability of lipophilic organic UV filters through dermal sunscreen exposure. Environ. Int. 132, 105068. https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105068
Hoang, B.T.X., Popa, I., 2014. Innovation in inorganic UV filters in sunscreen. Househ. Pers. Care Today 9.
Holick, M.F., 2016. Biological Effects of Sunlight, Ultraviolet Radiation, Visible Light, Infrared Radiation and Vitamin D for Health. ANTICANCER Res.
Huang, Y., Law, J.C.-F., Zhao, Y., Shi, H., Zhang, Y., Leung, K.S.-Y., 2019. Fate of UV filter Ethylhexyl methoxycinnamate in rat model and human urine: Metabolism, exposure and demographic associations. Sci. Total Environ. 686, 729–736. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.440
Infante, V.H.P., Maia Campos, P.M.B.G., Calixto, L.S., Darvin, M.E., Kröger, M., Schanzer, S., Lohan, S.B., Lademann, J., Meinke, M.C., 2021. Influence of physical-mechanical

properties on SPF in sunscreen formulations on ex vivo and in vivo skin. Int. J. Pharm. 598, 120262. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.120262
Jang, G.H., Park, C.-B., Kang, B.J., Kim, Y.J., Lee, K.H., 2016. Sequential assessment via daphnia and zebrafish for systematic toxicity screening of heterogeneous substances. Environ. Pollut. Barking Essex 1987 216, 292–303. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.001
Janjua, N.R., Mogensen, B., Andersson, A.-M., Petersen, J.H., Henriksen, M., Skakkebaek, N.E., Wulf, H.C., 2004. Systemic absorption of the sunscreens benzophenone-3, octyl-methoxycinnamate, and 3-(4-methyl-benzylidene) camphor after whole-body topical application and reproductive hormone levels in humans. J. Invest. Dermatol. 123, 57–61. https://doi.org/10.1111/j.0022-202X.2004.22725.x
Jentzsch, F., Reich, M., Kümmerer, K., Olsson, O., 2019. Photolysis of mixtures of UV filters octocrylene and ethylhexyl methoxycinnamate leads to formation of mixed transformation products and different kinetics. Sci. Total Environ. 697, 134048. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134048
Jeon, S., Kim, E., Lee, J., Lee, S., 2016. Potential risks of TiO2 and ZnO nanoparticles released from sunscreens into outdoor swimming pools. J. Hazard. Mater. 317, 312–318. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.099
Kameda, Y., Kimura, K., Miyazaki, M., 2011. Occurrence and profiles of organic sun-blocking agents in surface waters and sediments in Japanese rivers and lakes. Environ. Pollut. Barking Essex 1987 159, 1570–1576. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.02.055
Kang, H., Kim, Sunmi, Lee, G., Lee, I., Lee, J.P., Lee, J., Park, H., Moon, H.-B., Park, J., Kim, Sungkyoon, Choi, G., Choi, K., 2019. Urinary metabolites of dibutyl phthalate and benzophenone-3 are potential chemical risk factors of chronic kidney function markers among healthy women. Environ. Int. 124, 354–360. https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.028
Kaplan, E.L., Meier, P., 1958. Nonparametric Estimation from Incomplete Observations. J. Am. Stat. Assoc. 53, 457–481. https://doi.org/10.1080/01621459.1958.10501452
Keller, A.A., McFerran, S., Lazareva, A., Suh, S., 2013. Global life cycle releases of engineered nanomaterials. J. Nanoparticle Res. 15, 1692. https://doi.org/10.1007/s11051-013-1692-4
Keller, A.A., Vosti, W., Wang, H., Lazareva, A., 2014. Release of engineered nanomaterials from personal care products throughout their life cycle. J. Nanoparticle Res. 16, 2489. https://doi.org/10.1007/s11051-014-2489-9
Keshavarzi, F., Knudsen, N.Ø., Komjani, N.M., Ebbesen, M.F., Brewer, J.R., Jafarzadeh, S., Thormann, E., 2022. Enhancing the sweat resistance of sunscreens. Skin Res. Technol. 28, 225–235. https://doi.org/10.1111/srt.13115
Klotz, K., Hof, K., Hiller, J., Göen, T., Drexler, H., 2019. Quantification of prominent organic UV filters and their metabolites in human urine and plasma samples. J. Chromatogr. B 1125, 121706. https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2019.06.033
Kockler, J., Oelgemöller, M., Robertson, S., Glass, B.D., 2012. Photostability of sunscreens. J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 13, 91–110. https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.12.001
Krediet, C.J., Ritchie, K.B., Paul, V.J., Teplitski, M., 2013. Coral-associated micro-organisms and their roles in promoting coral health and thwarting diseases. Proc. R. Soc. B Biol. Sci. 280, 20122328. https://doi.org/10.1098/rspb.2012.2328

Kunz, P.Y., Fent, K., 2009. Estrogenic activity of ternary UV filter mixtures in fish (*Pimephales promelas*) — An analysis with nonlinear isobolograms. Toxicol. Appl. Pharmacol. 234, 77–88. https://doi.org/10.1016/j.taap.2008.09.032

Kunz, P.Y., Fent, K., 2006. Multiple hormonal activities of UV filters and comparison of *in vivo* and *in vitro* estrogenic activity of ethyl-4-aminobenzoate in fish. Aquat. Toxicol. 79, 305–324. https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2006.06.016

Labille, J., Catalano, R., Slomberg, D., Motellier, S., Pinsino, A., Hennebert, P., Santaella, C., Bartolomei, V., 2020a. Assessing Sunscreen Lifecycle to Minimize Environmental Risk Posed by Nanoparticulate UV-Filters – A Review for Safer-by-Design Products. Front. Environ. Sci. 8, 101. https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00101

Labille, J., Feng, J., Botta, C., Borschneck, D., Sammut, M., Cabie, M., Auffan, M., Rose, J., Bottero, J.-Y., 2010. Aging of TiO2 nanocomposites used in sunscreen. Dispersion and fate of the degradation products in aqueous environment. Environ. Pollut. 158, 3482–3489. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.02.012

Labille, J., Slomberg, D., Catalano, R., Robert, S., Apers-Tremelo, M.-L., Boudenne, J.-L., Manasfi, T., Radakovitch, O., 2020b. Assessing UV filter inputs into beach waters during recreational activity: A field study of three French Mediterranean beaches from consumer survey to water analysis. Sci. Total Environ. 706, 136010. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136010

Lacoue-Labarthe, T., Le Pabic, C., Bustamante, P., 2016. Ecotoxicology Of early-life stages in the common cuttlefish sepia officinalis: Review and perspectives. Vie Milieu 66, 65–79.

Langford, K.H., Reid, M.J., Fjeld, E., Øxnevad, S., Thomas, K.V., 2015. Environmental occurrence and risk of organic UV filters and stabilizers in multiple matrices in Norway. Environ. Int. 80, 1–7. https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.03.012

Langford, K.H., Thomas, K.V., 2008. Inputs of chemicals from recreational activities into the Norwegian coastal zone. J. Environ. Monit. 10, 894. https://doi.org/10.1039/b806198j

Le marché de la crème solaire - France (12.2023) | Businesscoot [WWW Document], n.d. URL https://www.businesscoot.com/fr/etude/le-marche-de-la-creme-solaire-france (accessed 9.25.24).

le marché de la crème solaire en France [WWW Document], n.d. . Made FR. URL https://madeinfr.fr/etudes-de-marche/produits-de-grande-consommation/le-marche-de-la-creme-solaire-en-france/ (accessed 9.25.24).

León, Z., Chisvert, A., Balaguer, A., Salvador, A., 2010. Development of a fully automated sequential injection solid-phase extraction procedure coupled to liquid chromatography to determine free 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone and 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulphonic acid in human urine. Anal. Chim. Acta 664, 178–184. https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.02.012

Li, A.J., Law, J.C.-F., Chow, C.-H., Huang, Y., Li, K., Leung, K.S.-Y., 2018. Joint Effects of Multiple UV Filters on Zebrafish Embryo Development. Environ. Sci. Technol. 52, 9460–9467. https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02418

Li, N., Ho, W., Wu, R.S.S., Tsang, E.P.K., Ying, G.-G., Deng, W.-J., 2019. Ultra violet filters in the urine of preschool children and drinking water. Environ. Int. 133, 105246. https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105246

L'indice universel de rayonnement UV solaire [WWW Document], n.d. URL https://www.who.int/fr/publications/i/item/9241590076 (accessed 9.23.24).

Loi, P.K., Tublitz, N.J., 2000. Roles of glutamate and FMRFamide-related peptides at the chromatophore neuromuscular junction in the cuttlefish, Sepia officinalis. J. Comp.

Neurol. 420, 499–511. https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9861(20000515)420:4<499::AID-CNE7>3.0.CO;2-E

Lu, S., Zhang, W., Zhang, R., Liu, P., Wang, Qiangxiang, Shang, Y., Wu, M., Donaldson, K., Wang, Qingyue, 2015. Comparison of cellular toxicity caused by ambient ultrafine particles and engineered metal oxide nanoparticles. Part. Fibre Toxicol. 12, 5. https://doi.org/10.1186/s12989-015-0082-8

Lucas, J., Logeux, V., Rodrigues, A.M., Stien, D., Lebaron, P., Lucas, J., Logeux, V., Rodrigues, A.M., Stien, D., Lebaron, P., 2020. Trophic contamination by octocrylene does not affect aerobic metabolic scope in juveniles clownfish. https://doi.org/10.17352/aest.000026

Ma, Y., Yoo, J., 2021. History of sunscreen: An updated view. J. Cosmet. Dermatol. 20, 1044–1049. https://doi.org/10.1111/jocd.14004

Manasfi, T., Coulomb, B., Ravier, S., Boudenne, J.-L., 2017. Degradation of Organic UV filters in Chlorinated Seawater Swimming Pools: Transformation Pathways and Bromoform Formation. Environ. Sci. Technol. 51, 13580–13591. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02624

Martin, N., Wassmur, B., Slomberg, D., Labille, J., Lammel, T., 2022. Influence of TiO2 nanocomposite UV filter surface chemistry and their interactions with organic UV filters on uptake and toxicity toward cultured fish gill cells. Ecotoxicol. Environ. Saf. 243, 113984. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113984

Matta, M.K., Florian, J., Zusterzeel, R., Pilli, N.R., Patel, V., Volpe, D.A., Yang, Y., Oh, L., Bashaw, E., Zineh, I., Sanabria, C., Kemp, S., Godfrey, A., Adah, S., Coelho, S., Wang, J., Furlong, L.-A., Ganley, C., Michele, T., Strauss, D.G., 2020. Effect of Sunscreen Application on Plasma Concentration of Sunscreen Active Ingredients: A Randomized Clinical Trial. JAMA 323, 256. https://doi.org/10.1001/jama.2019.20747

Matta, M.K., Zusterzeel, R., Pilli, N.R., Patel, V., Volpe, D.A., Florian, J., Oh, L., Bashaw, E., Zineh, I., Sanabria, C., Kemp, S., Godfrey, A., Adah, S., Coelho, S., Wang, J., Furlong, L.-A., Ganley, C., Michele, T., Strauss, D.G., 2019. Effect of Sunscreen Application Under Maximal Use Conditions on Plasma Concentration of Sunscreen Active Ingredients: A Randomized Clinical Trial. JAMA 321, 2082–2091. https://doi.org/10.1001/jama.2019.5586

Mattiello, T., Fiore, G., Brown, E.R., d'Ischia, M., Palumbo, A., 2010. Nitric Oxide Mediates the Glutamate-dependent Pathway for Neurotransmission in Sepia officinalis Chromatophore Organs.

Meesters, J.A.J., Koelmans, A.A., Quik, J.T.K., Hendriks, A.J., van de Meent, D., 2014. Multimedia Modeling of Engineered Nanoparticles with SimpleBox4nano: Model Definition and Evaluation. Environ. Sci. Technol. 48, 5726–5736. https://doi.org/10.1021/es500548h

Milinkovitch, T., Vacher, L., Le Béguec, M., Petit, E., Dubillot, E., Grimmelpont, M., Labille, J., Tran, D., Ravier, S., Boudenne, J.-L., Lefrançois, C., 2024. Sunscreen use during recreational activities on a French Atlantic beach: release of UV filters at sea and influence of air temperature. Environ. Sci. Pollut. Res. 31, 41046–41058. https://doi.org/10.1007/s11356-024-33783-z

Miramand, P., Bustamante, P., Bentley, D., Kouéta, N., 2006. Variation of heavy metal concentrations (Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Pb, V, and Zn) during the life cycle of the common cuttlefish *Sepia officinalis*. Sci. Total Environ. 361, 132–143. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.10.018

Mitchelmore, C.L., Burns, E.E., Conway, A., Heyes, A., Davies, I.A., 2021. A Critical Review of Organic Ultraviolet Filter Exposure, Hazard, and Risk to Corals. Environ. Toxicol. Chem. 40, 967–988. https://doi.org/10.1002/etc.4948

Mitchelmore, C.L., He, K., Gonsior, M., Hain, E., Heyes, A., Clark, C., Younger, R., Schmitt-Kopplin, P., Feerick, A., Conway, A., Blaney, L., 2019a. Occurrence and distribution of UV-filters and other anthropogenic contaminants in coastal surface water, sediment, and coral tissue from Hawaii. Sci. Total Environ. 670, 398–410. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.034

Mitchelmore, C.L., He, K., Gonsior, M., Hain, E., Heyes, A., Clark, C., Younger, R., Schmitt-Kopplin, P., Feerick, A., Conway, A., Blaney, L., 2019b. Occurrence and distribution of UV-filters and other anthropogenic contaminants in coastal surface water, sediment, and coral tissue from Hawaii. Sci. Total Environ. 670, 398–410. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.034

Mohammed, Y.H., Holmes, A., Haridass, I.N., Sanchez, W.Y., Studier, H., Grice, J.E., Benson, H.A.E., Roberts, M.S., 2019. Support for the Safe Use of Zinc Oxide Nanoparticle Sunscreens: Lack of Skin Penetration or Cellular Toxicity after Repeated Application in Volunteers. J. Invest. Dermatol. 139, 308–315. https://doi.org/10.1016/j.jid.2018.08.024

Molins-Delgado, D., Máñez, M., Andreu, A., Hiraldo, F., Eljarrat, E., Barceló, D., Díaz-Cruz, M.S., 2017. A Potential New Threat to Wild Life: Presence of UV Filters in Bird Eggs from a Preserved Area. Environ. Sci. Technol. 51, 10983–10990. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03300

Moulite, M., 2018. Hawaii bans sunscreens that harm coral reefs [WWW Document]. CNN. URL https://www.cnn.com/2018/07/03/health/hawaii-sunscreen-ban/index.html (accessed 10.8.24).

Mturi, G.J., Martincigh, B.S., 2008. Photostability of the sunscreening agent 4-*tert*-butyl-4′-methoxydibenzoylmethane (avobenzone) in solvents of different polarity and proticity. J. Photochem. Photobiol. Chem. 200, 410–420. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.09.007

Nagtegaal, M., Ternes, T.A., Baumann, W., Nagel, R., 1997. UV-Filtersubstanzen in Wasser und Fischen. Umweltwissenschaften Schadst.-Forsch. 9, 79–86. https://doi.org/10.1007/BF02937843

Nakagawa, Y., Tayama, K., 2001. Estrogenic potency of benzophenone and its metabolites in juvenile female rats. Arch. Toxicol. 75, 74–79. https://doi.org/10.1007/s002040100225

Nash, J.F., Tanner, P.R., 2014. Relevance of UV filter/sunscreen product photostability to human safety. Photodermatol. Photoimmunol. Photomed. 30, 88–95. https://doi.org/10.1111/phpp.12113

Nearn, M.R., Nsw, K., Nsw, H., Burgess, G., Street, D., 1996. Titanium dioxide-based sunscreen compositions.

Nguyen-Kim, H., Bouvier, T., Bouvier, C., Bui, V.N., Le-Lan, H., Bettarel, Y., 2015. Viral and Bacterial Epibionts in Thermally-Stressed Corals. J. Mar. Sci. Eng. 3, 1272–1286. https://doi.org/10.3390/jmse3041272

Nohynek, G.J., Lademann, J., Ribaud, C., Roberts, M.S., 2007. Grey Goo on the Skin? Nanotechnology, Cosmetic and Sunscreen Safety. Crit. Rev. Toxicol. 37, 251–277. https://doi.org/10.1080/10408440601177780

Pawlowski, S., Lanzinger, A.C., Dolich, T., Füßl, S., Salinas, E.R., Zok, S., Weiss, B., Hefner, N., Van Sloun, P., Hombeck, H., Klingelmann, E., Petersen-Thiery, M., 2019. Evaluation

of the bioaccumulation of octocrylene after dietary and aqueous exposure. Sci. Total Environ. 672, 669–679. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.237
Peng, X., Palma, S., Fisher, N.S., Wong, S.S., 2011. Effect of morphology of ZnO nanostructures on their toxicity to marine algae. Aquat. Toxicol. 102, 186–196. https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2011.01.014
Peng, X., Zhu, Z., Xiong, S., Fan, Y., Chen, G., Tang, C., 2020. Tissue Distribution, Growth Dilution, and Species-Specific Bioaccumulation of Organic Ultraviolet Absorbents in Wildlife Freshwater Fish in the Pearl River Catchment, China. Environ. Toxicol. Chem. 39, 343–351. https://doi.org/10.1002/etc.4616
Penicaud, V., Lacoue-Labarthe, T., Bustamante, P., 2017. Metal bioaccumulation and detoxification processes in cephalopods: A review. Environ. Res. 155, 123–133. https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.02.003
Philippe, A., Košík, J., Welle, A., Guigner, J.-M., Clemens, O., Schaumann, G.E., 2018. Extraction and characterization methods for titanium dioxide nanoparticles from commercialized sunscreens. Environ. Sci. Nano 5, 191–202. https://doi.org/10.1039/C7EN00677B
Picot-Groz, M., Fenet, H., Martinez Bueno, M.J., Rosain, D., Gomez, E., 2018. Diurnal variations in personal care products in seawater and mussels at three Mediterranean coastal sites. Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 25, 9051–9059. https://doi.org/10.1007/s11356-017-1100-1
Plagellat, C., Kupper, T., Furrer, R., de Alencastro, L.F., Grandjean, D., Tarradellas, J., 2006. Concentrations and specific loads of UV filters in sewage sludge originating from a monitoring network in Switzerland. Chemosphere 62, 915–925. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.05.024
Poh Agin, P., 2006. Water resistance and extended wear sunscreens. Dermatol. Clin. 24, 75–79. https://doi.org/10.1016/j.det.2005.08.002
Poiger, T., Buser, H.-R., Balmer, M.E., Bergqvist, P.-A., Müller, M.D., 2004. Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters: regional mass balance in two Swiss lakes. Chemosphere 55, 951–963. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.01.012
Poland, C., Read, I., Varet, I., Carse, I., Christensen, F., Hankin, S., 2013. Dermal Absorption of Nanomaterials.
Pouil, S., Tlusty, M., Rhyne, A., Metian, M., 2020. Aquaculture of marine ornamental fish: overview of the production trends and the role of academia in research progress. Rev. Aquac. 12, 1217–1230. https://doi.org/10.1111/raq.12381
Praetorius, A., Labille, J., Scheringer, M., Thill, A., Hungerbühler, K., Bottero, J.-Y., 2014. Heteroaggregation of Titanium Dioxide Nanoparticles with Model Natural Colloids under Environmentally Relevant Conditions. Environ. Sci. Technol. 48, 10690–10698. https://doi.org/10.1021/es501655v
Produits de protection solaire : optez pour un produit sûr et efficace ! | Santé.fr [WWW Document], 2019. URL https://www.economie.gouv.fr/dgccrf/Publications/Vie-pratique/Fiches-pratiques/Protection-solaire (accessed 9.23.24).
Pu, Y., Tang, F., Adam, P.-M., Laratte, B., Ionescu, R.E., 2016. Fate and Characterization Factors of Nanoparticles in Seventeen Subcontinental Freshwaters: A Case Study on Copper Nanoparticles. Environ. Sci. Technol. 50, 9370–9379. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06300
Puccetti, G., Fares, H., 2014. A new approach for evaluating the water resistance of sunscreens on consumers: tap water vs. salt water vs. chlorine water. Int. J. Cosmet. Sci. 36, 284–290. https://doi.org/10.1111/ics.12126

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] (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE), 2006. , OJ L.

Registration Dossier - ECHA [WWW Document], n.d. URL https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/14858/5/3/3/?documentUUID=ac72bd14-1543-4766-ae8c-60454a07e1cc (accessed 1.29.25).

Règlement (CE) no 1223/2009 du Parlement européen et du Conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques, n.d.

Reynertson, K.A., 2021. North America sunscreen landscape with a focus on environmental aspects.

Rodríguez-Romero, A., Ruiz-Gutiérrez, G., Viguri, J.R., Tovar-Sánchez, A., 2019. Sunscreens as a New Source of Metals and Nutrients to Coastal Waters. Environ. Sci. Technol. 53, 10177–10187. https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02739

Roux, N., Salis, P., Lambert, A., Logeux, V., Soulat, O., Romans, P., Frédérich, B., Lecchini, D., Laudet, V., 2019. Staging and normal table of post-embryonic development of the clownfish (Amphiprion ocellaris).

Roux, N., Salis, P., Lee, S.-H., Besseau, L., Laudet, V., 2020. Anemonefish, a model for Eco-Evo-Devo. EvoDevo 11, 20. https://doi.org/10.1186/s13227-020-00166-7

Ruszkiewicz, J.A., Pinkas, A., Ferrer, B., Peres, T.V., Tsatsakis, A., Aschner, M., 2017. Neurotoxic effect of active ingredients in sunscreen products, a contemporary review. Toxicol. Rep. 4, 245–259. https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2017.05.006

Sánchez-Quiles, D., Tovar-Sánchez, A., 2014. Sunscreens as a Source of Hydrogen Peroxide Production in Coastal Waters. Environ. Sci. Technol. 48, 9037–9042. https://doi.org/10.1021/es5020696

Sankoda, K., Murata, K., Tanihata, M., Suzuki, K., Nomiyama, K., Shinohara, R., 2015. Seasonal and diurnal variation of organic ultraviolet filters from personal care products used along the Japanese coast. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 68, 217–224. https://doi.org/10.1007/s00244-014-0106-7

Santos, A.J.M., Miranda, M.S., Esteves da Silva, J.C.G., 2012. The degradation products of UV filters in aqueous and chlorinated aqueous solutions. Water Res. 46, 3167–3176. https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.057

Saunders, L.J., Hoffman, A.D., Nichols, J.W., Gobas, F.A.P.C., 2020. Dietary Bioaccumulation and Biotransformation of Hydrophobic Organic Sunscreen Agents in Rainbow Trout. Environ. Toxicol. Chem. 39, 574–586. https://doi.org/10.1002/etc.4638

Savoye, I., Olsen, C.M., Whiteman, D.C., Bijon, A., Wald, L., Dartois, L., Clavel-Chapelon, F., Boutron-Ruault, M.-C., Kvaskoff, M., 2018. Patterns of Ultraviolet Radiation Exposure and Skin Cancer Risk: the E3N-SunExp Study. J. Epidemiol. 28, 27–33. https://doi.org/10.2188/jea.JE20160166

Saxe, J.K., Dean, S., Jones, R.L., Mullins, L.A., Reynertson, K.A., 2021. Development of a novel rinse-off method for improved sunscreen exposure assessment. Integr. Environ. Assess. Manag. 17, 961–966. https://doi.org/10.1002/ieam.4451

Schaap, I., Slijkerman, D.M.E., 2018. An environmental risk assessment of three organic UV-filters at Lac Bay, Bonaire, Southern Caribbean. Mar. Pollut. Bull. 135, 490–495. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.07.054

Schlumpf, M., Schmid, P., Durrer, S., Conscience, M., Maerkel, K., Henseler, M., Gruetter, M., Herzog, I., Reolon, S., Ceccatelli, R., Faass, O., Stutz, E., Jarry, H., Wuttke, W., Lichtensteiger, W., 2004. Endocrine activity and developmental toxicity of

cosmetic UV filters—an update. Toxicology 205, 113–122. https://doi.org/10.1016/j.tox.2004.06.043
Sendra, M., Sánchez-Quiles, D., Blasco, J., Moreno-Garrido, I., Lubián, L.M., Pérez-García, S., Tovar-Sánchez, A., 2017. Effects of TiO2 nanoparticles and sunscreens on coastal marine microalgae: Ultraviolet radiation is key variable for toxicity assessment. Environ. Int. 98, 62–68. https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.09.024
Serpone, N., Salinaro, A., Emeline, A.V., Horikoshi, S., Hidaka, H., Zhao, J., 2002. An in vitro systematic spectroscopic examination of the photostabilities of a random set of commercial sunscreen lotions and their chemical UVB/UVA active agents. Photochem. Photobiol. Sci. Off. J. Eur. Photochem. Assoc. Eur. Soc. Photobiol. 1, 970–981. https://doi.org/10.1039/b206338g
Shaath, N., 2010. Ultraviolet filters. Photochem. Photobiol. Sci. Off. J. Eur. Photochem. Assoc. Eur. Soc. Photobiol. 9, 464–9. https://doi.org/10.1039/b9pp00174c
Shi, X., Li, Z., Chen, W., Qiang, L., Xia, J., Chen, M., Zhu, L., Alvarez, P.J.J., 2016. Fate of TiO2 nanoparticles entering sewage treatment plants and bioaccumulation in fish in the receiving streams. NanoImpact 3–4, 96–103. https://doi.org/10.1016/j.impact.2016.09.002
Slomberg, D.L., Auffan, M., Guéniche, N., Angeletti, B., Campos, A., Borschneck, D., Aguerre-Chariol, O., Rose, J., 2020. Anthropogenic Release and Distribution of Titanium Dioxide Particles in a River Downstream of a Nanomaterial Manufacturer Industrial Site. Front. Environ. Sci. 8, 76. https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00076
Slomberg, D.L., Catalano, R., Bartolomei, V., Labille, J., 2021. Release and fate of nanoparticulate TiO2 UV filters from sunscreen: Effects of particle coating and formulation type. Environ. Pollut. 271, 116263. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116263
Smijs, T.G., Pavel, S., 2011. Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness. Nanotechnol. Sci. Appl. 4, 95–112. https://doi.org/10.2147/NSA.S19419
Sousa, J.C.G., Ribeiro, A.R., Barbosa, M.O., Ribeiro, C., Tiritan, M.E., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T., 2019. Monitoring of the 17 EU Watch List contaminants of emerging concern in the Ave and the Sousa Rivers. Sci. Total Environ. 649, 1083–1095. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.309
Stern, R.S., Weinstein, M.C., Baker, S.G., 1986. Risk reduction for nonmelanoma skin cancer with childhood sunscreen use. Arch. Dermatol. 122, 537–545.
Stien, D., Clergeaud, F., Rodrigues, A.M.S., Lebaron, K., Pillot, R., Romans, P., Fagervold, S., Lebaron, P., 2019. Metabolomics Reveal That Octocrylene Accumulates in Pocillopora damicornis Tissues as Fatty Acid Conjugates and Triggers Coral Cell Mitochondrial Dysfunction. Anal. Chem. 91, 990–995. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b04187
Stokes, R.P., Diffey, B.L., 1999. The water resistance of sunscreen and day-care products. Br. J. Dermatol. 140, 259–263. https://doi.org/10.1046/j.1365-2133.1999.02659.x
Suzuki, T., Kitamura, S., Khota, R., Sugihara, K., Fujimoto, N., Ohta, S., 2005. Estrogenic and antiandrogenic activities of 17 benzophenone derivatives used as UV stabilizers and sunscreens. Toxicol. Appl. Pharmacol. 203, 9–17. https://doi.org/10.1016/j.taap.2004.07.005
Tabbakh, T., Volkov, A., Wakefield, M., Dobbinson, S., 2019. Implementation of the SunSmart program and population sun protection behaviour in Melbourne,

Australia: Results from cross-sectional summer surveys from 1987 to 2017. PLOS Med. 16, e1002932. https://doi.org/10.1371/journal.pmed.1002932

Tao, J., Bai, C., Chen, Y., Zhou, H., Liu, Y., Shi, Q., Pan, W., Dong, H., Li, L., Xu, H., Tanguay, R., Huang, C., Dong, Q., 2020. Environmental relevant concentrations of benzophenone-3 induced developmental neurotoxicity in zebrafish. Sci. Total Environ. 721, 137686. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137686

Thallinger, D., Labille, J., Milinkovitch, T., Boudenne, J., Loosli, F., Slomberg, D., Angeletti, B., Lefrançois, C., 2023. UV filter occurrence in beach water of the Mediterranean coast – A field survey over 2 years in Palavas-les-Flots, France. Int. J. Cosmet. Sci. 45, 67–83. https://doi.org/10.1111/ics.12904

Thorel, E., Clergeaud, F., Rodrigues, A.M.S., Lebaron, P., Stien, D., 2022. A Comparative Metabolomics Approach Demonstrates That Octocrylene Accumulates in *Stylophora pistillata* Tissues as Derivatives and That Octocrylene Exposure Induces Mitochondrial Dysfunction and Cell Senescence. Chem. Res. Toxicol. 35, 2160–2167. https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.2c00248

Tovar-Sánchez, A., Sánchez-Quiles, D., Basterretxea, G., Benedé, J.L., Chisvert, A., Salvador, A., Moreno-Garrido, I., Blasco, J., 2013. Sunscreen Products as Emerging Pollutants to Coastal Waters. PLOS ONE 8, e65451. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0065451

Tovar-Sánchez, A., Sánchez-Quiles, D., Rodríguez-Romero, A., 2019. Massive coastal tourism influx to the Mediterranean Sea: The environmental risk of sunscreens. Sci. Total Environ. 656, 316–321. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.399

Tsui, M.M.P., Lam, J.C.W., Ng, T.Y., Ang, P.O., Murphy, M.B., Lam, P.K.S., 2017. Occurrence, Distribution, and Fate of Organic UV Filters in Coral Communities. Environ. Sci. Technol. 51, 4182–4190. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05211

Tsui, M.M.P., Leung, H.W., Wai, T.-C., Yamashita, N., Taniyasu, S., Liu, W., Lam, P.K.S., Murphy, M.B., 2014. Occurrence, distribution and ecological risk assessment of multiple classes of UV filters in surface waters from different countries. Water Res. 67, 55–65. https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.013

UICN Comité Français, 2022. Congrès français de la nature : le Comité français de l'UICN appelle à une plus grande mobilisation pour la sauvegarde de la biodiversité. UICN Fr. URL https://uicn.fr/congres-francais-de-la-nature-2022-bilan/ (accessed 10.16.24).

VALLEJO, J., Mesa, M., GALLARDO, C., 2011. Evaluation of the avobenzone photostability in solvents used in cosmetic formulations. Vitae 18, 63–71. https://doi.org/10.17533/udea.vitae.8778

Van der Rhee, H.J., de Vries, E., Coebergh, J.W., 2016. Regular sun exposure benefits health. Med. Hypotheses 97, 34–37. https://doi.org/10.1016/j.mehy.2016.10.011

Williams, B.A., Watson, J.E.M., Beyer, H.L., Klein, C.J., Montgomery, J., Runting, R.K., Roberson, L.A., Halpern, B.S., Grantham, H.S., Kuempel, C.D., Frazier, M., Venter, O., Wenger, A., 2022. Global rarity of intact coastal regions. Conserv. Biol. 36, e13874. https://doi.org/10.1111/cobi.13874

Wong, N.G.K., Sereli, M., Anstöter, C.S., Dessent, C.E.H., 2022. Photochemical Degradation of the UV Filter Octyl Methoxy Cinnamate Probed via Laser-Interfaced Mass Spectrometry. Molecules 27, 8796. https://doi.org/10.3390/molecules27248796

Wong, S.W.Y., Leung, P.T.Y., Djurišić, A.B., Leung, K.M.Y., 2010. Toxicities of nano zinc oxide to five marine organisms: influences of aggregate size and ion solubility. Anal. Bioanal. Chem. 396, 609–618. https://doi.org/10.1007/s00216-009-3249-z

Woodruff, L., 2017. Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply (No. 1802), Professional Paper. U.S. Geological Survey. https://doi.org/10.3133/pp1802

Wu, S., Han, J., Laden, F., Qureshi, A.A., 2014. Long-term ultraviolet flux, other potential risk factors, and skin cancer risk: a cohort study. Cancer Epidemiol. Biomark. Prev. Publ. Am. Assoc. Cancer Res. Cosponsored Am. Soc. Prev. Oncol. 23, 1080–1089. https://doi.org/10.1158/1055-9965.EPI-13-0821

Yan, S., Liang, M., Chen, R., Hong, X., Zha, J., 2020. Reproductive toxicity and estrogen activity in Japanese medaka (Oryzias latipes) exposed to environmentally relevant concentrations of octocrylene. Environ. Pollut. 261, 114104. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114104

Young, Y., J, C., Ab, R., 2017. Ultraviolet radiation and the skin: Photobiology and sunscreen photoprotection. J. Am. Acad. Dermatol. 76. https://doi.org/10.1016/j.jaad.2016.09.038

Zhang, Q.Y., Ma, X.Y., Wang, X.C., Ngo, H.H., 2016. Assessment of multiple hormone activities of a UV-filter (octocrylene) in zebrafish (Danio rerio). Chemosphere 159, 433–441. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.037

Ziarrusta, H., Mijangos, L., Montes, R., Rodil, R., Anakabe, E., Izagirre, U., Prieto, A., Etxebarria, N., Olivares, M., Zuloaga, O., 2018. Study of bioconcentration of oxybenzone in gilt-head bream and characterization of its by-products. Chemosphere 208, 399–407. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.154

ANNEXES

Substance Name	EC No.	CAS No.	Ref No.	Physical form	Product type, body parts	Function(s)	Maximum Threshold	Restriction(s)
1,1'-(1,4-piperazinediyl) bis[1-[2-[4-(diethylamino)-2-hydroxybenzoyl]phenyl]-methanone; HAA299	485-100-6	919803-06-8	34	Nano	All cosmetic products	UV Filter	10 %	Only nanomaterials having the following characteristics are allowed: — Purity ≥ 97 % — Median particle size D50 (50 % of the number below this diameter): ≥ 50 nm of number size distributionNot to be used in applications that may lead to exposure of the end user's lungs by inhalationIn case of combined use of Bis-(Diethylaminohydroxybenzoyl Benzoyl)Piperazine and Bis-(Diethylaminohydroxybenzoyl Benzoyl)Piperazine (nano), the sum shall not exceed 10 %
1,1'-(1,4-piperazinediyl) bis[1-[2-[4-(diethylamino)-2-hydroxybenzoyl]phenyl]-methanone; HAA299	485-100-6	919803-06-8	33		All cosmetic products	UV Filter	10 %	In case of combined use of Bis-(Diethylaminohydroxybenzoyl Benzoyl)Piperazine and Bis-(Diethylaminohydroxybenzoyl Benzoyl)Piperazine (nano), the sum shall not exceed 10 %
1,3,5-Triazine, 2,4,6-tris [1,1'-biphenyl]-4-yl-	479-950-7	31274-51-8	29		All cosmetic products	UV Filter	10 %	Not to be used in sprays
1,3,5-Triazine, 2,4,6-tris [1,1'-biphenyl]-4-yl-	479-950-7	31274-51-8	29	Nano	All cosmetic products	UV Filter	10 %	Not to be used in spraysOnly nanomaterials having the following characteristics are allowed: - Median primary particle size > 80 nm - Purity ≥ 98 % - Uncoated
1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propane-1,3-dione;Avobenzone	274-581-6	70356-09-1	8		All cosmetic products	UV Filter	5 %	
2,2'-(6-(4-Methoxyphenyl)-1,3,5-triazine-2,4-diyl)bis(5-((2-ethylhexyl)oxy)phenol);Bemotrizinol	425-950-7	187393-00-6	25		All cosmetic products	UV Filter	10 %	
2,2'-Methylene-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl)phenol);Bisoctrizole	403-800-1	103597-45-1	23		All cosmetic products	UV Filter	10 %	
2,2'-Methylene-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl)phenol);Bisoctrizole	403-800-1	103597-45-1	23a	Nano	All cosmetic products	UV Filter	10 %	Not to be used in applications that may lead to exposure of the end-user's lungs by inhalationOnly nanomaterials having the following characteristics are allowed: - Purity ≥ 98.5 %, with 2,2'-methylene-bis-(6(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(isooctyl)phenol) isomer fraction not exceeding 1.5 % - Solubility < 5 ng/L in water at 25 °C. - Partition coefficient (Log Pow) 12.7 at 25 °C - Uncoated - Median particle size D50 (50 % of the number below this diameter): ≥ 120 nm of mass distribution and/or ≥ 60 nm of number size distribution
2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazine	402-070-1	88122-99-0	15		All cosmetic products	UV Filter	5 %	
2-Cyano-3,3-diphenyl acrylic acid, 2-ethylhexyl ester;Octocrilene	228-250-8	6197-30-4	10		Cosmetic products other than propellant spray products	UV Filter	10 %	
2-Cyano-3,3-diphenyl acrylic acid, 2-ethylhexyl ester;Octocrilene	228-250-8	6197-30-4	10		Propellant spray products	UV Filter	9 %	
2-Ethoxyethyl (2Z)-2-cyano-2-[3-(3-methoxypropylamino) cyclohex-2-en-1-ylidene]acetate	700-860-3	1419401-88-9	32		All cosmetic products	UV Filter	3 %	Not to be used in applications that may lead to exposure of the end user's lungs by inhalationDo not use with nitrosating agentsMaximum nitrosamine content: 50 µg/kgKeep in nitrite-free containers

2-Ethylhexyl 4-(dimethylamino)benzoate;Padimate O (USAN:BAN)	244-289-3	21245-02-3	21		All cosmetic products	UV Filter	8 %	
2-Ethylhexyl 4-methoxycinnamate;Octinoxate	226-775-7	5466-77-3	12		All cosmetic products	UV Filter	10 %	
2-Ethylhexyl salicylate;Octisalate	204-263-4	118-60-5	20		All cosmetic products	UV Filter	5 %	
2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulfonic acid;Sulisobenzone	223-772-2	4065-45-6	22		All cosmetic products	UV Filter	5 %	
2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone;Oxybenzone	205-031-5	131-57-7	4		Cosmetic products other than face products, hand products, lip products, body products, propellant and pump spray products	UV Filter	0.5 %	
2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone;Oxybenzone	205-031-5	131-57-7	4		Face products, hand products, and lip products, excluding propellant and pump spray products	UV Filter	6 %	Not more than 0.5% to protect product formulationIf used at 0,5 % to protect product formulation, the levels used as UV filter must not exceed 5,5 %
2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone;Oxybenzone	205-031-5	131-57-7	4		Body products, including propellant and pump spray products	UV Filter	2.2 %	Not more than 0.5% to protect product formulationIf used at 0,5 % to protect product formulation, the levels used as UV filter must not exceed 1,7 %
2-Phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid, potassium salt	-	158099-19-5	6		All cosmetic products	UV Filter	8 %	
2-Phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid, sodium salt	611-922-3	5997-53-5	6		All cosmetic products	UV Filter	8 %	
2-Phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid, triethanolamine salt	-	10020-01-6	6		All cosmetic products	UV Filter	8 %	
2-Phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid;Ensulizole	248-502-0	27503-81-7	6		All cosmetic products	UV Filter	8 %	
3,3'-(1,4-Phenylene)bis(5,6-diphenyl-1,2,4-triazine)	700-823-1	55514-22-2	31		All cosmetic products	UV Filter	5 %	Not to be used in applications that may lead to exposure of the end user's lungs by inhalation
3,3'-(1,4-Phenylenedimethylene) bis(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo-[2.2.1]hept-1-yl-methanesufonic acid);Ecamsule	410-960-6	92761-26-7	7		All cosmetic products	UV Filter	10 %	
alpha-(2-Oxoborn-3-ylidene)-toluene-4-sulphonic acid	809-459-9	56039-58-8	9		All cosmetic products	UV Filter	6 %	
Amiloxate;Isopentyl-4-methoxycinnamate	275-702-5	71617-10-2	14		All cosmetic products	UV Filter	10 %	
Anatase (TiO2)	215-280-1	1317-70-0	27		All cosmetic products	UV Filter	25 %	Titanium dioxide in powder form containing 1 % or more of particles with aerodynamic diameter ≤ 10 µm: (a) to be used in compliance with Annex III, No [321] (b) for cosmetic products other than face products in loose powder form and hair aerosol spray products the maximum concentration in ready for use preparation provided in column (g) of this entry applies
Anatase (TiO2)	215-280-1	1317-70-0	27a	Nano	All cosmetic products	UV Filter	25 %	Not to be used in applications that may lead to exposure of the end-user's lungs by inhalationOnly nanomaterials having the following characteristics are allowed: - Purity ≥ 99 % - Rutile form, or rutile with up to 5 % anatase, with crystalline structure and physical appearance as clusters of spherical, needle, or lanceolate shapes - Median particle size based on number size distribution ≥ 30 nm - Aspect ratio from 1 to 4,5, and

								volume specific surface area ≤ 460 m2 /cm3 - Coated with Silica, Hydrated Silica, Alumina, Aluminium Hydroxide, Aluminium Stearate, Stearic Acid, Trimethoxycaprylylsilane, Glycerin, Dimethicone, Hydrogen Dimethicone, Simethicone or coated with one of the following combinations: - Silica at a maximum concentration of 16 % and Cetyl Phosphate at a maximum concentration of 6 %, - Alumina at a maximum concentration of 7 % and Manganese Dioxide at a maximum concentration of 0,7 % (not to be used in lip products), - Alumina at a maximum concentration of 3 % and Triethoxycaprylylsilane at a maximum concentration of 9 %, - Photocatalytic activity ≤ 10 % compared to corresponding non-coated or non-doped reference - Nanoparticles are photostable in the final formulation
Benzenesulfonic acid, 5-benzoyl-4-hydroxy-2-methoxy-, monosodium salt	613-918-7	6628-37-1	22		All cosmetic products	UV Filter	5 %	
Benzoic acid, 2-[4-(diethylamino)-2-hydroxybenzoyl]-, Hexyl ester	443-860-6	302776-68-7	28		All cosmetic products	UV Filter	10 %	
Benzoic acid, 2-hydroxy-, 3,3,5-trimethylcyclohexyl ester;Homosalate	204-260-8	118-56-9	3		Face products with the exception of propellent spray products	UV Filter	7.34 %	
Benzoic acid, 4,4-{(6-((4-(((1,1-dimethylethyl)amino)carbonyl)phenyl)amino)-1,3,5-triazine-2,4-diyl)diimino)bis-, bis (2-ethylhexyl) ester;Iscotrizinol (USAN)	421-450-8	154702-15-5	17		All cosmetic products	UV Filter	10 %	
Bisdisulizole disodium (USAN);Sodium salt of 2,2'-bis(1,4-phenylene)-1H-benzimidazole-4,6-disulfonic acid	429-750-0	180898-37-7	24		All cosmetic products	UV Filter	10 %	
Dimethicodiethylbenzalmalonate	606-621-9	207574-74-1	26		All cosmetic products	UV Filter	10 %	
Ethoxylated ethyl-4-aminobenzoate	-	116242-27-4	13		All cosmetic products	UV Filter	10 %	
N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenemethyl) anilinium methyl sulfate	258-190-8	52793-97-2	2		All cosmetic products	UV Filter	6 %	
Phenol,2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-((trimethylsilyl)oxy)-disiloxanyl)propyl)-	423-660-5	155633-54-8	16		All cosmetic products	UV Filter	15 %	
Polymer of N-{(2 and 4)-[(2-oxoborn-3-ylidene)methyl-]benzyl} acrylamide	-	113783-61-2	11		All cosmetic products	UV Filter	6 %	
Rutile (TiO2)	215-282-2	1317-80-2	27		All cosmetic products	UV Filter	25 %	Titanium dioxide in powder form containing 1 % or more of particles with aerodynamic diameter ≤ 10 µm: (a) to be used in compliance with Annex III, No [321] (b) for cosmetic products other than face products in loose powder form and hair aerosol spray products the maximum concentration in ready for use preparation provided in column (g) of this entry applies
Rutile (TiO2)	215-282-2	1317-80-2	27a	Nano	All cosmetic products	UV Filter	25 %	Not to be used in applications that may lead to exposure of the end-user's lungs by inhalationOnly nanomaterials having the following characteristics are allowed: - Purity ≥ 99 % - Rutile form, or rutile with up to 5 % anatase, with crystalline structure and physical appearance as clusters of spherical, needle, or lanceolate shapes - Median particle size based on number size distribution ≥ 30 nm - Aspect ratio from 1 to 4,5, and volume specific surface area ≤ 460 m2 /cm3 - Coated with Silica, Hydrated Silica, Alumina, Aluminium Hydroxide, Aluminium Stearate, Stearic Acid, Trimethoxycaprylylsilane, Glycerin, Dimethicone, Hydrogen Dimethicone, Simethicone or coated with one of the following combinations: - Silica at a maximum

								concentration of 16 % and Cetyl Phosphate at a maximum concentration of 6 %, - Alumina at a maximum concentration of 7 % and Manganese Dioxide at a maximum concentration of 0,7 % (not to be used in lip products), - Alumina at a maximum concentration of 3 % and Triethoxycaprylylsilane at a maximum concentration of 9 %, - Photocatalytic activity ≤ 10 % compared to corresponding non-coated or non-doped reference - Nanoparticles are photostable in the final formulation
Salts of 3,3'-(1,4-Phenylenedimethylene) bis(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo-[2.2.1]hept-1-yl-methanesufonic acid)	-	-	7		All cosmetic products	UV Filter	10 %	
Salts of alpha-(2-Oxoborn-3-ylidene)-toluene-4-sulphonic acid	-	-	9		All cosmetic products	UV Filter	6 %	
Titanium dioxide	236-675-5	13463-67-7	27a	Nano	All cosmetic products	UV Filter	25 %	Not to be used in applications that may lead to exposure of the end-user's lungs by inhalationOnly nanomaterials having the following characteristics are allowed: - Purity ≥ 99 % - Rutile form, or rutile with up to 5 % anatase, with crystalline structure and physical appearance as clusters of spherical, needle, or lanceolate shapes - Median particle size based on number size distribution ≥ 30 nm - Aspect ratio from 1 to 4,5, and volume specific surface area ≤ 460 m2 /cm3 - Coated with Silica, Hydrated Silica, Alumina, Aluminium Hydroxide, Aluminium Stearate, Stearic Acid, Trimethoxycaprylylsilane, Glycerin, Dimethicone, Hydrogen Dimethicone, Simethicone or coated with one of the following combinations: - Silica at a maximum concentration of 16 % and Cetyl Phosphate at a maximum concentration of 6 %, - Alumina at a maximum concentration of 7 % and Manganese Dioxide at a maximum concentration of 0,7 % (not to be used in lip products), - Alumina at a maximum concentration of 3 % and Triethoxycaprylylsilane at a maximum concentration of 9 %, - Photocatalytic activity ≤ 10 % compared to corresponding non-coated or non-doped reference - Nanoparticles are photostable in the final formulation
Titanium dioxide	236-675-5	13463-67-7	27		All cosmetic products	UV Filter	25 %	Titanium dioxide in powder form containing 1 % or more of particles with aerodynamic diameter ≤ 10 µm: (a) to be used in compliance with Annex III, No [321] (b) for cosmetic products other than face products in loose powder form and hair aerosol spray products the maximum concentration in ready for use preparation provided in column (g) of this entry applies
Zinc oxide	215-222-5	1314-13-2	30a	Nano	All cosmetic products	UV Filter	25 %	Not to be used in applications that may lead to exposure of the end-user's lungs by inhalationOnly nanomaterials having the following characteristics are allowed: - Purity ≥ 96 %, with wurtzite crystalline structure and physical appearance as clusters that are rod-like, star-like and/or isometric shapes, with impurities consisting only of carbon dioxide and water, whilst any other impurities are less than 1 % in total - Median diameter of the particle number size distribution D50 (50 % of the number below this diameter) > 30 nm and D1 (1 % below this size) > 20 nm - Water solubility < 50 mg/L - Uncoated, or coated with triethoxycaprylylsilane, dimethicone, dimethoxydiphenylsilanetriethoxycaprylylsilane cross-polymer, or octyl triethoxy silane
Zinc oxide	215-222-5	1314-13-2	30		All cosmetic products	UV Filter	25 %	Not to be used in applications that may lead to exposure of the end-user's lungs by inhalation