



Université de Strasbourg
FACULTÉ DE PHARMACIE

N° d'ordre: 2560

MÉMOIRE DE DIPLÔME D'ÉTAT DE DOCTEUR EN PHARMACIE

—

L'IMPACT DES PRODUITS DE PROTECTION SOLAIRE SUR LA VIE MARINE

Présenté par ANTONI Louis

Soutenu le vendredi 11 octobre 2024 devant le jury constitué de

URBAIN Aurélie, Présidente

VANDAMME Thierry, Directeur de thèse

HOLTZWEILER-VITZIKAM Barbara, Autre membre du jury

Approuvé par le Doyen et
par le Président de l'Université de Strasbourg



Doyen

Directeurs adjoints

Directeur adjoint étudiant

Esther KELLEBERGER

Julien CODET

Natrice HEURTAULT

Emilie SICK

Léo FERREIRA-MOOGIAUX

LISTE DU PERSONNEL ENSEIGNANT

Professeurs :

Philippe	BOUCHER	Physiologie
Nathalie	BOULANGER	Parasitologie
Line	BOURES	Chimie thérapeutique
F Pascal	DIDER	Biophysique
Sébastien	ENNAHAR	Chimie analytique
Valérie	GEOFFROY	Microbiologie
Philippe	GEORGEL	Bactériologie, Mycologie
Jean-Pierre	GES	Pharmacologie moléculaire
Sébastien	HEURTAULT	Pharmacie galénique
Esther	KELLEBERGER	Bio-informatique
Maxime	LEHMANN	Biologie cellulaire
Eric	MARCHON	Chimie analytique
François	MEGELIN	Droit et économie pharm.
François	MELY	Physique et Biophysique
Jean-Yves	DARST	Droit Economie pharm.
Françoise	PONS	Toxicologie
Valérie	SCHMIDT	Pharmacologie
Florence	TOTTI	Pharmacologie
Thierry	VANDAMME	Régénérative
Catherine	VONTHRON	Pharmacogénétique
F Pascal	WEHRLE	Pharmacie galénique

Professeurs- praticiens hospitaliers

Julien	CODET	Bioinformatique - science des données
Jean-Marc	LESINGER	Biochimie
Bruno	MICHEL	Pharm. clinique santé publique
Faouline	SOLA NS-SRAJEL	Immunologie
Geneviève	UBEAUD-SÉQUER	Pharmacocinétique

Enseignants contractuels

Alexandra	CHAMPERT	Pharmacie d'officine
Mathias	FOHSEH	Pharmacie d'officine
Philippe	SALAS	Droit et économie pharm.
Philippe	WANG	Ingénierie pharmaceutique
Caroline	WILLER - WEHRLE	Pharmacie d'officine

Maîtres de conférences :

Nicole	ANTON	Pharmacie thérapeutique
Faniella	BATOC	Biochimie
Martine	BERGANTZLE	Chimie analytique
Elisa	BOMBARCA	Biophysique
Aurélien	BOURDEBOIS	Pharmacochimie
Emmanuel	BOUTANT	Virologie et Microbiologie
Véronique	BREHAN	Physiologie et physiopath.
Anne	CASSET	Toxicologie
Thierry	CHATAIGNEAU	Pharmacologie
Manuela	CHIFFO	Pharmacie biogénétique
Guillaume	CONZATTI	Pharmacie galénique
Martella	DE SIORO	Pharmacochimie
Serge	DUPONT	Biologie cellulaire
Chloé	HAAN-ARCHIDOFF	Herbes médicinales
Clément	JACQUEMARD	Chimioinformatique
Julie	KARRENRO	Pharmacochimie
Sandra	LORGE	Chimie analytique
Christine	MAEHLING	Chimie physique
Rachael	MATZ-MESTRIVE	Pharmacologie
Charifa	MEHADI	Chimie
Nathalie	NEEDHOFER	Pharmacologie
Serge	ORTZ AGUIRRE	Pharmacogénétique
Sylvie	PEBOTEY	Parasitologie
Romain	PEFFSCH	Chimie en flux
Frédéric	PEYRELLA	Biochimie
Patrice	SACCAN	Microbiologie
Éliane	SEAL	Biochimie
Andreas	SESCY	Biophysique
Ludvine	WIFFAULT-VALDES	Analyse de médicament
Carole	SONZANI	Toxicologie
Emilie	SICK	Pharmacologie
Yvonne	SOUSSOU	Pharmacogénétique
Marie-Victoria	SWANEDA	Chimie thérapeutique
Armine	TERRANO	Physiopathologie
Nassera	TOUNG	Chimie physique
Aurélien	URBAIN	Pharmacogénétique
Bruno	VAN OVERLOOP	Physiologie
Marie	ZENOU	Chimioinformatique

Maîtres de conférences - praticiens hospitaliers

Julie	BOUNET	Parasitologie
Nathalie	ETIENNE-SELLIEM	Pharmacologie-pharm. clinique

Assistant hospitalier universitaire

Océane	BETA	Biochimie
--------	------	-----------

SERMENT DE GALIEN

JE JURE,

en présence des Maîtres de la Faculté,
des Conseillers de l'Ordre des Pharmaciens
et de mes condisciples :

D'honorer ceux qui m'ont instruit
dans les préceptes de mon art et de
leur témoigner ma reconnaissance en
restant fidèle à leur enseignement ;

D'exercer, dans l'intérêt de la santé publique,
ma profession avec conscience et de respecter non
seulement la législation en vigueur, mais aussi les règles
de l'honneur, de la probité et du désintéressement ;

De ne dévoiler à personne les secrets
qui m'auront été confiés et dont j'aurai eu
connaissance dans la pratique de mon art.

Si j'observe scrupuleusement ce serment,
que je sois moi-même honoré
et estimé de mes confrères
et de mes patients.

Dédicaces et remerciements

Je tiens à remercier l'ensemble de ma famille et de mes amis, ainsi que tous les enseignants de la faculté de pharmacie de Strasbourg, mais je remercie plus particulièrement :

La présidente de mon jury Mme URBAIN Aurélie, pour sa présence et sa bienveillance. J'ai toujours été captivé par ses enseignements et ses méthodes pédagogiques, et cela dès son tout premier cours.

Mon directeur de thèse Mr VANDAMME Thierry, qui a accepté de diriger cette thèse et qui m'a offert son temps et ses conseils avisés.

Ma collègue Barbara, docteur en pharmacie, pour son humour, ses conseils, ses récits de voyages et sa bonne humeur, aussi bien au travail que pendant nos formations.

Mon papa Stéphan, pour tout l'amour qu'il m'apporte, mais également pour son soutien sans faille, ses encouragements et ses félicitations. Je t'aime très fort.

Ma maman Marie-Claude, qui n'a eu cesse de m'encourager à donner le meilleur de moi-même, qui m'a poussé à faire ce qui me rend heureux, qui m'a toujours aidé à trouver mon équilibre. Il ne se passe pas une journée sans que je pense à toi, et je sais que tu veilles sur nous depuis là-haut. Lorsque tu me manques trop, je me répète ces mots :

« Ne pleure pas parce que c'est fini, mais souris parce que c'est arrivé. »

Mon petit frère Paul, conducteur dévoué et colocataire respectueux, toujours présent et à l'écoute, prêt à m'aider et à relativiser.

Mes deux grandes sœurs, Anne et Cloé, à qui je tiens énormément.

Ma grand-mère Hanna, qui était très fière d'avoir un petit-fils pharmacien. Tu m'as beaucoup appris et apporté. Comme tu me le disais si bien :

« Tu n'es plus là où tu étais, mais tu es partout là où je suis. »

Ma grand-mère Mamie Marthe, pour ses encouragements et ses attentions bienveillantes. Tu es une force de la nature au grand cœur, avec la tête sur les épaules.

Mon chéri Guillaume, qui m'a motivé à travailler et soutenu depuis notre rencontre. J'évolue et progresse avec toi, de beaux projets nous attendent.

Mes amies : Clara, Léa, Margaux et Soobin. Depuis la rentrée en DFGSP2, nous avons fait les quatre cents coups. Vous avez toujours été présentes à mes côtés, que cela soit en cours, en soirées, en période de révisions, en vacances... Et aujourd'hui encore, alors que nos vies professionnelles ont déjà commencé, vous êtes toujours là, pour le meilleur et pour le pire. J'ai hâte de partager encore beaucoup de belles choses avec vous.

J'adresse une mention spéciale à Clara, sans qui le parcours officine ne m'aurait pas semblé si facile et léger. Nos aptitudes complémentaires nous ont permis de rendre et de présenter des travaux de qualité, soignés et complets, dans la bonne humeur et les éclats de rire. Je peux tout te dire et je tiens énormément à toi.

Mon amie Romane, ma partenaire de TD, TP, avec qui je me suis tout de suite senti à ma place à la faculté de pharmacie. Tu as toujours été là pour relativiser et rendre les travaux dans les délais en répondant de manière rapide et efficace. Je garderai toujours en tête nos mémorables soirées Med'Advice passées ensemble.

Mes amies de longue date, Elora et Julia, à mes côtés depuis le collège, m'apportant toujours des conseils avisés. Merci de me permettre de décompresser, et de me rappeler le bon vieux temps avec nostalgie.

Ma correctrice et relectrice hors pair Alix, pour le temps qu'elle m'a accordé, ses remarques pertinentes et son avis précieux.

Mes derniers remerciements, mais non les moindre, se tournent vers mes enseignants et anciens camarades de la faculté des Sciences de la Vie de Strasbourg, avec qui j'ai passé deux belles années de licence très enrichissantes. Un grand merci au jury de la Passerelle d'Excellence 2017 de m'avoir donné ma chance et permis d'accéder en DFGSP2. Sept ans après, il est temps pour moi de commencer ma vie professionnelle de pharmacien d'officine et de dire adieu à la vie étudiante. Je me suis épanoui en choisissant de suivre des études de pharmacie et j'en suis ravi. Le meilleur reste à venir.

Table des matières

I. Sous le soleil...	12
A. Spectre solaire	12
1. Rayons UVA	12
2. Rayons UVB	13
B. Effets bénéfiques des UV	13
C. Index UV	13
D. Protection solaire	14
1. Législation UVA	15
2. Législation UVB	15
E. Phototypes	16
F. Protection physique	16
G. Protection chimique	17
1. Généralités	17
2. Filtres chimiques	18
a) Filtres à spectre étroit	18
b) Filtres à spectre moyen	20
c) Filtres à spectre large	21
3. Filtres physiques	24
a) Dioxyde de titane	24
b) Oxyde de zinc	24
4. Filtres nouvelle génération	25
5. Actifs complémentaires	25
6. Excipients	26
a) Emollients	26
b) Emulsifiants	26
c) Epaisissants	27
d) Agents filmogènes	27
e) Agents améliorateurs de texture	27
f) Conservateurs	27
g) Photostabilisateurs	27
h) Solvant	27
II. Sous l’Océan...	29
A. Entrées dans l’environnement marin	29
B. Devenir des filtres UV	29
C. Impacts sur la vie marine	31
1. Effets sur les algues	31

2.	Effets sur les mollusques	31
3.	Effets sur les coraux	32
4.	Effets sur les oursins	35
5.	Effets sur les copépodes.....	35
6.	Effets sur les vertébrés aquatiques marins	36
D.	Impacts sur l'Homme.....	37
E.	Un avenir qui semble s'éclaircir... ..	37

Liste des abréviations et leurs significations

UV : Ultra-Violets

IR : Infra-Rouges

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

FPS : Facteur de Protection Solaire / SPF : Sun Protection Factor (en anglais)

IP : Indice de Protection

AFSSAPS : Agence Française de Sécurité SANitaire des Produits de Santé (aujourd'hui devenue

ANSM : Agence Nationale de Sécurité du Médicament et des produits de santé)

4-MBC : 4-MéthylBenzylidène Camphre

CSSC : Comité Scientifique européen pour la Sécurité des Consommateurs

TiO₂ : Dioxyde de Titane

ZnO : Oxyde de Zinc

ROS : Reactive Oxygen Species (en anglais), espèces réactives de l'oxygène

CE50 : Concentration Efficace 50

ISO : International Organization for Standardization (en anglais), organisation internationale de normalisation

OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Economiques

PPM : Partie Par Million

NO : Monoxyde d'Azote

ECHA : European CHemicals Agency (en anglais), agence européenne des produits chimiques

FEBEA : Fédération des Entreprises de la BEAUTé

CSM : Centre Scientifique de Monaco

Liste des figures et tableaux

Figure 1 : Le spectre solaire

Figure 2 : L'index UV dans le monde le 4 juin 2016

Figure 3 : Affiche publicitaire Ambre Solaire (1936)

Figure 4 : Logo rond UVA

Figure 5 : Les différentes catégories de protection solaire

Figure 6 : Les différents phototypes

Figure 7 : Composition typique d'un produit de protection solaire

Figure 8 : Structure chimique de l'éthylhexyl diméthyl PABA

Figure 9 : Structure chimique de l'homosalate

Figure 10 : Structure chimique de l'octinoxate

Figure 11a : Structure chimique du 4-MBC

Figure 11b : Structure chimique du Mexoryl® SL

Figure 12 : Structure chimique de l'avobenzone

Figure 13 : Structure chimique du Mexoryl® SX

Figure 14 : Structure chimique de l'octocrylène

Figure 15 : Structure chimique de la benzophénone-3

Figure 16 : Structure chimique du Mexoryl® XL

Figure 17 : Structure chimique du TriAsorb®

Figure 18 : Structure chimique du TiO₂

Figure 19 : Structure chimique du ZnO

Figure 20 : Structure chimique du Tinosorb® M

Figure 21 : Structure chimique du Tinosorb® S

Figure 22 : Illustration du devenir des produits de protection solaire en milieu marin

Figure 23 : Récif corallien aux Maldives

Figure 24 : Corail blanc mort aux Maldives

Figure 25 : Processus de blanchissement du corail

*Figure 26 : Impact de l'ajout de crème solaire contenant de l'octocrylène, de la benzophénone-3, du 4-MBC et de l'octinoxate sur des échantillons de coraux branchus après 62 heures d'incubation (à droite traité, à gauche non traité) : (A) *Acropora cervicornis* (Mer des Caraïbes, Mexique) ; (B) *A. divaricata* (Mer des Célèbes, Indonésie) ; (C) *Acropora sp.* (Mer Rouge, Égypte) ; (D) *A. intermedia* (Mer d'Andaman, Thaïlande). Trait d'échelle = 2 cm*

Figure 27 : Impact de l'ajout de crème solaire à la concentration de 100µL/L contenant de l'octocrylène, de la benzophénone-3, du 4-MBC et de l'octinoxate sur un échantillon de corail branchu après 24 heures d'incubation à différentes températures : (A) témoin ; (B) échantillon à 28°C ; (C) échantillon à 30°C. Trait d'échelle = 1 cm

Introduction

Les conséquences d'une exposition excessive aux rayons ultraviolets (UV) naturels ou artificiels sont de plus en plus décriées. Les chiffres parlent d'eux-mêmes : chaque année, entre 141 200 et 243 500 cas de cancers de la peau sont diagnostiqués dans l'hexagone, causés en quasi-totalité (plus de 85%) par les UV [1]. Bien partis pour devenir les cancers les plus fréquents en France, une exposition raisonnée permet pourtant de les éviter... Afin de protéger la peau des méfaits du soleil, les produits de protection solaire ont fait leur apparition à partir des années 1930 [2]. Leurs principes actifs – les filtres UV – modifient la façon dont les radiations UV du soleil interagissent avec le corps en absorbant, réfléchissant et/ou diffusant ces rayons, diminuant ainsi leur capacité d'atteindre la peau. Utilisés selon les recommandations, les produits de protection solaire préviennent les coups de soleil, le vieillissement cutané, l'apparition de taches et de cancers de la peau [3]. Face au soleil, la recherche ne s'est jamais arrêtée. Au cours du vingtième siècle, de nouveaux filtres et formules de produits de protection solaire sont apparus, tout comme les liens entre exposition au soleil et santé de la peau [4].

Les filtres UV sont très répandus dans les produits de soin de la peau, du cheveu, et dans les cosmétiques. L'utilisation de tels produits avant la baignade, en particulier ceux de protection solaire, constitue une porte d'entrée potentielle à ces filtres dans les environnements aquatiques, notamment marins. Leur détection dans ces milieux a mené à de nombreuses recherches ces dernières années, tout en soulevant des interrogations sur leurs éventuels impacts environnementaux [5,6]. Plusieurs lois sont alors apparues, interdisant la vente, l'importation et la distribution de produits de protection solaire contenant de la benzophénone-3, de l'octocrylène et de l'octinoxate sur les territoires d'Hawaï [7], des Iles Vierges des Etats-Unis [8] et à Key West [9]. Ces mesures de précaution visent à protéger l'environnement actuel contre une menace potentielle, en attendant d'avoir des données concrètes sur l'impact des produits de protection solaire sur la vie marine. Des évaluations sont d'ailleurs en cours au niveau européen [10], afin de répondre aux interrogations croissantes des consommateurs.

La vie marine est constituée de la faune, de la flore et de l'écosystème marin, à l'image des récifs coralliens ou des mangroves, dont les fonctions écologiques sont primordiales parce qu'ils offrent un habitat et de la nourriture à de nombreuses espèces. Essentielle à la vie sur Terre, la biodiversité marine fournit 50% de son oxygène à l'humanité et absorbe environ 25% des émissions carboniques liées aux activités humaines [10]. En plus de permettre à l'Homme de respirer, elle garantit la sécurité alimentaire de nombreuses populations. C'est dire l'importance de la préserver...

I. Sous le soleil...

En émettant des particules en très grandes quantités, le soleil rayonne, produisant des flux de photons (aussi appelés radiations ou rayons). Ils atteignent la Terre à différentes longueurs d'ondes, après avoir voyagé dans l'espace à la vitesse de la lumière (soit 300000 km/s). Le spectre solaire, illustré en figure 1, est constitué de l'ensemble de ces rayons, allant des longueurs d'ondes les plus courtes (rayons X, gamma) arrêtés par les couches supérieures de l'atmosphère, aux longueurs d'ondes les plus longues (ondes radio) rares à la surface de notre planète.

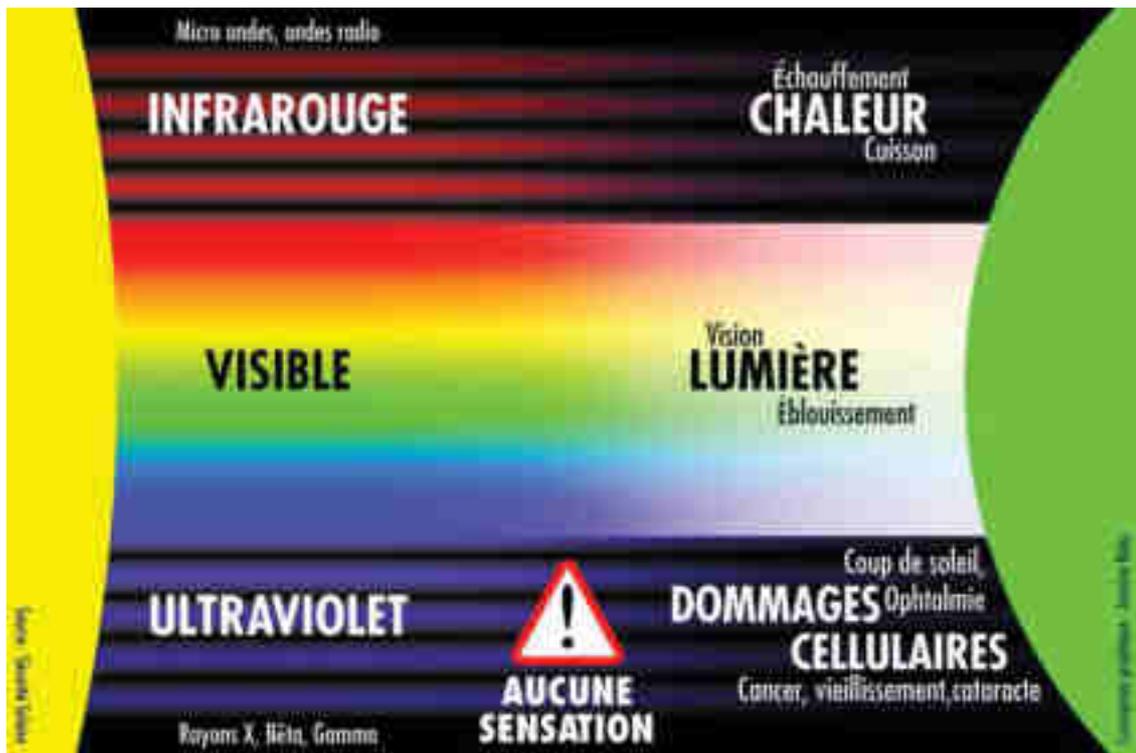


Figure 1 : Le spectre solaire [11]

A. Spectre solaire

Trois rayons nous parviennent majoritairement. Les UV, de 200 à 400 nm, invisibles, représentent 5% de l'énergie solaire au niveau du sol. La lumière visible, de 400 à 800 nm, représente 40% de cette même énergie. Enfin, les infrarouges (IR), de 800 à 1400 nm, invisibles, sont à hauteur de 55% [11].

Bien que minoritaires, les rayons UV peuvent être dangereux pour la santé. Leur exposition augmente le risque d'apparition de cancers cutanés. Les rayons UVC sont filtrés par la couche d'ozone. Les UVA et UVB sont quant à eux à prendre en compte.

1. Rayons UVA

Les UVA (98% des UV) sont séparés en UVA 2 courts (de 320 à 340 nm) et UVA 1 longs (de 340 à 400 nm). Ils pénètrent profondément dans la peau et sont responsables de son vieillissement prématuré (apparition de rides, d'imperfections et relâchement cutané).

2. Rayons UVB

Les UVB (2% des UV – de 280 à 320 nm) ne pénètrent que la couche superficielle de la peau (l'épiderme). Ce sont les principaux responsables des coups de soleil, un signe courant de brûlures et de lésions cutanées causées par une exposition excessive au soleil. Ils sont 1000 fois plus puissants que les rayons UVA [12].

B. Effets bénéfiques des UV

Par ailleurs, les rayons UV possèdent également des effets positifs sur la peau et l'organisme. Il est vrai qu'une exposition contrôlée et adéquate à ces rayons permet d'une part la synthèse de la vitamine D, essentielle à la santé des os et au système immunitaire. D'autre part, une amélioration de certaines affections cutanées (sous supervision médicale), telles que le psoriasis et l'acné, est également à souligner après une exposition hautement contrôlée aux UV [3].

C. Index UV

En outre, pour exprimer l'intensité du rayonnement UV et le risque qu'il représente pour la santé, l'Index UV a été mis au point. Il est utilisé par différents organismes, dont l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), afin de sensibiliser et informer le grand public. C'est une échelle ouverte, c'est-à-dire qu'elle n'est pas plafonnée, permettant de choisir une protection solaire adaptée au risque, allant de faible à extrême, comme illustré en figure 2.

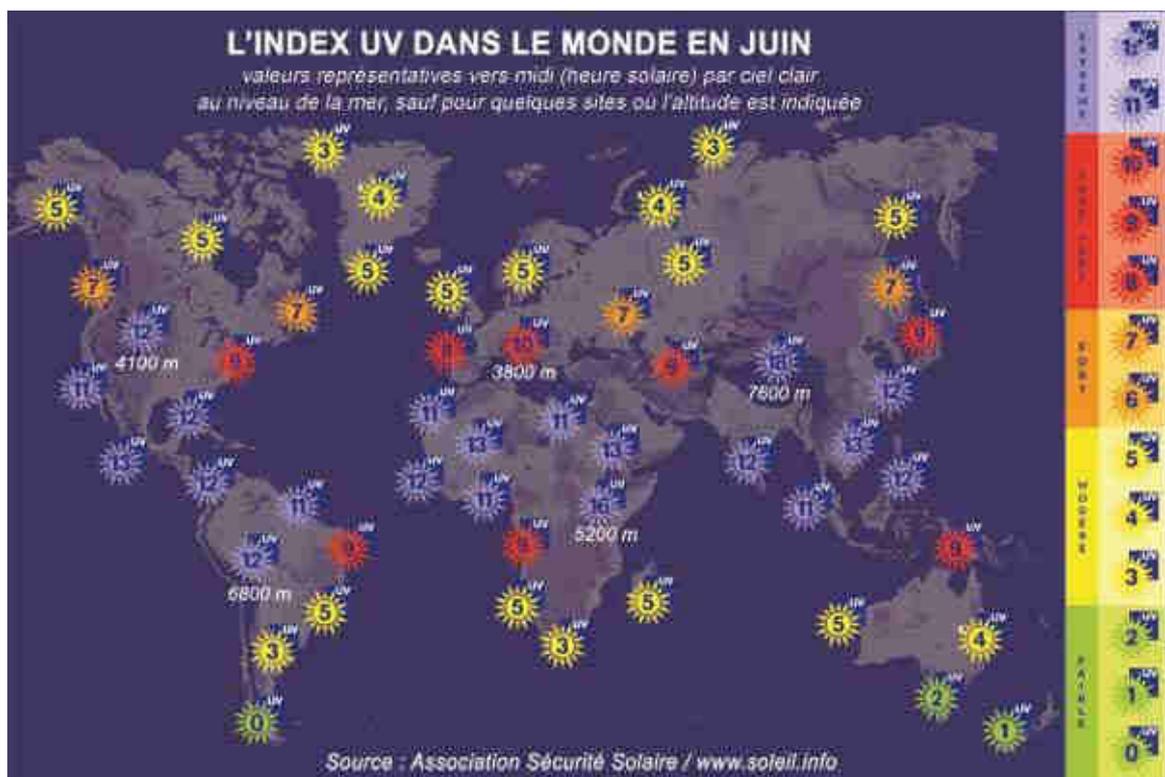


Figure 2 : L'index UV dans le monde le 4 juin 2016 [11]

D. Protection solaire

« Protection solaire » : un terme couramment employé de nos jours, mais encore inconnu au début du siècle dernier... Un chimiste et chef d'entreprise français, Eugène Schueller, fondateur du Groupe L'Oréal, est le premier à le populariser à partir de 1935. Prenant conscience de l'importance de se protéger face au soleil, il commercialise en avant-première mondiale le produit légendaire Ambre Solaire, dont l'affiche publicitaire originale est illustrée en figure 3. Une aubaine, puisque les Français profitent alors de leurs tous premiers congés payés. Filtre solaire de haute qualité, odeur et texture agréables... Autant de critères qui continuent de guider la recherche et l'innovation, afin d'inciter le consommateur à se protéger du soleil [3].

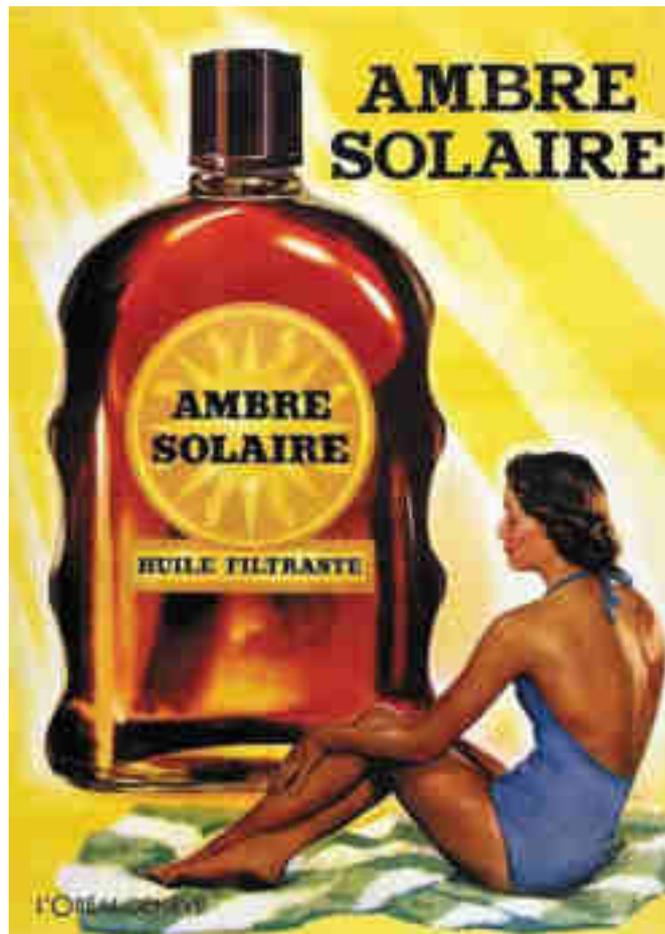


Figure 3 : Affiche publicitaire Ambre Solaire (1936) [3]

En France comme en Europe, un produit de protection solaire est considéré comme un produit cosmétique d'après le règlement (CE) n°1223/2009 du parlement européen et du conseil du 30 novembre 2009. Ce produit est ainsi défini comme « toute substance ou tout mélange destiné à être mis en contact avec les parties superficielles du corps humain (épiderme, systèmes pileux et capillaire, ongles, lèvres et organes génitaux externes) ou avec les dents et les muqueuses buccales, en vue, exclusivement ou principalement, de les nettoyer, de les parfumer, d'en modifier l'aspect, de les protéger, de les maintenir en bon état ou de corriger les odeurs corporelles » [13]. Un produit de protection solaire est également destiné à protéger la peau des méfaits des rayonnements UVA et UVB du soleil [14].

1. Législation UVA

Contre les rayons UVA, le logo rond UVA, illustré en figure 4, est de plus en plus présent sur les produits de protection solaire. Il n'existe à ce jour pas d'indice de mesure harmonisé pour ces rayons. Selon la réglementation européenne, la protection UVA doit représenter au moins 1/3 de la protection UVB [14].



Figure 4 : Logo rond UVA [14]

2. Législation UVB

Face aux rayons UVB, le facteur de protection solaire (FPS, SPF en anglais) ou indice de protection (IP) est un critère essentiel de choix d'un produit de protection solaire. Il correspond à l'effet retardant du produit par rapport à l'agression du soleil, c'est donc le rapport entre la durée d'exposition qui conduit à l'apparition d'un érythème en présence de produit et la durée d'exposition qui conduit à l'apparition d'un érythème sans produit. Plus le FPS est élevé et plus l'action de photoprotection est élevée. Aucun produit ne protège totalement du soleil. Le terme « écran total » ne peut être employé par les fabricants. Le FPS est obtenu en conditions expérimentales standardisées, en laboratoire, sous action UVB, avec une application de 2 mg de produit/cm² de peau. La Commission Européenne a proposé de regrouper les FPS pour ne conserver que huit chiffres différents sur les étiquettes, comme illustré en figure 5 [15].

CATEGORIE DE PROTECTION INDIQUEE SUR L'ETIQUETTE	FACTEUR DE PROTECTION SOLAIRE (SPF)	FACTEUR DE PROTECTION UVA MINIMAL RECOMMANDE	LONGUEUR D'ONDE CRITIQUE MINIMALE RECOMMANDEE
Faible protection	6	Correspondant au 1/3 du SPF indiqué sur l'étiquetage 	370 nm
	10		
Protection moyenne	15		
	20		
	25		
Haute protection	30		
	50		
Très haute protection	50+		

Figure 5 : Les différentes catégories de protection solaire [15]

E. Phototypes

Selon le phototype, la peau réagit plus ou moins vite au soleil. En effet, alors que certaines peaux bronzent facilement, les plus fragiles ont besoin d'une très haute protection. Le phototype permet de classer les individus selon la réaction de leur peau lors d'une exposition solaire. Comme l'illustre la figure 6, il en existe six :

- Phototype I : peau laiteuse (rousse), prend toujours des coups de soleil, ne bronze jamais, très nombreuses taches de rousseur.
- Phototype II : peau claire, prend toujours des coups de soleil, acquiert parfois un léger hâle, nombreuses taches de rousseur.
- Phototype III : peau claire à mate, prend parfois des coups de soleil, bronze toujours (bronzage moyen), quelques taches de rousseur.
- Phototype IV : peau mate, ne prend jamais de coups de soleil, bronze toujours (bronzage foncé), pas de taches de rousseur.
- Phototype V : peau brune, ne prend jamais de coups de soleil, bronze toujours (bronzage très foncé), pas de taches de rousseur.
- Phototype VI : peau noire, ne prend jamais de coups de soleil, pas de taches de rousseur.

Caractéristiques	Phototypes					
	1	2	3	4	5	6
Peau	Très claire	Clair	Clair à mate	Mate	Brune	Noire
Cheveux	Roux	Blonds	Blonds à châtain	Bruns	Bruns	Noirs
Yeux	Clairs	Clairs	Clairs à foncés	Foncés	Foncés	Noirs
Taches de rousseur	+++	++	++	0	0	0
Coup de soleil à la 1 ^{ère} exposition	Constant +++	Constant +	Fréquent	Rare	Très rare	Absent
Durée de protection spontanée (min)	5-10	10-20	20-30	30-45	45-60	60-90
Photoprotection	Nulle	Faible	Légère	Grande	Grande	Très grande
Bronzage	0	Hâlé	Clair à moyen	Foncé	Très foncé	Noir
Coup de soleil après 3 sem. d'exposition	Constant ++	Fréquent	Fréquent à rare	Très rare	Absent	Absent
Indice de protection minimum	35 et +	20-30	20-30	10-15	10-15	10 et moins

Figure 6 : Les différents phototypes (document personnel)

F. Protection physique

L'un des moyens les plus efficaces pour se protéger contre les rayons UV reste sans aucun doute de limiter l'exposition au soleil, en particulier pendant les heures où le rayonnement est le plus intense,

généralement entre dix heures et seize heures. Pour cela, il est important de s'abriter à l'ombre (grâce aux arbres, aux parasols, à des auvents, ...), surtout pendant les heures les plus chaudes. En effet, une exposition prolongée au soleil augmente la température corporelle, pouvant provoquer une déshydratation ou un épuisement dû à la chaleur ou un coup de chaleur. Une fatigue et une gêne oculaire peuvent aussi apparaître. Le port de lunettes de soleil n'est d'ailleurs pas à oublier, tout comme celui d'un chapeau à bords larges et de vêtements secs sombres à tissage serré. Le port de vêtements clairs est quant à lui à éviter, car bien qu'ils retiennent les rayons IR et diminuent la sensation de chaleur, ils filtrent mal les rayons UV.

G. Protection chimique

1. Généralités

L'utilisation d'un produit de protection solaire, avec un FPS adapté au phototype et à l'activité en plein air, reste essentielle pour protéger la peau des UVA et UVB. Mais encore faut-il appliquer celui-ci correctement, afin de garantir une protection adéquate. Pour cela, il est indispensable d'utiliser suffisamment de produit pour couvrir toutes les zones exposées de la peau, y compris le visage, le cou, les oreilles, les bras et les jambes, sans oublier les zones sensibles, comme les lèvres, le cuir chevelu et les mains. Le produit de protection solaire doit être appliqué de préférence au moins quinze minutes avant l'exposition au soleil, après la baignade ou pendant une activité physique. Un temps maximum de deux heures entre les applications est conseillé. Enfin, tout au long de l'année et pas qu'en été, les routines de soins de la peau devraient toujours inclure une protection solaire pour le visage.

Idéalement, les laboratoires s'engagent à fabriquer des produits de protection solaire efficaces contre tous les rayons UV, se fixant durablement sur la couche cornée et résistant à l'eau et à la transpiration, tout en étant dénués d'effets toxiques généraux (mutagénicité = propension d'une substance à provoquer des mutations génétiques) et locaux (irritation, allergie, photosensibilisation, ...). Concernant la résistance à l'eau, celle-ci est réalisée dans des conditions standardisées, permettant de déterminer si un produit est résistant, c'est-à-dire s'il conserve au moins 50% de son FPS après deux bains de vingt minutes dans l'eau. Un produit dit très résistant conservera quant à lui plus de 50% de son FPS après quatre bains de vingt minutes dans l'eau.

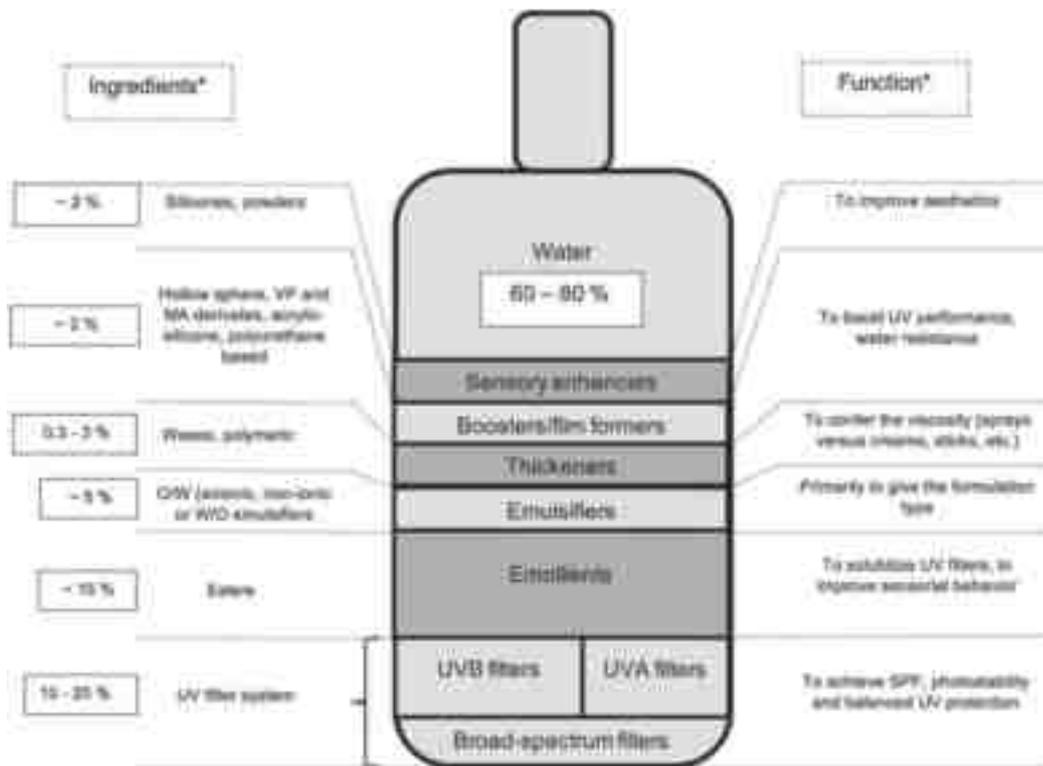


Figure 7 : Composition typique d'un produit de protection solaire [16]

Par sa composition, un produit de protection solaire assure une photoprotection externe grâce à ses principes actifs, les filtres, solubilisés ou dispersés dans des excipients, comme illustré en figure 7. Actuellement, deux grandes familles existent : les filtres chimiques et les filtres physiques (encore appelés écrans minéraux). En France comme en Europe, les « filtres ultraviolets [...] [sont des] substances qui sont exclusivement ou principalement destinées à protéger la peau de certains rayonnements ultraviolets en absorbant, réfléchissant ou dispersant ces rayonnements ». La liste de ces filtres admis dans les produits cosmétiques ainsi que leurs conditions d'emploi sont disponibles en annexe de cette thèse [13].

2. Filtres chimiques

Les filtres chimiques sont constitués de molécules organiques qui possèdent une structure chimique insaturée (riche en doubles liaisons) et pénètrent la peau. Elles peuvent ainsi absorber de façon sélective l'énergie de certains photons UV. Ces molécules passent alors d'un état stable à un état « excité » et vont petit à petit être détruites, diminuant leur capacité de protection au fil de l'exposition. Plus la décomposition d'un filtre sous l'effet du rayonnement UV est lente, plus ce filtre est considéré comme photostable. Afin d'obtenir une protection optimale et une meilleure photostabilité, plusieurs filtres sont généralement associés dans un produit de protection solaire.

a) Filtres à spectre étroit

Tout d'abord, les filtres à spectre étroit absorbent uniquement les UVB. Parmi eux :

- Les esters de l'acide para-aminobenzoïque (PABA), illustrés en figure 8 avec l'éthylhexyl diméthyl PABA (dont la concentration maximale autorisée en cosmétique est de 8%), présentent une bonne stabilité à la température et à la lumière, et sont assez bien tolérés par la peau. Cependant, ils restent surtout utilisés aux Etats-Unis et peu en Europe. Le PABA, molécule cheffe de file et filtre solaire le plus ancien, n'est quant à lui plus utilisé car trop allergisant.

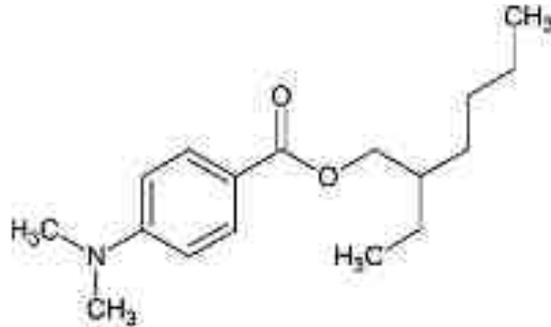


Figure 8 : Structure chimique de l'éthylhexyl diméthyl PABA

- Les dérivés de l'acide salicylique, à savoir l'homosalate illustré en figure 9, est un filtre stable qui assure une protection efficace au cours de l'exposition solaire. Ce composant est un très bon solvant des filtres avec lesquels il est associé, permettant ainsi de limiter l'utilisation d'autres composés huileux et d'éviter le côté gras et collant des produits de protection solaire. Cependant, l'homosalate est soupçonné d'être un perturbateur endocrinien pour l'être humain. Actuellement, sa concentration maximale autorisée en cosmétique est de 10%. Le règlement de la commission européenne du 10 novembre 2022, stipule qu'au premier janvier 2025, la commercialisation en Union Européenne de produits cosmétiques contenant de l'homosalate, sera seulement autorisée pour les produits de protection solaire pour le visage (à l'exception des produits sous la forme de sprays aérosols) avec une concentration en homosalate inférieure à 7,34% afin d'éviter les risques pour le consommateur [17,18].

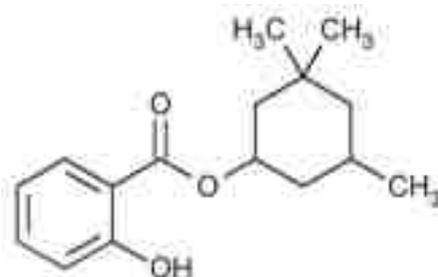


Figure 9 : Structure chimique de l'homosalate

- Les esters de l'acide para-méthoxycinnamique sont très utilisés partout dans le monde. Peu photostables et présentant un spectre très étroit, ils absorbent cependant intensément les rayons UVB de longueur d'onde la plus nocive (308 nm). Souvent associés à d'autres filtres, ils sont plutôt bien tolérés par la peau. Le plus courant est l'octinoxate (encore appelé éthylhexyl

méthoxycinnamate) illustré en figure 10, qui possède un impact positif sur la texture et l'aspect des produits cosmétiques dans lesquels il est utilisé. C'est effectivement un très bon solvant des autres filtres, permettant de limiter l'utilisation de composés huileux et d'éviter le côté gras et collant des produits. Malheureusement, l'octinoxate est suspecté d'être un perturbateur endocrinien pour l'être humain et la faune aquatique. Il est également soupçonné d'avoir un impact sur le blanchissement des coraux et est classé toxique pour les organismes aquatiques, entraînant des effets néfastes à long terme. Heureusement, il est facilement biodégradable dans l'environnement. Selon l'évaluation par l'Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé (Afssaps, aujourd'hui devenue ANSM) en avril 2012, l'octinoxate est repris dans la liste des produits cosmétiques dans les conditions autorisées, c'est-à-dire jusqu'à une concentration d'utilisation maximale de 10% [19].

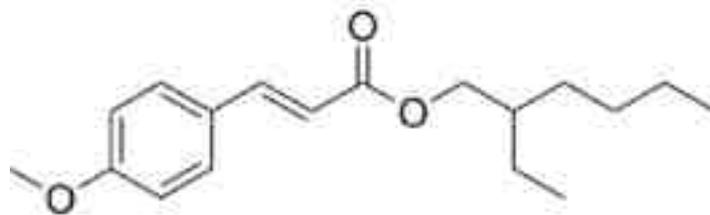


Figure 10 : Structure chimique de l'octinoxate

- Les dérivés du camphre spécifiques des UVB ne concernent plus que le 4-méthylbenzylidène camphre (4-MBC) illustré en figure 11a, et le Mexoryl® SL (encore appelé benzylidène camphor sulfonic acid) illustré en figure 11b (sa concentration maximale autorisée en cosmétique est de 6%), encore utilisés aujourd'hui. Ils présentent une bonne stabilité photochimique et sont faiblement allergéniques. Cependant, le 4-MBC, perturbateur endocrinien suspecté, sera interdit en Europe à partir du 1er mai 2025 dans tous les nouveaux produits mis sur le marché, et à partir du 1er mai 2026 dans tous les produits cosmétiques.

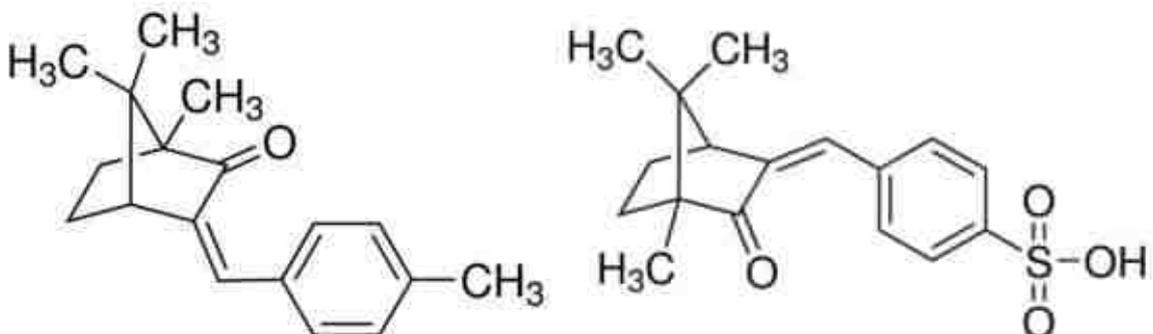


Figure 11a : Structure chimique du 4-MBC Figure 11b : Structure chimique du Mexoryl® SL

b) Filtres à spectre moyen

Ensuite, les filtres à spectre moyen absorbent uniquement les UVA. Parmi eux :

- Les dérivés du dibenzoylméthane ne concernent plus que l'avobenzone (encore appelée butylméthoxydibenzoylméthane) illustrée en figure 12, une substance particulièrement efficace contre les UVA longs. Elle est cependant peu stable parce qu'elle s'isomérisé (sa structure reste la même, mais l'agencement de la molécule change, ce qui modifie ses propriétés). L'avobenzone est associée à des filtres UVB et stabilisée par l'octocrylène mentionné par la suite.

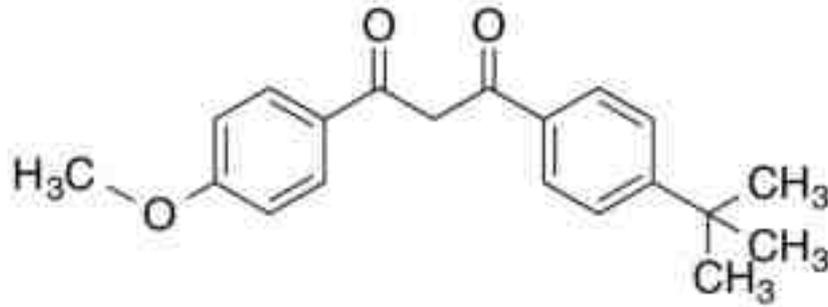


Figure 12 : Structure chimique de l'avobenzone

- Les dérivés du camphre spécifiques des UVA, à savoir le Mexoryl® SX (encore appelé terephthalylidène dicamphor sulfonic acid) illustré en figure 13, filtre renouvelable (utilise plus de 50% de carbone issu de source renouvelable) et photostable. Il ne se dégrade pas au soleil et empêche les UVA les plus énergétiques de pénétrer profondément dans la peau. Ce filtre est sûr pour la santé humaine. Il est également bien toléré, hypoallergénique et convient aux peaux sensibles [20]. Le Mexoryl® SX a la capacité de s'intégrer facilement dans la partie aqueuse des produits de protection solaire. Associé à des filtres qui s'intègrent dans la phase huileuse comme le Mexoryl® XL mentionné par la suite, il permet d'obtenir de meilleurs niveaux de protection contre les UVA et UVB. Cette propriété permet également de formuler des produits sans effet gras sur la peau. Enfin, il n'a pas d'impact négatif sur l'environnement, y compris sur les récifs coralliens, même à des concentrations plus élevées que celles retrouvées en mer [21].

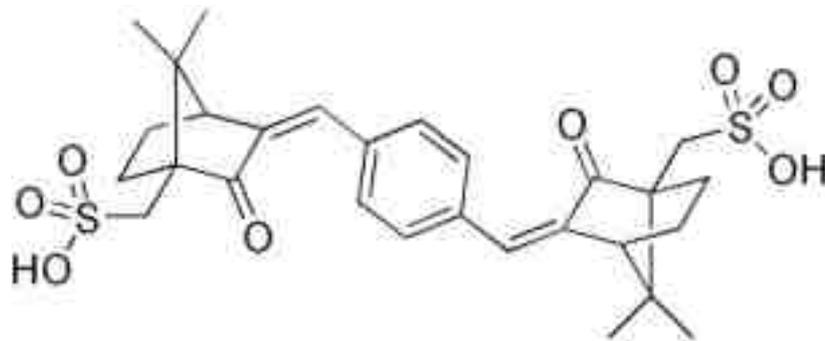


Figure 13 : Structure chimique du Mexoryl® SX

c) Filtres à spectre large

Enfin, les filtres à spectre large absorbent à la fois les UVB et les UVA. Parmi eux :

- Les dérivés de l'acide acrylique, à savoir l'octocrylène illustré en figure 14, photostable et qui absorbe majoritairement les rayonnements UVB et UVA courts. Ce composant est nécessaire pour stabiliser l'avobenzone mentionné précédemment, leur usage en association permettant de garantir une protection maximale (couverture UVA + UVB). L'octocrylène permet aussi aux produits de protection solaire de résister à l'eau. Sa concentration maximale autorisée en cosmétique dans les produits sous forme d'aérosols est de 9%, contre 10% dans les autres produits. Selon le Comité Scientifique européen pour la Sécurité des Consommateurs (CSSC), ce filtre n'est considéré ni comme un photo-allergène ni même comme un allergène. Malheureusement, des études mettent en cause son profil environnemental peu biodégradable, notamment son impact sur les récifs coralliens.

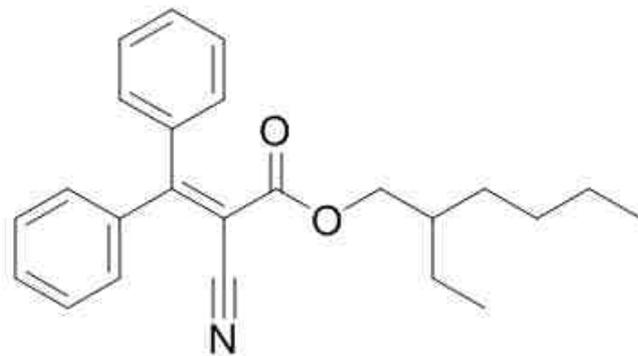


Figure 14 : Structure chimique de l'octocrylène

- Les benzophénones, comme la benzophénone-3 illustrée en figure 15, sont photostables et absorbent majoritairement les rayonnements UVB et UVA courts. Plus ou moins bien tolérée au niveau cutané, cette benzophénone possède de plus un profil environnemental défavorable. Elle est notamment suspectée d'être responsable de la dégradation des récifs coralliens. Certains états comme les Iles Vierges des Etats-Unis, Hawaï et les Palaos ont interdit son utilisation [8]. La benzophénone-3 est également soupçonnée d'être un perturbateur endocrinien. Ses conditions d'emploi dans les cosmétiques sont détaillées en annexe 1 de cette thèse.

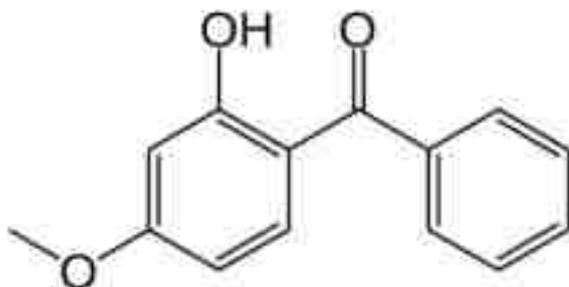


Figure 15 : Structure chimique de la benzophénone-3

- Les dérivés de benzotriazoles, comme le Mexoryl® XL (encore appelé drometrizole trisiloxane) illustré en figure 16, sont photostables et sont complémentaires du Mexoryl® SX mentionné précédemment. Le Mexoryl® XL s'intègre facilement dans la partie huileuse des produits de protection solaire et est particulièrement adapté aux formulations résistantes à l'eau. Sa structure moléculaire complexe comporte une partie silicone qui maintient le filtre à la surface de la peau. Il est donc bien toléré, hypoallergénique et convient aux peaux sensibles. Formulés aujourd'hui en association, les deux filtres Mexoryl® XL et Mexoryl® SX permettent de lancer sur le marché des gammes de produits de protection solaire offrant la protection la plus large et la plus équilibrée contre les UVA et les UVB [22]. Il est également sûr pour la santé et pour l'environnement. Même à des concentrations plus élevées que celles retrouvées en mer, le Mexoryl® XL ne présente aucune toxicité pour les récifs coralliens [21].

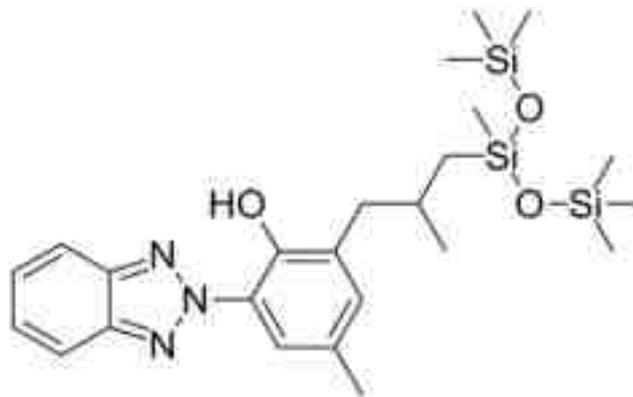


Figure 16 : Structure chimique du Mexoryl® XL

- Les dérivés de triazine, comme le TriAsorB® (encore appelé phénylène bis-diphényltriazine) illustré en figure 17, sont non écotoxiques et sont facilement biodégradables [23,24]. Le TriAsorB® est le premier filtre organique ayant la particularité unique d'absorber et de refléter la partie nocive du spectre solaire. Grâce à son innocuité et à sa tolérance optimale, il est adapté aux peaux les plus fragiles. Le TriAsorB® ne peut cependant pas être utilisé dans des présentations pouvant conduire à l'exposition des poumons de l'utilisateur final par inhalation (brume par exemple).

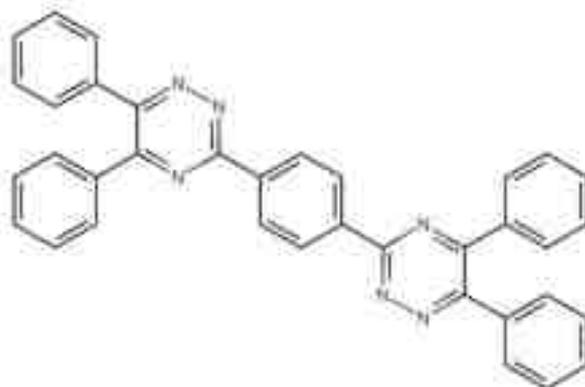


Figure 17 : Structure chimique du TriAsorB®

3. Filtres physiques

Les filtres physiques, ou écrans minéraux, sont des poudres minérales inertes composées de particules micro- ou nanométriques opaques. Ne pénétrant pas la peau, ces particules restent en surface pour réfléchir les rayons UV, visibles et IR du soleil. Elles sont aussi photostables, ce qui signifie que leur effet protecteur ne diminue pas au fil du temps d'exposition. N'entraînant pas d'allergies cutanées, les filtres physiques sont conseillés aux enfants et aux personnes ayant la peau sensible. Leur usage par le grand public s'est également généralisé ces dernières années avec l'engouement suscité par l'arrivée sur le marché de nouveaux produits de protection solaire biologiques. En effet, pour être certifié biologique, un produit de protection solaire ne peut qu'utiliser des écrans minéraux comme filtres solaires. Un bémol non négligeable subsiste cependant, permettant aux filtres chimiques des produits de protection solaire « conventionnels » de rester le choix favori des consommateurs : l'aspect blanc opaque jugé trop visible que laissent les écrans minéraux à la surface de la peau...

Deux écrans minéraux sont aujourd'hui utilisés dans les produits de protection solaire : le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc.

a) *Dioxyde de titane*

Le dioxyde de titane (TiO_2) illustré en figure 18, est un minéral composé de titane et d'oxygène qui se présente sous la forme d'une poudre blanche obtenue par transformation de composés minéraux extraits de roches. Il est employé sous forme nanométrique dans les produits de protection solaire. Les nanoparticules de dioxyde de titane ont été évaluées par le CSSC, qui a approuvé leur utilisation comme anti-UV, avec une concentration maximale autorisée de 25% [25]. Toutefois, un débat existe sur la contamination de l'environnement par du dioxyde de titane sous forme nanométrique, notamment dans les écosystèmes aquatiques.



Figure 18 : Structure chimique du TiO_2

b) *Oxyde de zinc*

L'oxyde de zinc (ZnO) illustré en figure 19, est une poudre blanche produite de manière synthétique. Il est employé sous forme nanométrique dans les produits de protection solaire et est reconnu comme sûr et efficace par le CSSC. L'oxyde de zinc est cependant accusé d'avoir un impact sur l'environnement aquatique.



Figure 19 : Structure chimique du ZnO

Pour rendre les formules de ces écrans minéraux moins opaques, il est possible d'utiliser du TiO₂ micronisé et du ZnO ultrafin. De cette manière, le produit de protection solaire sera plus transparent, tout en garantissant une meilleure protection solaire puisqu'il y aura *in fine* plus de minéraux dans la formule.

4. Filtres nouvelle génération

En associant ces filtres physiques aux filtres chimiques, il est possible de créer des filtres de nouvelle génération : les filtres organo-minéraux, comme le Tinosorb® M (encore appelé méthylène bis-benzotriazolyl tétraméthylbutylphénol) illustré en figure 20, et le Tinosorb® S (encore appelé bis-éthylhexyloxyphénol méthoxyphényl triazine) illustré en figure 21. Photostables, ils agissent à la fois comme écrans et absorbeurs d'UV (le TriAsorB®, filtre chimique cité précédemment, présente aussi ces particularités). L'aspect blanc engendré par l'application du produit de protection solaire dépendra bien sûr fortement de la taille des écrans minéraux contenus dans sa formule. Si leurs particules se regroupent, elles formeront en effet un écran pigmentaire blanc. L'intérêt de la formulation galénique sera donc de maintenir ces particules constamment séparées, que ce soit pendant la formulation, le stockage ou l'utilisation du produit. Pour ce faire, il est possible de formuler des émulsions fines, voire des microémulsions, en utilisant des agents tensioactifs.

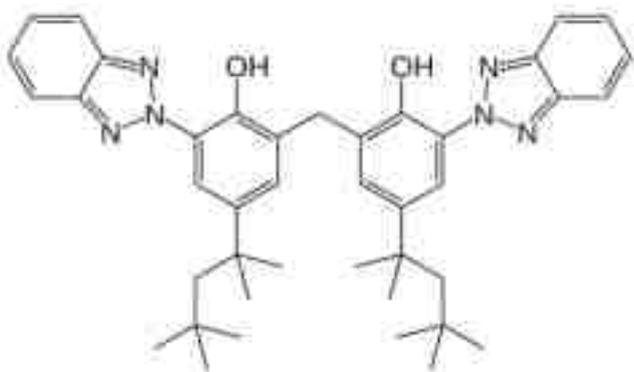


Figure 20 : Structure chimique du Tinosorb® M

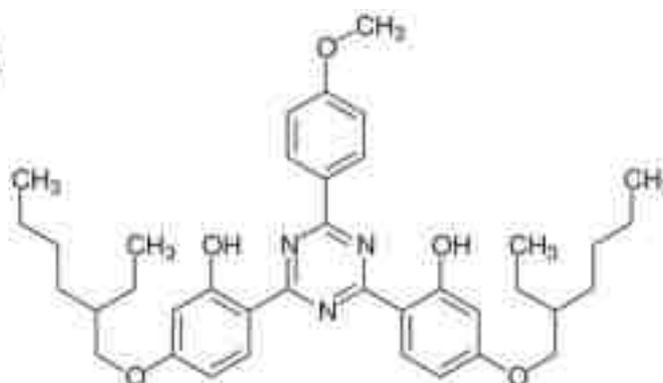


Figure 21 : Structure chimique du Tinosorb® S

5. Actifs complémentaires

Des actifs complémentaires viennent de plus en plus enrichir les formules des produits de protection solaire. Parmi eux, des molécules piègeuses de radicaux libres, ayant pour mission d'empêcher le stress oxydatif UV-induit :

- Vitamine E, bêta-carotène (précurseur de la vitamine A), vitamine C
- Flavonoïdes (quercétine)
- Ubiquinone ou coenzyme Q₁₀ (stimulant cellulaire)

- Oligoéléments : zinc, cuivre (activation de la superoxyde dismutase), sélénium (activation de la glutathion peroxydase kératinocytaire et fibroblastique), manganèse (stimulation de la prolifération kératinocytaire et de la production de collagène)

Afin d'offrir au consommateur une application agréable et sensorielle d'un point de vue olfactif, des parfums sont ajoutés aux formules des produits de protection solaire. Certains laboratoires utilisent la même « signature olfactive » que celle de leurs autres produits de soin (crème hydratante, nettoyant visage, gel douche) dans une optique de fidéliser leurs acheteurs. D'autres fabricants préfèrent miser sur des odeurs inédites, plutôt enivrantes et rappelant les vacances, en incorporant du monoï, des notes de noix de coco ou de vanille à leurs formules. Le tout est de trouver le bon équilibre qui favorisera l'application fréquente du produit de protection solaire. Des alternatives non parfumées sont bien sûr également disponibles sur le marché, permettant de répondre aux besoins des peaux sensibles et réactives. Des céramides (lipides intercellulaires de l'épiderme) et des agents hydratants sont d'ailleurs souvent ajoutés pour prendre soin des peaux sèches et fragiles [26].

6. Excipients

Conservateurs, émoullissants, photostabilisateurs, émulsifiants, agents filmogènes, ... sont autant d'excipients indispensables pour mettre au point un produit de protection solaire. Ils offrent une texture agréable et efficace aux formules grâce à différentes caractéristiques. Ils stabilisent tout d'abord les filtres solaires, les rendent plus durables et peuvent aussi modifier leurs propriétés de filtration. Quant aux excipients qui assurent une répartition homogène et régulière des filtres sur la peau, leur but principal est d'obtenir une émulsion constituée d'une partie aqueuse et d'une partie huileuse mélangées pour donner une texture crémeuse au produit.

a) *Emoullissants*

Les émoullissants, comme les esters, sont des corps gras ayant pour fonction de solubiliser les filtres UV et d'assouplir la peau. Leur étalement est plus ou moins rapide et leur nature influence la texture de la formule. Ils améliorent aussi les qualités sensorielles du produit fini.

b) *Emulsifiants*

Une émulsion est un milieu dispersé où la phase dispersante et la phase dispersée sont deux liquides non miscibles. Une émulsion H/E est constituée de domaines de phase grasse dans une phase aqueuse ; une émulsion E/H est constituée de domaines de phase aqueuse dans une phase grasse. Les émulsifiants

employés, comme les tensioactifs, détermineront la nature de la formule réalisée (spray, crème, lait, stick, ...).

c) Épaississants

Les épaississants, comme les cires ou les polymères, apportent de la viscosité à la formule du produit de protection solaire.

d) Agents filmogènes

Les agents filmogènes, comme les sphères creuses, l'hexadécène copolymère ou l'isopropyl maléate, améliorent les performances des filtres UV et permettent à la formule de résister à l'eau.

e) Agents améliorateurs de texture

Les agents améliorateurs de texture, comme les silicones ou les poudres, améliorent l'esthétique du produit de protection solaire en offrant une absorption rapide, une sensation lisse et soyeuse au toucher, ainsi qu'un effet matifiant.

f) Conservateurs

Les conservateurs, comme le phénoxyéthanol ou le caprylyl glycol, jouent un rôle essentiel dans la conservation du produit de protection solaire, en évitant le risque de contamination due à la prolifération microbienne (bactéries, levures et moisissures, qui se développent dès qu'un produit contient de l'eau). Ils conservent aussi la formule cosmétique dans sa forme initiale (état, couleur, odeur) et maintiennent sa conservation dans la durée.

g) Photostabilisateurs

Les photostabilisateurs, comme l'éthylhexyl méthoxycrylène, prolongent l'efficacité des filtres UV.

h) Solvant

L'eau est le solvant de référence utilisé pour dissoudre l'ensemble des composants d'un produit de protection solaire.

D'autres formes galéniques, comme les huiles ou les gels gras, sont aussi disponibles sur le marché. Elles résistent bien à l'eau, mais ne peuvent protéger efficacement des rayons UV parce qu'elles permettent leur transmission. Elles sont aussi moins pratiques à étaler uniformément qu'une émulsion. L'incorporation de polymères gélifiants pour favoriser une application homogène du produit de protection solaire à la surface de la peau constitue une bonne solution d'un point de vue galénique.

Des sticks solides, constitués exclusivement d'une phase grasse solide, permettent de protéger les lèvres, le nez, les joues, et d'autres petites zones du visage et du corps. Ils sont plutôt difficiles à étaler et résistent bien à l'eau.

Enfin, il existe des gels « protecteurs », formulés avec de l'alcool, très bon solvant des filtres chimiques liposolubles. Malheureusement, l'alcool provoque la pénétration cutanée profonde de ces filtres, alors que leur but initial est de rester proche de la surface de la peau. C'est également un excipient asséchant, raison pour laquelle son utilisation est à éviter lors d'une exposition solaire.

II. Sous l'Océan...

Les filtres UV présentés précédemment peuvent se retrouver dans l'environnement de manière directe ou indirecte, tout comme les excipients mentionnés ci-avant [5]. Cependant, ces derniers n'étant pas uniquement utilisés pour formuler des produits de protection solaire, il est impossible de déterminer leur effet sur la vie marine. Les données actuelles ne sont pas suffisantes pour incriminer exclusivement et avec certitude les produits de protection solaire comme unique source de présence environnementale de ces excipients. Les résultats qui suivent concernent ainsi l'impact des filtres solaires sur la vie marine. Bien évidemment, le tourisme balnéaire joue un rôle majeur dans la transmission directe de ces filtres vers le monde marin : entre 1992 et 2004, le nombre de touristes dans les zones côtières à l'échelle mondiale est passé de 463 à 763 millions, soit une hausse de 65%. Qui plus est, ce secteur est en constante évolution, tout comme le nombre d'habitants en zones littorales, qui devrait atteindre 5,2 milliards en 2080 contre 1,2 milliard en 1990. Le développement d'activités aquatiques pour attirer les touristes (pêche, plongée sous-marine, jet-ski, ...) a mis en évidence une corrélation entre la concentration en filtres UV dans l'eau et la fréquentation touristique des zones concernées [27]. D'après des estimations, au moins 25% d'un produit de protection solaire appliqué sur la peau se retrouverait dans l'eau de baignade [28].

A. Entrées dans l'environnement marin

Les eaux usées sont les principales responsables de la transmission indirecte des filtres UV dans l'environnement. Les restes de produits de protection solaire appliqués sur la peau puis rincés à la douche ou dilués lors du lavage en lave-linge, finissent dans les eaux usées des stations d'épuration (lorsqu'elles existent). Malheureusement peu efficaces, les systèmes actuels rejettent des effluents contenant des filtres UV dans l'environnement marin [27]. Pire encore, dans les pays sous-développés, en cours de développement et dans de nombreux pays insulaires, les résidus de produits de protection solaire se retrouvent dans la mer via les égouts [29].

B. Devenir des filtres UV

Pour protéger efficacement les consommateurs, les filtres UV contenus dans les produits de protection solaire actuels doivent être les plus stables possible vis-à-vis de la lumière. Néanmoins, en milieu marin comme illustré en figure 22, leur effet est atténué et la formation de sous-produits dangereux peut avoir lieu par photolyse directe ou indirecte. D'un côté, lors d'une photolyse directe, les filtres UV se décomposent à la suite de réactions déclenchées par l'énergie solaire. De l'autre côté, d'autres facteurs, comme les espèces réactives de l'oxygène (ROS) ou les composés inorganiques, contribuent à la décomposition des filtres lors d'une photolyse indirecte [27]. Les acides benzoïques substitués, les

dibenzoylméthane, le 4-méthoxybenzaldéhyde et les cyclodimères sont quelques-uns de ces sous-produits nocifs [30]. La dégradation de la couche des nanoparticules de dioxyde de titane peut de son côté entraîner la formation de ROS. En général, ces nanoparticules ont tendance à former des agglomérats potentiellement toxiques, surtout lorsqu'elles sont combinées à d'autres matériaux [31].

La plupart des filtres UV chimiques ont tendance à s'accumuler dans les organismes marins en raison de leurs grands coefficients de partage octanol-eau (K_{ow}). Ce coefficient indique la relation entre la solubilité dans les graisses et dans l'eau d'une substance ; si sa valeur est supérieure à 1 ($K_{ow} > 1$), la substance est facilement soluble dans les solvants gras, tandis que si sa valeur est inférieure à 1 ($K_{ow} < 1$), elle est considérée comme soluble dans l'eau [27]. L'exposition aux produits de protection solaire a un impact sur trois fonctions fondamentales de la vie marine : la survie, le développement et la reproduction des végétaux et animaux marins, avec des conséquences spécifiques sur leurs systèmes endocriniens [32].

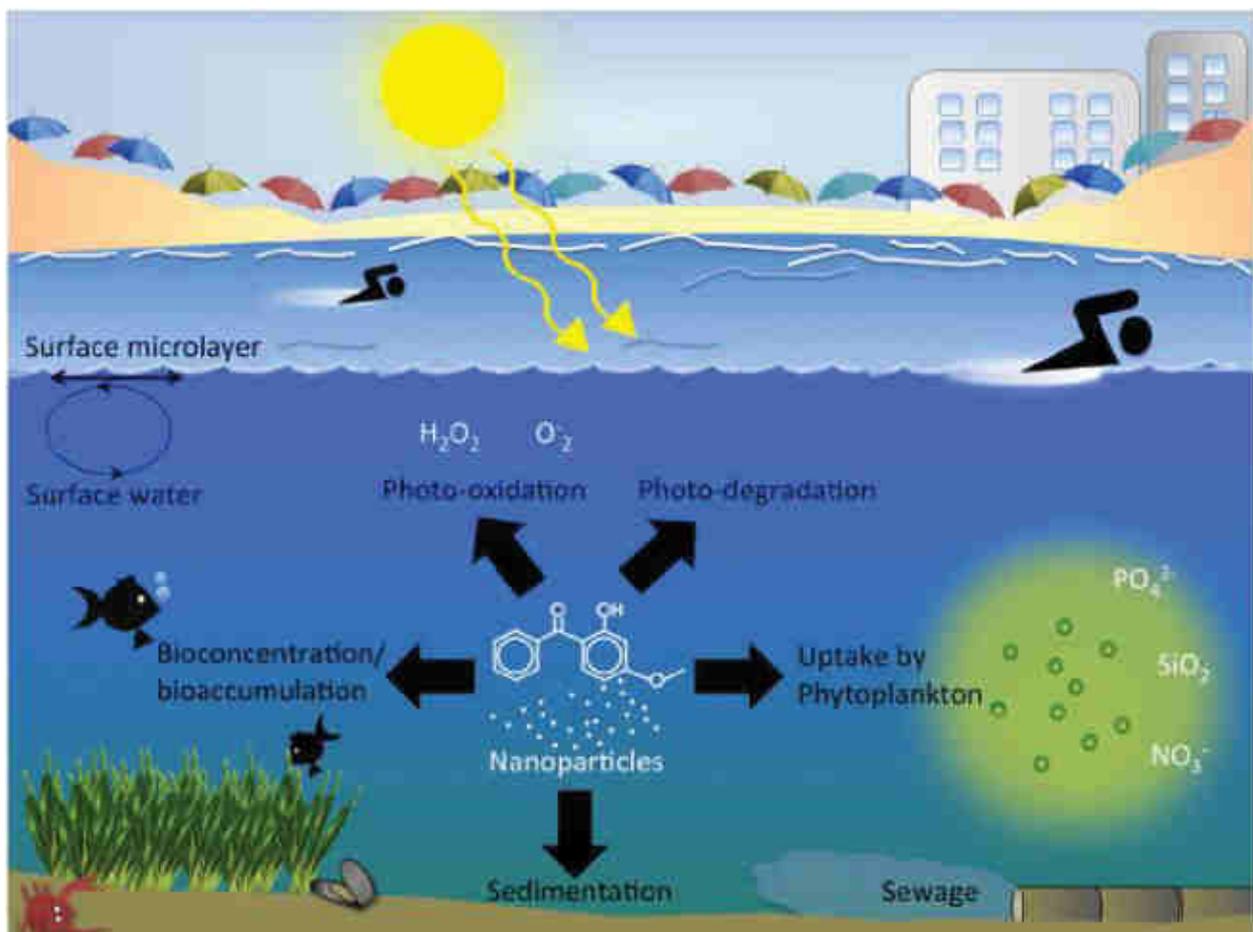


Figure 22 : Illustration du devenir des produits de protection solaire en milieu marin [27]

C. Impacts sur la vie marine

1. Effets sur les algues

Les algues sont des organismes eucaryotes essentiels qui existent sur Terre depuis 3,5 milliards d'années. Par photosynthèse, elles sont capables de produire divers composés indispensables comme des protéines, des acides gras, des pigments, des antioxydants, des glucides, et peuvent aussi fabriquer leur propre nourriture ; ce sont des organismes dit autotrophes. Cette même photosynthèse assure la production d'oxygène dans l'atmosphère, dont 50% est attribuable au phytoplancton (ensemble d'organismes microscopiques qui vivent dans les eaux de surface et qui font la photosynthèse). Non seulement primordiales dans les écosystèmes marins et terrestres, les algues se retrouvent dans les eaux de surfaces et résistent aux changements de température, de salinité et de pression de l'eau [33,34].

L'exposition des algues aux nanoparticules de TiO₂ associée au rayonnement UV engendre la formation de ROS, à l'origine d'un stress oxydatif. Absorbées par la couche externe des végétaux, ces ROS donnent en effet lieu à des réactions oxydatives au niveau des parois cellulaires. Les ROS provoquent également des changements moléculaires au sein des lipides et des protéines des membranes cellulaires, et inhibent la production de pigments photosynthétiques, le plus connu étant la chlorophylle, affectant le processus de photosynthèse [35]. Les nanoparticules de ZnO non enrobées peuvent quant-à-elles bloquer le développement des algues simultanément exposées à des rayons UVA et UVB. En définitive, les ions Zn²⁺ sont responsables de l'apparition de dommages sur la membrane cellulaire, les mitochondries et l'ADN des algues [36]. Concernant les filtres solaires chimiques, l'éthylhexyl diméthyl PABA est nocif pour les algues [37]. Une augmentation progressive des concentrations de benzophénone-3 en milieu marin entrave également le développement et réduit la production de chlorophylle A chez certaines espèces d'algues [38,39].

2. Effets sur les mollusques

En général, les mollusques bivalves (situés sur les plages, les rochers et les fonds marins) subissent le phénomène de bioaccumulation des métaux, qui dépend de la taille des particules métalliques présentes. Ce phénomène désigne la capacité des mollusques à absorber et concentrer dans leur organisme certaines substances, ici métalliques. Celles de plus de cinq µm arrivent à pénétrer la coquille, y compris les agrégats de nanoparticules formés dans l'eau. Les particules peuvent alors être ingérées et se retrouver dans le système digestif de l'animal. Le passage dans l'hémolymphe, le liquide circulatoire des mollusques, est ainsi facilité, engendrant de nombreux changements systémiques comme la production de divers composés protecteurs [40]. Les filtres UV minéraux peuvent potentiellement provoquer un stress oxydatif chez les ormeaux, des mollusques marins à coquille unique peuplant les eaux peu profondes du littoral. Après une exposition de quatre jours à des nanoparticules de TiO₂ non enrobées,

des différences de concentrations d'antioxydants sont effectivement apparues, témoignant de l'émergence d'un stress oxydatif, corroborée par la production de ROS et de monoxyde d'azote (NO) à l'intérieur de l'organisme [41]. Des études sur des pétoncles et des palourdes exposés au TiO₂ permettent d'établir des constatations similaires, mettant en avant une augmentation des concentrations des enzymes antioxydantes, en plus de modifications au niveau des branchies et du système digestif [42]. Un autre mollusque très répandu en France, la moule, est par ailleurs capable de produire des protéines protectrices vis-à-vis de la toxicité des métaux, les métallothionéines. De faibles masses moléculaires, elles sont caractérisées par leur structure et une haute affinité pour les ions métalliques. Elles contribuent à la détoxification des organes et cellules, en contrôlant la biodisponibilité et certains effets toxiques des métaux. L'exposition à des particules de TiO₂ non enrobées augmente d'une part la production de ces protéines chez les moules [43]. D'autre part, la fabrication de byssus (aussi appelé « barbe »), un ensemble de fibres sécrétées par les mollusques et qui leur permet d'adhérer entre eux ou à des surfaces afin de gagner en sécurité et stabilité, diminue voire disparaît en présence de nanoparticules de TiO₂ et de ZnO. Énergétiquement épuisées, la survie et la reproduction des moules s'en trouvent alors impactées [44]. Les céphalopodes ne sont pas non plus à l'abri des effets des particules de TiO₂. Celles-ci peuvent effectivement induire une hausse temporaire des concentrations de NO dans leur hémolymphe, ainsi que du lysozyme, enzyme liée à des risques tels que les infections [45]. Concernant les filtres UV chimiques, l'octinoxate et l'octocrylène ont été retrouvés dans des moules françaises en été, période la plus propice au tourisme balnéaire.

3. Effets sur les coraux

Les coraux, qui s'assemblent pour former des récifs coralliens comme illustrés en figure 23, abritent 25% de la vie marine de notre planète. Leur surface totale représente moins de 0,25% de tout l'environnement marin. Et pourtant, près de deux millions d'espèces différentes vivent dans, sur et autour des récifs du monde. Cette biodiversité est fondamentale. À la fois source de revenus et de nourriture, elle rend des services irremplaçables à l'humanité. Dans bien des zones côtières, véritables brise-lames, les récifs coralliens constituent, par exemple, un rempart primordial contre les phénomènes naturels violents tels que les cyclones, les typhons ou les ouragans. Toutefois, environ un quart des récifs coralliens mondiaux a déjà subi des dégâts irréversibles, et deux tiers sont gravement menacés. En cause, encore et toujours les activités humaines qui dégradent peu à peu les habitats marins [10]. Pollution, tourisme, pêche illégale, tempêtes destructrices, fluctuations des niveaux de salinité, de la température et du pH de l'eau dues au réchauffement climatique, sont autant de facteurs de stress responsables de la perte des coraux sur Terre. Pire, certains principes actifs des produits de protection solaire peuvent engendrer un blanchissement corallien comme illustré en figures 24 et 25, conduisant à la mort du corail.

Ce phénomène peut être réversible, mais seulement si l'exposition au toxique est courte, sinon la mort des coraux est inévitable [46].



Figure 23 : Récif corallien aux Maldives
(photographie personnelle, 2020)



Figure 24 : Corail blanc mort aux Maldives
(photographie personnelle, 2020)

Le processus du blanchissement

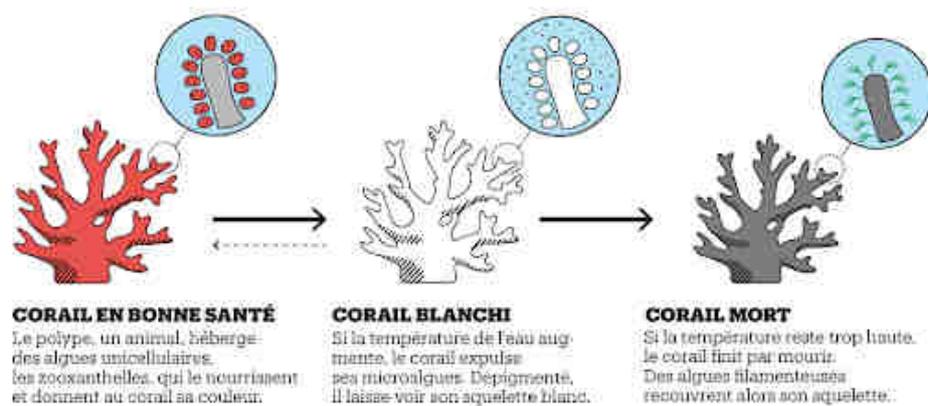


Figure 25 : Processus de blanchissement du corail [49]

Chaque formation corallienne est constituée d'innombrables polypes minuscules qui, par leurs sécrétions, forment un squelette calcaire croissant, selon l'espèce, de quelques millimètres à vingt centimètres par an. Ces polypes vivent en symbiose (association à bénéfices réciproques) avec des algues unicellulaires microscopiques, les zooxanthelles, qui les alimentent en oxygène, en sucres, en acides aminés et en acides gras. Ce sont ces algues qui confèrent aux récifs coralliens leurs magnifiques couleurs [47]. Malheureusement, de nombreux filtres UV, comme l'octocrylène, la benzophénone-3, le 4-MBC et l'octinoxate, stimulent l'activation d'infections virales latentes chez les zooxanthelles, à l'origine du blanchissement des coraux, comme en témoignent les figures 26 et 27. La benzophénone-3 induit en plus une nécrose des tissus de ces algues, causée par la formation de ROS. Les ROS peuvent aussi altérer le mécanisme de photosynthèse des zooxanthelles [28]. Concernant les filtres solaires minéraux, les nanoparticules de ZnO non recouvertes altèrent la symbiose zooxanthelles/corail, conduisant à un relargage des algues endommagées et à un enrichissement microbien, entraînant *in fine*

le blanchissement du corail. L'exposition aux nanoparticules de TiO₂ n'engendrerait cependant aucun blanchissement, seulement des modifications systémiques mineures entre algues et coraux [48].

Dans le monde, ces dernières années, les récifs coraliens ont décliné de manière sans précédent. Les filtres UV utilisés dans les produits de protection solaire ont pu contribuer à ce déclin à l'échelle locale, conduisant à des interdictions de certains filtres UV chimiques à Hawaii [7] ou Key West [9]. Des chercheurs ont tout de même soulevé un manque de validité des méthodes d'essais et des normes utilisées pour évaluer les effets sur les coraux. Un essai biologique fiable pour mesurer les réactions des planulas, des larves ciliées de quatre espèces de coraux scléactiniaires, à la benzophénone-3 a alors été suggéré. La mortalité et la colonisation par métamorphose et attachement, semblent ainsi constituer des paramètres crédibles pour évaluer la toxicité de ce filtre UV. De ce fait, avec une concentration efficace 50 (CE50 = mesure de la concentration d'un toxique qui induit une réponse à mi-chemin entre la ligne de base et l'effet maximum après un certain temps d'exposition à celui-ci) en benzophénone-3 de 1,84 µg/L, une inhibition de la colonisation des larves prélevées sur le corail a été observée. Les résultats des expositions à ce filtre UV ont d'ailleurs révélé que le système d'essai avec des planulas, la durée de l'essai de 48 heures et les paramètres étudiés, sont adaptés à une validation plus poussée et à une normalisation internationale dans le cadre de l'organisation internationale de normalisation (ISO) et/ou de l'organisation de coopération et de développement économiques (OCDE) [50].

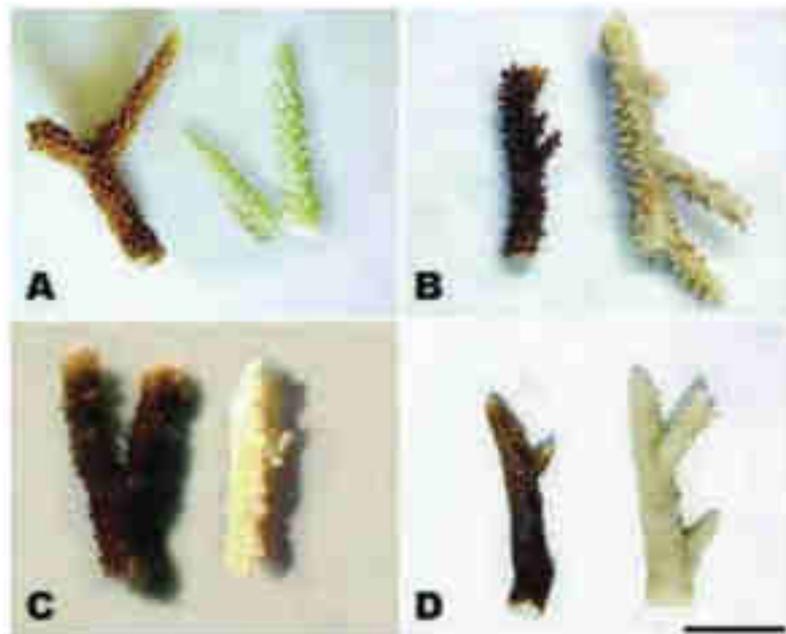


Figure 26 : Impact de l'ajout de crème solaire contenant de l'octocrylène, de la benzophénone-3, du 4-MBC et de l'octinoxate sur des échantillons de coraux branchus après 62 heures d'incubation (à droite traité, à gauche non traité) : (A) *Acropora cervicornis* (Mer des Caraïbes, Mexique) ; (B) *A. divaricata* (Mer des Célèbes, Indonésie) ; (C) *Acropora* sp. (Mer Rouge, Egypte) ; (D) *A. intermedia* (Mer d'Andaman, Thaïlande). Trait d'échelle = 2 cm [28]

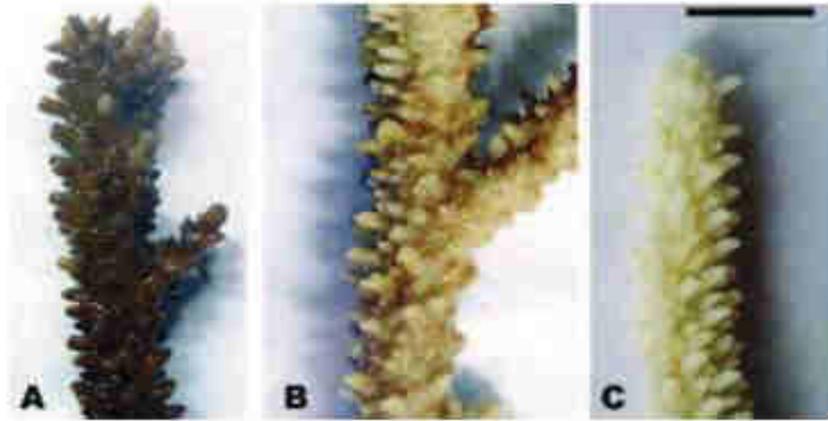


Figure 27 : Impact de l'ajout de crème solaire à la concentration de $100\mu\text{L/L}$ contenant de l'octocrylène, de la benzophénone-3, du 4-MBC et de l'octinoxate sur un échantillon de corail branchu après 24 heures d'incubation à différentes températures : (A) témoin ; (B) échantillon à 28°C ; (C) échantillon à 30°C . Trait d'échelle = 1 cm [28]

4. Effets sur les oursins

Des anomalies de croissance ont été constatées sur des larves d'oursins exposées – même à de très faibles concentrations (0,001 partie par million (ppm)) – à des particules de ZnO. Ces défauts peuvent aller d'un raccourcissement des membres, d'une taille généralement plus petite, d'un manque de symétrie, jusqu'à une absence totale de croissance squelettique. L'effet du zinc sur le carbonate de calcium explique ces altérations. A titre de rappel, les oursins présentent une coquille calcaire, le test, et un corps à structure dite pentaradiée sur lequel sont attachés les radioles ou piquants, également composés de carbonate de calcium. Ainsi, dans l'eau, les ions Zn^{2+} peuvent remplacer les ions Ca^{2+} , réduisant la calcification squelettique des oursins [51]. L'exposition à des nanoparticules de TiO_2 a de son côté engendré un développement anormal des embryons d'oursins et des variations des concentrations d'acétylcholinestérase, une enzyme impliquée dans la transmission de l'influx nerveux [52].

5. Effets sur les copépodes

Les nanoparticules de ZnO engendrent un stress oxydatif chez *Tigriopus japonicus*, un copépode (petit crustacé marin), ainsi qu'une production d'antioxydants en cas d'exposition à cet écran minéral supérieure ou égale à quatre jours [53]. En présence de 4-MBC, la mortalité embryonnaire de ce copépode a été mise en évidence, tout comme une augmentation de sa production d'antioxydants, une réduction de sa reproduction, de la longueur de son corps, ainsi que de sa croissance larvaire [54].

6. Effets sur les vertébrés aquatiques marins

Le poisson-zèbre est sans doute l'organisme modèle le plus utilisé dans les études scientifiques. Il possède notamment la possibilité de régénérer des parties de son corps en cas de blessure, aussi bien son système nerveux, ses nageoires, sa rétine, son nerf optique ou encore son cœur. Il partage aussi une équivalence génétique de 70% avec les êtres humains, permettant de prédire l'apparition de certaines maladies. Grâce à sa petite taille et à son développement rapide, des expériences à grande échelle sont réalisées.

Soumis à des concentrations élevées (1 mg/L) de benzophénone-3, les poissons-zèbres mâles et femelles expriment le gène VTG1 (vitellogénine 1), engendrant la production hépatique de la protéine VTG. Naturellement produite dans le foie des femelles, c'est un précurseur du jaune d'œuf. Les poissons mâles ne synthétisent normalement pas de VTG, à moins d'être exposés à des œstrogènes exogènes. Des concentrations élevées en VTG se traduisent d'ailleurs par des effets toxiques sur les poissons, en particulier aux niveaux rénal et endocrinien [55]. De plus, la benzophénone-3 peut provoquer une régulation négative de certains gènes dans les testicules, suggérant un effet anti-androgénique [56]. Enfin, ce filtre UV chimique peut aussi causer des déformations de la queue des embryons de poisson-zèbre, altérant l'éclosion des œufs [57]. Une autre espèce de poissons, le médaka, a également servi de modèle pour étudier les effets de la benzophénone-3. Un impact sur les concentrations de testostérone et d'œstradiol a été observé, deux hormones d'importance capitale pour la reproduction et la différenciation sexuelle. Ce filtre UV diminuerait la production de certaines enzymes, en particulier l'aromatase capable de transformer les androgènes en œstrogènes. La production d'œufs chez les femelles médaka se trouve alors réduite [58]. Pour en revenir aux embryons de poisson-zèbre, mais cette fois exposés à l'octinoxate, l'expression différentielle de 1096 gènes a été observée. Ce processus permet habituellement aux cellules de se spécialiser, de sorte que différentes cellules expriment différents gènes qui correspondent à leur fonction. Cependant, l'octinoxate a impacté les gènes liés au remodelage tissulaire, à la réparation des plaies, à la réponse du système immunitaire et inflammatoire, ainsi qu'à la différenciation et au cycle cellulaire des poissons. Des troubles développementaux du système circulatoire sont notamment apparus au bout de 48 heures d'exposition à ce filtre UV [59]. Enfin, des poissons-zèbres exposés à de l'octocrylène ont subi des altérations de leur système reproducteur. Une diminution du nombre d'ovocytes primaires (cellules germinales femelles en voie de devenir des ovules matures) et une augmentation du nombre d'ovocytes vitellogéniques (caractérisés par l'accumulation de globules de vitellus de nature lipoprotéique refoulant les vésicules vers la périphérie du cytoplasme, où elles constitueront les alvéoles corticaux destinés à la protection de l'embryon dans l'œuf) dans les ovaires ont été observées. L'expression de certains gènes liés à la différenciation sexuelle, tout comme une réversion sexuelle en cas d'exposition des gonades à ce filtre UV, ont aussi été mises en évidence [60]. Concernant les filtres UV minéraux, ils peuvent être toxiques pour les poissons en raison des ions métalliques des nanoparticules qui les composent. Ingérées avec l'eau de mer, celles-ci se retrouvent

dans le tube digestif des poissons, puis dégradent les organes impliqués dans la digestion et la respiration. Des dommages considérables peuvent alors toucher les veines et le foie, où des tumeurs peuvent apparaître. Les nanoparticules de ZnO peuvent par exemple provoquer une ulcération tissulaire chez les larves de poisson-zèbre [61].

Les poissons ne sont cependant pas les seules victimes des filtres UV contenus dans les produits de protection solaire. Les dauphins et les tortues marines sont aussi menacés. De l'octocrylène a en effet été retrouvé dans le foie et le placenta de dauphins de la Plata [62]. De l'homosalate et de la benzophénone-3 ont quant-à-eux été détectés dans le sang de tortues Caouannes [63]. L'homosalate est heureusement biodégradable, n'est pas bioaccumulable et ne présente pas de toxicité aquatique connue. Son profil environnemental favorable est d'ailleurs confirmé par l'agence européenne des produits chimiques (ECHA) [64].

D. Impacts sur l'Homme

Comme mentionné précédemment, la plupart des filtres UV chimiques ont tendance à s'accumuler dans les organismes marins en raison de leurs grands coefficients de partage octanol/eau (K_{ow}). Cette bioaccumulation est liée au processus de bioamplification, par lequel les taux de certaines substances croissent à chaque stade de la chaîne alimentaire. En effet, les contaminants qui s'accumulent chez les espèces de bas niveau trophique (situation basse dans la chaîne alimentaire) sont ensuite détectés chez leurs prédateurs, comme les tortues marines et les dauphins qui parcourent de grandes distances et se déplacent dans différents écosystèmes, contribuant ainsi à la bioamplification [32]. Les Hommes consommant les produits de la mer, risquent d'ingérer des produits de protection solaire. Des études ont d'ailleurs mentionné la présence de filtres UV dans le lait maternel, l'urine et le plasma humain [65]. Certains composés de ces filtres, comme la benzophénone-3, sont classés « perturbateurs endocriniens suspectés », mettant encore plus en évidence l'effet toxique de la bioamplification chez l'Homme [6]. De quoi rendre les consommateurs inquiets...

E. Un avenir qui semble s'éclaircir...

En 2018, le Groupe L'Oréal a développé, en partenariat avec le Centre Scientifique de Monaco (CSM), une méthode pour évaluer précisément l'impact des produits de protection solaire sur les coraux, basée sur la mesure de la photosynthèse des zooxanthelles de l'espèce *Stylophora pistillata*. Sous conditions contrôlées de lumière, de température et d'eau de mer naturelle, une évaluation rigoureuse de l'impact de toute molécule susceptible de contaminer ce corail peut ainsi être réalisée. L'étude effectuée montre que les coraux exposés pendant cinq semaines à l'avobenzone, au Mexoryl® SX et au Mexoryl® XL, conservent pleinement leurs capacités photosynthétiques. Il est à noter que des concentrations

croissantes de filtres UV ont été employées, allant des concentrations maximales retrouvées dans les eaux de baignades des zones touristiques jusqu'à des concentrations 10000 fois supérieures à celles mesurées en mer [21]. Une plateforme spécifique de tests réalisés sur quatre espèces planctoniques représentatives des milieux marins a aussi été créée au sein du laboratoire de recherche environnementale de L'Oréal. Elle a déjà permis d'évaluer les effets potentiels de plus de 120 formules solaires sur les écosystèmes marins depuis 1995. L'ensemble de ces tests s'appuie sur des méthodes reconnues et normalisées par l'OCDE ou l'ISO, à l'exception de celui sur le développement des coraux cité précédemment. Ce dernier a en effet été optimisé pour gagner en précision et en efficacité au laboratoire. Ainsi, une miniaturisation des essais standardisés sur les zooxanthelles, servant à évaluer l'impact des ingrédients sur la croissance de ces organismes, a été réalisée afin de pouvoir tester une plus large gamme de concentrations. L'automatisation des tests a par la même occasion été rendue possible, tout comme l'optimisation des processus de mesure et de lecture des résultats [66].

D'autres laboratoires suivent l'exemple de L'Oréal en testant leurs molécules. C'est le cas d'Avène, marque du groupe Pierre Fabre, avec son filtre TriAsorB®. Il a en effet franchi de nombreux tests en conditions expérimentales pour prouver son absence de toxicité sur 3 espèces-clés de la biodiversité marine : une espèce de corail, une espèce de phytoplancton et une espèce de zooplancton [23,24]. De fait, les soins solaires Avène sont formulés avec un minimum de filtres solaires et dépourvus de silicones pour une biodégradabilité optimale et un impact environnemental réduit [67]. Les tests sont réalisés par l'Observatoire Océanologique de Banyuls-sur-Mer, partenaire de l'European Marine Biological Resource Center, aux concentrations représentatives de celles retrouvées dans l'environnement pour les filtres solaires. Une harmonisation des essais au niveau européen – voire mondial – serait tout de même la bienvenue. Pour mener à bien l'étude de la toxicité, de la bioaccumulation et de la persistance des produits de protection solaire en milieu marin, des méthodes d'analyse certifiées sont effectivement nécessaires. Le but étant finalement d'obtenir le maximum de données afin de choisir des ingrédients biodégradables ou ayant le moins d'impact sur les écosystèmes. Les filtres UV et les excipients contenus dans les formules de ces produits sont, bien entendu, les premiers concernés. Pour chaque composant, un seuil d'innocuité pour les organismes testés pourrait ainsi être déterminé grâce aux essais réalisés. Ces informations verront sans doute le jour progressivement, grâce à l'avancée des recherches scientifiques.

Conclusion

Un sondage de 2021 réalisé par OpinionWay pour la Fédération des Entreprises de la Beauté (FEBEA) a révélé que pour 83% des français, les marques solaires ont réalisé des progrès en matière d'efficacité et de protection de la planète. Cependant, 86% des sondés estiment que les produits de protection solaire polluent l'environnement [68]. Au comptoir de la pharmacie, il est bien évidemment important de pouvoir conseiller les clients de manière éclairée et avisée dans l'utilisation de tels produits, tout en rappelant les éléments essentiels du comportement à adopter face au soleil.

Même si de plus en plus d'études mettent en avant les effets délétères des produits de protection solaire sur la vie marine, il faut garder à l'esprit que la plupart de ces recherches se déroulent en laboratoire et ne peuvent ainsi refléter avec exactitude les conditions environnementales réelles. Sans oublier qu'en prenant comme exemple la communauté scientifique des experts des récifs coralliens, elle attribue principalement le blanchissement des coraux à la hausse de la température des océans liée au réchauffement climatique, et non à la présence de filtres solaires dans les milieux marins. A ce jour, il n'existe pas de consensus scientifique sur un lien entre les produits de protection solaire et la pollution marine. Plusieurs territoires, cités précédemment, ont tout de même pris des mesures réglementaires à l'égard de différents filtres UV.

Le port de vêtements reste la meilleure protection, à la fois pour la vie marine et pour la peau, même si peu esthétique. En effet, porter une tenue adaptée et confortable, avant, pendant et après la baignade, éviterait l'utilisation de produit de protection solaire. Mais encore faut-il penser à couvrir toutes les zones exposées... De nombreux laboratoires, soucieux de préserver leur image et d'offrir des produits plus « écologiques », ont choisi d'apposer sur leurs emballages des mentions comme « testé en milieu marin » ou « formulé pour limiter l'impact sur le milieu marin ». La Roche Posay garantit par exemple que ses formules finies n'engendrent pas de blanchissement des coraux et n'altèrent pas la capacité de photosynthèse des zooxanthelles, même à des concentrations mille fois plus importantes que celles prélevées en milieu marin. Le Groupe L'Oréal a même décidé d'aller plus loin, puisque d'ici 2030, toutes ses formules de produits de protection solaire seront évaluées grâce à sa plateforme de tests environnementaux citée précédemment, pour garantir leur innocuité sur la diversité des écosystèmes aquatiques, qu'ils soient continentaux ou côtiers. Parce que la vie marine le vaut bien.

De plus amples investigations restent à réaliser, laissant présager que consommateurs et chercheurs ne sont pas prêts à ne plus entendre parler de l'impact des produits de protection solaire sur la vie marine...

Bibliographie

- [1] « Cancers de la peau ». Consulté le: 7 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.santepubliquefrance.fr/maladies-et-traumatismes/cancers/cancers-de-la-peau>
- [2] M. Drissi, E. Carr, et C. Housewright, « Sunscreen: a brief walk through history », *Proc. Bayl. Univ. Med. Cent.*, vol. 35, n° 1, p. 121-123, doi: 10.1080/08998280.2021.1966602.
- [3] « La protection solaire, une recherche en constante évolution ». Consulté le: 7 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.loreal.com/fr/articles/research-innovation/sun-protection-a-constantly-evolving-approach-to-research/>
- [4] D. Moyal, « The development of efficient sunscreens », *Indian J. Dermatol. Venereol. Leprol.*, vol. 78, p. 31, juin 2012, doi: 10.4103/0378-6323.97353.
- [5] C. Couteau, A. Philippe, J.-M. Galharret, E. Metay, et L. Coiffard, « UV filters in everyday cosmetic products, a comparative study », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 31, n° 2, p. 2976-2986, janv. 2024, doi: 10.1007/s11356-023-31330-w.
- [6] M. Carve, D. Nugegoda, G. Allinson, et J. Shimeta, « A systematic review and ecological risk assessment for organic ultraviolet filters in aquatic environments », *Environ. Pollut.*, vol. 268, p. 115894, janv. 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115894.
- [7] « A BILL FOR AN ORDINANCE ESTABLISHING CHAPTER 20.42, MAUI COUNTY CODE, TO PROHIBIT THE SALE, USE, OR DISTRIBUTION OF NON-MINERAL SUNSCREENS ». Consulté le: 7 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.mauicounty.gov/DocumentCenter/View/130826/Ord-5306>
- [8] B. J. ALBERT, *U.S. Virgin Islands legislation*. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.legvi.org/billtracking/ShowPDF.aspx?num=8185&type=Act>
- [9] « Ban Sunscreens that Harm Coral Reefs, Key West Travel Guide - Visitor Information for Key West, FL in the Florida Keys », Key West Travel Guide - Visitor Information for Key West, FL in the Florida Keys. Consulté le: 7 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.keywesttravelguide.com/ban-sunscreens-that-harm-coral-reefs/>
- [10] « Coraux dans les Outre-mer : l'impact de substances chimiques confirmé », Anses - Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail. Consulté le: 7 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.anses.fr/fr/content/coraux-impact-substances-chimiques>
- [11] « Le spectre solaire ». Consulté le: 9 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.soleil.info/articles/soleil.info>
- [12] « Comment mieux se protéger du soleil ? - Exposition aux rayonnements UV ». Consulté le: 9 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.e-cancer.fr/Comprendre-prevenir->

depister/Reduire-les-risques-de-cancer/Exposition-aux-rayonnements-UV/Mieux-se-protéger-du-soleil

- [13] « RÈGLEMENT (CE) No 1223/2009 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques (refonte) (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE) (JO L 342 du 22.12.2009, p. 59) ». Consulté le: 15 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:02009R1223-20240404>
- [14] « 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) », sept. 2006. Consulté le: 9 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://data.europa.eu/eli/reco/2006/647/oj/fra>
- [15] INC-Conso, « Crèmes solaires : bien protéger sa peau », Institut national de la consommation. Consulté le: 9 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.inc-conso.fr/content/cremes-solaires-bien-protéger-sa-peau>
- [16] S. Pawlowski et M. Petersen-Thiery, « Sustainable Sunscreens: A Challenge Between Performance, Animal Testing Ban, and Human and Environmental Safety », in *Sunscreens in Coastal Ecosystems: Occurrence, Behavior, Effect and Risk*, A. Tovar-Sánchez, D. Sánchez-Quiles, et J. Blasco, Éd., Cham: Springer International Publishing, 2020, p. 185-207. doi: 10.1007/698_2019_444.
- [17] European Commission. Directorate General for Health and Food Safety., *Opinion on homosalate*. LU: Publications Office, 2022. Consulté le: 26 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://data.europa.eu/doi/10.2875/471351>
- [18] « RÈGLEMENT (UE) 2022/2195 DE LA COMMISSION du 10 novembre 2022 modifiant le règlement (CE) no 1223/2009 du Parlement européen et du Conseil en ce qui concerne l'utilisation des substances «Butylated Hydroxytoluene», «Acid Yellow 3», «Homosalate» et «HAA299» dans les produits cosmétiques et rectifiant ledit règlement en ce qui concerne l'utilisation de «Resorcinol» dans les produits cosmétiques (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE) ». Consulté le: 26 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32022R2195>
- [19] « AFSSAPS 04/2012. Saisine 2009BCT0056 Evaluation du risque lié à l'utilisation de l'octyl methoxycinnamate dans les produits cosmétiques ». Consulté le: 26 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://archive.ansm.sante.fr/var/ansm_site/storage/original/application/35a1721e1f93ff65d925822a9582a3d2.pdf
- [20] F. Benech-Kieffer, W. J. A. Meuling, C. Leclerc, L. Roza, J. Leclaire, et G. Nohynek, « Percutaneous absorption of Mexoryl SX in human volunteers: comparison with in vitro data », *Skin Pharmacol. Appl. Skin Physiol.*, vol. 16, n° 6, p. 343-355, 2003, doi: 10.1159/000072929.

- [21] J.-P. Fel *et al.*, « Photochemical response of the scleractinian coral *Stylophora pistillata* to some sunscreen ingredients », *Coral Reefs*, vol. 38, n° 1, p. 109-122, févr. 2019, doi: 10.1007/s00338-018-01759-4.
- [22] D. Moyal, « Prevention of ultraviolet-induced skin pigmentation », *Photodermatol. Photoimmunol. Photomed.*, vol. 20, n° 5, p. 243-247, oct. 2004, doi: 10.1111/j.1600-0781.2004.00111.x.
- [23] D. Stien *et al.*, « A unique approach to monitor stress in coral exposed to emerging pollutants », *Sci. Rep.*, vol. 10, n° 1, p. 9601, juin 2020, doi: 10.1038/s41598-020-66117-3.
- [24] E. Thorel *et al.*, « Effect of 10 UV Filters on the Brine Shrimp *Artemia salina* and the Marine Microalga *Tetraselmis sp* », *Toxics*, vol. 8, n° 2, p. 29, avr. 2020, doi: 10.3390/toxics8020029.
- [25] European Commission. Directorate General for Health and Food Safety., *Opinion on titanium dioxide (TiO₂) used in cosmetic products that lead to exposure by inhalation*. LU: Publications Office, 2021. Consulté le: 26 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://data.europa.eu/doi/10.2875/559843>
- [26] P. WHERLE, « Cours sur les conseils dermatologiques et les aspects galéniques des produits de santé - 6ème année officine ». décembre 2021.
- [27] D. Sánchez-Quiles et A. Tovar-Sánchez, « Are sunscreens a new environmental risk associated with coastal tourism? », *Environ. Int.*, vol. 83, p. 158-170, oct. 2015, doi: 10.1016/j.envint.2015.06.007.
- [28] R. Danovaro *et al.*, « Sunscreens Cause Coral Bleaching by Promoting Viral Infections », *Environ. Health Perspect.*, vol. 116, n° 4, p. 441-447, avr. 2008, doi: 10.1289/ehp.10966.
- [29] H. Amine, E. Gomez, J. Halwani, C. Casellas, et H. Fenet, « UV filters, ethylhexyl methoxycinnamate, octocrylene and ethylhexyl dimethyl PABA from untreated wastewater in sediment from eastern Mediterranean river transition and coastal zones », *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 64, n° 11, p. 2435-2442, nov. 2012, doi: 10.1016/j.marpolbul.2012.07.051.
- [30] A. J. M. Santos, M. S. Miranda, et J. C. G. Esteves da Silva, « The degradation products of UV filters in aqueous and chlorinated aqueous solutions », *Water Res.*, vol. 46, n° 10, p. 3167-3176, juin 2012, doi: 10.1016/j.watres.2012.03.057.
- [31] H. M. R. Abdel-Latif, M. A. O. Dawood, S. Menanteau-Ledouble, et M. El-Matbouli, « Environmental transformation of n-TiO₂ in the aquatic systems and their ecotoxicity in bivalve mollusks: A systematic review », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 200, p. 110776, sept. 2020, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110776.
- [32] A. Tovar-Sánchez, D. Sánchez-Quiles, et A. Rodríguez-Romero, « Massive coastal tourism influx to the Mediterranean Sea: The environmental risk of sunscreens », *Sci. Total Environ.*, vol. 656, p. 316-321, mars 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.399.

- [33] R. L. Chapman, « Algae: the world's most important “plants”—an introduction », *Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Change*, vol. 18, n° 1, p. 5-12, janv. 2013, doi: 10.1007/s11027-010-9255-9.
- [34] L. Pereira, « Macroalgae », *Encyclopedia*, vol. 1, n° 1, Art. n° 1, mars 2021, doi: 10.3390/encyclopedia1010017.
- [35] R. J. Miller, S. Bennett, A. A. Keller, S. Pease, et H. S. Lenihan, « TiO₂ Nanoparticles Are Phototoxic to Marine Phytoplankton », *PLoS ONE*, vol. 7, n° 1, p. e30321, janv. 2012, doi: 10.1371/journal.pone.0030321.
- [36] W.-M. Lee et Y.-J. An, « Effects of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles on green algae under visible, UVA, and UVB irradiations: No evidence of enhanced algal toxicity under UV pre-irradiation », *Chemosphere*, vol. 91, n° 4, p. 536-544, avr. 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.12.033.
- [37] A. Giraldo, R. Montes, R. Rodil, J. B. Quintana, L. Vidal-Liñán, et R. Beiras, « 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.*, vol. 72, n° 4, p. 606-611, mai 2017, doi: 10.1007/s00244-017-0399-4.
- [38] M.-L. Teoh, N. S. Sanusi, et C.-Y. Wong, « Effects of the sunscreen ultraviolet filter, oxybenzone, on green microalgae », vol. 31, n° 2, 2020.
- [39] F. Mao, Y. He, A. Kushmaro, et K. Y.-H. Gin, « Effects of benzophenone-3 on the green alga *Chlamydomonas reinhardtii* and the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* », *Aquat. Toxicol.*, vol. 193, p. 1-8, déc. 2017, doi: 10.1016/j.aquatox.2017.09.029.
- [40] J. J. Doyle, J. E. Ward, et R. Mason, « An examination of the ingestion, bioaccumulation, and depuration of titanium dioxide nanoparticles by the blue mussel (*Mytilus edulis*) and the eastern oyster (*Crassostrea virginica*) », *Mar. Environ. Res.*, vol. 110, p. 45-52, sept. 2015, doi: 10.1016/j.marenvres.2015.07.020.
- [41] X. Zhu, J. Zhou, et Z. Cai, « The toxicity and oxidative stress of TiO₂ nanoparticles in marine abalone (*Haliotis diversicolor supertexta*) », *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 63, n° 5, p. 334-338, janv. 2011, doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.03.006.
- [42] B. Xia, L. Zhu, Q. Han, X. Sun, B. Chen, et K. Qu, « Effects of TiO₂ nanoparticles at predicted environmental relevant concentration on the marine scallop *Chlamys farreri*: An integrated biomarker approach », *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 50, p. 128-135, mars 2017, doi: 10.1016/j.etap.2017.01.016.
- [43] A. Sureda, X. Capó, C. Busquets-Cortés, et S. Tejada, « Acute exposure to sunscreen containing titanium induces an adaptive response and oxidative stress in *Mytilus galloprovincialis* », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 149, p. 58-63, mars 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.11.014.

- [44] W. Shi *et al.*, « Nanoparticles decrease the byssal attachment strength of the thick shell mussel *Mytilus coruscus* », *Chemosphere*, vol. 257, p. 127200, oct. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127200.
- [45] A. M. Grimaldi, P. Belcari, E. Pagano, F. Cacialli, et L. Locatello, « Immune responses of *Octopus vulgaris* (Mollusca: Cephalopoda) exposed to titanium dioxide nanoparticles », *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, vol. 447, p. 123-127, sept. 2013, doi: 10.1016/j.jembe.2013.02.018.
- [46] O. Hoegh-Guldberg, L. Pendleton, et A. Kaup, « People and the changing nature of coral reefs », *Reg. Stud. Mar. Sci.*, vol. 30, p. 100699, juill. 2019, doi: 10.1016/j.rsma.2019.100699.
- [47] « Les coraux, espèces en danger | WWF France ». Consulté le: 21 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.wwf.fr/especes-prioritaires/coraux>
- [48] C. Corinaldesi, F. Marcellini, E. Nepote, E. Damiani, et R. Danovaro, « Impact of inorganic UV filters contained in sunscreen products on tropical stony corals (*Acropora spp.*) », *Sci. Total Environ.*, vol. 637-638, p. 1279-1285, oct. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.108.
- [49] LIBERATION et AFP, « Plusieurs substances contenues dans les crèmes solaires ont un effet négatif sur les coraux, pointe l'Anses », Libération. Consulté le: 20 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://www.liberation.fr/environnement/pollution/plusieurs-substances-chimiques-contenues-dans-les-cremes-solaires-ont-un-effet-negatif-sur-les-coraux-pointe-lanses-20230918_HSOROWSLVRAEJMMNZZUVFMCDVM/
- [50] I. B. Miller *et al.*, « Towards the Development of Standardized Bioassays for Corals: Acute Toxicity of the UV Filter Benzophenone-3 to Scleractinian Coral Larvae », *Toxics*, vol. 10, n° 5, p. 244, mai 2022, doi: 10.3390/toxics10050244.
- [51] B. Cunningham, C. Torres-Duarte, G. Cherr, et N. Adams, « Effects of three zinc-containing sunscreens on development of purple sea urchin (*Strongylocentrotus purpuratus*) embryos », *Aquat. Toxicol.*, vol. 218, p. 105355, janv. 2020, doi: 10.1016/j.aquatox.2019.105355.
- [52] C. Gambardella *et al.*, « Developmental abnormalities and changes in cholinesterase activity in sea urchin embryos and larvae from sperm exposed to engineered nanoparticles », *Aquat. Toxicol. Amst. Neth.*, vol. 130-131, p. 77-85, avr. 2013, doi: 10.1016/j.aquatox.2012.12.025.
- [53] S. W. Y. Wong *et al.*, « Sunscreens containing zinc oxide nanoparticles can trigger oxidative stress and toxicity to the marine copepod *Tigriopus japonicus* », *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 154, p. 111078, mai 2020, doi: 10.1016/j.marpolbul.2020.111078.
- [54] L. Chen, X. Li, H. Hong, et D. Shi, « Multigenerational effects of 4-methylbenzylidene camphor (4-MBC) on the survival, development and reproduction of the marine copepod *Tigriopus japonicus* », *Aquat. Toxicol.*, vol. 194, p. 94-102, janv. 2018, doi: 10.1016/j.aquatox.2017.11.008.
- [55] G. Rodríguez-Fuentes, J. J. Sandoval-Gío, A. Arroyo-Silva, E. Noreña-Barroso, K. S. Escalante-Herrera, et F. Olvera-Espinosa, « Evaluation of the estrogenic and oxidative stress

- effects of the UV filter 3-benzophenone in zebrafish (*Danio rerio*) eleuthero-embryos », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 115, p. 14-18, mai 2015, doi: 10.1016/j.ecoenv.2015.01.033.
- [56] N. Blüthgen, S. Zucchi, et K. Fent, « Effects of the UV filter benzophenone-3 (oxybenzone) at low concentrations in zebrafish (*Danio rerio*) », *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 263, n° 2, p. 184-194, sept. 2012, doi: 10.1016/j.taap.2012.06.008.
- [57] A. Balázs *et al.*, « Hormonal activity, cytotoxicity and developmental toxicity of UV filters », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 131, p. 45-53, sept. 2016, doi: 10.1016/j.ecoenv.2016.04.037.
- [58] S. Kim, D. Jung, Y. Kho, et K. Choi, « Effects of benzophenone-3 exposure on endocrine disruption and reproduction of Japanese medaka (*Oryzias latipes*)—A two generation exposure study », *Aquat. Toxicol.*, vol. 155, p. 244-252, oct. 2014, doi: 10.1016/j.aquatox.2014.07.004.
- [59] S. Zucchi, D. M. Oggier, et K. Fent, « Global gene expression profile induced by the UV-filter 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate (EHMC) in zebrafish (*Danio rerio*) », *Environ. Pollut.*, vol. 159, n° 10, p. 3086-3096, oct. 2011, doi: 10.1016/j.envpol.2011.04.013.
- [60] Q. Y. Zhang, X. Y. Ma, X. C. Wang, et H. H. Ngo, « Assessment of multiple hormone activities of a UV-filter (octocrylene) in zebrafish (*Danio rerio*) », *Chemosphere*, vol. 159, p. 433-441, sept. 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.06.037.
- [61] R. D. Handy, T. B. Henry, T. M. Scown, B. D. Johnston, et C. R. Tyler, « Manufactured nanoparticles: their uptake and effects on fish—a mechanistic analysis », *Ecotoxicol. Lond. Engl.*, vol. 17, n° 5, p. 396-409, juill. 2008, doi: 10.1007/s10646-008-0205-1.
- [62] P. Gago-Ferrero *et al.*, « First determination of UV filters in marine mammals. Octocrylene levels in Franciscana dolphins », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, n° 11, p. 5619-5625, juin 2013, doi: 10.1021/es400675y.
- [63] P. Cocci, G. Mosconi, et F. A. Palermo, « Sunscreen active ingredients in loggerhead turtles (*Caretta caretta*) and their relation to molecular markers of inflammation, oxidative stress and hormonal activity in wild populations », *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 153, p. 111012, avr. 2020, doi: 10.1016/j.marpolbul.2020.111012.
- [64] « Registration Dossier of Homosalate - ECHA ». Consulté le: 26 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://echa.europa.eu/fr/registration-dossier/-/registered-dossier/13246/2/3>
- [65] A. Binelli et A. Provini, « Risk for human health of some POPs due to fish from Lake Iseo », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 58, n° 1, p. 139-145, mai 2004, doi: 10.1016/j.ecoenv.2003.09.014.
- [66] « Produits solaires en mesurer l'impact avec les microalgues | L'OREAL ». Consulté le: 29 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://au-coeur-de-nos-produits.loreal.fr/produits-solaires-en-mesurer-l'impact-avec-les-microalgues>
- [67] OECD, *Essai n° 301: Biodégradabilité facile*. Paris: Organisation for Economic Co-operation and Development, 2013. Consulté le: 10 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://www.oecd-ilibrary.org/environment/essai-n-301-biodegradabilite-facile_9789264070356-fr

[68] « 40% des Français n'utilisent pas assez ou pas du tout de protection solaire lors de l'exposition au soleil | La FEBEA ». Consulté le: 15 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.febea.fr/presse/40-francais-nutilisent-pas-assez-pas-du-protection-solaire-lors-lexposition-au-soleil>

L'impact des produits de protection solaire sur la vie marine

Utiliser un produit de protection solaire est devenu de plus en plus courant ces dernières années. Indispensable pour éviter le vieillissement prématuré de la peau et surtout l'apparition de cancers cutanés, il fait maintenant partie des routines beauté de nombreux consommateurs, surtout en été. Cependant, rares sont ceux à se questionner sur le devenir et l'impact de leur produit de protection solaire une fois appliqué sur leur peau. Chaque année, ce sont pourtant l'équivalent de 25000 tonnes de ces produits qui sont déversées le long du littoral maritime... zone qui n'abrite pas moins de 80% de la biodiversité marine. En découle bien évidemment de multiples conséquences sur l'ensemble de l'écosystème aquatique. Des ingrédients biodégradables et sans effet néfaste sur les espèces maritimes sont heureusement disponibles aujourd'hui. Le choix appartient finalement au consommateur de plébisciter un produit de protection solaire plus respectueux de la vie marine, en suivant les conseils avisés et éclairés de son pharmacien.

Impact of sunscreen on marine life

The use of sunscreen has become more and more popular in the last few years. Essential for preventing premature aging of the skin and, above all, the occurrence of skin cancers, it is now part of the skincare routines of many consumers, especially in summer. However, few people consider the fate and impact of their sunscreen once it has been applied on their skin. Nevertheless, every year, the equivalent of 25,000 tons of this product are dumped along the coastline... a place which is home of no less than 80% of marine biodiversity. Consequences for the entire aquatic ecosystem are clear. Fortunately, biodegradable ingredients without harmful effects on marine species are available today. The final choice is up to the consumer to choose a sunscreen that is more respectful towards marine life, by following the well-informed and judicious advice of his pharmacist.

LISTE DES FILTRES ULTRAVIOLETS ADMIS DANS LES PRODUITS COSMÉTIQUES

Numéro d'ordre	Identification des substances				Conditions			Libellé des conditions d'emploi et des avertissements
	Nom chimique/DCI/XAN	Dénomination commune du glossaire des ingrédients	Numéro CAS	Numéro CE	Type de produit, parties du corps	Concentration maximale dans les préparations prêtes à l'emploi	Autres	
a	b	c	d	e	f	g	h	i
▼M1								
1								
▼B								
2	Sulfate de méthyle de <i>N,N,N</i> -triméthyl [(oxo-2 bornylidène-3-méthyl]-4 anilinium	Camphor Benzalkonium Methosulfate	52793-97-2	258-190-8		6 %		
▼M47								

3	Ester 3,3,5-triméthylcyclohexylique de l'acide 2-hydroxybenzoïque/Homosalate ⁽⁸⁾	Homosalate	118-56-9	204-260-8	Produits pour le visage, à l'exception des produits sous la forme de sprays aérosols	7,34 %		
▼M44								
4	2-Hydroxy-4-méthoxybenzophénone/Oxybenzone ⁽⁶⁾	Benzophenone-3	131-57-7	205-031-5	a) Produits pour le visage, produits pour les mains et produits pour les lèvres, à	a) 6 % b) 2,2 % c) 0,5 %	Pour les produits a) et b), pas plus de 0,5 % pour protéger la formulation du produit	Pour a) et b): contient de la benzophenone-3 ⁽¹⁾

				<p>l'exclusion des produits sous forme d'aérosols et de sprays à pompe</p> <p>b) Produits pour le corps, y compris les produits sous forme d'aérosols et de</p>	<p>teneurs de cette substance comme filtre ultraviolet ne doivent pas dépasser 1,7 %.</p>	
--	--	--	--	---	---	--

					sprays à pompe c) Autres produits		
▼B							
5	Déplacé ou supprimé						
6	Acide 2-phényl-benzimidazole sulfonique et ses sels de potassium, de sodium et de triéthanolamine/Ensulizole	5-Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid	27503-81-7	248-502-0		8 % (en acide)	
7	3,3'-(1,4-Phénylène)diméthylène) bis (7,7-diméthyl-2-oxobicyclo-[2,2,1]hept-1-ylméthanesulfonique acide) et ses sels/Écamsule	Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid	92761-26-7/9045-7-82-2	410-960-6		10 % (en acide)	
8	1-(4- <i>tert</i> -Butylphényl)-3-(4-méthoxyphényl)propane-1,3-dione/Avobenzone	Butyl Methoxydibenzoylmethane	70356-09-1	274-581-6		5 %	

9	Acide α -(oxo-2 bornylidène-3)-toluène-4-sulfonique et ses sels	Benzylidene Camphor Sulfonic Acid	56039-58-8			6 % (en acide)	
▼M44							
10	2-Cyano-3,3-diphényl, acide acrylique, ester 2-éthylhexyl/Octocrylène ⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾	Octocrylene	6197-30-4	228-250-8	a) Produits sous forme d'aérosols b) Autres produits	a) 9 % b) 10 %	
▼B							
11	Polymère de <i>N</i> -{(2 et 4)-(2-oxoborn-3-ylidène)méthyl]benzyl} acrylamide	Polyacrylamidométhyl Benzylidene Camphor	11378-3-61-2			6 %	
12	4-Méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle/Octinoxate	Ethylhexyl Methoxycinnamate	5466-77-3	226-775-7		10 %	
13	Éthyl-4-aminobenzoate éthoxylé	PEG-25 PABA	11624-2-27-4			10 %	

14	Isopentyl-4-méthoxycinnamate/Amiloxate	Isoamyl Methoxycinnamate	p-71617-10-2	275-702-5		10 %		
15	2,4,6-Trianiino- <i>p</i> -carbo-2'-éthylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazine	Ethylhexyl Triazone	88122-99-0	402-070-1		5 %		
16	Phénol,2-(2 <i>H</i> -benzotriazol-2-yl)-4-méthyl-6-(2-méthyl-3-(1,3,3,3-tétraméthyl-1-(triméthylsilyloxy)-disiloxanyl)propyl)	Drometrizole Trisiloxane	15563-3-54-8			15 %		
17	Acide benzoïque, 4,4-((6-(((1,1-diméthyléthyl)amino)carbonyl)phényl)amino)-1,3,5-triazine-2,4-diyl)diimino)bis-, bis(2-éthylhexyl)ester)/Iscotrizinol (USAN)	Diethylhexyl Butamido Triazone	15470-2-15-5			10 %		
18	3-(4-Méthylbenzylidène)- <i>d</i> -1 camphre/Enzacamène	4-Methylbenzylidene Camphor	38102-62-4/3686-1-47-9	- / 253-242-6		4 %		
▼ M10 —————								

▼ B							
20	2-Éthylhexyl salicylate/Octisalate	Ethylhexyl Salicylate	118-60-5	204-263-4		5 %	
21	4-Diméthylaminobenzoate de 2-éthylhexyle/Padimate-O (USAN:BAN)	Ethylhexyl Dimethyl PABA	21245-02-3	244-289-3		8 %	
22	Acide 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone-5-sulfonique et son sel de sodium/Sulisobenzone	Benzophenone-4, Benzophenone-5	4065-45-6/6628-37-1	223-772-2		5 % (en acide)	
▼ M26							
23	2,2'-Méthylène-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tétraméthyl-butyl)phénol)/Bisoctrizole	Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol	10359-7-45-1	403-800-1		10 % (5)	
▼ M26							
23 bis	2,2'-méthylène-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-	Methylene Bis-Benzotriazolyl	10359-7-45-1	403-800-1		10 % (5)	Ne pas utiliser dans des applications pouvant conduire à l'exposition des

	tétraméthyl- butyl)phénol)/Bisotrizole	Tetramethylbutylpheno l [nano]					<p>poumons de l'utilisateur final par inhalation.</p> <p>Seuls les nanomatériaux présentant les caractéristiques suivantes sont autorisés:</p> <ul style="list-style-type: none"> — pureté $\geq 98,5$ %, la fraction isomérique du 2,2'-méthylène-<i>bis</i>(6-(2<i>H</i>-benzotriazol-2-yl)-4-(isooctyl)phénol) ne dépassant pas 1,5 %; — solubilité < 5 ng/L dans l'eau à 25 °C; — coefficient de partage ($\log P_{oc}$) 12,7 à 25 °C; — non enrobé; — valeur médiane de la taille des particules D50 (50 % du nombre en dessous de ce diamètre): ≥ 120 nm de répartition de la masse et/ou ≥ 60 nm de répartition numérique par taille des particules. 	
--	---	-----------------------------------	--	--	--	--	--	--

▼ B							
24	Sel sodique de l'acide 2,2'-bis(1,4-phénylène)1 <i>H</i> -benzimidazole-4,6-disulfonique/Bisdisulizole disodium (USAN)	Disodium Phenyl Dibenzenimidazole Tetrasulfonate	18089-8-37-7	429-750-0		10 % (en acide)	
25	2,2'(6-(4-Méthoxyphényl)-1,3,5-triazine-2,4-diyl)bis(5-((2-éthylhexyl)oxy)phénol) Bémotrizinol	Bis-Ethylhexyloxyphenol /Methoxyphenyl Triazine	18739-3-00-6			10 %	
26	Dimethicodiethylbenzalmalonate	Polysilicone-15	20757-4-74-1	426-000-4		10 %	
▼ M40							
27	Dioxyde de titane (°)	Titanium dioxide	13463-67-7/1317-70-0/1317-80-2	236-675-5/215-280-1/215-282-2		25 % (°)	Dioxyde de titane sous la forme de poudre contenant 1 % ou plus de particules d'un diamètre aérodynamique ≤ 10 µm, à utiliser conformément à l'annexe III, n° 321. Pour les types de produits figurant à l'annexe III, n° 321, colonne f), lettre c), la concentration maximale dans les

							préparations prêtes à l'emploi fixée pour la présente entrée, colonne g), est applicable.	
▼M34								
27 bis	Dioxyde de titane ⁽²⁾	Dioxyde de titane (nano)	13463-67-7/1317-0/1317-80-2	236-675-5/215-280-1/215-282-2		25 % ⁽⁴⁾	<p>Ne pas utiliser dans des applications pouvant conduire à l'exposition des poumons de l'utilisateur final par inhalation.</p> <p>Seuls les nanomatériaux présentant les caractéristiques suivantes sont autorisés:</p> <ul style="list-style-type: none"> — pureté $\geq 99\%$, — forme rutil, ou mélange rutil avec jusqu'à 5 % d'anatase, avec une structure cristalline et un aspect physique d'agrégats de forme sphérique, d'aiguille ou lancéolée, — valeur médiane de la taille des particules ≥ 30 nm sur la base de la distribution numérique par taille, 	<p>Pour les produits pour le visage contenant du dioxyde de titane (nano) enrobé de la combinaison d'alumine et de dioxyde de manganèse:</p> <p>Ne pas utiliser sur les lèvres</p>

						<p>— facteur de forme de 1 à 4,5 et surface spécifique exprimée en volume $\leq 460 \text{ m}^2/\text{cm}^3$,</p> <p>— enrobés de silice, de silice hydratée, d'alumine, d'hydroxyde d'aluminium, de stéarate d'aluminium, d'acide stéarique, de triméthoxycaprylylsilane, de glycérine, de diméthicone, de diméthicone hydrogénée, de siméthicone,</p> <p>ou enrobés de l'une des combinaisons suivantes:</p> <p>— silice à une concentration maximale de 16 % et phosphate de cétyle à une concentration maximale de 6 %,</p> <p>— alumine à une concentration maximale de 7 % et dioxyde de manganèse à une concentration</p>	
--	--	--	--	--	--	---	--

							<p>maximale de 0,7 % (ne pas utiliser dans les produits pour les lèvres),</p> <p>— alumine à une concentration maximale de 3 % et triéthoxycaprylylsilane à une concentration maximale de 9 %,</p> <p>— activité photocatalytique ≤ 10 % par rapport à la référence correspondante non enrobée ou non dopée,</p> <p>— photostabilité des nanoparticules dans la formulation finale.</p>	
▼M1								
28	Acide benzoïque, 2-[4-(diéthylamino)-hydroxybenzoyl]-, hexylester	Diethylamino 2-Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate	30277 443-16-68-7	443-860-6		10 %		
▼M6								
29	2,4,6-Tris(1,1'-biphénylphényl)-4-yl-1,3,5-triazine, y compris en tant que nanomatériau	Tris-biphenyl triazine (nano)	31274-51-8			10 %	<p>Ne pas utiliser dans les sprays.</p> <p>Seuls les nanomatériaux présentant les caractéristiques suivantes sont autorisés:</p>	

							<ul style="list-style-type: none"> — taille médiane des particules primaires > 80 nm, — pureté \geq 98 %, — non enrobés
▼M12							
30	Oxyde de zinc	Zinc Oxide	1314-13-2	215-222-5		25 % ⁽³⁾	Ne pas utiliser dans des applications pouvant conduire à l'exposition des poumons de l'utilisateur final par inhalation.
30a	Oxyde de zinc	Zinc Oxide (nano)	1314-13-2	215-222-5		25 % ⁽³⁾	<p>Ne pas utiliser dans des applications pouvant conduire à l'exposition des poumons de l'utilisateur final par inhalation.</p> <p>Seuls les nanomatériaux présentant les caractéristiques suivantes sont autorisés:</p> <ul style="list-style-type: none"> — Pureté \geq 96 %, avec une structure cristalline wurtzite et se présentant sous l'aspect physique de groupements en forme de bâtonnets ou d'étoiles et/ou sous des formes

							<p>isométriques, les impuretés consistant uniquement en dioxyde de carbone et en eau, alors que toutes les autres impuretés sont inférieures à 1 % au total.</p> <p>— Diamètre médian de la répartition numérique par taille des particules D50 (50 % du nombre en dessous de ce diamètre) > 30 nm et D1 (1 % en dessous de cette taille) > 20 nm</p> <p>— Solubilité dans l'eau < 50 mg/l.</p> <p>— Non enrobés ou enrobés de triéthoxycaprylsilane, de diméthicone, de polymère de dimethoxydiphénylsilanetriéthoxycaprylsilane ou de triéthoxyoctylsilane.</p>
▼ M29							
31	3,3'-(1,4-phénylène)bis(5,6-diphényl-1,2,4-triazine)	phénylène bis-55514-700-diphényltriazine 22-2 823-1				5 %	Ne pas utiliser dans des applications pouvant conduire à l'exposition des

							poumons de l'utilisateur final par inhalation.	
▼M39								
32	Acétate de 2-éthoxyéthyle (2Z)-2-cyano-2-[3-(3-méthoxypropylamino)cyclohex-2-én-1-ylidène]	Methoxypropylamino Cyclohexenylidene Ethoxyethylcyanoacetate	14194 01-88-9	700-860-3		3 %	<ul style="list-style-type: none"> — Ne pas utiliser dans des applications pouvant conduire à l'exposition des poumons de l'utilisateur final par inhalation — Ne pas utiliser avec des agents de nitrosation — Teneur maximale en nitrosamine: 50 µg/kg — À conserver dans des récipients sans nitrite. 	
▼M47								
33	1,1'-(1,4-pipérazinediyl)bis[1-[2-[4-(diéthylamino)-2-hydroxybenzoyl]phényl]-méthanone	Bis-(Diethylaminohydroxybenzoyl Benzoyl) Piperazine	91980 3-06-8	485-100-6		10 % (°)		
34	1,1'-(1,4-pipérazinediyl)bis[1-[2-[4-(diéthylamino)-2-	Bis-(Diethylaminohydroxy	91980 3-06-8	485-100-6		10 % (°)	Seuls les nanomatériaux présentant les caractéristiques suivantes sont autorisés: <ul style="list-style-type: none"> — Pureté ≥ 97 %, 	

	hydroxybenzoyl]phényl]- méthanone	benzoyl Benzoyl) Piperazine (nano)					<p>— taille médiane des particules D50 (50 % du nombre en dessous de ce diamètre): ≥ 50 nm sur la base de la distribution numérique par taille.</p> <p>Ne pas utiliser dans des applications pouvant conduire à l'exposition des poumons de l'utilisateur final par inhalation.</p>
--	--------------------------------------	---------------------------------------	--	--	--	--	---

▼B

(¹)

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

► **M16** (²)

Pour une utilisation comme colorant, voir annexe IV, n° 143.



► **M12** (³)

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



(⁴)

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

► **M26** (⁵)

Lors de l'utilisation combinée de Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol et de Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol sous la forme de nanoparticules, la somme ne peut pas être supérieure à la limite mentionnée dans la colonne g.



(⁶)

Toutefois, les produits cosmétiques qui contiennent cette substance et respectent les restrictions prévues par le règlement (CE) n° 1223/2009 telles qu'applicables au 27 juillet 2022 peuvent être mis sur le marché de l'Union jusqu'au 28 janvier 2023 et être mis à disposition sur le marché de l'Union jusqu'au 28 juillet 2023.

(⁷)

En tant qu'impureté et/ou produit de dégradation de l'octocrylène, la benzophénone ne peut être présente que sous forme de traces.

(⁸)

À partir du 1er janvier 2025, les produits cosmétiques qui contiennent cette substance et qui ne respectent pas ces restrictions ne sont pas mis sur le marché de l'Union. À partir du 1^{er} juillet 2025, les produits cosmétiques qui contiennent cette substance et qui ne respectent pas ces restrictions ne sont pas mis à disposition sur le marché de l'Union.

(⁹)

En cas d'utilisation combinée de «Bis-(Diethylaminohydroxybenzoyl Benzoyl) Piperazine» et de «Bis-(Diethylaminohydroxybenzoyl Benzoyl) Piperazine (nano)», la somme n'excède pas 10 %.