CREMAS SOLARES: UNA NUEVA AMENAZA PARA LAS AGUAS LITORALES por JAVIER RODRÍGUEZ-JIMÉNEZ* Y TEODORO RAMÍREZ

CENTRO OCEANOGRÁFICO DE MÁLAGA (COMA – IEO), CSIC. PUERTO PESQUERO, SN, 29640, FUENGIROLA (MÁLAGA)

JAVIER.RODRIGUEZ@IEO.CSIC.ES

El ocio y el turismo son actividades económicas en auge que han incrementado notablemente su volumen en los últimos años. Con diferencia, las zonas de costa acaparan la mayor parte de la actividad turística y de ocio, y atraen alrededor del 80 % del turismo mundial, cifra que sigue en aumento [1]. Por ejemplo, para el Mediterráneo, uno de los principales destinos turísticos mundiales, se estima que la cifra de turistas es cercana a los 350 millones al año [2], siendo la mayor parte de este tipo de turismo clasificado como «turismo de sol y playa».

Estas actividades causan un impacto sobre el medio marino en las zonas litorales. El impacto es particularmente notable en verano cuando se produce una afluencia masiva de turistas hacia las zonas litorales y playas, siendo las prácticas más habituales tomar el sol, bañarse, realizar deportes acuáticos (buceo, surf, etc.) y otras actividades de ocio/deporte a orillas del mar. En paralelo al aumento de las actividades en las zonas de playa, la preocupación de la población por la salud en relación con las actividades al aire libre ha ido en aumento en las últimas décadas, y en particular la preocupación por los efectos de la exposición a la radiación solar (UV) sobre la piel (quemaduras, manchas solares, cáncer de piel, etc.). Es por esto que el consumo y uso de protectores solares ha experimentado en las últimas décadas un espectacular aumento^[3].

Independientemente de la dosis de protector solar recomendada y la frecuencia de aplicación, que depende del producto empleado, se estima que al menos un 25 % de dosis de protector solar aplicado se desprende de la piel durante las actividades acuáticas de ocio y baño en las playas [4]. Como consecuencia de la gran afluencia de turistas a las playas, particularmente en periodo estival, las cantidades de protector solar que se liberan al medio marino no son para nada despreciables. Estudios realizados en costas francesas mediterráneas^[5] estiman que se transfiere de media 1,4 t/mes de productos de protección solar, tomando como referencia una playa a la que acuden 3 000 bañistas al día, aunque en otras zonas costeras del mundo, como el trópico, se ha estimado que la transferencia puede llegar a alcanzar 25 000 t/año [4]. Además de la transferencia a través

de bañistas, una parte importante de componentes de las cremas solares también llegan al medio marino a través de efluentes domésticos [6].

Este tipo de contaminación puede considerarse emergente, dado que la contaminación por cremas solares y sus efectos sobre los ecosistemas costeros no ha comenzado a estudiarse de forma generalizada hasta la última década^[7], a pesar de que sus efectos sobre la flora, fauna y ecosistemas son perniciosos.

Existen dos tipos de filtros solares, de base química y de base física. Los filtros de base química, generalmente liposolubles, están constituidos por moléculas orgánicas que pertenecen a amplia variedad de familias de compuestos que absorben radiación en determinados rangos del espectro de luz UV, mientras que los de base física actúan formando una barrera en la piel que refleja y dispersa la radiación UV^[8,9]. También existen cremas solares con filtros híbridos [9]. Los filtros orgánicos que absorben en el UVA (320-400 nm) son moléculas que pertenecen a la familia de los antranilatos, dibenzoilmetanos y benzofenonas, mientras que los que absorben en el UVB (290-320 nm) pertenecen a las familias de los salicilatos, cinamatos, p-aminobenzoatos, benzotriazoles, benzimidazoles derivados del camfor, triazinas, etc^[9].

Los filtros de base física están constituidos actualmente por nanopartículas de TiO₂, ZnO y FeyOx aunque pueden incluir otras sustancias (o mezcla de sustancias) ^[9], tales como SiO₂. Para la formulación de las cremas solares se emplea más de un filtro UV con el fin de proteger la piel frente a un amplio espectro de este tipo de radiaciones y pueden además contener otras sustancias como carbonatos, fosfatos y calcogenuros ^[9]. Además de los filtros, que son los principales responsables frente a la radiación UV, las cremas solares contienen otras sustancias cosméticas (p.ej. agentes adherentes, hidratantes, antioxidantes, anti alérgenos, excipientes, etc), por lo que su composición es bastante compleja.

La liberación al medio marino de estas sustancias afecta a la composición de las aguas costeras pudiendo tener efectos negativos sobre la fauna y la flora residente, y en general sobre los ecosistemas costeros (a pesar de que se encuentren en bajas concentraciones $(ng/l)^{[10]}$, por lo que en los últimos años se han

impuesto restricciones al uso de algunos componentes de estos protectores en diferentes países y regiones costeras del mundo $^{[11]}$.

Así, se ha visto que la transferencia de cremas solares al agua de mar son una fuente significativa de metales traza y nutrientes disueltos al medio marino^[10]. Experimentos realizados con marcas comerciales indican una liberación de PO4 y SiO4, muy superior a los compuestos nitrogenados (en forma de nitrato, nitrito y amonio), a lo que también contribuye la propia degradación del recubrimiento de estas nanopartículas^[12]. La liberación al medio de nutrientes procedentes del uso de cremas solares, particularmente en la época estival cuando estos están agotados en la capa fótica, puede ocasionar eventos de eutrofización y dar lugar a la proliferación masiva del fitoplancton con los consecuentes efectos adversos (aumento de la turbidez, disminución del oxígeno disuelto, etc)^[13]. No obstante, los estudios realizados hasta la fecha también indican que las cremas solares comerciales y sus componentes pueden tener efectos tóxicos sobre el fitoplancton, inhibiendo su crecimiento, observándose efectos incluso a muy bajas concentraciones de estas sustancias [10].

Las nanopartículas de TiO₂ y ZnO que constituyen los filtros de base física, pueden sedimentar ^[4,15]. Estos óxidos participan además en reacciones fotocatalíticas en las que se originan especies reactivas de oxígeno (ROS, de las siglas en inglés), pudiendo también catalizar reacciones de otros productos (figura 1). Para minimizar la fotorreactividad, estas partículas están habitualmente recubiertas por sílice o alúmina, que se disuelven rápidamente en agua de mar, tras lo cual las nanopartículas quedan expuestas al agua de mar pudiendo liberar los elementos mayoritarios (como Ti, y Zn) y otros metales traza.

Las sustancias orgánicas liberadas tienden a acumularse en la microcapa superficial [16], donde sufren un proceso de envejecimiento y transformación favorecido por la fotodegradación, formando finalmente coloides y agregados [18]. También la liberación de nutrientes al medio se ve favorecida bajo la exposición a

radiaciones UV, lo que indica que la fotodegradación de los componentes de las cremas solares también afecta a la liberación de nutrientes al medio [18].

Los componentes de las cremas y los productos de su interacción con el agua de mar (p. ej. metales traza, liberación de moléculas lipofílicas) tienen tendencia a absorberse sobre el material particulado (incluyendo el fitoplancton), y pueden ser rápidamente bioacumulados por organismos filtradores, tales como moluscos bivalvos, así como por otros numerosos organismos marinos, algas y plantas acuáticas. Las sustancias bioacumuladas y las especies químicas reactivas pueden tener efectos negativos sobre los organismos marinos. alteraciones endocrinas y daños en el ADN, además de causar estrés oxidativo en las células de los organismos [16,17]. Por ejemplo, en el caso debido a esta bioacumulación, se pueden llegar a detectar altas concentraciones de estas sustancias en productos pesqueros destinados al consumo humano, particularmente en organismos filtradores de zonas someras, como Mytilus galloprovincialis o Ruditapes philippinarum^[11], lo cual puede suponer un problema sobre la salud pública.

Existe una concienciación creciente por parte de los consumidores sobre la protección del medio ambiente, incluyendo nuestros mares, conscientes de ello los fabricantes de forma reciente han comenzado a comercializar nuevos productos más respetuosos con el medio ambiente [19]. Así, actualmente existen alternativas al uso de protectores solares de base química o física, como son las cremas solares ecológicas elaboradas a partir de aceites naturales y extractos de algas^[11]. No obstante estas alternativas no han logrado sustituir por completo a las cremas solares tradicionales, de base química/física, que se siguen comercializando y son empleadas por un amplio sector de consumidores. De hecho, aún se prevé que siga aumentando el mercado global de los componentes de cremas solares a un ritmo de 2.6 % anual en los próximos años^[20], por lo que es previsible que su uso siga causando efectos no deseados sobre los ecosistemas costeros litorales^[12].

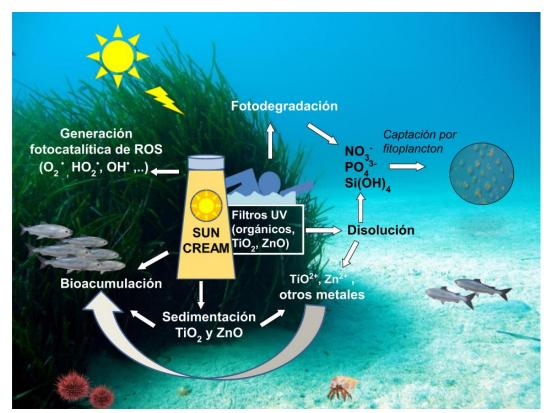


Figura 1. Esquema de los procesos físico-químicos que experimentan o en los que participan las cremas solares de base física y química, y sus principales filtros y componentes, en el agua de mar expuestos a radiación $UV^{[14]}$.

Referencias

- Willenbrink, T., Barker, V., & Diven, D. (2017). The Effects of Sunscreen on Marine Environments. *Cutis*, 100(6), 369–340.
- [2] Borrell Merlín, M. D. (2005). Turismo, medioambiente y desarrollo sostenible en el Mediterráneo Tourism, the environment and sustainable development in the Mediterranean. Observatorio Medioambiental, 8, 305–330.
- [3] Moína, M. M. (2005). Prevención del cáncer de piel y consejo de protección solar. Pediatría Atención Primaria, 7(26), 55-77.
- [4] Danovaro, R., Bongiorni, L., Corinaldesi, C., Giovannelli, D., Damiani, E., Astolfi, P., Greci, L., & Pusceddu, A. (2008). Sunscreens cause coral bleaching by promoting viral infections. Environmental Health Perspectives, 116(4), 441–447. https://doi.org/10.1289/ehp.10966
- [5] Labille, J., Slomberg, D., Catalano, R., Robert, S., Apers-Tremelo, M. L., Boudenne, J. L., ... & Radakovitch, O. (2020). Assessing UV filter inputs into beach waters during recreational activity: A field study of three French Mediterranean beaches from consumer survey to water analysis. Science of the Total Environment, 706, 136010.
- [6] Tovar-Sánchez, A., Sánchez-Quiles, D., Blasco J. (2020). Sunscreens in Coastal Ecosystems: Occurrence, Behavior, Effect and Risk. The Handbook of Environmental Chemistry. Vol 94: 1-15.
- [7] Cuccaro, A., Freitas, R., De Marchi, L., Oliva, M., Pretti, C. (2022). UV-flters in marine environments: a review of research trends, meta-analysis, and ecotoxicological impacts of 4-methylbenzylidene-camphor and benzophenone-3 on marine invertebrate communities. Environmental Science and Pollution Research 1 22. https://doi.org/10.1007/s11356-022-21913-4
- [8] Fastelli, P., & Renzi, M. (2019). Exposure of key marine species to sunscreens: Changing ecotoxicity as a possible

- indirect effect of global warming. Marine Pollution Bulletin, 149. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110517
- [9] Ngoc, L.T.N., Van Tran V., Moon, J.-Y., Chae, M., Park, D., Lee, Y.-C. (2019). Recent Trends of Sunscreen Cosmetic: An Update Review. Cosmetics 2019, 6, 64; doi: 10.3390/cosmetics6040064
- [10] Tovar-Sánchez A, Sánchez-Quiles D, Basterretxea G, Benedé JL, Chisvert A, Salvador A, et al. (2013) Sunscreen Products as Emerging Pollutants to Coastal Waters. PLoS ONE 8(6): e65451. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0065451
- [11] Saiz Fernández, A. (2021). Release and interaction models of sunscreen components to the marine environment. Universidad de Cantabria.
- [12] Ruiz-Gutiérrez, G.; Rodríguez-Romero, A.; Tovar-Sánchez, A.; Viguri Fuente, J.R (2022). Analysis and Modeling of Sunscreen Ingredients' ehavior in an Aquatic Environment. Oceans 2022, 3, 340–363. https://doi.org/10.3390/ oceans3030024
- [13] Crouzet P., Leonard J., Nixon S., Rees Y., Parr W., Bøgestrand J., Kristensen P., Lallana C., Izzo G., Bak J., Lack TJ., Thyssen N. (1999). Nutrients in European ecosytems. *Environmental assessment report* no. 4. Copenhagen: European Environmental Agency.
- [14] Sánchez-Quiles, D., & Tovar-Sánchez, A. (2014). Sunscreens as a source of hydrogen peroxide production in coastal waters. Environmental Science and Technology, 48(16), 9037–9042. https://doi.org/10.1021/es5020696
- [15] McCoshum, S. M., Schlarb, A. M., & Baum, K. A. (2016). Direct and indirect effects of sunscreen exposure for reef biota. *Hydrobiologia*, 776(1), 139–146. https://doi.org/10. 1007/s10750-016-2746-2
- [16] Agawin, N., Sunyer-Caldú, A., Díaz-Cruz, MS., Frank-Comas, A., García-Márquez, MG., Tovar-Sánchez, A. (2022). Mediterranean seagrass Posidonia oceanica accumulates sunscreens UV filters. Marine Pollution Bulletin

- VOL.XV...No.183
 - $176 (2022) 113417. \, \text{https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.}$ 2022.113417
 - [17] Rodil, R., Moeder, M., Altenburger, R., Schmitt-Jansen, M. (2009). Photostability and phytotoxicity of selected sunscreen agents and their degradation mixtures in water. Anal Bioanal Chem (2009) 395:1513-1524. DOI10.1007/ s00216-009-3113-1
 - $[18]\ \ {\rm Rodríguez\text{-}Romero}$ et al. (2019). Sunscreens as a New Source
- of Metals and Nutrients to Coastal Waters. Environ. Sci. Technol. 2019, 53, 10177-10187
- [19] Aranda Gutiérrez, C. (2018). Potencial de extractos de algas y líquenes frente a la radiación UV.
- [20] Sabanoglu, T. Cosmetics Industry—Statistics & Facts. Available online: https://www.statista.com/topics/3137/ $\verb|cosmetics-industry/\#dossierKeyfigures| (accessed on 2$ September 2022).