



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**IMPACTO DE LOS FILTROS SOLARES EN ECOSISTEMAS
ACUÁTICOS Y PLANTEAMIENTO DE ALTERNATIVAS
SUSTENTABLES**

AMPLIACIÓN Y PROFUNDIZACIÓN DE CONOCIMIENTOS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

INZUNZA RODRÍGUEZ CAMILA ARACELI



CDMX

2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: AGUILAR CONTRERAS LILIANA
VOCAL: Profesor: BUSTAMANTE SOTOMAYOR LILIANA
SECRETARIO: Profesor: VASQUEZ BOCHM LUZ XOCHIQUETZALLI
1er. SUPLENTE: Profesor: LLERA ROJA VIRIDIANA GISELA
2° SUPLENTE: Profesor: BORJA CALERON LUZ ANTONIA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**FACULTAD DE MEDICINA, UNAM. Torre de Investigación, 3er piso
Laboratorio de Biosensores y Modelaje Molecular.**

ASESOR DEL TEMA:

DRA. LUZ XOCHIQUETZALLI VASQUEZ BOCHM

SUSTENTANTE (S):

INZUNZA RODRÍGUEZ CAMILA ARACELI

Índice

Lista de Abreviaturas	7
Introducción	9
Objetivos	10
Justificación	11
Capítulo 1. Marco teórico	12
1.1 Productos cosméticos.....	12
1.2 Protectores y filtros solares	12
1.3 Radiación electromagnética	12
1.4 Factor de protección solar	16
1.5 Clasificación de filtros solares	17
1.5.1 Filtros físicos	17
1.5.2 Filtros químicos.....	19
Benzofenonas.....	20
Derivados del alcanfor.....	20
Dibenzoilmetanos	20
Para-aminobenzoatos (PABA)	20
Cinamatos	21
Salicilatos.....	21
Crilenos.....	21
1.5.3 Filtros biológicos.....	22
1.6 Problemática: Contaminación del medio ambiente por la presencia de filtros solares	24
1.6.1 Contaminantes emergentes.....	24
1.6.2 Filtros solares en el medio ambiente acuático.....	24
Bioacumulación y biomagnificación	26
Fotodegradación y fotoreactividad	26
Nanopartículas	28
Biodegradación	29
1.6.3 Efectos nocivos en la vida marina.....	30
Algas.....	31
Peces	31
Arrecifes de coral.....	32
1.6.4 Regulación.....	34
1.7 Cuantificación de filtros solares en el medio ambiente acuático	34
1.7.1 Preparación de muestras para filtros orgánicos	35
Extracción en fase sólida (SPE).....	36
Extracción en línea de fase sólida (SPE en línea)	37

Micro-extracciones en fase sólida (SPME)	38
Extracción Soxhlet.....	38
Extracción con líquidos presurizados (PLE)	38
Extracción asistida por microondas (MAE)	40
Extracción ultrasónica (USE)	40
Micro-extracción líquido-líquido dispersiva (DLLME).....	41
1.7.2 Técnicas analíticas de cuantificación de filtros orgánicos	42
Cromatografía de líquidos acoplada a masas (LC-MS).....	43
Cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS)	44
1.7.3 Técnicas analíticas de cuantificación de filtros físicos	44
Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).....	44
Sistema de sensor espectrofotométrico basado en una celda capilar de guía de onda líquida (MSFIA-LWCC)	45
Capítulo 2. Metodología	47
Capítulo 3. Resultados.....	49
3.1 Presencia de filtros solares en el medio ambiente acuático	49
3.1.1 Benzofenona-3 (BP-3).....	49
3.1.2 Alcanfor 4-metilbencilideno (4-MBC).....	55
3.1.3 Etilhexil metoxicinamato (EHMC)	59
3.1.4 Octocrileno (OC).....	63
3.1.5 Óxido de zinc (ZnO) y dióxido de titanio (TiO ₂).....	67
3.2 Materiales biodegradables como filtros solares. Evaluación de su eficiencia	70
3.2.1 Aminoácidos tipo micosporina (MAAs)	70
Helioguard®365	72
Pruebas de estabilidad	72
Pruebas <i>in vitro</i>	73
Pruebas <i>in vivo</i>	74
Helionori®	75
Pruebas <i>ex vivo</i>	75
Pruebas <i>in vitro</i>	76
Capítulo 4. Análisis de resultados	80
Capítulo 5. Conclusiones.....	87
Referencias	89

Índice de tablas

Tabla 1. Tipos de radiaciones UV y alteraciones en la piel.	16
Tabla 2. Clasificación de filtros solares.....	23
Tabla 3. Fundamento de técnicas de preparación.	42
Tabla 4. Fundamento de técnicas analíticas.	46
Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas y regulación de filtros solares.	49
Tabla 6. Presencia del filtro solar benzofenona-3 en el océano pacífico.	53
Tabla 7. Presencia del filtro solar benzofenona-3 en el océano atlántico.....	53
Tabla 8. Presencia del filtro solar 4-MBC en el océano pacífico.	57
Tabla 9. Presencia del filtro solar 4-MBC en el océano atlántico.	57
Tabla 10. Presencia del filtro solar EHMC en el océano pacífico.....	61
Tabla 11. Presencia del filtro solar EHMC en el océano atlántico.	61
Tabla 12. Presencia del filtro solar octocrileno en el océano pacífico.	65
Tabla 13. Presencia del filtro solar octocrileno en el océano atlántico.	65
Tabla 14. Presencia de filtros solares ZnO y TiO ₂ en el océano atlántico.	68
Tabla 15. Propiedades de Helioguard® 365 y Helionori®.....	78
Tabla 16. Formulación con Helioguard® 365 y Helionori®.....	78
Tabla 17. Composición y vida de anaquel de Helionori®.....	79

Índice de figuras

Figura 1. Espectro electromagnético	13
Figura 2. Penetración de rayos UV en distintas capas de la piel	15
Figura 3. Mecanismo de acción de filtros solares físicos y químicos	21
Figura 4. Fuentes, presencia y destino de filtros solares químicos y físicos en el medio ambiente acuático	30
Figura 5. Extracción en fase sólida.....	37
Figura 6. Principio de separación cromatográfica	43
Figura 7. Presencia de filtro solar BP-3 en el océano pacífico y el océano atlántico	54
Figura 8. Presencia de filtro solar 4-MBC en el océano pacífico y el océano atlántico	58
Figura 9. Presencia de filtro solar EHMC en el océano pacífico y el océano atlántico	62
Figura 10. Presencia de filtro solar octocrileno en el océano pacífico y el océano atlántico	66
Figura 11. Presencia de filtros solares ZnO y TiO ₂ en el océano pacífico y el océano atlántico	69
Figura 12. Estructura química MAAs. a) Derivado carbonil, b) Derivado imina.	71
Figura 13. Estructura Porphyra-334 y Shinorine	72
Figura 14. Ensayo cometa	73
Figura 15. Estudio histológico de a) Control y b) Helioniri al 5% v/v.....	76
Figura 16. Ensayo cometa del producto Helioniri®	77

Lista de Abreviaturas

Al₂O₃	Óxido de aluminio
4-MBC	Alcanfor 4-metilbencilideno
BP-3	Benzofenona-3
CE	Contaminantes emergentes
CO₂	Dióxido de carbono
DLLME	Micro-extracción líquido-líquido dispersiva
EDARs	Plantas de tratamiento de aguas residuales
EHMC	Etilhexil metoxicinamato
GC	Cromatografía de gases
ICP	Plasma de acoplamiento inductivo
IR	Infrarrojo
LC	Cromatografía de líquidos
log_{kw}	Coefficiente de distribución octanol-agua
MAE	Extracción de microondas
MAAs	Aminoácidos tipo microsporina
MS	Espectrometría de masas
MSFIA-LWCC	Sensor espectrofotométrico celda capilar de guía de onda líquida
MTT	Ensayo de actividad metabólica
NP	Nanopartículas
nTiO₂	Nanopartículas de dióxido de titanio
nZnO	Nanopartículas de óxido de zinc
PABA	Para-aminobenzoato
PCP	Productos de cuidado personal
PLE	Extracción de líquidos presurizados
ROS	Especies reactivas de oxígeno
SiO₂	Dióxido de silicio
SPE	Extracción de fase sólida
SPF	Factor de protección solar
SPME	Micro-extracción en fase sólida
USE	Extracción por ultrasonido
UV	Ultravioleta
UVA	Radiación ultravioleta A

UVB

Radiación ultravioleta B

UVC

Radiación ultravioleta C

Zn²⁺

Catión Zinc con carga 2+

Introducción

Los filtros solares son activos presentes en formulaciones de protección solar con el fin de proteger la piel y el cabello humano. Se dividen en tres categorías según su mecanismo de acción contra la radiación solar: químicos, físicos y biológicos.

La concientización de la población acerca de los efectos dañinos generados por la exposición al sol y el aumento de turismo en zonas costeras ha generado mayor uso de protector solar. Derivado de esto, una creciente y constante liberación de filtros solares al medio ambiente acuático se ha dado inevitablemente.

Dependiendo de las propiedades fisicoquímicas y el mecanismo de acción de cada filtro solar, el destino final y las repercusiones dentro del medio ambiente acuático varía, afectando desde la cadena trófica completa al actuar como disruptores endócrinos, hasta causar el blanqueamiento de arrecifes de coral.

Lo daños en el medio acuático generan un impacto vital para el ecosistema como es la extinción de especies y destrucción total. Esto ocurre mediante la acumulación de filtros solares en la columna de agua, sedimentos, biota marina y la ocurrencia de procesos de biodegradación, fotodegradación y foto-oxidación.

En consecuencia, una cuantificación ambiental alrededor del mundo a través de metodologías analíticas sensibles y con bajos límites de detección realizada de manera integral con estudios ecotoxicológicos a corto y largo plazo que presenten una parte representativa de especies de biota marina es fundamental para conocer el impacto real de los contaminantes emergentes dentro del ecosistema.

Aunado a esto, la industria cosmética es responsable de realizar la investigación y desarrollo de activos amigables con el ambiente que sigan protegiendo la piel y, por ende, la salud humana.

Objetivos

Objetivo General

Revisar los datos reportados acerca de la presencia, persistencia y destino de filtros solares en el medio ambiente acuático.

Objetivos específicos

- 1) Realizar una investigación en literatura científica sobre la presencia de cuatro filtros químicos (BP3, 4-MBC, EHMC y OC) y dos filtros físicos (ZnO y TiO₂) en muestras ambientales recolectadas alrededor del mundo divididas en las categorías de océano pacífico y océano atlántico.
- 2) Conocer las metodologías analíticas que se utilizan para su cuantificación en muestras de agua, sedimentos y biota.
- 3) Investigar bibliográficamente las rutas y procesos específicos que se puedan generar una vez que los filtros solares ingresan al ecosistema para llegar a su destino.
- 4) Conocer los efectos adversos que generan los filtros solares sobre la vida marina.
- 5) Realizar una evaluación sobre el riesgo e impacto que presenta el ecosistema ante la presencia y persistencia de los contaminantes emergentes, mediante estudios ecotoxicológicos disponibles y concentraciones reportadas en el medio ambiente acuático.
- 6) Plantear alternativas de filtros solares que sean respetuosos con el medio ambiente acuático para su uso en formulaciones de protección solar.

Justificación

Los filtros solares son activos en formulaciones de protección solar responsables de absorber o reflejar la radiación ultravioleta para proteger la piel humana. Al ingresar y ser liberados al océano, presentan efectos dañinos y nocivos para el ecosistema. En atención a lo cual, su continua liberación al océano presenta consecuencias poco estudiadas.

Conocer de manera integral; las fuentes de ingreso, cuantificación analítica y presencia alrededor del mundo, procesos químicos y físicos, efectos nocivos y datos ecotoxicológicos permitirá conocer el impacto real y consecuencias que traen los activos de protección solar dentro del ecosistema. Para lograr una concientización acerca de la importancia del desarrollo de alternativas verdes para los filtros solares.

Capítulo 1. Marco teórico

1.1 Productos cosméticos

Un producto cosmético se define como las sustancias o formulaciones destinadas a ser puestas en contacto con las partes superficiales del cuerpo humano: epidermis, sistema piloso y capilar, uñas, labios y órganos genitales externos, o con los dientes y mucosas bucales con el fin exclusivo o principal de limpiarlos, perfumarlos, ayudar a modificar su aspecto, protegerlos, mantenerlos en buen estado o corregir los olores corporales o atenuar o prevenir deficiencias o alteraciones en el funcionamiento de la piel sana (NOM-259-SSA1-2022).

1.2 Protectores y filtros solares

Establecido lo anterior, los protectores solares entran en la categoría de productos cosméticos, y se definen como cualquier preparado en crema, aceite, gel o aerosol, entre otros de aplicación sobre la piel humana con la finalidad exclusiva o principal de protegerla de la radiación ultravioleta (UV) absorbiéndola, dispersándola o reflejándola (NOM-141-SSA1/SCFI-2012).

De manera más específica, los filtros solares o filtros ultravioleta son sustancias cuya finalidad exclusiva o principal es la de filtrar ciertas radiaciones UV, con el fin de proteger a la piel o cabello contra la radiación ultravioleta absorbiendo, reflejando o dispersando esta radiación (NOM-141-SSA1/SCFI-2012).

El Instituto Nacional del Cáncer define a los filtros solares como la sustancia que ayuda a proteger la piel de los rayos perjudiciales del sol. Los filtros solares absorben y esparcen tanto los rayos ultravioleta A, como los B para proteger contra ambos tipos de radiación. El uso de lociones, cremas o geles que contienen filtros solares puede ayudar a proteger la piel del envejecimiento prematuro y el daño que puede conducir al cáncer de piel.

De esta manera, los filtros solares son los componentes o ingredientes activos presentes en las formulaciones de productos de protección solar, cuya estructura química y concentración determinan la actividad fotoprotectora de la formulación (Marín y del Pozo, 2005).

1.3 Radiación electromagnética

La radiación electromagnética consta de campos eléctricos y magnéticos oscilantes, que son mutuamente perpendiculares entre sí y se propagan a la velocidad de la luz. El campo eléctrico se encuentra en el plano vertical y el campo magnético sobre el plano horizontal.

No contienen masa ni carga, pero viajan en paquetes de energía llamados fotones (Percuoco, 2014).

Sus características se observan en la siguiente ecuación:

$$c = v \lambda$$

Donde c = velocidad de la luz, λ = longitud de onda y v = frecuencia.

El valor de la velocidad de la luz es $c = 299792.458$ km/s, un valor que se mantiene constante por lo que cualquier incremento en la longitud de onda resultara en un descenso en la frecuencia. Así, la longitud de onda y la frecuencia son inversamente proporcionales. De ese mismo modo, las ondas más energéticas serán las de menor magnitud en longitudes de onda y mayor magnitud en valores de frecuencia.

El espectro electromagnético es el conjunto de todas las frecuencias posibles a las que se produce radiación electromagnética y se puede clasificar de acuerdo con las longitudes de onda, frecuencia y energía. Se comprende desde radiación con valores de energía y frecuencia bajas que se desplazan en valores de longitud de onda larga llegando hasta radiación de energía y frecuencia altas que se desplazan en ondas cortas (Instituto del Cáncer) como se observa en la figura 1.

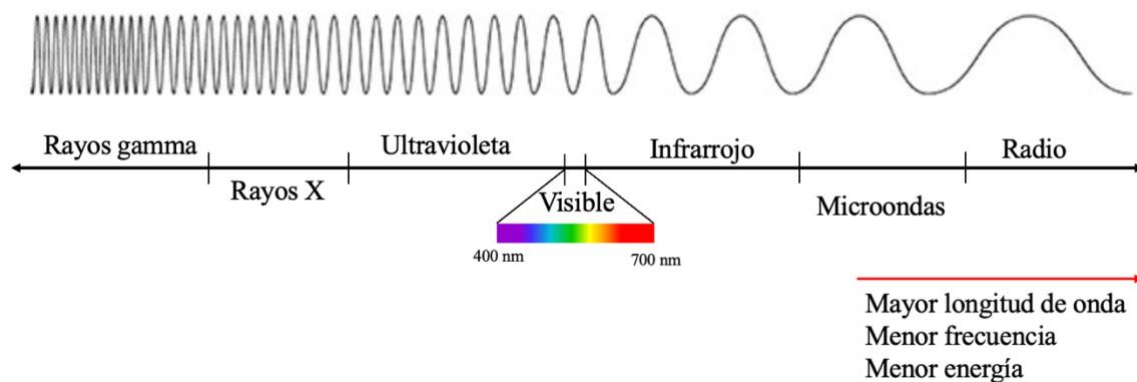


Figura 1. Espectro electromagnético. Autoría propia, modificado de (Hagedorn, 2023).

La radiación solar es la radiación electromagnética que emite el Sol; concretamente es un espectro continuo de emisiones energéticas que recibe diferentes nombres en función de la longitud de onda de la radiación, incluye: rayos cósmicos, rayos gamma, rayos X, rayos UV,

IR, microondas y ondas de radio, en orden decreciente de energía. Los rayos cósmicos, gamma y X se filtran por la atmósfera y por lo tanto no llegan a la Tierra y no representan un peligro para la salud (Mota Duro et al., 2003). Por el contrario, los rayos UV pueden penetrar la atmósfera terrestre al igual que el resto de los espectros de menor energía (Geoffrey et al., 2019).

La radiación solar que recibe la Tierra es de 1.5 kW por hora. Se compone principalmente por radiación infrarroja (IR) en un 50 % que va desde los 750 a los 10,000 nanómetros (nm). Su alta longitud de onda corresponde a ondas de baja energía por lo que no representan un peligro alto para la salud. Sin embargo, penetra hasta la tercera capa de la piel, la cual es la hipodermis y los efectos asociados a su exposición son: sensación de calor, aumento de temperatura y enrojecimiento de la piel debido a que produce vasodilatación (Esteva, 2009). Sumado a lo anterior, pueden potenciar los efectos nocivos de la radiación UV (Barbed, 2003).

Los efectos de la radiación IR sobre la piel pueden ser beneficios para el ser humano ya que estimula la circulación sanguínea, interviene en los fenómenos de termorregulación y sudoración, mediante la cual el organismo secreta ácido urocánico que actúa como un protector natural contra la radiación solar (González Bosquet, 2003).

La luz visible contenida en el rango desde 400 nm hasta los 700 nm es perceptible al ojo humano, abarca las longitudes de onda capaces de estimular los fotorreceptores retinianos y cada una corresponde a un color: morado, amarillo, rojo, azul, verde y naranja. Al llegar a la Tierra, una parte de estas radiaciones se absorbe y otra parte es refleja en el cielo, en el paisaje y en todos los elementos que lo conforman, de esta manera el ser humano es capaz de percibir los distintos colores (Magaluf, 2004). La luz visible llega en un 45 % a la superficie del planeta y penetra la piel hasta la hipodermis sin producir efectos perjudiciales en ella.

El 5 % restante de la radiación que llega a la superficie de la Tierra corresponde a radiación UV que va de los 100 nm a los 400 nm, al tratarse de longitudes de onda de menor magnitud, serán ondas de mayor energía, lo que significa que puede causar daños al organismo (Rezende et al., 2014). La radiación UV es a su vez clasificada en tres bandas: ultravioleta A (UVA), ultravioleta B (UVB) y ultravioleta C (UVC). Cada uno puede tener una variedad de efectos en las células y tejidos, ya que actúan en las proteínas, ácidos nucleicos y ADN (Bernabéu, 2007).

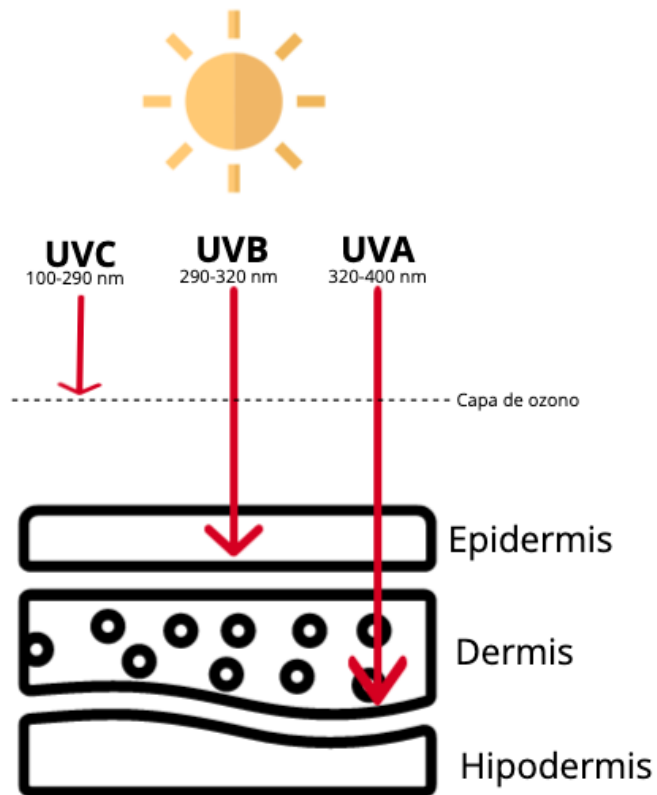


Figura 2. Penetración de rayos UV en distintas capas de la piel. Autoría propia, [8,108].

Los rayos UVC (100-290 nm) son los rayos UV más energéticos y por ende los más peligrosos. Sin embargo, se absorben por la capa de ozono sin llegar a la superficie de la Tierra como se observa en la Figura 2. En consecuencia, no presentan un peligro para el ser humano.

La radiación UVB (290-320 nm) compone entre el 5 y 10 % de la radiación UV que alcanza la superficie del planeta. Se absorbe mayoritariamente en la capa externa de la piel, es decir, la epidermis (Figura 2 y Tabla 1). La piel responde a la radiación con mecanismos de protección fisiológica, se estimula la producción de células para aumentar el grosor de la epidermis que actúa como barrera a agresiones externas, y se activa la producción de melanina mediante una mayor actividad de la tirosinasa, una enzima fundamental en la síntesis de melanina. Este proceso genera un bronceado duradero y visible que aparece a los 2-3 días de la exposición. El bronceado otorga un Factor de Protección Solar (FPS) a la piel entre 2 y 4.

Tabla 1. Tipos de radiaciones UV y alteraciones en la piel. Donde N/A es no aplica.
 Autoría propia, [8,108].

Radiación UV	Porcentaje que llega a la atmósfera	Capa de la piel afectada	Alteración en la piel
UVC	Se detiene en la capa de ozono.	N/A	N/A
UVB	5-10%	Epidermis	Bronceado duradero, quemaduras, cáncer
UVA	90-95%	Epidermis, dermis	Bronceado inmediato, fotoenvejecimiento, tumores y cáncer

1.4 Factor de protección solar

El factor de protección solar o SPF (Sun Protection Factor por sus siglas en inglés) es un valor numérico que indica la energía solar que se requiere para producir quemaduras en piel protegida con relación a la cantidad requerida para producir quemaduras en la piel sin protección (Barbed, 2003). En otras palabras, es la relación entre el tiempo necesario para la aparición de un eritema usando filtro solar y el tiempo necesario para generar el mismo eritema sin filtro solar. A mayor valor de SPF, mayor será la protección que se obtendrá contra quemaduras solares a una dosis adecuada. Por ejemplo, un SPF de 50 colocado en la piel tardará 50 veces más en la aparición de un eritema comparado a tener la piel sin protección.

Por otra parte, la radiación UVB induce una cascada de citocinas que resultan en una respuesta inflamatoria que causan eritemas, quemaduras y daños en la función barrera de la piel. Se absorbe a través del ADN y provoca rearrreglos moleculares, de manera que genera mutaciones, que al acumularse son capaces de generar cáncer.

La radiación UVA (320 - 400 nm) es predominante ya que representa entre el 90 y 95 % de los rayos UV, son los de menor energía y de onda más larga por lo que logran penetrar de manera más profunda en las capas de la piel alcanzando la epidermis y la dermis (Figura 2), los rayos UVA activan la oxidación de melanina que ya se encuentra presente en la epidermis y genera un bronceado inmediato que inicia a los 30 minutos de la exposición, pero se atenúa en pocas horas.

A largo plazo, los rayos UVA generan especies reactivas de oxígeno (ROS) en exceso, lo que causa un daño al ADN y puede alterar genes de supresión tumoral y cáncer. La radiación UVA participa en el fotoenvejecimiento ya que altera la vascularización de la dermis y produce cambios en el colágeno que se traduce en arrugas y manchas en la piel. También es capaz de causar daños oculares debido a que la córnea y el cristalino actúan como filtro y absorben la radiación UV.

Para que un protector solar sea efectivo, debe ser capaz de proteger la piel de ambas radiaciones que llegan a la superficie terrestre: UVA y UVB.

1.5 Clasificación de filtros solares

Los filtros solares se clasifican de tres maneras de acuerdo con su mecanismo de acción. Siendo estos: físicos, químicos y biológicos.

1.5.1 Filtros físicos

Los filtros físicos, también llamados filtros inorgánicos son minerales opacos que actúan reflejando y/o desviando la mayor parte de la radiación ultravioleta al formar una “pantalla solar” sobre la piel, proporcionan un amplio espectro ya que protegen de rayos UVA, UVB, IR y luz visible, su eficiencia depende del tamaño de partícula y su capacidad de dispersión y reflexión de la luz (Geoffrey et al., 2019).

Son partículas que se quedan sobre la capa cornea de la piel sin absorberse a nivel sistémico, se acumulan en los orificios poli-sebáceos por lo que se reduce el riesgo de sensibilización y son considerados seguros para las pieles sensibles (Bautista Borrachero, 2019). Se recomienda su uso en niños, casos de dermatitis, alergias presentes en la piel, cicatrices, eritemas, entre otras.

Sus propiedades físicas reflectivas pueden dejar un terminado blanco sobre la piel conocido como efecto mimo. Sin embargo, la opacidad y tonalidad blanquecina ha sido mejorada al disminuir el tamaño de partícula mediante micronizaciones y así, tener filtros físicos transparentes a la luz visible. El uso general de estos componentes inorgánicos en la formulación de protectores solares es en forma de nanopartículas (menos de 100 nm). El tamaño incrementa la aceptación cosmética ya que disminuye el efecto mimo.

Los más utilizados son óxidos metálicos, como lo son el dióxido de titanio (TiO_2) y óxido de zinc (ZnO). Sin embargo, existen otros como carbonato de calcio, carbonato de magnesio, óxido de magnesio y cloruro de hierro (Mota Duro et al., 2003).

El óxido de zinc provee un amplio espectro de protección en las regiones UVA y UVB, mientras que el dióxido de titanio ofrece mayor protección frente a los rayos UVB.

El dióxido de titanio tiene aplicaciones variadas, ya que se utiliza como ingrediente en protectores solares, pinturas, colorante de alimentos, entre otros. Existen preocupaciones acerca de su seguridad y posibles efectos cancerígenos. La exposición al dióxido de titanio puede ocurrir de múltiples maneras. Mediante la inhalación del polvo en las plantas de producción que afecta principalmente a trabajadores. Y también, mediante la posible absorción a través de la piel en productos cosméticos o su ingesta en productos alimenticios (Hansa et al., 2023).

Su uso es controversial, debido la evidencia disponible no ha podido descartar efectos nocivos para la salud humana, en particular, propiedades cancerígenas de la sustancia. En el 2006 fue clasificado como posible cancerígeno para humanos (grupo 2B) por la Agencia Internacional de Investigación de Cáncer (IARC). La evidencia disponible fue catalogada suficiente para animales, pero inadecuada para considerarse en humanos. Por esta razón, los resultados no se consideraron lo suficientemente sustanciales para alguna otra clasificación.

Ante esta situación, Francia presentó una propuesta para clasificarlo en la Unión europea. El comité de evaluación de riesgos de la Agencia Europea de Productos Químicos (ECHA) concluyó que el TiO_2 requiere una clasificación como presunto carcinógeno humano por inhalación (Categoría 2) según el reglamento CLP (para clasificación, etiquetado y envasado de productos químicos). Dicha clasificación fue anulada debido a los resultados no concluyentes que se habían presentado anteriormente (Guseva Canu et al., 2020; Hansa et al., 2023).

Recientemente, tras una reevaluación de resultados de dióxido de titanio por parte de la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA), la Comisión Europea publicó en el 2022 en el Reglamento Europeo 2022/63, la prohibición dióxido de titanio en los alimentos. Debido a la genotoxicidad tras el consumo, es decir, la capacidad de una sustancia a dañar el ADN. A pesar de que las pruebas de los efectos tóxicos siguen siendo poco concluyentes, no

se descartó la preocupación por la genotoxicidad y establecer un nivel seguro para la ingesta diaria del aditivo alimentario.

Se necesitan más estudios epidemiológicos para evaluar las posibles asociaciones entre las diferentes características físico-químicas de la exposición al TiO₂ y su impacto en la salud humana. Esto permitiría fortalecer la evidencia sobre la cual construir la regulación más adecuada y garantizar un uso seguro dada cualquier ruta de exposición de cualquier forma o tamaño de partícula de TiO₂.

1.5.2 Filtros químicos

Los filtros químicos u orgánicos son moléculas orgánicas con grupos cromóforos con estructura resonante que actúan mediante la absorción de luz UV, captan la energía incidente y la emiten en forma de energía térmica generando un cambio en su estructura molecular (González Bosquet, 2003; Marín & del Pozo, 2005). Pasan de un nivel energético fundamental a uno excitado. Se impide así la transmisión de la radiación a los tejidos subyacentes y, se evitan los efectos negativos sobre ellos (Bonet, 2010). Posteriormente, regresan a su estado fundamental emitiendo la energía a través de una serie de transiciones vibracionales. Entonces, si no se produce degradación de los filtros UV, pueden absorber fotones adicionales y repetir el proceso (Giokas et al., 2007).

Los filtros solares químicos se encuentran constituidas por uno o varios anillos aromáticos, teniendo presentes dobles enlaces carbono-carbono conjugados con una alta deslocalización electrónica y generando un elevado coeficiente de absorptividad molar en la zona UVA y UVB (Ferrero, 2013) .

Al presentar una mayor fluidez, su aplicación es más simple y cómoda. Proporciona un acabado estético ya que al absorberse no deja una capa blanca en comparación con los filtros físicos, por lo que cosméticamente son más aceptables. A pesar de ello, pueden absorberse por la piel por lo que pueden llegar a presentar sensibilidad y reacciones alérgicas. Por lo mismo, no se aconseja aplicarlos en niños ni en pieles sensibles.

Según la longitud de onda que la molécula pueda absorber, se clasifican como filtros selectivos para radiación UVA o UVB. Los filtros químicos UVA absorben la luz de 320 a 400 nm y se utilizan benzofenonas, antranilatos y dibenzoilmetanos. Los filtros químicos UVB absorben la luz en el intervalo de 280 a 320 nm, y su máximo de absorción es entre 305

y 310 nm, se utilizan paraaminobenzoatos, salicilatos, cinamatos, derivados del alcanfor y benzimidazoles (Esteva, 2009).

La combinación de ambos filtros químicos en la proporción adecuada en un mismo producto hace posible que se complementen sus efectos, de modo que se consigue proteger la piel frente a un espectro más amplio de radiaciones.

Los filtros químicos se pueden clasificar en diferentes familias según su estructura química.

Benzofenonas

Las benzofenonas son cetonas aromáticas fotoestables usadas a nivel mundial que no producen fotosensibilidad, los derivados de las benzofenonas son dos anillos de benceno unidos por un grupo carbonil, son capaces de absorber en la banda de UVB y en la banda de UVA (Ramos et al., 2015). El derivado más empleado es la benzofenona-3 con concentraciones permitidas en un rango del 5 al 10 % alrededor del mundo.

Derivados del alcanfor

Los derivados de alcanfor son clasificados como terpenoides. El alcanfor 4-metilbencilideno (4MBC) es un filtro utilizado en muchos protectores solares. Se clasifica como un filtro UVB ya que absorbe más eficientemente en el rango de 290 - 320 nm. Existe como isómero cis (Z) o trans (E) debido al doble enlace exocíclico de carbono-carbono. Dentro de productos solares, se encuentra presente como el isómero trans, pero al ser expuesto a radiación UV, pasa a la configuración cis (Santos et al., 2012).

Dibenzoilmetanos

Los derivados del dibenzoilmetano contienen un derivado aromático de 1,3-dicetona de la acetilacetona, donde ambos grupos metilo han sido sustituidos por grupos fenilo. Se utilizan como filtros UVA y el más común es el 4-terc-butil-40-metoxidibenzoilmetano (BMDM). Se encuentra principalmente en su forma enólica con una de absorción máxima en 350 nm.

Para-aminobenzoatos (PABA)

El PABA fue uno de los primeros filtros químicos aprobados y comercializados en el mundo. El compuesto se une a los queratinocitos presentes en la epidermis mediante puentes de hidrógeno (Moreno & Hernando Moreno, 2010). Sin embargo, puede presentar riesgo de dermatitis de contacto. Por consiguiente, se desarrollaron derivados del PABA, estructuralmente es un anillo de benceno sustituido con un grupo amino y un grupo carbonil en posición para, se logra mediante la esterificación de grupo carbonilo y la sustitución del

nitrógeno (Ramos et al., 2015). Algunos derivados empleados son: Etilhexil-dimetil-PABA, gliceril-PABA y PEG 25-PABA.

Cinamatos

Los derivados de cinamatos son compuestos que contienen ácidos carboxílicos insaturados. El más utilizado es el etilhexilmetoxicinamato (EHMC), un filtro utilizado en la región UVB. Debido al doble enlace carbono-carbono puede existir como isómero cis (Z) o trans (E). La máxima concentración permitida es de 10 %. Se ha comprobado que tiene capacidad de proteger frente a la inmunosupresión producida por la radiación solar (Barbed, 2003).

Salicilatos

Los derivados de salicilatos contienen un grupo ácido monohidroxibenzoico. El homosalato, octisalato y salicilato trolamina cubren un espectro de 290 a 310 nm. Proveen un factor de protección bajo. Por tanto, se utilizan para incrementar la potencia de otros absorbentes UVB. Presentan gran perfil de seguridad y pueden solubilizar otros ingredientes.

Crilenos

Los derivados de crilenos contienen acrilatos aromáticos. El octocrileno es de los más utilizados ya que cubre ambas bandas UV. En la figura 3 se puede observar el mecanismo de acción de filtros físicos y filtros químicos.

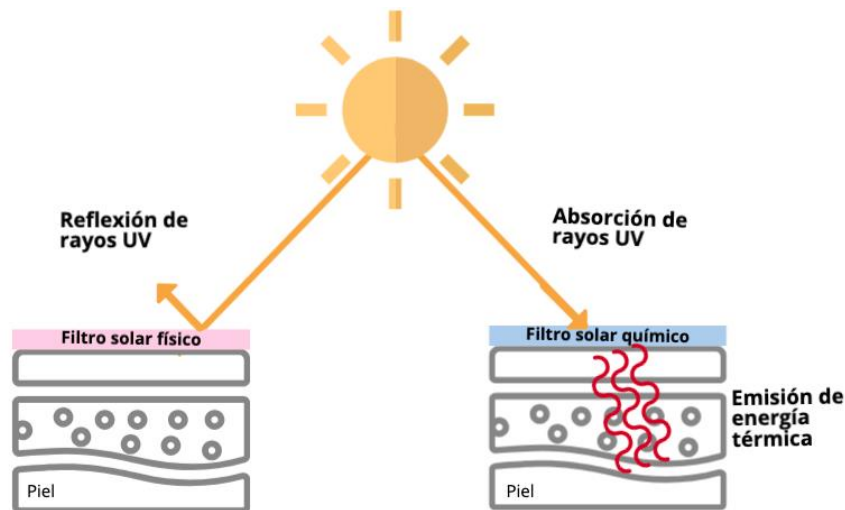


Figura 3. Mecanismo de acción de filtros solares físicos y químicos. Autoría propia, [12, 50 53, 55, 90].

1.5.3 Filtros biológicos

Los filtros biológicos no son clasificados como filtros solares ya que no absorben, desvían, reflejan ni dispersan la radiación solar. Se trata de moléculas con propiedades antioxidantes que neutralizan las especies reactivas de oxígeno antes de que lleguen a las células evitando los daños en el ADN responsables del envejecimiento cutáneo y del cáncer fotoinducido estimulando el sistema inmunológico cutáneo ((Bautista Borrachero, 2019; De la Torre Iglesias y Álvarez Álvarez, 2010).

Los más utilizados son la vitamina A, vitamina C (ácido ascórbico), vitamina E y sus derivados. Se suelen elaborar con aceite de germen de trigo, sésamo, aguacate o extractos de áloe vera, caléndula o cáscara sagrada.

Conforme se han conocido los efectos que tiene la radiación solar sobre el sistema inmune, se han empezado a incorporar estos activos biológicos que estimulan de forma inespecífica el sistema inmunológico de la piel a pesar de poder tener una mayor o menor eficacia de protección solar.

Por lo que actualmente, se realiza una combinación de activos con la finalidad de sinergizar su efecto y se cumple con una protección de amplio espectro utilizándolos en combinación con filtros físicos y químicos. Los más utilizados se enlistan en la Tabla 2.

Tabla 2. Clasificación de filtros solares. Autoría propia, [5, 7, 42, 96, 107, 119, 120].

Filtros Solares	Espectro de acción
Físicos	
Dióxido de titanio	UVA-II, UVB
Óxido de zinc	UVA-I, UVA-II, UVB
Químicos	
Benzofenonas	
Benzofenona-3	UVA-II, UVB
Benzofenona-4	UVA-II, UVB
Benzofenona-5	UVA
Benzofenona-8	UVA-II, UVB
Dibenzoilmetanos	
Butil metoxidibenzoilmetano	UVA-I
Derivados de alcanfor	
Acido tereftaliliden dicanfor sulfónico	UVA-I, UVA-II
3-benciliden alcanfor	UVB
Metosulfato de alcanfor benzalconio	UVB
4-Metilbenciliden alcanfor	UVA-II, UVB
Poliacrilamidometil benciliden alcanfor	UVB
Para-aminobenzoatos	
PABA	UVB
Etilhexil dimetil PABA	UVB
PEG-25 PABA	UVB
Cinamatos	
Cinoxato	UVB
Etilhexil metoxicinamato	UVA-II, UVB
Isoamil p-metoxicinamato	UVA-II, UVB
Salicilatos	
Homosalato	UVA-II, UVB
Salicilato de etilhexilo	UVA-II, UVB
Salicilato de TEA	UVB
Crlenos	
Octocrileno	UVA-II, UVB
Biológicos	
Vitamina A	N/A
Vitamina C	N/A
Vitamina E	N/A

1.6 Problemática: Contaminación del medio ambiente por la presencia de filtros solares

1.6.1 Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes (CE) son compuestos xenobióticos que provienen de síntesis química por actividad humana y que son ajenos a la naturaleza. Son compuestos que recientemente se identificaron como peligrosos para el medio ambiente y, por lo tanto, carecen de una regulación ambiental. Estos incorporan gran variedad de compuestos tales como antibióticos, drogas, esteroides, hormonas, aditivos industriales, micro-plásticos, filtros solares, entre otros (UNEP, 2020; Vandermeersch et al., 2015).

Debido a su liberación creciente y continua, las concentraciones encontradas tienen un efecto perjudicial en el medio ambiente acuático. La mayoría de estos compuestos se encuentran en concentraciones a niveles de traza y ultratrazas. Ergo, la preocupación acerca de su presencia en diferentes compartimentos acuáticos de agua, sedimentos y biota ha incrementado (Ebele et al., 2017).

Los productos de cuidado personal (PCP) describen un amplio grupo de productos utilizados en el día a día del ser humano con el fin de mejorar la calidad de vida, dentro de esta categoría se encuentran los productos cosméticos. Los PCP son una clase de contaminantes emergentes que ingresan principalmente al medio ambiente a través del lavado de ropas, duchas y al ser excretados por el cuerpo humano (Birch et al., 2015). Los filtros solares están presentes dentro de esta categoría ya que pueden acumularse en el medio ambiente, primordialmente el acuático y causar efectos adversos.

1.6.2 Filtros solares en el medio ambiente acuático

Una de las maneras efectivas de prevenir los efectos nocivos de la radiación solar es el uso de protector solar, que son productos cosméticos de aplicación tópica que contienen filtros solares. La toma de conciencia por parte de la población sobre los efectos dañinos generados en la piel al exponerse a la luz ultravioleta combinado con un aumento en popularidad de turismo en zonas costeras ha causado un aumento en el uso de protectores solares. Por ende, ha ocurrido un incremento en la detección, presencia y persistencia de los filtros dentro del ecosistema que han sido identificados como contaminantes emergentes dentro del ambiente marino.

Los contaminantes orgánicos presentes en el agua marina representan un peligro ya que muchos permanecen químicamente activos provocando efectos agudos y crónicos para organismos debido a su acumulación en el ecosistema y como consecuencia, puede ocurrir la pérdida de hábitats y de biodiversidad (Jiang et al., 2014).

El turismo en zonas costeras ha presentado un incremento acelerado en las últimas décadas. Los filtros solares son liberados directamente a los mares por medio de actividades recreativas, al desprenderse de la ropa y piel o de manera indirecta, a través de los efluentes provenientes de plantas de tratamiento de aguas residuales (EDARs) donde no son removidos completamente, por descargas industriales y por descargas de agua doméstica. La fuente de los filtros en las aguas residuales es la ducha y lavado de ropas, y en el caso del agua de baño, es a través de la absorción en la dermis y posteriormente en la sangre y su eventual excreción en la orina como el compuesto original y sus metabolitos (Campos et al., 2017; Ekpeghere et al., 2016; Montesdeoca-Esponda et al., 2018).

Por otra parte, en lugares donde existe un escaseo de agua, no solo existe una afectación a la vida marina puesto que se reutilizan las aguas residuales para el riego de alimentos y otras actividades (Ekpeghere et al., 2016). En consecuencia, realizar el monitoreo por contaminación de filtros solares en fuentes hídricas es de suma importancia. Para impulsar la concientización, y la creación de alternativas como es el uso de filtros solares biodegradables para minimizar su impacto sobre el ecosistema.

En la costa mediterránea francesa se estima que por cada 3,000 asistentes al día se liberan 52 kg de productos de protección solar dando un total de 1.4 toneladas mensuales (Labilie et al., 2020). Otro estudio en la zona costera de Texas estima que se liberan anualmente 477 kg de EHMC, 318 kg de octocrileno y 159 kg de BP-3 (Sharifan et al., 2016).

Una vez que los filtros ingresan al ambiente marino de manera directa o indirecta, el destino y el impacto que tendrán depende de sus propiedades fisicoquímicas y su degradabilidad. La mayoría de los filtros son hidrofóbicos, de baja solubilidad en agua y por lo tanto no se acumulan en grandes concentraciones en la columna de agua, pero se ha encontrado que su presencia en muestras de agua predomina en las capas superficiales del océano.

Bioacumulación y biomagnificación

Al no degradarse fácilmente, se acumulan también en superficies sólidas como sedimentos y organismos acuáticos, lo que causa un impacto directo en el ecosistema (Montesdeoca-Esponda et al., 2018).

La bioacumulación se refiere a la acumulación neta de una sustancia química en un organismo vivo a partir de una exposición combinada de la sustancia que se encuentra presente en el agua, los alimentos y sedimentos. Puede definirse como la relación de absorción de la sustancia química en el organismo vivo sobre la cantidad de la sustancia química presente en el ambiente en el cual vive. Las sustancias que se encuentren bioacumuladas en alguna especie, pueden transferirse a las especies de mayor rango en las redes tróficas, de esta manera también se exponen a todas las sustancias que lleguen a acumular las especies de orden inferior, dicha exposición se conoce como biomagnificación (Lebaron, 2022; Molins Delgado, 2017).

La bioacumulación de los filtros solares en biota y sedimentos depende de las propiedades fisicoquímicas de cada compuesto. El coeficiente de distribución octanol agua ($\log_{K_{ow}}$) es una medida de la hidrofobicidad o la afinidad hacia los lípidos de una sustancia disuelta en agua y se refiere la relación entre la concentración que existe entre la fase de n-octanol (que representa los lípidos en la biota) y la fase acuosa en el equilibrio. Los compuestos químicos con valores altos de $\log_{K_{ow}}$ tienden a acumularse en los tejidos lipídicos de los organismos y también, se acumulan en los suelos y sedimentos.

Por el contrario, los compuestos con valores bajos de $\log_{K_{ow}}$ tienden a distribuirse en el agua. Valores de $\log_{K_{ow}}$ menores a 1 son considerados hidrofílicos, mientras un valor de $\log_{K_{ow}}$ mayor a 4 indica hidrofóbicidad. Dado que la mayoría de los filtros ultravioleta son sustancias lipófilas con un alto coeficiente $\log_{K_{ow}}$ en el rango de 4 a 8 y poco biodegradables, tienden a acumularse en la biota. Por otra parte, la solubilidad en agua es otra propiedad que nos proporciona información sobre su distribución dada particularmente entre el sedimento y el agua. (Cadena-Aizaga et al., 2020).

Fotodegradación y fotoreactividad

La estabilidad de los filtros solares es un requisito esencial para asegurar la fotoprotección y seguridad del ser humano. Sin embargo, estudios han reportado que algunos filtros solares químicos se fotodegradan ante la presencia de luz solar debido a que son incapaces de

convertir la energía absorbida, por lo que la molécula permanece excitada y reacciona químicamente. Este proceso provoca una modificación en sus propiedades físicas y lleva a cabo la formación de productos indeseados. Algunos filtros solares químicos generan especies reactivas de oxígeno frente a estas condiciones (Santos et al., 2012).

En las aguas superficiales del ecosistema marino ocurren dos procesos:

- 1) Fotólisis directa: Los compuestos orgánicos absorben la luz UV y se transforman.
- 2) Fotólisis indirecta: Ocurre mediante otros compuestos presentes como materia orgánica disuelta, especies ROS y compuestos inorgánicos (Giokas & Vlessidis, 2007; Sánchez-Quiles & Tovar-Sánchez, 2015a).

Durante la fotólisis algunos filtros pasan por una fotoisomerización e incluso ocurren rupturas irreversibles de enlaces. Debido a la fotodegradación, los filtros no son detectados porque se encuentran ahora en forma de productos de transformación (Cadena-Aizaga et al., 2020).

La fotoisomerización de algunos filtros UV orgánicos puede ocurrir como es el caso del 4-MBC, mientras que otros como la benzofenona-3 sufre desmetilación para producir benzofenona-1. El EHMC puede sufrir fotoisomerización y fotodegradación para obtener varios isómeros dímeros y ciclo-dímeros (Sánchez-Quiles y Tovar-Sánchez, 2015; Santos et al., 2012).

El agua de alberca requiere de procesos de desinfección para proteger al ser humano de organismos patógenos, se utilizan desinfectantes que contienen cloro, el cuál reacciona con compuestos orgánicos presentes en el agua de la alberca produciendo una variedad de compuestos orgánicos clorados. Los filtros UV orgánicos pueden producir varios compuestos orgánicos clorados, relacionados con efectos adversos para la salud de los seres humanos (Sánchez-Quiles y Tovar-Sánchez, 2015; Santos et al., 2012).

Las personas que nadan en albercas están expuestas a los productos químicos utilizados para desinfectar el agua, así como a los productos derivados de desinfección. Las vías de exposición son la inhalación, ya que algunos compuestos son volátiles, el contacto, la absorción a través de la piel y la ingestión al tragar agua. La exposición a estos compuestos se ha relacionado con efectos adversos para la salud, como un mayor riesgo de asma y otras enfermedades respiratorias, así como el cáncer de vejiga (Richardson et al., 2010).

Los derivados de los filtros solares, o productos de transformación también pueden presentar toxicidad debido a su interacción con las células y causar un daño al ADN de los organismos vivos. Además, los otros ingredientes presentes en la formulación también pueden afectar la estabilidad de los filtros solares.(Jesús et al., 2022).

Asimismo, los filtros solares físicos pasan por procesos de fotooxidación y fotodegradación al ser expuestos a la luz solar. Los estudios han demostrado que los filtros físicos se fotooxidan, producen ROS y causan toxicidad fotocatalítica al inducir estrés oxidativo en los organismos acuáticos. Las nanopartículas se encuentran normalmente recubiertas de Al_2O_3 o SiO_2 con el fin de proteger la piel de las especies ROS. Sin embargo, al ingresar al océano este recubrimiento se disuelve permitiendo, la formación de especies ROS (Sánchez-Quiles y Tovar-Sánchez, 2014).

Nanopartículas

Los estudios sobre las nanopartículas derivadas de los productos de protección solar en organismos acuáticos y su toxicidad apenas comienzan a ser una preocupación y de interés para la comunidad científica, en comparación con los estudios de nanopartículas crudas. Las nanopartículas sin procesar entran en contacto con el medio ambiente marino y su interacción comprende procesos de adsorción y absorción causando daños a los organismos acuáticos.

Cuando entran al medio ambiente acuático su destino puede tomar rutas alternas de mayor predominancia a las ya antes mencionadas. Puede ser la dispersión, agregación o pueden disolverse y liberar iones metálicos que se acumulan en los sedimentos o se bioacumulan en los organismos.

El nZnO se disuelve rápidamente en agua y forma cationes hidratados de Zn^{2+} que presenta toxicidad en la biota marina distinta a las nanopartículas. En cambio, el nTiO_2 es más estable e insoluble en agua, por lo que tiende a agregarse en partículas más grandes y se suspende o precipita al fondo del mar (Yuan et al., 2022).

Sin embargo, su comportamiento dentro del ambiente se ve afectado por el recubrimiento presente en las nanopartículas y factores físicos y químicos, como son las corrientes oceánicas, las olas y la alta salinidad que darán lugar a reacciones de agregación y disolución. Por ende, su estructura, distribución y efectos tóxicos cambiarán constantemente (Sánchez-Quiles y Tovar-Sánchez, 2014).

Biodegradación

La biodegradación constituye otra posible ruta de degradación para algunos filtros químicos. La biodegradación es el proceso de descomposición de una sustancia mediante la acción de organismos vivos (Ferrero, 2013). La figura 4 muestra un esquema de las fuentes de ingreso de los filtros solares físicos y químicos al medio ambiente acuático y los diversos procesos que pueden suceder dependiendo de las propiedades fisicoquímicas y la degradabilidad de cada filtro.

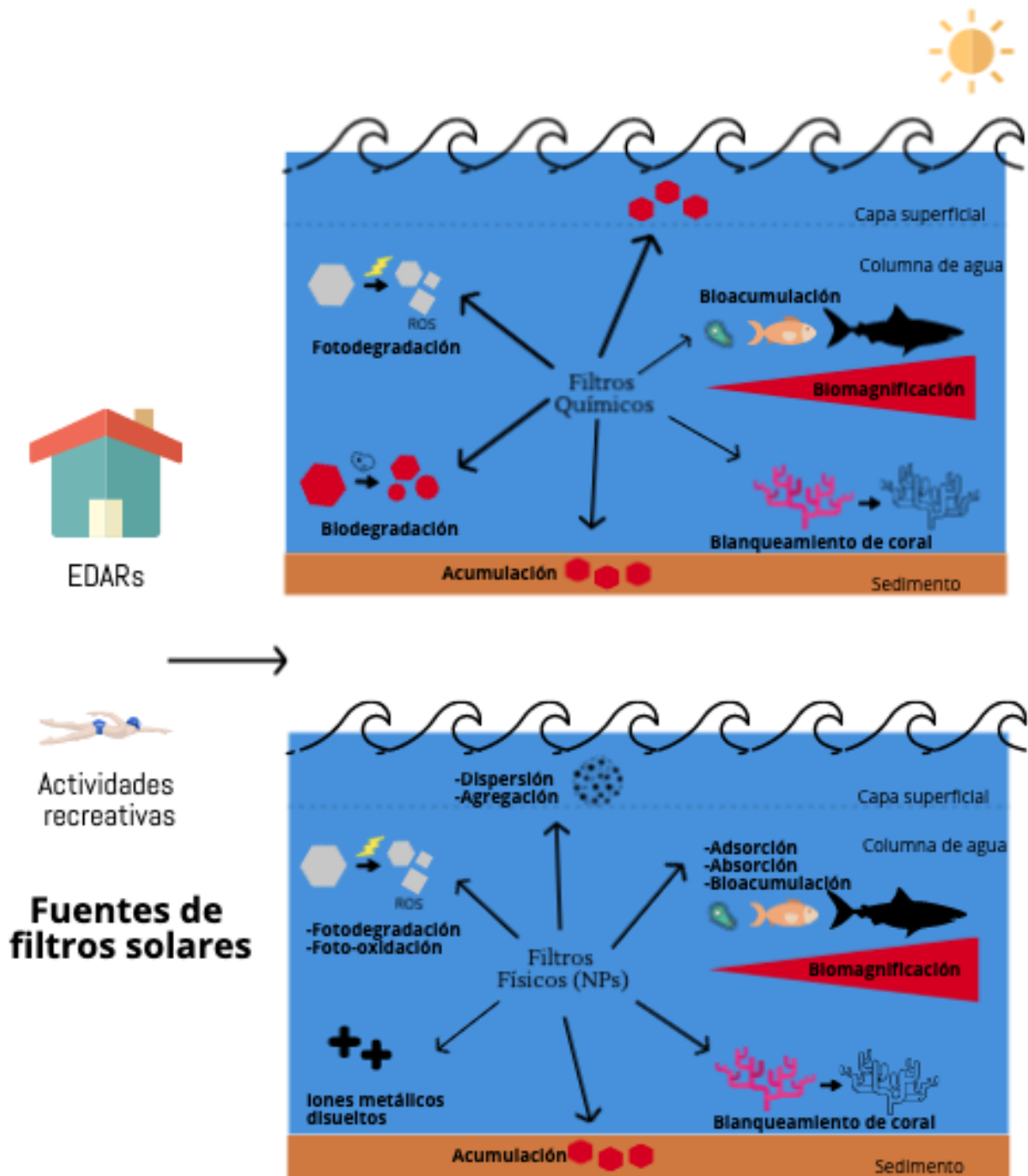


Figura 4. Fuentes, presencia y destino de filtros solares químicos y físicos en el medio ambiente acuático. EDARs, plantas de tratamiento de aguas residuales. Autoría propia, modificado de (Lebaron, 2022).

1.6.3 Efectos nocivos en la vida marina

Los filtros UV en las especies del medio ambiente acuático pueden provocar una variedad de efectos, que incluyen toxicidad aguda y crónica, toxicidad reproductiva, anomalías en el

desarrollo y el comportamiento de los organismos vivos, blanqueamiento de corales y alteración de las funciones endocrinas en diferentes especies (Lebaron, 2022).

Algas

Los filtros que se acumulan en biota pueden ser metabolizados o pasar por un proceso de biomagnificación por la cadena alimenticia. Por esta razón, el impacto de los filtros solares en el medio ambiente marino se ha estudiado partiendo de los productores primarios, la base de la cadena trófica.

El fitoplancton es un microorganismo autótrofo sumamente importante que representa el alimento primario para muchas especies marinas. Se encuentra suspendido en la parte superficial del océano donde obtienen la luz solar que requieren para poder vivir y crecer (NOAA, 2023). Realizan el proceso de fotosíntesis donde interviene dióxido de carbono (CO₂), luz solar y nutrientes para producir compuestos orgánicos y oxígeno (O₂) que es liberado al ambiente (Fundación UNAM, 2019).

Este microorganismo es responsable la fijación fotosintética de CO₂ en un valor de alrededor de 50×10^{15} g C anualmente (Marañón, 2009). Por esta razón, se estima que alrededor del 50 % del oxígeno presente en el planeta se obtiene a través de la fotosíntesis que realiza el fitoplancton (López, 2019).

La presencia de contaminantes que son vertidos al mar presenta un peligro que puede impactar fuertemente su ambiente. Un estudio realizado con alga verde *Tetraselmis* en presencia de filtros solares mostró que las algas se ven afectadas en su crecimiento, el volumen celular, la fluorescencia y su actividad metabólica (Thorel et al., 2020). Los resultados sugieren que los filtros solares tienen efectos tóxicos en especies en la base de las cadenas tróficas, las cuales pueden repercutir gravemente en niveles tróficos más altos mediante la biomagnificación.

Peces

La mayoría de los estudios ecotoxicológicos sobre el efecto de los filtros UV se han realizado en diferentes especies de peces en pruebas *in vitro* e *in vivo*. Se ha encontrado que los activos impactan en la mortalidad, comportamiento y actividad hormonal estrogénica (Ozáez et al., 2013; Schlumpf et al., 2001). Además, se ha demostrado que algunos tienen múltiples actividades en disruptores endocrinos, interfieren con los procesos normales de desarrollo y el ciclo reproductivo de organismos vivos expuestos ya que se han identificado efectos

adversos sobre la fecundidad y la reproducción (Carve et al., 2021; Gago-Ferrero et al., 2012). Los estudios sugieren información relevante sobre los efectos *in vitro* e *in vivo* en diferentes especies marinas, pero los efectos de exposición a largo plazo aún son desconocidos.

El consumo de productos del mar, por su reconocido valor como parte de una dieta saludable, desempeña un papel importante en la dieta de muchos países, los seres humanos pueden estar expuestos a los filtros UV directamente mediante el uso de cosméticos o indirectamente a través de la cadena alimentaria. La ingesta de filtros solares a través del consumo de mariscos contaminados, juega un papel importante en la exposición humana.

Un estudio realizado en con comida de mar comercializada en la Unión Europea encontró la presencia de 9 filtros solares químicos. Los resultados mostraron que la exposición humana a los filtros solares, estimada a partir de los valores de concentración encontrados en los mariscos y el consumo diario de las especies de mariscos, estaban por debajo de los valores de referencia toxicológicos (Cunha et al., 2018).

Sin embargo, futuras investigaciones con el mismo enfoque son requeridas, que abarquen múltiples rutas de exposición, posibles efectos sinérgicos con otros contaminantes ambientales, efectos del procesamiento de mariscos y su preparación antes de consumo. Todo esto para conocer y equilibrar los posibles riesgos de exposición con los beneficios del consumo de los mariscos.

Arrecifes de coral

El arrecife de coral es un ecosistema marino responsable de albergar millones de especies de peces, invertebrados y algas (Hoegh-Guldberg, 1999), por esta razón es un componente crítico dentro del medio ambiente. Los corales pertenecen a la familia *Cnidaria* y están formados por animales llamados pólipos de cuerpo blando. Los pólipos utilizan calcio del agua de mar para construir esqueletos de piedra caliza en forma de copa, una numerosa (Hansa et al., 2023) cantidad de pólipos crea la unión contigua de copas y cuando muchas colonias crecen cerca resultan en los arrecifes de corales (Gilbert, 2012).

Los corales realizan simbiosis con las algas *zooxanthellae*. Las algas viven dentro de los pólipos y proporcionan los colores vibrantes del coral. Adicionalmente, su proceso de fotosíntesis provee de energía a los corales.

Los arrecifes de coral reducen la acción de las olas que se da en las costas y son capaces de proteger de inundaciones, erosiones y daños causados por tormentas, esto permite la formación otros ecosistemas que proveen hábitats para otros organismos. Por el lado contrario, presentan una gran atracción turística responsable de la generación de billones de dólares para los países que cuentan con este ecosistema (Hoegh-Guldberg, 1999).

El cambio climático es responsable de causar temperaturas elevadas en el océano, la acidificación de océanos, un incremento del nivel del mar, un aumento en la frecuencia e intensidad de tormentas, una alta exposición a la radiación solar, entre otros. Dichos factores desempeñan un papel importante para la decadencia de los corales.

Cuando los corales se enfrentan a estrés oxidativo debido a estos factores, expulsan a las algas de su interior y el color del coral se vuelve blanco, si las algas no vuelven a poblar el coral, este proceso conlleva generalmente a la desaparición del coral ya que una exposición continua al estrés puede llevar a su mortalidad (Jovanović y Guzmán, 2014; Schneider y Lim, 2019). Una cantidad numerosa de estos eventos genera la destrucción de completa del ecosistema de arrecifes de corales seguido de una disminución en la biodiversidad de especies marinas que viven dentro de este ecosistema.

La presencia de contaminantes físicos, biológicos y químicos pueden impactar negativamente a los corales como es el uso continuo y creciente de productos de protección solar. Los filtros solares químicos contribuyen al blanqueamiento rápido y completo de corales inclusive en concentraciones bajas. Estudios *in situ* demostraron que los corales ante la presencia de estos contaminantes emergentes liberan las algas de su interior en un rango de 18 a 48 horas después de ser expuestas y al cabo de 96 horas el coral presenta blanqueamiento total. Entre los ingredientes analizados, los filtros orgánicos BP-3, 4-MBC y EHMC provocaron un blanqueamiento completo. Las algas expulsadas presentan daño parcial o total debido a una infección viral inducida por los activos de protección solar (Danovaro et al., 2008).

Los filtros físicos y químicos también pueden afectar a la salud de los corales de manera indirecta. Al encontrarse libremente en las aguas superficiales, absorben o reflejan la radiación ultravioleta y la transfieren en forma de energía térmica en partes localizadas de agua, de esta manera promueven las elevadas temperaturas que llevan al blanqueamiento del coral.

También, al encontrarse en el agua, impiden que los rayos UV se transmitan hacia las algas y se inhibe el proceso de fotosíntesis de estas (Fivenson et al., 2021).

1.6.4 Regulación

El contenido aprobado de los filtros UV varía según la región y el país donde se encuentre. En México, se permite el uso de 36 sustancias para fines de protección solar y se encuentran enumeradas en el Acuerdo por el que se determinan las sustancias prohibidas y restringidas en la elaboración de productos de perfumería y belleza (SEGOB, 2010). En los Estados Unidos de Norteamérica, la FDA permite el uso de únicamente 16 filtros solares (U.S. Food and Drug Administration, 2021). En la Unión Europea está regulado por el Reglamento (CE) No 1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo de 30 de noviembre de 2009 sobre los productos cosméticos, que enumera 28 filtros UV aprobados para su uso en productos de protección solar (Unión Europea, 2009). La distribución de filtros solares en Japón está regulada por el Ministerio de Salud, Trabajo y Bienestar de acuerdo con la Ley de Dispositivos Farmacéuticos y Médicos.

En lugares de atracción turística de zonas costeras se han introducido nuevas legislaciones que prohíben uso de protectores solares con activos específicos con el fin de proteger los ecosistemas (Narla & Lim, 2020). Los activos con mayor restricción son benzofenona-3 (BP-3; oxibenzona), metoxicinamato de etilhexilo (EHMC; octinoxato), octocrileno (OC) y 4-metilbencilidenoalcanfor (4-MBC).

En Hawái, las Islas Vírgenes de los Estados Unidos de Norteamérica, prohíben el uso de oxibenzona, octinoxato y octocrileno. Las islas holandesas de Bonaire y Aruba prohíben el uso de activos como oxibenzona y octinoxato. La República de Palau restringe el uso de cualquier protector solar que contenga alguno de una lista de 10 activos que puedan afectar a los arrecifes de corales. Mientras que las reservas naturales en México prohibieron el uso de activos que sean no biodegradables (Levine, 2021).

1.7 Cuantificación de filtros solares en el medio ambiente acuático

La presencia de filtros solares en diferentes locaciones alrededor del mundo dentro de ríos, lagos, mares, sedimentos y biota se han encontrado en concentraciones de traza y en algunos casos de ultra traza. Los niveles ambientales encontrados varían significativamente en función del área geográfica y la estación del año. Se ha observado un incremento relacionado

con las temporadas vacacionales, donde el uso de estos compuestos se incrementa a la vez que aumenta la actividad turística.

Debido a sus bajas concentraciones en muestras ambientales y a la aparición de efectos de matriz, se han desarrollado diferentes métodos para poder analizar a las distintas familias de filtros orgánicos en muestras marinas como agua de mar, sedimentos y biota. Las propiedades fisicoquímicas de los filtros solares ayudan a conocer de manera más específica su distribución en el ambiente marino y de igual manera, poder escoger un método analítico apropiado para su detección.

Los métodos reportados para la determinación de filtros orgánicos en muestras ambientales comprenden como primer paso, la extracción y preconcentración de los analitos dentro de la muestra de interés y como segundo paso, un análisis de cromatografía líquida o de gases acoplado a un espectrómetro de masas.

1.7.1 Preparación de muestras para filtros orgánicos

Las concentraciones de filtros solares en el medio ambiente acuático son muy bajas y se encuentran dentro de matrices complejas por lo que la mayoría de los instrumentos analíticos no pueden procesar la muestra directamente y, por consiguiente, es necesario realizar una buena preparación de muestras para poder realizar una cuantificación confiable de los analitos. La preparación de muestras es un paso importante para el procedimiento analítico que consiste generalmente en procesos de dilución, precipitación, filtración, extracción, centrifugación, entre otros. Este paso ayuda a:

-Cambiar las matrices de muestra para presentar mayor compatibilidad con la técnica analítica instrumental a utilizar.

-Enriquecimiento de trazas: Concentrar los analitos para aumentar la sensibilidad.

-Eliminar interferencias que provocan un elevado ruido de fondo, picos erróneos o poca sensibilidad durante el análisis cromatográfico o el análisis final (Buszewski y Szultka, 2012).

Por lo tanto, escoger un método adecuado para la preparación de muestras es un paso determinante para realizar análisis cuantitativos y cualitativos de los analitos. Generalmente, dentro de la cuantificación de filtros solares en muestras ambientales se utilizan diversas técnicas de extracción como preparación de las muestras.

Extracción en fase sólida (SPE)

La extracción en fase sólida es la técnica más utilizada para la preparación de muestras de agua de mar. Los objetivos de esta técnica son la extracción, purificación, enriquecimiento de trazas y la separación del analito de una muestra compleja, que se da por medio de su distribución hacia una fase sólida inmovilizada (absorbente) donde se unen grupos funcionales a superficies de partículas sólidas (L. Chen et al., 2009; Poole, 2003).

Se utiliza para aislar analitos contenidos en una fase móvil, ya sea un gas, un líquido o un fluido. La fase móvil pasa por una fase sólida previamente acondicionada donde los analitos son transferidos y retenidos mientras que las interferencias atraviesan el absorbente. La fase sólida se une al analito mediante interacciones intermoleculares, iónicas o equilibrios de coordinación que son reversibles. Finalmente, los analitos son recuperados por elución mediante un líquido o un fluido.

Tiene dos modos de trabajo:

- 1) Modo de extracción: El analito es retenido en el absorbente y las impurezas fluyen sin detenerse.
- 2) Modo de limpieza: De manera inversa, las interferencias son retenidas en el absorbente y el analito fluye sin detenerse.

Un método SPE consta generalmente de 4 etapas (Figura 5):

- i) Acondicionamiento de fase sólida. Ocurre la solvatación y activación de grupos funcionales presentes en la fase sólida y se remueven posibles impurezas.
- ii) Carga de la muestra. La muestra fluye por el absorbente y ocurre la retención de analitos deseados o los componentes no deseados presentes en una matriz, según el modo de trabajo (extracción o limpieza).
- iii) Lavado. Se arrastra y elimina cualquier compuesto no deseado que haya sido retenido simultáneamente.
- iv) Elución selectiva. El analito es removido del absorbente con un disolvente adecuado.

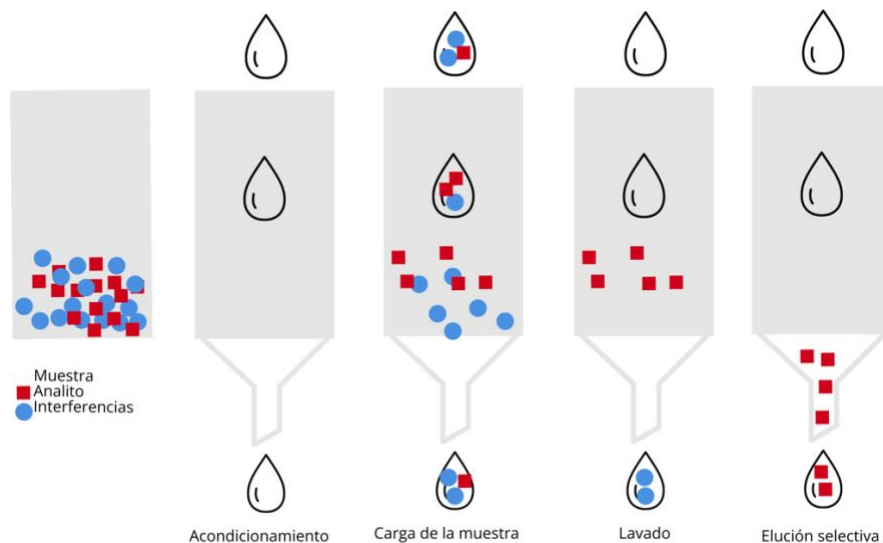


Figura 5. Extracción en fase sólida. Autoría propia, [22, 106].

Una SPE óptima depende de la estructura, solubilidad, polaridad y propiedades lipófilas del analito, por lo que se requiere una elección favorable de la fase sólida y de disolvente para el analito de interés (Cadena-Aizaga et al., 2020).

Extracción en línea de fase sólida (SPE en línea)

La extracción en línea de fase sólida es una versión automatizada de la SPE. Se utiliza comúnmente acoplada a un cromatógrafo de líquidos y funciona mediante una válvula de acero inoxidable con 6 orientaciones que permiten la conexión del sistema de flujo automatizado de la extracción en fase sólida hacia la cromatografía.

La muestra se inyecta en un cartucho de SPE acondicionado para realizar la extracción. Al mismo tiempo, la columna analítica se equilibra con la fase móvil cromatográfica. Al término de realizar los lavados, la válvula se cambia a la segunda posición y los analitos se eluyen del cartucho de SPE utilizando la fase móvil cromatográfica y se transfieren directamente a la columna analítica para el análisis cromatográfico. Posteriormente, la válvula se cambia a su posición inicial y está lista para realizar el siguiente análisis.

Al comparar ambas técnicas, la SPE en línea reduce el tiempo de preparación de la muestra ya que los pasos de acondicionamiento, lavado y elución se pueden realizar de manera automatizada. Se disminuye el riesgo de contaminación de la muestra y se elimina la pérdida de analito por evaporación, lo que mejora la precisión. Además, se puede reducir el volumen de disolventes empleados. Sin embargo, esto conduce fácilmente a la sobrecarga de la

columna analítica por lo que es necesaria una limpieza eficiente del sistema de extracción para evitar efectos de acarreo (L. Chen et al., 2009).

Micro-extracciones en fase sólida (SPME)

Las micro-extracciones en fase sólida son utilizadas para muestras de agua de mar y generalmente se utiliza para realizar análisis de cromatografía de gases. Es una técnica que se basa en la distribución del analito hacia una fibra de sílice recubierta con una fase estacionaria de dimensiones de 1 cm x 110 μm , los componentes presentes en la muestra se distribuyen mediante equilibrios de adsorción controlado por los coeficientes de distribución de los analitos (Christian, 2009). Es una técnica con alta selectividad ya que combina extracción, concentración y limpieza en un solo paso. Sus ventajas son la eliminación del disolvente, un análisis cromatográfico directo, reutilización de los cartuchos. Además de ser una técnica rápida y sensible.

Extracción Soxhlet

La extracción Soxhlet es una técnica de separación sólido-líquido utilizada para extraer sustancias con baja solubilidad en el disolvente de extracción ya que el proceso se repite numerosas veces.

Un extractor Soxhlet tiene un matraz de destilación de fondo redondo con una cápsula porosa (dedo) con una cámara de sifoneo que permite la recirculación y un condensador. La muestra se coloca en la cápsula y el disolvente atraviesa continuamente la muestra al destilarse. El disolvente condensado permea a través de la matriz, la cápsula y cuando se llena, se sifonea de regreso al matraz transportando al analito también, donde comienza de nuevo su ciclo. El material extraído se concentra en el matraz. La operación se repite hasta lograr una extracción completa (Christian, 2009; López-Bascón-Bascon & Luque de Castro, 2019).

A pesar de utilizar grandes cantidades de disolvente, requerir tiempos prolongados de proceso y que puede degradar compuestos termolábiles, es una técnica que se ha utilizado por más de un siglo por lo que se han desarrollado una gran variedad de modificaciones con el fin de mejorar la técnica como su automatización o el uso de energías verdes (Luque de Castro y Priego-Capote, 2010).

Extracción con líquidos presurizados (PLE)

PLE es una técnica automatizada para la extracción de componentes orgánicos de muestras sólidas y semisólidas, se basa en el uso de disolventes líquidos a temperaturas y presiones

elevadas (Björklund y Nilsson, 2000). En comparación con técnicas que utilizan condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica se obtiene una mejora en el rendimiento de la extracción.

La elección del disolvente depende de la naturaleza y características del analito. Los disolventes presentan diferentes propiedades a elevadas condiciones de temperatura y presión, mejorando su solubilidad y transferencia de masa del analito al disolvente (Mustafa y Turner, 2011), permitiendo así realizar extracciones más rápidas al utilizar volúmenes bajos de disolvente.

Además, el consumo de disolventes orgánicos puede minimizarse si la extracción se realiza utilizando agua caliente a presión, en este caso se llama extracción con agua caliente presurizada (PHWE) (Pintado-Herrera et al., 2016). El agua modifica sus propiedades para asemejarse a otro disolvente, para extraer compuestos de baja y media polaridad y compuestos orgánicos semi-volátiles de muestras sólidas.

La temperatura es un parámetro importante que considerar ya que afecta la eficiencia y selectividad del método, un incremento en la temperatura proporciona un mayor rendimiento ya que interviene en la perturbación sobre la interacción entre la matriz y el analito, dada por las fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno e interacciones dipolo. Además, temperaturas elevadas provocan una disminución en la tensión superficial y la viscosidad del disolvente líquido. Por lo tanto, se obtiene una mejora en la solubilidad y la penetración del disolvente en la matriz (Mustafa y Turner, 2011; Tierney et al., 2013). Sin embargo, el uso de temperaturas muy elevadas en muestras ambientales puede provocar una degradación de los analitos.

El sistema PLE consiste en una celda de extracción de acero inoxidable donde los parámetros son programados y controlados electrónicamente por calentadores y bombas. Al terminar la extracción, el extracto se transfiere automáticamente a un vial. Temperaturas arriba del punto de ebullición del disolvente pueden ser utilizadas mientras el disolvente se mantiene en estado líquido (Björklund & Nilsson, 2000). De igual manera, ayuda a mejorar la solubilidad y penetración del disolvente en la matriz.

Requiere un paso extra de limpieza y generalmente se realiza dentro de la celda, se agrega alúmina o cobre, de igual manera estos compuestos facilitan la eliminación de interferencias.

Extracción asistida por microondas (MAE)

La extracción asistida por microondas es una técnica que utiliza energía en microondas para calentar el disolvente en contacto con la muestra y de esta manera, poder extraer los analitos de la matriz y pasarlos al disolvente (Christian, 2009). Las microondas son ondas electromagnéticas no ionizantes situadas entre las ondas de radio y la región infrarroja.

Se basa en el efecto directo que tienen las microondas sobre las moléculas:

- 1) **Conducción iónica:** Es la migración electroforética de los iones originada al aplicar un campo electromagnético, se trata de la resistencia de la disolución al flujo de iones que da como resultado fricción que calienta la disolución.
- 2) **Rotación de dipolos:** Es la realineación de dipolos al aplicar el campo electromagnético, el movimiento forzado genera una vibración de los dipolos que resulta también en un calentamiento, generalmente ambos fenómenos ocurren simultáneamente (Cecilia et al., 2000; Mandal et al., 2007).

El calentamiento para la extracción se limita hasta el punto de ebullición del disolvente. La mayor ventaja de esta técnica es la reducción de tiempo de extracción ya que en un calentamiento normal es necesario un tiempo finito para calentar el recipiente antes de ser transferido a la disolución, mientras que las microondas calientan la disolución directamente (Cecilia et al., 2000). Además, se reduce el consumo de disolventes orgánicos y existe la posibilidad de correr múltiples muestras simultáneamente.

Extracción ultrasónica (USE)

El fenómeno de ultrasonido se basa en la cavitación: formación, crecimiento y colapso de burbujas de gas dentro de un líquido debido a la presencia de un campo ultra sonoro. Dentro de las burbujas se generan condiciones de temperatura y presión muy elevadas con tiempos de vida de microsegundos. La muestra y el disolvente absorben las ondas sonoras generando una vibración que acelera la transferencia de masas, produciendo un aumento en la temperatura del sistema y por consiguiente la difusión de los compuestos desde la matriz al disolvente (Ettiene et al., 2010; Rodríguez-Riera et al., 2014).

Esta extracción consiste en sumergir la muestra en el disolvente dentro de un recipiente y colocarla en un baño ultrasónico. Ofrece varias ventajas, estas incluyen una alta eficiencia de extracción, menores costos de equipo y facilidad de operación, moderados volúmenes de

disolventes, temperaturas de extracción más bajas y la capacidad de procesar un gran número de muestras (Banjoo y Nelson, 2005; R. Chen et al., 2012).

Micro-extracción líquido-líquido dispersiva (DLLME)

La micro-extracción líquido-líquido dispersiva, o DLLME consiste en una versión miniaturizada de la extracción líquido-líquido. Es una técnica que ha ganado relevancia debido a su simplicidad, rapidez de operación y bajo consumo de disolventes y reactivos (Rykowska et al., 2018), ya que requiere microlitros de disolvente para concentrar a los analitos, en lugar de elevados volúmenes requeridos en la extracción líquido-líquido.

Consiste en la dispersión de finas gotas de una mezcla de un disolvente de extracción y un disolvente dispersivo en una fase acuosa, lo que produce una solución turbia. Permitiendo así, la partición de los analitos en la fase de extracción instantánea debido a la gran área de superficie de las gotas.

En la Tabla 3 se presentan los fundamentos de las técnicas de preparación descritas anteriormente.

Tabla 3. Fundamento de técnicas de preparación [4, 10, 21, 23, 25, 29, 84, 86, 88, 98, 106, 112, 113, 131].

Técnica de preparación	Fundamento
Extracción en fase sólida (SPE)	Distribución de un analito hacia una fase sólida inmovilizada (absorbente) dada mediante interacciones intermoleculares, equilibrios de coordinación, entre otros.
Extracción en línea de fase sólida (SPE en línea)	Versión automatizada de SPE dada mediante una válvula que permite la conexión del sistema de flujo de extracción hacia la cromatografía.
Micro-extracción en fase sólida (SPME)	Distribución del analito hacia una fibra de sílice recubierta con una fase estacionaria de dimensiones de 1 cm x 110 μ m.
Extracción Soxhlet	Técnica de separación sólido-líquido donde el disolvente es destilado y condensado sobre la muestra y recirculado numerosas veces.
Extracción con líquidos presurizados (PLE)	Técnica de separación de muestras sólidas. Se basa en el uso de disolventes líquidos a temperaturas y presiones elevadas.
Extracción asistida por microondas (MAE)	Técnica de separación que utiliza energía en microondas para calentar el disolvente y extraer los analitos de la matriz mediante conducción iónica y rotación de dipolos.
Extracción Ultrasónica (USE)	Técnica de separación que utiliza ondas ultrasónicas para acelerar la transferencia de masa de compuestos de la matriz hacia el disolvente mediante un aumento de temperatura y vibración de las moléculas.
Micro-extracción líquido-líquido (DLLME)	Versión miniaturizada de la extracción líquido-líquido. Distribución de un analito hacia una fase líquida

1.7.2 Técnicas analíticas de cuantificación de filtros orgánicos

Las técnicas cromatográficas son técnicas que han permitido determinar niveles ultratrazas de fitos orgánicos ya que son selectivas a los compuestos originales y a sus productos de transformación.

Según la IUPAC, la cromatografía es una técnica física de separación donde los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una de las cuales es estacionaria (fase estacionaria) mientras que la otra se mueve (fase móvil) en una dirección definida. La figura 6 ilustra la separación de los componentes en una columna cromatográfica, la muestra es ingresada por la parte superior de la columna donde se encuentra la fase estacionaria. Al agregar la fase

móvil de manera continua, los analitos se distribuirán entre las dos fases y serán eluidos por la parte inferior de la columna (IUPAC, 2007).

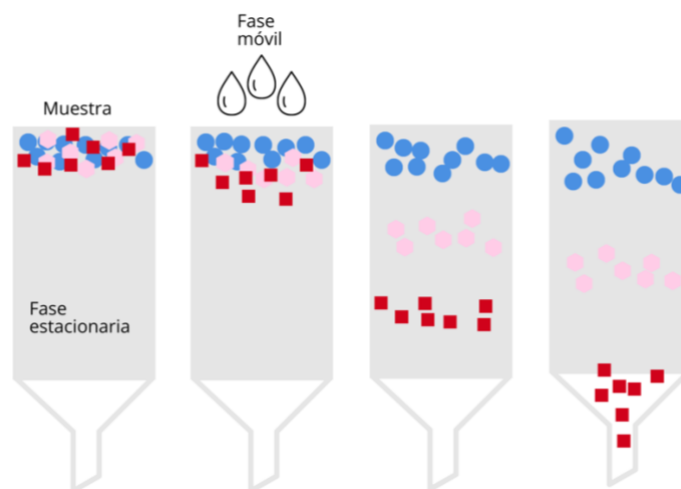


Figura 6. Principio de separación cromatográfica. Autoría propia, [63].

Cromatografía de líquidos acoplada a masas (LC-MS)

En la cromatografía de líquidos (LC) la fase móvil es un líquido y la fase estacionaria puede ser un líquido o un sólido. Se basa en la distribución de un compuesto entre dos fases inmiscibles, una muestra soluble en la fase móvil es transportada hacia la columna, los componentes de la muestra se separan con base en su afinidad por la fase estacionaria. Los componentes separados salen de la columna y se detectan, este proceso se llama elución. Los analitos deben ser solubles en la fase móvil y estables en disolución. La LC analiza compuestos polares, no volátiles, termolábiles y de elevada masa molecular.

La espectrometría de masas (MS) es una técnica analítica que mide la abundancia relativa de los iones gaseosos producidos por la fragmentación de una molécula. Una muestra con presión de vapor alta se introduce a través de un sistema de entrada a una región en condiciones de vacío de 10^{-4} a 10^{-77} torr y a altas temperaturas hasta 600°C . La muestra se evapora y es arrastrada hacia la fuente de ionización donde los componentes se convierten en iones al ser bombardeados con electrones, fotones, iones o moléculas (Christian, 2009; Skoog et al., 2015). Consiste en la ionización de moléculas por métodos eléctricos, químicos o radiación. Los iones producidos son acelerados hacia el analizador de masas donde son separados con base en una relación de masa y carga (m/z). Los iones que llegan al detector producen una señal eléctrica que es ampliada, procesada y registrada en un ordenador, dando lugar al correspondiente espectro de masas por cada compuesto analizado, una representación

gráfica de la abundancia de los iones detectados en función de su relación m/z , permitiendo hacer un análisis estructural y de composición elemental (Castroviejo Fernández, 2020).

La técnica LC-MS se trata de un cromatógrafo de líquidos conectado directamente a un espectrómetro de masas. Combina la LC como técnica de separación, y la MS como técnica de detección, identificación y cuantificación para los filtros orgánicos.

Cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS)

En el caso de la cromatografía de gases, la fase móvil es un gas y la fase estacionaria un sólido o un líquido. Una muestra vaporizada en el inyector es transportada por el gas acarreador (fase móvil) hacia la columna, los componentes de la muestra se separan con base en su presión de vapor relativa y su interacción con la fase estacionaria (Christian, 2009). Los analitos salen de la columna y son detectados. Los requisitos para analizar una molécula por GC es la termo-estabilidad, bajo peso molecular y alta volatilidad, es decir, elevada presión de vapor y elevado punto de ebullición.

Cuando esta técnica se acopla la espectrometría de masas como sistema de detección, se pueden separar mezclas muy complejas. La técnica GC-MS consiste en instrumentos en los que el efluente gaseoso de la cromatografía alimenta automáticamente a un espectrómetro de masas mediante una línea de transferencia a alta temperatura y los componentes se identifican de acuerdo con su masa (peso fórmula y patrón de fragmentación) (Díaz Flores, 2019). Esta técnica tiene la capacidad de identificar y cuantificar mezclas complejas a niveles de traza (Christian, 2009).

1.7.3 Técnicas analíticas de cuantificación de filtros físicos

Es esencial tener conocimiento sobre el tamaño, la forma, el área superficial, el estado de agregación, la carga, y la reactividad para poder evaluar correctamente la toxicidad y comportamiento de las nanopartículas (López-Heras et al., 2014). Se necesitan métodos de análisis cuantitativos fiables para poder evaluar el riesgo que representan los filtros solares dentro del ecosistema. Sin embargo, pocas metodologías analíticas han sido desarrolladas para la determinación de las nanopartículas de óxido de zinc y dióxido de titanio en matrices ambientales (S. Lee et al., 2014).

Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

La espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) es una técnica elemental de alta sensibilidad que proporciona un análisis rápido de múltiples elementos a

bajos límites de detección. La mayoría de las muestras analizadas son líquidas. El primer paso es introducir la muestra en un sistema de nebulización. El nebulizador produce aerosol de gotas polidispersas que se transportan por medio de una cámara de rocío a un canal central que genera el plasma y se alcanzan temperaturas de hasta 10,000 ° K. Una vez que las gotas están en el plasma, el solvente se evapora, se forman partículas sólidas, que a su vez se vaporizan y sus elementos se atomizan, y posteriormente se ionizan. Los iones se extraen a través de la interfaz hacia el espectrómetro de masas, donde se separan según su relación masa/carga y se detectan (Laborda et al., 2014; Rodolfo y Zamora, 2017).

Sistema de sensor espectrofotométrico basado en una celda capilar de guía de onda líquida (MSFIA-LWCC)

El dióxido de titanio y el óxido de zinc son materiales semiconductores y para lograr la determinación a niveles traza con procedimientos espectrofotométricos, es necesario el uso de una celda capilar de guía de ondas líquidas (LWCC) para permitir el crecimiento y amplificación de la onda óptica (Sanchis y Ejea, 2008)

Una guía de onda es una estructura cilíndrica o plana que conduce ondas electromagnéticas. Las guías de onda están diseñadas para confinar energía electromagnética en una estrecha región del espacio y guiarla a través de un canal a un espacio reducido. Las características de este dispositivo permiten una reflexión interna total de la luz en las paredes ya que la radiación atraviesa un índice de refracción mayor que el del material de las paredes. Al no poder atravesar la interfase entre los dos medios, se refleja completamente. Debido a lo cual, la luz se mantiene en el núcleo ópticamente más denso y por reflexiones sucesivas se propaga por su interior (Páscoa et al., 2011; Riviera Sarrate, 2010).

En la Tabla 4 se presentan los fundamentos de las técnicas analíticas mostradas en este trabajo.

Tabla 4. Fundamento de técnicas analíticas. Autoría propia, [20, 25, 35, 63, 74, 79, 85, 103, 110, 111, 117].

Técnica analítica	Fundamento
Filtros químicos	
Cromatografía de líquidos (LC)	Fase móvil: líquido Fase estacionaria: sólido o líquido
Cromatografía de gases (GC)	Fase móvil: gas Fase estacionaria: sólido o líquido
Espectrometría de masas (MS)	Técnica analítica que mide la abundancia relativa de iones gaseosos producidos por la fragmentación de una molécula con base en una relación de masa y carga.
Cromatografía de líquidos acoplada a masas (LC-MS)	Cromatógrafo de líquidos conectado directamente a un espectrómetro de masas.
Cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS)	El efluente gaseoso de la cromatografía se conecta automáticamente a un espectrómetro de masas mediante una línea de transferencia a alta temperatura.
Filtros físicos	
Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)	Técnica elemental de alta sensibilidad mediante la nebulización, atomización y ionización a través de plasma. Los iones se extraen hacia el espectrómetro de masas y son detectados.
Sistema de sensor espectrofotométrico basado en una celda capilar de guía de onda líquida (MSFIA-LWCC)	Técnica espectrofotométrica mediante el uso de una celda capilar de guía de ondas líquida para permitir el crecimiento y amplificación de la onda óptica.

Capítulo 2. Metodología

A continuación, se detallan las etapas de desarrollo de investigación:

1. Selección de información: Se realizó una revisión exhaustiva de artículos de investigación publicados en revistas especializadas, así como en capítulos de libros, utilizando ScienceDirect como base de datos bibliográfica.

Primera sección del trabajo. Se busca definir los efectos nocivos de la radiación UV en humanos para introducir el concepto de filtros solares y su funcionamiento en los protectores solares. Las palabras clave que se utilizaron en la búsqueda fueron: *UV radiation, human effects of radiation, UV filters, sunscreen.*

Al definir la presencia de filtros solares como contaminantes emergentes del medio ambiente acuático, se buscaron valores de ecotoxicidad en la cadena trófica y rutas específicas de llegada de los filtros solares hacia sedimentos, agua y biota marina. Las palabras clave que se utilizaron en la segunda sección del trabajo fueron: *UV filters, marine environment, aquatic ecosystems, emerging contaminants, analytical methods, extraction, chromatography, bioaccumulation, biomagnification, biodegradation, nanoparticles, ecotoxicity, risk, fish, coral reef, algae.*

Las palabras clave que se utilizaron en la tercera sección del trabajo fueron: *UV filter, occurrence, distribution, presence, impact, determination, concentration, regulation, MAAs (Mycosporine-like amino acids).*

Se recopiló información sobre la cuantificación y presencia de los filtros solares alrededor del mundo en categorías de: océano pacífico y océano atlántico. Se realizó un análisis con los datos ecotoxicológicos, las concentraciones encontradas y la regulación para conocer su impacto. Por último, se presentó a los MAAs como alternativa de filtros solares amigables con el medio ambiente.

2. La investigación del marco teórico se compuso de la búsqueda de:
 - 1) Definiciones, clasificación y funcionamiento general de filtros y protectores solares.

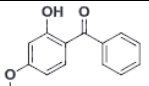
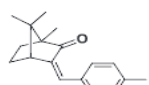
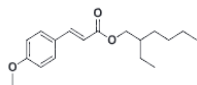
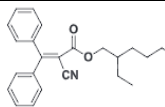
- 2) Planteamiento de problemática: Contaminación del medio ambiente acuático por la presencia de filtros solares donde se incluyen rutas específicas de ingreso, efectos nocivos en la vida marina y regulación de los filtros solares.
 - 3) Métodos de cuantificación analítica de filtros solares en el medio ambiente acuático en matrices de biota, sedimentos y agua.
3. Resultados. La elección en sección de la investigación se basó en su relevancia y actualidad con una antigüedad de año de publicación no mayor a 2011.
- 1) Se realizó una investigación sobre la presencia de cuatro filtros químicos y dos filtros físicos en muestras ambientales recolectadas alrededor del mundo divididas en dos tablas con categorías de océano pacífico y océano atlántico.
 - 2) Se presentaron dos alternativas de filtros solares amigables con el medio ambiente provenientes del alga *Porphyra umbilicalis*.

Capítulo 3. Resultados

3.1 Presencia de filtros solares en el medio ambiente acuático

En la Tabla 5 se presentan las principales propiedades fisicoquímicas y los diferentes límites regulatorios de los filtros solares que se van a analizar en este trabajo. Se incluyen 4 filtros químicos; benzofenona-3, 4-MBC, EHMC y octocrileno, y 2 filtros físicos: nZnO y nTiO₂.

Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas y regulación de filtros solares. Autoría propia.

Filtro solar	Propiedades fisicoquímicas					Regulación			
	Estructura química	Masa molar (g/mol)	Log _{Kow}	Solubilidad (g/L)	pK _a	México	Japón	Unión Europea	Estados Unidos
BP-3		228.2	3.79	0.21	7.6	10%	5-6%	10%	6%
4-MBC		254.4	4.95	5.1x10 ⁻³	-	4%	No permitido	4%	No permitido
EHMC		290.4	5.8	0.15	-	10%	20%	10%	7.50%
OC		361.5	7.53	2X10 ⁻⁴	-	10%	10%	10% (ácido)	10%
nZnO	Zn=O	81.38	N/A	N/A	-	25%	Sin límite	25%	25%
nTiO ₂	O=Ti=O	79.86	N/A	N/A	-	25%	Sin límite	25%	25%

3.1.1 Benzofenona-3 (BP-3)

La benzofenona-3 es uno de los filtros más utilizados en productos de protección solar alrededor del mundo debido a su alta absorptividad molar en ambas regiones UVA y UVB. Se puede usar en concentraciones de hasta 5 – 6 % como ingrediente activo en un protector solar en Japón y Estados Unidos, mientras que en la Unión europea y México puede alcanzar una concentración máxima del 10 %.

La benzofenona-3 es fotoestable, de carácter lipofílico y con afinidad a la bioacumulación. Su valor de log_{Kow} de 3.79 sugiere una tendencia a bioacumularse en biota y a adsorberse en sólidos suspendidos y sedimentos. Estudios demostraron que se degrada aproximadamente un 4 % después de 28 días en el agua y produce benzofenona-1 como principal producto de biodegradación (Kim & Choi, 2014).

Numerosos estudios *in vivo* e *in vitro* confirman que la benzofenona-3 es causante de efectos disruptivos estrogénicos ya que presentan toxicidad para el desarrollo y la reproducción de organismos, efectos disruptivos androgénicos, actividades antiandrogénicas, antiestrogénicas y efectos disruptivos hacia otros receptores nucleares como la hormona tiroidea (Kunz et al., 2006; Kunz y Fent, 2006; Schlumpf et al., 2001; Wang et al., 2016). Un estudio realizado en la especie de fitoplancton *Tetraselmis* con BP-3 mostró un impacto en su crecimiento de manera significativa a concentraciones de 100 ng/g (Thorel et al., 2020) observado también, en la especie *Chironomus riparius* a concentraciones más bajas de 750 ng/g, la cual es una especie que sirve de alimento de otras especies marinas (Campos et al., 2017).

El monitoreo de la presencia de este filtro en el océano pacífico y el atlántico indica que las técnicas más ocupadas de preparación de muestras de agua son SPE y SPE en línea, siendo las dos extracciones en fase sólida con el fin de extraer, enriquecer y purificar las muestras con la diferencia de que la segunda es automatizada. En cuanto a muestras de sedimento y biota se utiliza PLE, una extracción para muestras sólidas y semisólidas que utiliza presiones y temperaturas elevadas. La técnica analítica de cuantificación más utilizada es la cromatografía de líquidos acoplada a masas.

Las concentraciones de BP-3 fluctúan significativamente por el lugar, temporada, acceso al público y condiciones de muestreo, como profundidad o flujo de agua. En la tabla 6 se encuentran los valores encontrados dentro del océano pacífico, las concentraciones más altas fueron dentro de playas turísticas en Hawái con 34,400 ng/g en sedimentos y para las muestras de agua de mar fueron en un rango bajo de 8.7 a 26.14 ng/g (Downs et al., 2022). En las muestras de agua superficial de los arrecifes de coral en el Parque Nacional de Kenting en Taiwan fue detectado en todas las muestras y a concentraciones de 1.233 ng/g más bajas a las descritas anteriormente (Kung et al., 2018). Este sitio de muestreo está ubicado en una pequeña playa adyacente a una comunidad y un centro turístico popular, donde el esnórquel y el buceo son las principales actividades recreativas; por lo que es probable que los turistas y residentes lleguen a verter aguas residuales en el área.

Del mismo modo, muestras de agua de mar en Hong Kong detectaron valores del activo de hasta 5.329 ng/g con una frecuencia de detección del 95 %, las muestras fueron tomadas en días de verano en una playa con alta actividad turística. En la ciudad de Los Angeles se presentaron concentraciones bajas de 0.601 ng/g y fue detectado en el 100 % de las muestras.

Por otra parte, Tokyo, Shantou, Chaozhou y Bangkok presentaron rango de concentraciones similares dentro del rango de 0.024 a 0.188 ng/L y el activo fue detectado en el 100 % de las muestras (Kim y Choi, 2014).

Las concentraciones más bajas de sedimento fueron encontradas en Chile en un rango de concentración de 1.05 a 2.96 ng/g (Barón et al., 2013). Las concentraciones para muestras de biota se encuentran dentro del mismo rango en China y Nueva Zelanda de 3.1 - 12.4 ng/g y de 1.8 - 19.1 ng/g, respectivamente (Emnet et al., 2020; Sang y Leung, 2016). Los estudios realizados en Nueva Zelanda reportan que las concentraciones de BP-3 tienden a ser mayores en octubre y enero, correspondientes a la primavera y verano Austral.

La Tabla 7 muestra los resultados del océano atlántico, BP-3 fue encontrada en Brasil en todas las muestras de biota de la especie marina *M. liza* en un rango de 10 a 81.4 ng/g (Molins-Delgado et al., 2018). Las concentraciones en el hígado de pez fueron más altas que las medidas en el músculo y las branquias. Este hecho puede explicarse con base a la función del hígado como órgano desintoxicante en los organismos. De igual manera, la especie es consumida por depredadores, por lo que es probable que a la par estén ocurriendo procesos de biomagnificación.

Dentro de ese mismo rango, las muestras de biota en Sudáfrica fueron de 5.5 - 91.3 ng/g (Castro et al., 2022). Sin embargo, en Noruega las concentraciones en biota alcanzaron niveles más altos de 1,037 ng/g, siendo aún más elevadas que las muestras de biota en el océano pacífico (Langford et al., 2015).

Por otro lado, en Italia estuvo presente únicamente el activo en el 50 % de las muestras de sedimento a concentraciones muy bajas de 0.03 - 0.06 ng/g (Combi et al., 2016), mientras que en Colombia los valores fueron un poco más altos en un rango de 2.52 - 5.38 ng/g (Barón et al., 2013). En la Republica Tunecina y Barcelona fue encontrada y cuantificada en muestras de agua en concentraciones similares de 0.0164 – 0.0669 ng/g y 0.044 – 0.0522 ng/g, respectivamente (Fenni et al., 2022; Molins-Delgado et al., 2017). Por otra parte, en Nueva York, fueron de 0.023 a 0.178 ng/g (Tsui et al., 2014). A pesar de ello, concentraciones un poco más elevadas a las descritas, alcanzaron valores de 2.013 ng /g en Carolina del Sur y de 0.900 ng/g en el Caribe Sur. (Bratkovics y Sapozhnikova, 2011; Schaap y Slijkerman, 2018).

El coeficiente de partición octanol-agua de 3.79 indica un carácter hidrofóbico relativamente bajo con menor tendencia a la bioacumulación, adsorción en suelo y sedimentos en comparación a otros filtros. Se disocia parcialmente en el agua al tener un pKa de 7.6 por lo que es considerado un ácido débil. En comparación con los demás filtros de estudio, la BP-3 presenta una alta solubilidad en agua de 0.21 ng/L. Esta información se corrobora al analizar los resultados obtenidos alrededor del mundo y se representa en la Figura 7, ya que a pesar de encontrarse en concentraciones bajas en muestras de agua de mar, su frecuencia de detección fue del 95-100% en concentraciones desde 0.0026 hasta 26.140 ng/g. Además de presentar una mayor incidencia en muestras de agua de mar. Por el otro lado, las concentraciones más altas encontradas alrededor del mundo fue en sedimentos y biota, lo que indica una alta tendencia a la bioacumulación en biota y sedimentos.

Las concentraciones elevadas en biota en Hawái de 34,400 ng/g, y en Noruega de 1,037 ng/g superan la concentración de 750 ng/g a la que se observaron efectos adversos en el crecimiento para la especie *Chironomus riparius* (Campos et al., 2017), asimismo rebasaron la concentración ecotoxicológica de 100 ng/g de la especie especie de fitoplancton *Tetraselmis* (Thorel et al., 2020). Partiendo de los datos ecotoxicológicos disponibles, es de alta probabilidad que el filtro solar BP-3 se encuentre presente en una mayor cantidad de especies marinas. En consecuencia, su uso como filtro solar debería regularse .

La presencia de este filtro esta altamente relacionada con el ingreso directo a los mares por medio de actividades recreativas, al desprenderse de la ropa y piel, ya que muestras de playas turísticas donde el ingreso de personas es mayor, las concentraciones encontradas fueron mayores a diferencia de aquellas zonas menos turísticas.

Tabla 6. Presencia del filtro solar benzofenona-3 en el océano pacífico. Autoría propia, [6, 36, 40, 68, 70].

Océano pacífico					
Tipo de muestra	Concentración	Preparación de muestra	Técnica analítica	Lugar	Referencia
Sedimento	1.05 - 2.96 ng/g	PLE	LC-MS	Chile	(Barón et al., 2013)
Agua	8.7 - 26.14 ng/g	SPE	LC-MS	Hawái, EUA	(Downs et al., 2022)
Sedimento	34,400 ng/g	PLE			
Biota	3.1 - 12.4 ng/g	PLE	HPLC-MS/MS	Hong Kong, China	(Sang y Leung, 2016)
Agua	0.0026 - 0.0073 ng/g	SPE	GC-MS	Nueva Zelanda	(Emnet et al., 2020)
Biota	1.8 - 19.1 ng/g	PLE			
Agua	0.023 - 1.233 ng/g	DLLME	LC-MS/MS	Wanlton, Taiwan	(Kung et al., 2018)
Agua	0.039 - 5.329 ng/g	SPE	HPLC-MS/MS	Hong Kong, China	(Kim y Choi, 2014)
Agua	0.024 - 0.086 ng/g	SPE	HPLC-MS/MS	Tokio, Japón	
Agua	0.227 - 0.601 ng/g	SPE	HPLC-MS/MS	Los Angeles, EUA	
Agua	0.055 - 0.188 ng/g	SPE	HPLC-MS/MS	Shantou, China	
Agua	0.037 - 0.049 ng/g	SPE	HPLC-MS/MS	Chaozhou, China	
Agua	0.086 - 0.116 ng/g	SPE	HPLC-MS/MS	Bangkok, Tailandia	

Tabla 7. Presencia del filtro solar benzofenona-3 en el océano atlántico. Autoría propia, [6, 13, 19, 27, 43, 75, 92, 93, 121, 134].

Océano atlántico					
Tipo de muestra	Concentración	Preparación de muestra	Técnica analítica	Lugar	Referencia
Biota	10.8 - 81.4 ng/g	PLE y SPE	LC-MS/MS	Brasil	(Molins-Delgado et al., 2018)
Biota	20 - 1,037 ng/g	PLE	GC-HRMS	Noruega	(Langford et al., 2015)
Sedimento	0.03 - 0.06 ng/g	PLE y SPE	GC-MS	Mar Adriático, Italia	(Combi et al., 2016)
Agua	0.0044 - 0.0522 ng/g	SPE en línea	HPLC-MS/MS	Barcelona, España	(Molins-Delgado et al., 2017)
Biota	5.5 - 91.3 ng/g	USE	LC-MS/MS	Algoa Bay, Sudafrica	(Castro et al., 2022)
Agua	0.010 - 2.013 ng/g	SPE	LC-MS/MS	Carolina del Sur	(Batkovics y Sapozhnikova, 2011)
Agua	0.0164 - 0.0669 ng/g	SPE en línea	HPLC-MS/MS	República Tunecina	(Fenni et al., 2022)
Agua	0.900 ng/g	No especificado	LC-MS	Caribe sur	(Schaap & Slijkerman, 2018)
Agua	0.023 - 0.178 ng/g	SPE	HPLC-MS/MS	Nueva York, EUA	(Tsui et al., 2014)
Sedimento	2.52 - 5.38 ng/g	PLE	LC-MS	Colombia	(Barón et al., 2013)

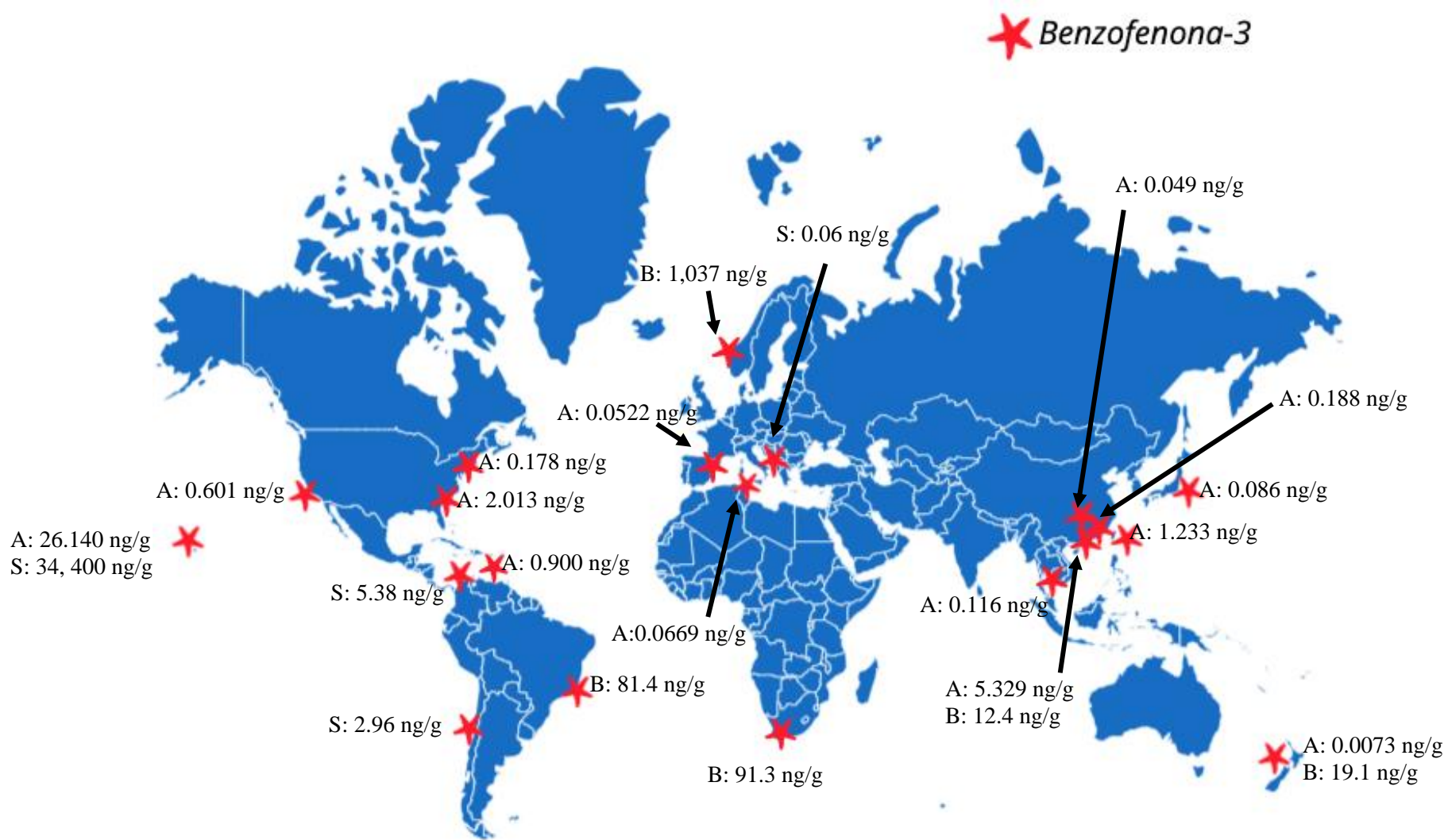


Figura 7. Presencia de filtro solar BP-3 en el océano pacífico y el océano atlántico. Donde A es agua, S es sedimento y B es biota.

Autoría propia, [6, 13, 19, 27, 36, 40, 43, 68, 70, 75, 92, 93, 121, 134].

3.1.2 Alcanfor 4-metilbencilideno (4-MBC)

El 4-MBC es un filtro solar químico perteneciente a la familia de derivados de alcanfor. Es uno de los filtros más utilizados debido a su alta lipofilia y su estabilidad frente a la fotodegradación y biodegradación. Su uso en productos de protección solar no está permitido en las legislaciones de Japón y Estados Unidos. En México y la Unión Europea se encuentra aceptado hasta una concentración máxima de 4 %, por lo que se espera que tenga una menor presencia en comparación con la BP-3.

El 4-MBC es catalogado como disruptor endócrino y ha demostrado actividad hormonal en estudios *in vitro* con potencia estrogénica, anti estrogénica y anti androgénica a concentraciones de 768 ng/g (Schlumpf et al., 2001). Estudios *in vivo* e *in vitro* en peces detectaron actividad antiandrogénica y antiestrogénica partir de 254.4 ng/g (Kunz y Fent, 2006).

Diferentes estudios realizados de exposición al activo *in vivo* e *in vitro* en la especie de mejillones *M. galloprovincialis* y sus espermatozoides ha sido reportado. Los espermatozoides presentan alteraciones funcionales, estructurales y daño en el ADN a partir de la concentración mínima utilizada de 100 ng/g, mientras que los adultos mostraron disfunciones fisiológicas, metabólicas, daño en el ADN y activación de enzimas oxidativas y de biotransformación a una concentración de 300 ng/g. De forma que se ve afectada su reproducción y el crecimiento de la población de la especie (Cuccaro et al., 2022). Se observa que concentraciones ecotoxicológicas de 4-MBC son menores a las concentraciones ecotoxicológicas de la BP-3.

La exposición por 96 horas a la especie *Solea senegalensis* indujo mortalidad, malformaciones, reducción de crecimiento y alteraciones en comportamiento de la especie vertebrada a una concentración de 935 ng/g (M. J. Araújo et al., 2018). De igual manera, afecto el crecimiento de la especie vertebrada *Chironomus riparius* a 2,050 ng/g (Campos et al., 2017).

El activo de protección solar ha sido monitoreado alrededor del mundo utilizando una variedad de técnicas de preparación de muestras. En las tablas 8 y 9 se observa que en agua de mar se ha llevado a cabo de igual manera que la BP-3 con SPE y SPE en línea. Adicionalmente, se utilizo la técnica DLLME. En tretanto, en las muestras de sedimento y

biota predomina el uso de la técnica PLE. A pesar de ello, se llegan a ocupar técnicas mas tradicionales como lo es la extracción con Soxhlet.

La Tabla 8 muestra los datos dentro del océano pacífico para la 4-MBC, las concentraciones en agua de mar fueron similares entre sí y más bajas comparadas con las concentraciones que alcanzó la benzofenona-3. Los valores encontrados fueron de 0.003 - 0.006 ng/g en Nueva Zelanda con una mayor frecuencia con actividades recreativas de verano (Emnet et al., 2020). En Taiwán se encontro en todos los lugares de muestreo en un rango similar de 0.002 a 0.008 ng/g (Kung et al., 2018). En Hong Kong, el filtro fue detectado a concentraciones más altas de 0.173 – 0.379 ng/g pero con una baja frecuencia de detección del 12 %. (Tsui et al., 2014).

Los sedimentos en Hawái y China presentaron valores bajos entre 0.36 y 3.68 ng/g (Downs et al., 2022; Huang et al., 2016). Por otra parte, en Hong Kong el activo se logró detectar en una sola muestra de mejillones y fue por debajo del límite de detección (Sang & Leung, 2016). En Nueva Zelanda los valores encontrados en biota fueron del rango de 1.6 - 4.3 ng/g (Emnet et al., 2020).

Las concentraciones en la Tabla 9 del océano atlántico fueron más elevadas alcanzando valores de 31.5 ng/g en peces de especie *M. Liza* en Brasil (Molins-Delgado et al., 2018), valores de 17.10 ng/g en sedimentos en República Tunecina (Fenni et al., 2022) y de 17.2 ng/g en sedimentos en Colombia con una mayor frecuencia de detección del 23 % (Barón et al., 2013).

La baja solubilidad en agua que presenta de 5.1×10^{-3} g/L combinada con un valor alto de \log_{Kow} de 4.95 proponen un alto carácter hidrofóbico con tendencia a su acumulación en sedimentos y biota, y una baja presencia en el agua. Definido lo anterior, y añadiendo la regulación del activo en diferentes partes del mundo, se tiene una baja presencia de 4MBC en muestras de agua, sedimentos y biota.

Dichas concentraciones son menores a las reportadas por estudios donde se genera un daño a organismos acuáticos. De modo que, la cantidad actual del 4MBC, no se ha demostrado que genere un daño a las especies dentro del medio ambiente acuático

En la Figura 8 se observa que las concentraciones y la incidencia del activo 4-MBC en ambos océanos son menores a las concentraciones para la benzofenona-3. El activo 4MBC se encuentra a mayores concentraciones en lugares donde la legislación permite su uso.

Mientras que en los lugares donde se encuentra regulado como lo es Japón y EUA, su incidencia es detectada en menor número de muestras y en concentraciones más bajas. Con lo que destaca la relevancia e importancia de regular el uso de filtros solares.

Tabla 8. Presencia del filtro solar 4-MBC en el océano pacífico. Autoría propia, [36, 40, 62, 70, 134].

Océano pacífico					
Tipo de muestra	Concentración	Preparación de muestra	Técnica analítica	Lugar	Referencia
Sedimento	3.3 ng/g	PLE	LC-MS	Hawái, USA	(Downs et al., 2022)
Agua	0.003 - 0.006 ng/g	SPE	GC-MS	Nueva Zelanda	(Emnet et al., 2020)
Biota	1.6 - 4.3 ng/g	PLE			
Sedimento	0.61 - 3.10 ng/g	Soxhlet	GC-MS	Río de las Perlas, China	(Huang et al., 2016)
	0.36 - 3.68 ng/g				
	2.16 - 31.3 ng/g				
Agua	0.002 - 0.008 ng/g	DLLME	LC-MS/MS	Wantilong, Taiwan	(Kung et al., 2018)
Agua	0.173 - 0.379 ng/g	SPE	HPLC-MS/MS	Hong Kong, China	(Tsui et al., 2014)

Tabla 9. Presencia del filtro solar 4-MBC en el océano atlántico. Autoría propia, [6, 43, 92, 93].

Océano atlántico					
Tipo de muestra	Concentración	Preparación de muestra	Técnica analítica	Lugar	Año
Biota	4.42 - 31.5 ng/g	PLE y SPE	LC-MS/MS	Brasil	(Molins-Delgado et al., 2018)
Agua	0.013 - 0.034 ng/g	SPE en línea	HPLC-MS/MS	Barcelona, España	(Molins-Delgado et al., 2017)
Sedimento	17.10 ng/g	PLE	HPLC-MS/MS	República Tunecina	(Fenni et al., 2022)
Sedimento	7.90 - 17.2 ng/g	PLE	LC-MS	Colombia	(Barón et al., 2013)

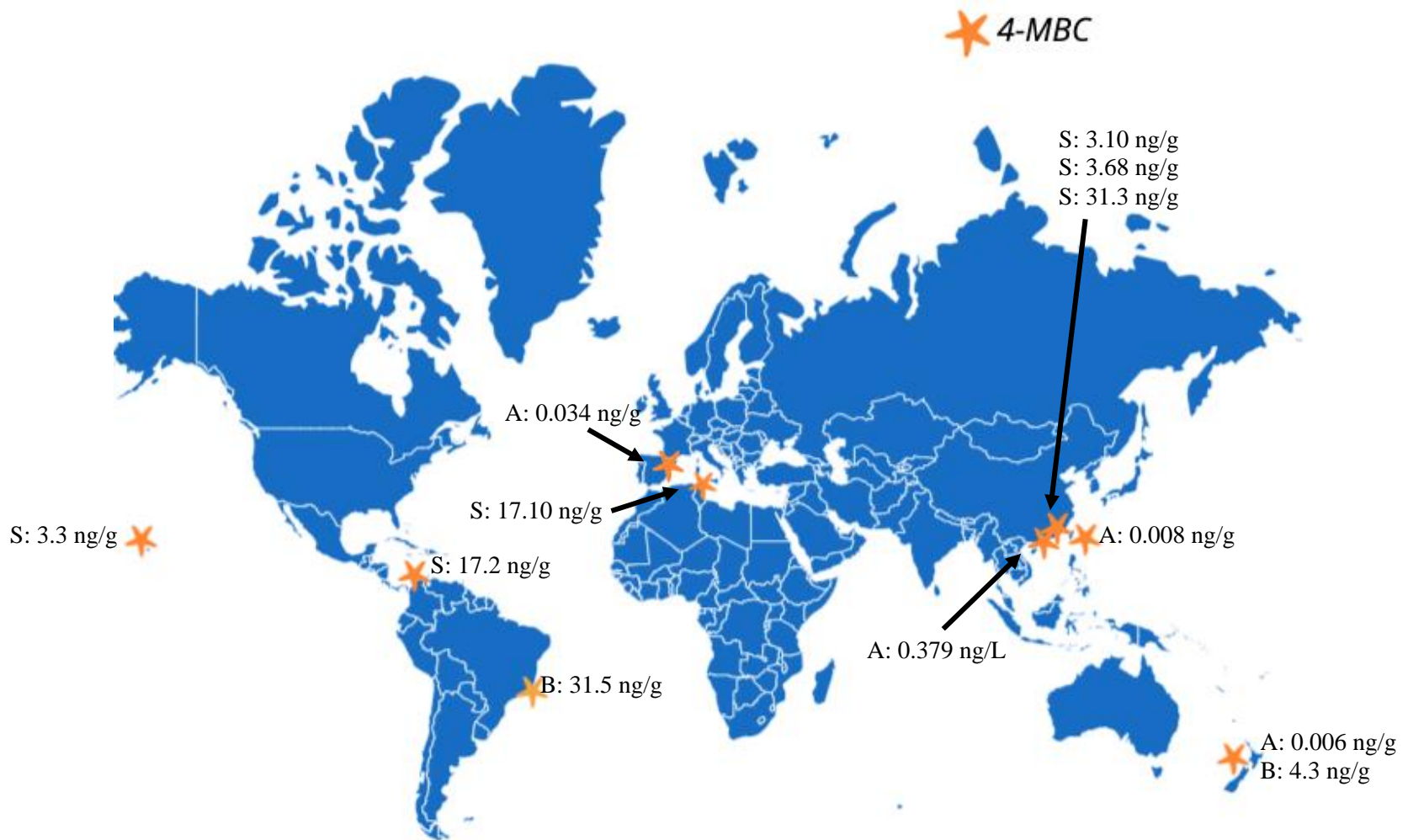


Figura 8. Presencia de filtro solar 4-MBC en el océano pacífico y el océano atlántico. Donde A es agua, S es sedimento y B es biota.

Autoría propia, [6, 36, 40, 43, 62, 70, 92, 93, 134].

3.1.3 Etilhexil metoxicinamato (EHMC)

El EHMC es un filtro solar de la familia de los cinamatos. Una concentración máxima de 10 % está permitida en México y en la Unión Europea, mientras que una de 7.5 % en Estados Unidos. El valor de $\log_{K_{ow}}$ alto de 5.8 indica una alta hidrofobicidad y una tendencia a la bioacumulación. Por otra parte, presenta una alta solubilidad en agua de 0.15 g/L, un indicador de que estará presente en muestras de agua.

Numerosos estudios han demostrado los efectos toxicológicos que presenta este activo, la especie japonesa de pez *Oryzias latipes* expuesta al activo a concentraciones de 50 ng/g demostró una reducción en la fecundidad y una disminución en niveles de hormonas tiroideas (I. Lee et al., 2019). Estudios *in vitro* demostraron que presenta actividad estrogénica mediante un incremento en la proliferación celular a 688 ng/g. (Schlumpf et al., 2001). También se demostró que presenta actividad antiestrógenica, antiandrogénica partiendo de concentraciones de 29 ng/g y actividad androgénica a partir de 29,000 ng/g en estudios *in vitro* e *in vivo* en peces *Pimephales promelas*. (Kunz y Fent, 2006).

La preparación de muestras del EHMC en el medio ambiente acuático se ha realizado predominantemente con SPE para muestras de agua de mar y con PLE para muestras de biota y sedimentos. Sin embargo, en el océano atlántico se utiliza MAE para muestras de biota, una técnica de extracción dada por el calentamiento que generan las microondas.

En la tabla 10 se observa como el filtro solar se encontró en el océano pacífico, en Tokio se detectó en el 100 % de las muestras de sedimentos en concentraciones de hasta 54 ng/g (Tsui et al., 2015). En Hong Kong, el filtro fue detectado en concentraciones de hasta 51.3 ng/g en peces y mejillones con una frecuencia en las muestras del 75 % (Sang y Leung, 2016).

Dentro del océano pacífico, el activo ha sido encontrado con mayor incidencia en muestras de agua. En agua superficial fue detectado en el 93 % de las muestras en concentraciones similares a la BP-3 de 4.043 ng/g en playas turísticas de Hong Kong. En Tokio, Los Angeles, Shantou y Bangkok su presencia se observó a concentraciones más bajas de 0.046 – 0.138 ng/g con frecuencia de detección superior al 60 % (Tsui et al., 2014).

En el océano atlántico en la Tabla 11, la especie *Mugil Liza* en Brasil presentó concentraciones de 9.12 a 98.8 ng/g (Molins-Delgado et al., 2018). En Noruega se encontraron concentraciones un poco más bajas en especies de bacalao en el rango de 30 a 36.9 ng/g (Langford et al., 2015). En cambio, en Francia se detectaron concentraciones de 3

ng/g hasta 256 ng/g en tejidos de mejillones en el 100 % de las muestras, las especies estudiadas fueron *Mytilus galloprovincialis* y *Mytilus edulis* (Bachelot et al., 2012). En este estudio se observaron mayores concentraciones en junio y agosto donde las actividades recreativas son mayores y se observa una disminución significativa a partir de fines de septiembre, cuando estas actividades cesan.

En la figura 9, se observa que en Colombia se detectó en sedimentos con una frecuencia del 38 % con concentraciones por encima de 47 ng/g (Barón et al., 2013). Las muestras de sedimentos en Noruega presentaron concentraciones más bajas del rango de 8.5 hasta 19.8 ng/g y fue detectado en la totalidad de las muestras (Langford et al., 2015), mismo caso que en Italia, fue encontrado en el 100 % de las muestras en concentraciones aún más bajas de 2.4 a 4.5 ng/g (Combi et al., 2016). En la República Tunecina, se encontró en concentraciones aproximadas de 20 ng/g. En el caso de muestras de agua de mar fue encontrado en concentraciones bajas de 1.420 ng/g (Fenni et al., 2022) y de 0.150 ng/L en Nueva York (Tsui et al., 2014).

Se trata de un filtro solar con altas concentraciones permitidas alrededor del mundo. Y a pesar de no encontrarse en concentraciones de la magnitud de la bnezofenona-3, tuvo una alta incidencia en muestras. Las concentraciones encontradas en Hong Kong, Tokio, Brasil, República Tunecina y Francia superan las concentraciones ecotoxicológicas reportadas para la especie japonesa de pez *Oryzias latipes* de 50 ng/g. En el caso de las concentraciones ecotoxicológicas de la especie *Pimephales promelas* de 29 ng/g, fueron Hong Kong, Tokio, Brasil, Noruega, República Tunecina, Francia y Colombia las localidades que presentaron concentraciones mayores a las que se observó actividad antiestrógenica, antiandrogénica.

Dicho lo anterior, es imprescindible exigir una nueva regulación para el filtro solar EHMC.

Tabla 10. Presencia del filtro solar EHMC en el océano pacífico. Autoría propia, [118, 133, 134].

Océano pacífico					
Tipo de muestra	Concentración	Preparación de muestra	Técnica analítica	Lugar	Referencia
Biota	5.5 - 51.3 ng/g	PLE	HPLC-MS/MS	Hong Kong, China	(Sang y Leung, 2016)
Sedimento	0.3 - 54.5 ng/g	PLE	HPLC-MS/MS	Tokio, Japón	(Tsui et al., 2015)
Agua	0.046 - 0.095 ng/g	SPE			
Agua	0.089 - 4.043 ng/g	SPE	HPLC-MS/MS	Hong Kong, China	(Tsui et al., 2014)
Agua	0.091 - 0.138 ng/g	SPE	HPLC-MS/MS	Los Angeles, EUA	
Agua	0.052 - 0.078 ng/g	SPE	HPLC-MS/MS	Shantou, China	
Agua	0.088 - 0.095 ng/g	SPE	HPLC-MS/MS	Bangkok, Tailandia	

Tabla 11. Presencia del filtro solar EHMC en el océano atlántico. Autoría propia, [3, 6, 27, 43, 75, 93, 134].

Océano atlántico					
Tipo de muestra	Concentración	Preparación de muestra	Técnica analítica	Lugar	Referencia
Biota	9.12 - 98.8 ng/g	PLE	LC-MS/MS	Brasil	(Molins-Delgado et al., 2018)
Sedimento	8.5 - 19.8 ng/g	PLE	GC-HRMS	Noruega	(Langford et al., 2015)
Biota	30 - 36.9 ng/g				
Sedimento	2.4 - 4.5 ng/g	PLE y SPE	GC-MS	Mar Adriático, Italia	(Combi et al., 2016)
Agua	1.420 ng/g	SPE en línea	HPLC-MS/MS	República Tunecina	(Fenni et al., 2022)
Sedimento	296 ng/g	PLE			
Biota	3 - 256 ng/g	MAE	GC-MS	Francia	(Bachelot et al., 2012)
Agua	0.089 - 0.150 ng/g	SPE	HPLC-MS/MS	Nueva York, EUA	(Tsui et al., 2014)
Sedimento	17.8 - 47.1 ng/g	PLE	LC-MS	Colombia	(Barón et al., 2013)

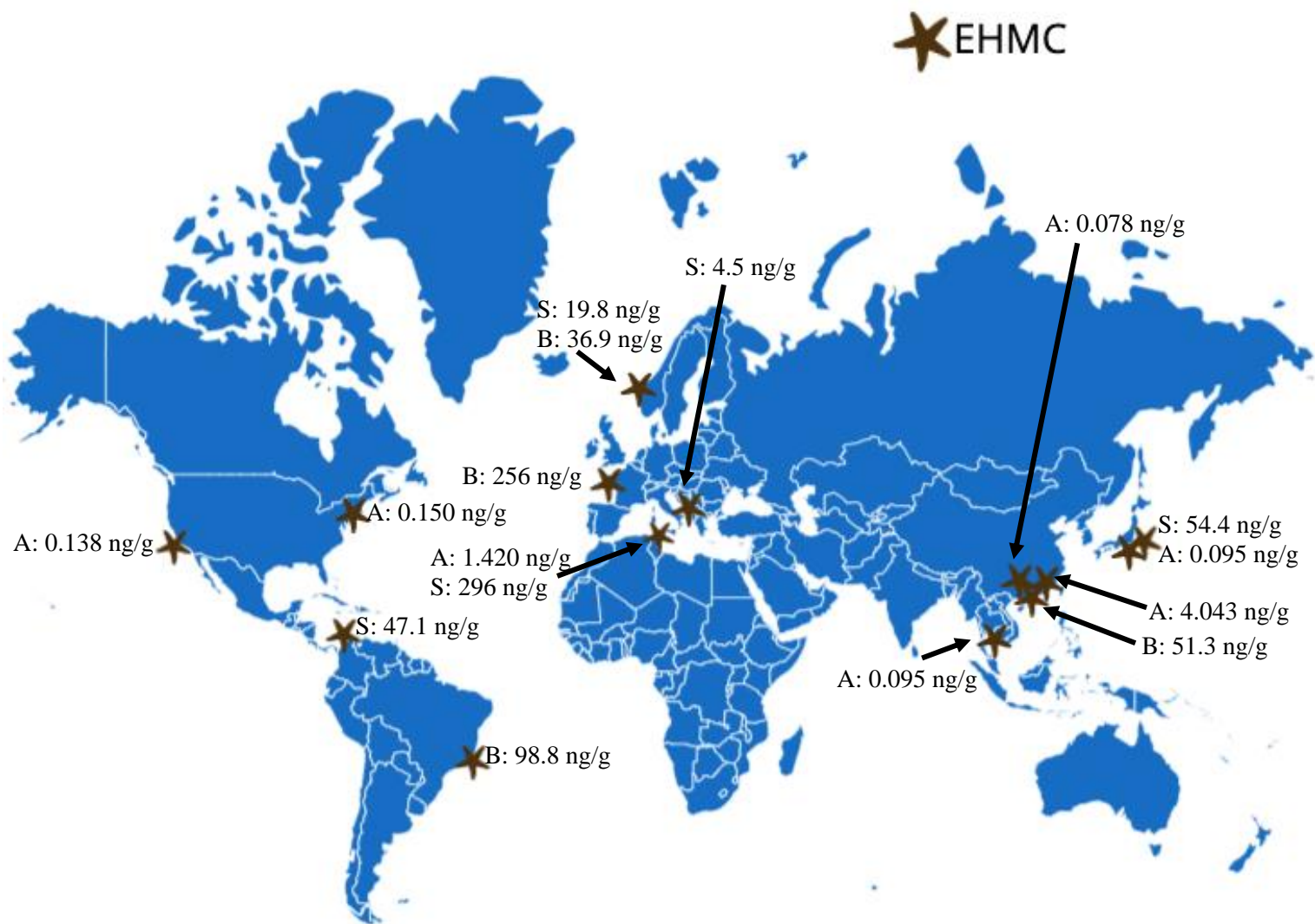


Figura 9. Presencia de filtro solar EHMC en el océano pacífico y el océano atlántico. Donde A es agua, S es sedimento y B es biota. Autoría propia, [3, 6, 27, 43, 75, 93, 118, 133, 134].

3.1.4 Octocrileno (OC)

El octocrileno es un filtro de la familia de los crilenos, es utilizado mundialmente para UVA-II y UVB. Su regulación en México, la Unión Europea y Estados Unidos es de 10 % como concentración máxima. Debido a su alto valor de \log_{Kow} de 7.3, su baja solubilidad en agua de 2×10^{-4} g/L y su baja biodegradabilidad, sugieren una tendencia alta y considerable a la bioacumulación y persistencia en el medio ambiente acuático.

Estudios *in vivo* e *in vitro* detectaron actividad antiestrogénica y androgénica desde 3.62×10^5 ng/g y actividad de 3,620 ng/g en la especie *Pimephales promelas* (Kunz & Fent, 2006). El crecimiento de la especie acuática *Chironomus riparius* disminuyó significativamente al encontrarse expuesta al octocrileno en concentraciones de 2,330 ng/g (Campos et al., 2017). El pez cebra *Danio rerio* mostró efectos a concentraciones de 1.7×10^4 ng/g en genes relacionados con procesos de desarrollo en el cerebro e hígado, también se mostraron alteraciones en los procesos metabólicos que ocurren en el hígado (Blüthgen et al., 2014). La especie de fitoplancton *Tetraselmis* expuesta al octocrileno a 100 ng/g afectó su actividad metabólica y presentó una potencial toxicidad, para la especie microalgas *A.Salina* fue de 610 ng/g (Thorel et al., 2020).

De la misma manera que los filtros analizados anteriormente, se destaca el uso de SPE como preparación de muestras de agua de mar y PLE para sedimentos y biota. Asimismo, se ha utilizado extracción con Soxhlet y MAE.

Al analizar la Tabla 12 del océano pacífico para el activo OC se observaron concentraciones relativamente altas en agua de mar en Hawái en comparación con los contaminantes emergentes discutidos anteriormente, con valores de hasta 12.790 ng/g (Downs et al., 2022). Siguiendo con esa tendencia, las muestras de Hong Kong presentaron valores de 6.812 ng/g encontrado en el 100 % de las muestras. La ciudad de Los Angeles presentó valores más bajos de 0.377 ng/g y Bangkok de 0.205 ng/g. Mientras que las concentraciones de Tokio, Japón y Chaozhou fueron en el rango de 0.036 a 0.108 ng/L (Tsui et al., 2014).

Los valores de muestras en sedimentos en Hawái fueron de 7 a 1,075 ng/g. Sin embargo, en Hong Kong, las muestras de sedimentos fueron encontradas a concentraciones más bajas de 0.04 - 15.6 ng/g con una mayor incidencia en los meses de verano donde las actividades recreativas aumentan (Tsui et al., 2015). En el Río de las Perlas se obtuvo una frecuencia de detección del 100 % en sedimentos con concentraciones altas de hasta 551 ng/g (Huang et al.,

2016). Por último, el activo fue detectado en muestras de biota en Hong Kong con valores relativamente bajos de 5.4 a 11.6 ng/g (Sang y Leung, 2016).

En la Tabla 13 correspondiente al océano atlántico se observa la detección del filtro solar en muestras de agua del Caribe Sur en concentraciones de 1.950 ng/g (Schaap y Slijkerman, 2018) y en Carolina del Sur fueron concentraciones similares de hasta 1.409 ng/g (Bratkovics y Sapozhnikova, 2011). Sin embargo, en Nueva York las concentraciones bajaron al rango de 0.117 – 0.128 ng/L detectadas en el 83 % de las muestras (Tsui et al., 2014). Las muestras de sedimento en Noruega fueron en el rango de 7 a 82.1 ng/g (Langford et al., 2015) y en Italia de 6.8 a 16.3 ng/g (Combi et al., 2016).

Las concentraciones de biota en el océano atlántico fueron de las más elevadas. Noruega detectó valores de 20 – 11,875 ng/g con un 80 % de frecuencia de detección en especies de bacalao, los valores altos sugieren la posibilidad del proceso de biomagnificación (Langford et al., 2015). Francia detectó concentraciones de 7 a 7,112 ng/g en el 55 % de las especies *Mytilus galloprovincialis* y *Mytilus edulis*, donde las mayores concentraciones fueron detectadas en los lugares y los meses donde hay mayor actividad turística (Bachelot et al., 2012). Sin embargo, en Brasil las concentraciones fueron más bajas en el rango de 5.03 a 68 ng/g (Molins-Delgado et al., 2018).

En la Figura 10 se muestra que las concentraciones encontradas en biota de Noruega y Francia sobrepasan la concentración de 2,330 ng/g a la cual la especie *Chironomus riparius* presentó efectos negativos en el crecimiento y la concentración de 3,620 ng/g en la especie *Pimephales promelas*. De igual manera, rebasaron concentración la ecotoxicológica de 610 ng/g de la especie *A.salina*, en las cuales hubo alternaciones en los organismos marinos afectando su actividad metabólica. Para las especie Tetraselmis con 100 ng/g, Noruega, Francia y China fueron las localidades que sobrepasaron esta concentración.

El octocrileno es el filtro solar con mayor porcentaje permitido dentro de los filtros químicos descritos en este trabajo, su presencia en el medio ambiente acuático es mayor que el 4-MBC o el EHMC. Lo que debería alarmarnos a pensar en si el límite permitido en los protectores solares, debería ser más estricto para el octocrileno.

Tabla 12. Presencia del filtro solar octocrileno en el océano pacífico. Autoría propia, [36, 62, 118, 133, 134].

Océano pacífico					
Tipo de muestra	Concentración	Preparación de muestra	Técnica analítica	Lugar	Referencia
Agua	0.004 - 12.790 ng/g	SPE	LC-MS	Hawái, USA	(Downs et al., 2022)
Sedimento	7 - 1,075 ng/g	PLE			
Biota	5.4 - 11.6 ng/g	PLE	HPLC-MS/MS	Hong Kong, China	(Sang y Leung, 2016)
Sedimento	0.04 - 15.6 ng/g	PLE	HPLC-MS/MS	Hong Kong, China	(Tsui et al., 2015)
Sedimento	4 - 551 ng/g	Soxhlet	GC-MS	Río de las Perlas, China	(Huang et al., 2016)
Agua	0.103 - 6.812 ng/g	SPE	HPLC-MS/MS	Hong Kong, China	(Tsui et al., 2014)
Agua	0.087 - 0.108 ng/g	SPE	HPLC-MS/MS	Tokio, Japón	
Agua	0.145 - 0.377 ng/g	SPE	HPLC-MS/MS	Los Angeles, EUA	
Agua	0.075 - 0.107 ng/g	SPE	HPLC-MS/MS	Shantou, China	
Agua	0.036 - 0.102 ng/g	SPE	HPLC-MS/MS	Chaozhou, China	
Agua	0.153 - 0.205 ng/g	SPE	HPLC-MS/MS	Bangkok, Tailandia	

Tabla 13. Presencia del filtro solar octocrileno en el océano atlántico. Autoría propia, [3, 13, 27, 75, 93, 121, 134].

Océano atlántico					
Tipo de muestra	Concentración	Preparación de muestra	Técnica analítica	Lugar	Año
Sedimento	7 - 82.1 ng/g	PLE	GC-HRMS	Noruega	(Langford et al., 2015)
Biota	20 - 11,875 ng/g				
Biota	5.03 - 68 ng/g	PLE y SPE	LC-MS/MS	Brasil	(Molins-Delgado et al., 2018).
Sedimento	6.8 - 16.3 ng g	PLE y SPE	GC-MS	Mar Adriático, Italia	(Combi et al., 2016).
Agua	0.025 - 1.409 ng/g	SPE	LC-MS/MS	Carolina del Sur	(Batkovics y Sapozhnikova, 2011)
Biota	7 - 7,112 ng/g	MAE	GC-MS	Francia	(Bachelot et al., 2012)
Agua	1.950 ng/g	No especificado	LC-MS	Caribe sur	(Schaap y Slijkerman, 2018)
Agua	0.117 - 0.128 ng/g	SPE	HPLC-MS/MS	Nueva York, EUA	(Tsui et al., 2014)

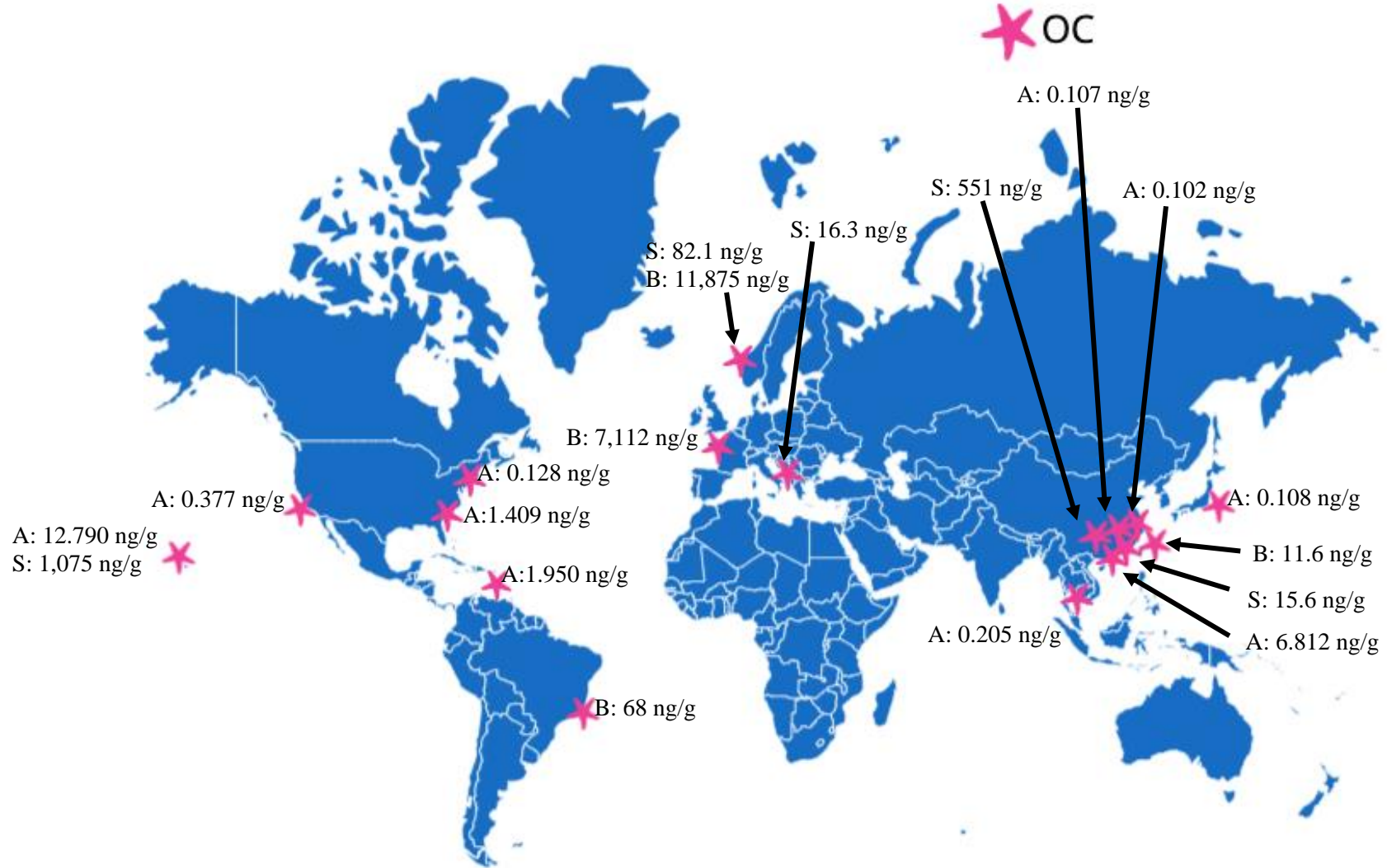


Figura 10. Presencia de filtro solar octocrileno en el océano pacífico y el océano atlántico. Donde A es agua, S es sedimento y B es biota.

Auditoría propia, [3, 13, 27, 36, 62, 75, 93, 118, 121, 133, 134].

3.1.5 Óxido de zinc (ZnO) y dióxido de titanio (TiO₂)

El óxido de zinc es un filtro inorgánico que protege de ambas radiaciones UVA y UVB, mientras que el dióxido de titanio únicamente absorbe UVB. El uso de filtros inorgánicos ha incrementado al remplazar a los filtros químicos debido a su amplio espectro de protección, su limitada penetración en la piel y bajo riesgo a la salud. Con el aumento de la producción y la aplicación, la descarga de filtros inorgánicos en el medio ambiente es inevitable.

Efectos como pérdida de movilidad y mortalidad de camarones *Palaemon varians* fue observada a 3.0×10^5 ng/g a un tiempo de 72 horas en un medio completamente homogéneo para ambos filtros inorgánicos provenientes de un protector solar (C. V. M. Araújo et al., 2020). En embriones de erizos de mar *Strongylocentrotus purpuratus*, el nZnO causó malformaciones en el desarrollo a concentraciones desde 10 a 1,000 ng/g debido a la presencia de Zn²⁺ disuelto en el medio (Cunningham et al., 2020). Otra especie de embriones, *Paracentrotus lividus* ante la presencia de nTiO₂ presentaron efectos en su desarrollo y malformaciones a concentraciones de 50 ng/g en 3 horas de exposición (Corinaldesi et al., 2017).

El alga *Thalassiosira pseudonana* presentó inhibición en su crecimiento en 48 horas de exposición, a concentraciones de 10,000 - 50,000 ng/g de nZnO y valores desde 13 ng/g hasta 1.0×10^5 ng/g en TiO₂ (Spisni et al., 2016). Un estudio llevado a cabo con 4 especies de algas fitoplancton; *Nannochloropsis gaditana*, *Chaetoceros gracilis*, *Pleurochrysis roscoffensis* and *Amphidinium carterae* con una exposición de 1,000 ng/g de nTiO₂ resultó en la afectación por la formación de especies ROS mediante reacciones fotoquímicas, mecanismos de absorción y adsorción, y daño a las membranas de las algas (Sendra et al., 2017).

Estudios realizados con nanopartículas sin procesar de ZnO y dos tipos de nanopartículas de TiO₂; Eusolex®-T2000 y Optisol™ comúnmente utilizados en formulaciones de protección solar expusieron que el activo ZnO sin procesar induce blanqueamiento de coral *Acropora spp.* a una concentración de 6,300 ng/g a un tiempo de 48 horas ya que altera la simbiosis entre el coral y el alga *zooxanthellae* debido a toxicidad del catión Zn²⁺. Entre tanto, los activos de TiO₂ con recubrimientos causaron una alteración mínima en la interacción simbiótica con una ligera variación en el color del coral, la diferencia se debe a que el óxido de titanio presenta una mayor estabilidad en disolución ya que es insoluble en el agua, además que el recubrimiento de las nanopartículas posiblemente ayudó a que no se observará un

impacto de la misma magnitud en un corto plazo (Corinaldesi et al., 2018). De esta manera, las nanopartículas de óxido de titanio recubiertas pueden representar una alternativa más amigable con el ambiente.

Muy pocos estudios sobre la presencia de filtros físicos en el medio ambiente acuático han sido realizados. En la Tabla 14 y figura 11 se pueden observar datos reportados en el 2013, para la presencia de nZnO y nTiO₂. Los filtros fueron detectados en el mar mediterráneo en muestras de agua cercanas a la costa, concentrados principalmente en la micro-capa superficial del océano. Las concentraciones máximas encontradas son de 37.6 ng/g de nTiO₂ y de 10.8 ng/g para nZnO entre las 14:00 y las 18:00 horas, siendo pocas horas después del máximo número de personas que asisten a actividades recreativas y cuando la radiación UV es máxima. De manera que, la aplicación de protector solar incrementa la cantidad de estos compuestos presentes en el medio ambiente acuático (Tovar-Sánchez et al., 2013).

La concentración de óxido de zinc sobrepasa la concentración de 10 ng/g a la que los embriones de erizos de mar *Strongylocentrotus purpuratus* presentan malformaciones en el desarrollo a concentraciones. En su mayoría, las concentraciones encontradas en este estudio son menores a las concentraciones ecotoxicológicas reportadas, sin embargo, al mejorar las técnicas de extracción y detección con el tiempo, podría encontrarse que esto no es tan verídico.

Tabla 14. Presencia de filtros solares ZnO y TiO₂ en el océano atlántico. Autoría propia, [132].

Océano atlántico					
Filtro físico	Tipo de muestra	Concentración	Técnica analítica	Lugar	Referencia
nZnO	Agua	0.8 - 10.8 ng/g	ICP-MS	Mar Mediterráneo	(Tovar-Sánchez et al., 2013)
nTiO ₂		12.1 - 37.6 ng/g	MSFIA-LWCC		

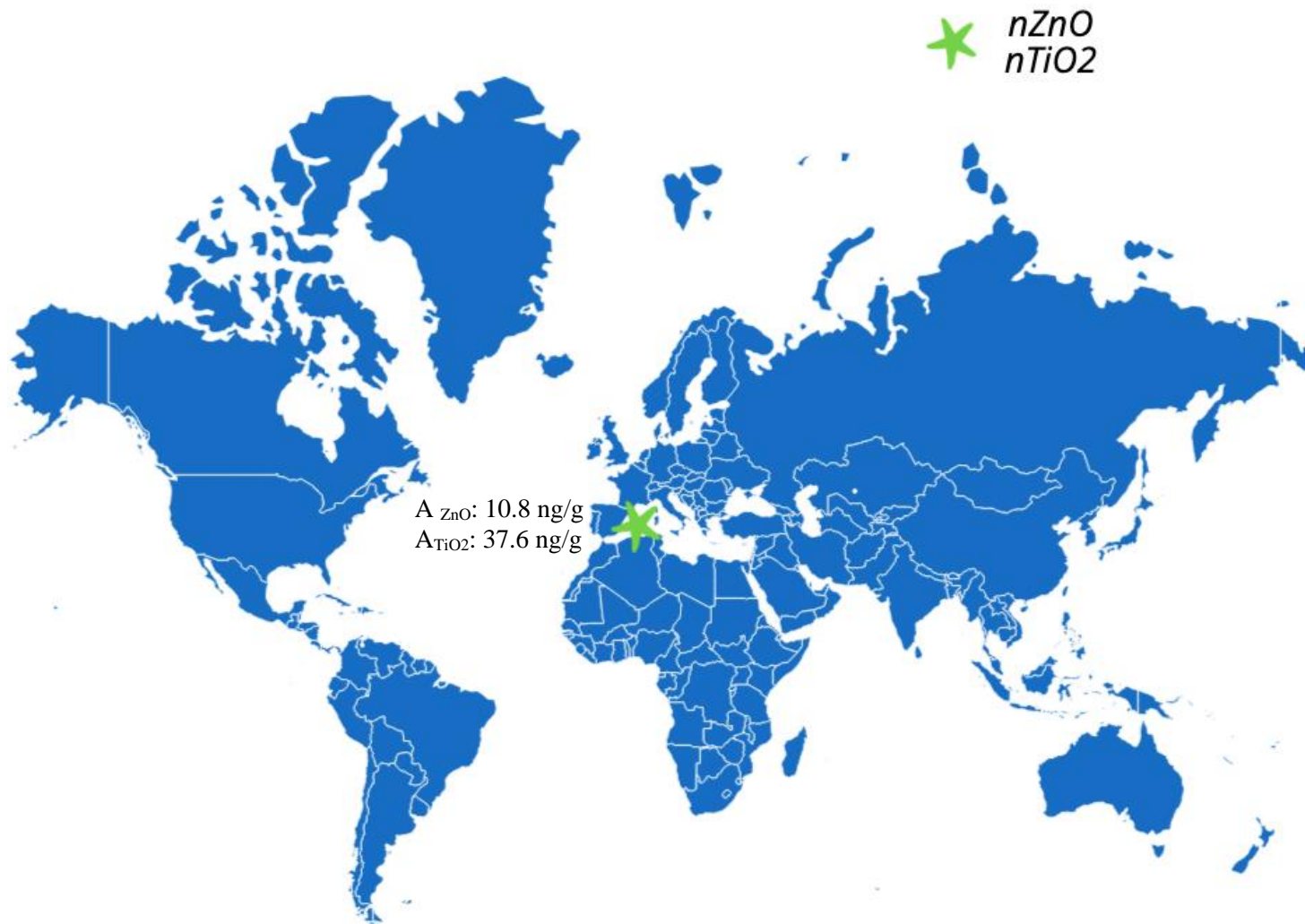


Figura 11. Presencia de filtros solares ZnO y TiO₂ en el océano pacífico y el océano atlántico. Autoría propia, [132].

3.2 Materiales biodegradables como filtros solares. Evaluación de su eficiencia

En los últimos años, la investigación sobre productos naturales ha sido de gran interés para la industria cosmética de manera que se buscan nuevas moléculas bioactivas y biodegradables para su uso como alternativa de filtros solares. Es importante desarrollar nuevos materiales como filtros solares con mayor fotoestabilidad y biodegradabilidad y sin efectos tóxicos, tanto para los humanos como para todo el ecosistema.

3.2.1 Aminoácidos tipo micosporina (MAAs)

Cuando las algas se encuentran en condiciones de estrés como lo son cambios en condiciones ambientales, su respuesta es la producción de radicales libres. La fotosíntesis se inhibe y causa un exceso de energía que resulta en la formación de intermediarios como radicales superóxidos, oxígeno singulete, peróxido de hidrógeno y radicales hidroxilo que pueden causar daño en los lípidos, proteínas y ADN (Dring, 2005; Lesser, 2006). A lo cual, mecanismo de respuesta y protección al ser expuestos a la radiación UV es producir compuestos llamados aminoácidos tipo micosporina (MAAs) (Vega et al., 2020). Estos compuestos protegen a la célula debido a su capacidad para dispersar la UV dañina en energía térmica que se disipa al entorno sin formar fotoproductos reactivos (Chrapusta et al., 2017).

Los MAAs son compuestos producidos por varios organismos marinos, especialmente los que continuamente están expuestos a radiación UV, como lo son los líquenes, hongos, algas y cianobacterias, con una absorción máxima en la región ultravioleta de 310 a 360 nm. Sin embargo, se ha observado que estos compuestos tienen diversas funciones ya que actúan como antioxidantes al eliminar especies ROS, intervienen en la osmorregulación, intervienen en el control reproductivo, sirven como almacenamiento de nitrógeno y responden a estrés salino, de desecación y de temperatura (Figuerola, 2021; Geraldés & Pinto, 2021; Oren & Gunde-Cimerman, 2007).

Los MAAs son compuestos de bajo peso molecular, son altamente solubles en agua y son incoloros. Se trata de derivados imino-carbonil de un anillo ciclohexeno con sustituyentes de grupos amino, aminoácidos y aminoalcoholes como se observa en la figura 12. Los derivados con grupo carbonil poseen un anillo de ciclohexeno conjugado a algún aminoácido, por ejemplo, serina, taurina y glicina. En los derivados de grupo imino, generalmente se tiene una molécula de glicina en el tercer átomo de carbono y adicional, un aminoácido o un aminoalcohol en el primer átomo de carbono. En la actualidad, existen más de 20 aminoácidos tipo micosporina procedentes de organismos marinos. Las diferencias en su

estructura determinan su espectro específico de absorción. Además, tienen altas absorptividades moleculares ($\epsilon = 2.81 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

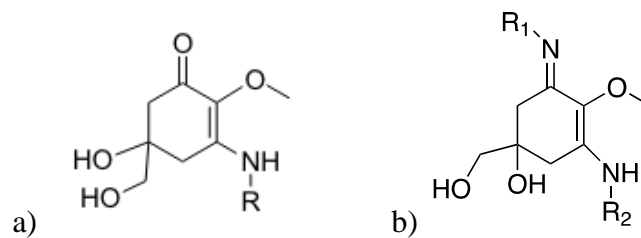


Figura 12. Estructura química MAAs. a) Derivado carbonil, b) Derivado imina. Autoría propia, estructuras realizadas en Reaxys.

La concentración celular y el tipo de MAA varían según la especie, la ubicación geográfica y el entorno en el que se encuentran. Pueden estar presentes intracelular y extracelularmente (Korbee et al., s/f). Se han encontrado en el citoplasma de varias cianobacterias, de forma que tres de cada diez fotones alcancen objetivos celulares sensibles. Sin embargo, en otros organismos los MAAs se excretan de forma activa y extracelularmente, lo que resulta en una protección más eficaz contra los rayos UV (Chrapusta et al., 2017).

La ruta de biosíntesis de los aminoácidos tipo micospolina se cree que es a través de la vía del shikimato. Esta vía se encuentra en muchos microorganismos, incluidas bacterias, algas, hongos y plantas, y es responsable de la biosíntesis de los aminoácidos aromáticos esenciales fenilalanina, tirosina y triptófano (Lawrence et al., 2017).

Los factores ambientales como luz, temperatura, salinidad y nutrientes influyen sobre la concentración encontradas de MAAs. Las algas que experimentan constantes cambios en los niveles de radiación UV se encuentran en la región intermareal, por ende, tienen mayores concentraciones de MAAs que aquellas algas del submareal, las cuales no sufren variaciones en su exposición a la radiación. Además, especies ubicadas a bajas latitudes que son expuestas a altas dosis de radiación, presentan una mayor concentración de MAAs que aquellas algas presentes en altas latitudes. (Velasco-Charpentier et al., 2016).

Los MAAs han sido estudiados como alternativas naturales a los filtros solares sintéticos ya que tienen potencial para la protección de la piel humana de una amplia gama de efectos adversos de la radiación UV solar. Además de sus propiedades de absorción de rayos UV,

estos compuestos tienen el potencial de proteger contra envejecimiento de la piel y actividades antioxidantes y antiinflamatorias (Kageyama & Waditee-Sirisattha, 2019).

En el mercado existen dos productos creados con MAAs provenientes del alga roja *Porphyra umbilicalis*: Helioguard[®]365 y Helionori[®].

Helioguard[®]365

Helioguard[®]365 es comercializado por Mibelle Group Biochemistry (Mibelle Group Biochemistry, s/f), es una preparación en forma de liposomas que contiene aminoácidos tipo microsporina provenientes del alga roja *Porphyra umbilicalis*. Un alga de 20 cm de longitud, de color verdoso cuando es joven y a medida que crece, cambia a un color rojo violáceo. Es comúnmente conocida como Purple Laver en América y Europa y como Nori en Asia, se trata del alga marina más consumida en el mundo.

El alga roja *Porphyra umbilicalis* produce los MAAs Porphyra-334 y Shinorine (figura 13). Sus coeficientes de absorción a 334 nm son 42,300 y 44,700 respectivamente. Por lo que su capacidad de filtro es similar a la de los filtros solares UVA sintéticos.

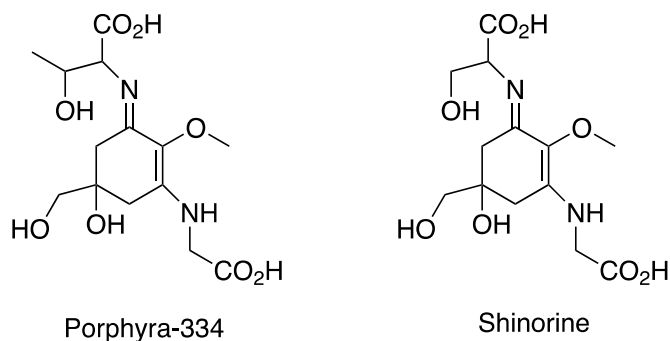


Figura 13. Estructura Porphyra-334 y Shinorine. Autoría propia, estructuras realizadas en Reaxys.

Pruebas de estabilidad

Las pruebas de estabilidad mostraron que el contenido de MAAs se mantuvo estable durante el primer mes a temperatura ambiente, a 4 y a 37 °C. A los tres meses, el contenido de MAAs disminuyó únicamente a la temperatura de 37 °C. De manera adicional, se realizaron pruebas de estabilidad a las mismas temperaturas con radiación UVA, en todos los casos los resultados fueron similares con una pequeña disminución del contenido de MAAs a los 3 meses.

Pruebas *in vitro*

La viabilidad celular se define como el número de células vivas encontradas en una muestra (Stoddart, 2011). Se utilizó el ensayo de MTT, que consiste en la conversión enzimática de tetrazolio con coloración amarilla, a cristales de formazán de color morado, esta se da principalmente por deshidrogenasas succínicas mitocondriales que se producen en numerosos organelos. La tasa de la conversión de formazán se encuentra en relación directa con el número de células vivas (Lopez Alvarez, 2019).

Para realizar el ensayo, células de queratinocitos se incubaron durante 24 horas con diferentes concentraciones de Helioguard[®]365 (0, 0.125 y 0.25 % v/v). Se irradiaron con UVA a 320 nm durante 10 minutos y otra serie permaneció sin tratar con radiación UVA como control. Los resultados fueron que Helioguard[®]365 aumentó la viabilidad celular hasta en un 97.8 % en la concentración más alta.

Un segundo ensayo se realizó para conocer la protección del ADN. El ensayo cometa es un método para cuantificar las rupturas en las cadenas del ADN en células eucariotas, mediante una electroforesis a valores de pH altos que da como resultado estructuras que se asemejan a cometas observadas con fluorescencia, la intensidad de la cola de la cometa en relación con la cabeza, refleja el número de rupturas de ADN (Collins, 2004).

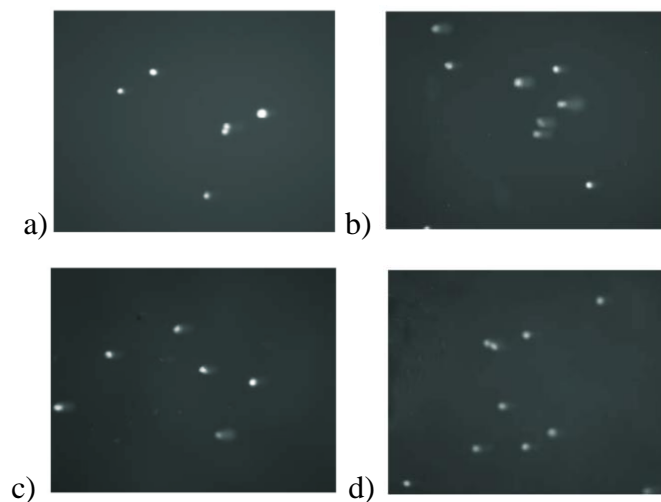


Figura 14. Ensayo cometa Helioguard[®]365, a) Sin irradiar, b) Irradiada 0 % v/v, c) Irradiada 3 % v/v, d) Irradiada 5 % v/v. Obtenido de (Mibelle Group Biochemistry, s/f)

En este ensayo se utilizaron células de fibroblastos tratadas con 0 %, 3 % y 5 % de Helioguard[®]365, posteriormente fueron irradiados con una lámpara UV en el rango de UVA.

Las células fueron incubadas en un medio de cultivo por 30 minutos, sometidas a electroforesis y se realizó la observación mediante espectroscopía de fluorescencia.

La longitud de las colas indica la extensión del daño en el ADN. En la Figura 14, se observa que al irradiar la muestra que contiene el 0 % de activo obtuvo una grave degradación del ADN. Al irradiar las muestras que contenían Helioguard®365 al 3 y al 5 % v/v de concentración, el daño al ADN disminuye visiblemente, de igual forma la muestra con el 5 % presenta el menor daño al ADN, por lo que, a una mayor concentración del activo, se obtiene una mayor protección al ADN.

Pruebas in vivo

Se realizó un estudio con duración de 4 semanas con un grupo de 20 mujeres de 36 a 54 años. Se llevo a cabo la medición de los parámetros de elasticidad, rugosidad, profundidad de arrugas en la piel y peroxidación de lípidos.

La elasticidad de la piel se midió con un cutómetro, un método basado en la succión de la piel mediante la aplicación de presión negativa que deforma la piel de manera mecánica y la atrae hacia la abertura del dispositivo y pasando un tiempo definido, se libera nuevamente. La resistencia de la piel a la presión negativa y su capacidad para volver a su posición original se muestran como curvas en tiempo real durante la medición.

La medición de rugosidad y profundidad de la piel se efectuó con PRIMOS, un dispositivo que produce una imagen tridimensional que utiliza una proyección de rayas basada en microespejos que permite una rápida y muy precisa adquisición de datos de medición, asegura un amplio espectro con rangos de hasta micrómetros. Por último, la medición de la inhibición de peroxidación de lípidos se realizó mediante HPLC.

Los productos utilizados fueron una crema base con 5 % v/v de Helioguard®365 con concentración final de MAAs del 0.005 % y otra crema base con 4 % de un filtro sintético UVB y el 1 % de otro filtro UVA. La crema base sin activos fue el control. Los productos se aplicaron 2 veces al día en la parte interna del antebrazo y se irradiaron 2 veces a la semana con rayos UVA con una dosis de 10 J/cm², correspondiente al promedio de exposición a UVA sin protección en la vida cotidiana. La crema también se aplicó en la cara únicamente para el estudio de profundidad de arrugas.

En las pruebas *in vivo*, se observaron resultados después de aplicarlo por dos semanas, un incremento en la firmeza y suavidad de la piel fueron observados. Al cumplir las cuatro semanas, los parámetros mejoraron más del 10 % con Helioguard®365 y alrededor de 6 % con los filtros sintéticos. Se observó que la profundidad de las arrugas disminuyó casi en un 20 % al cumplimiento de las cuatro semanas. La inhibición de peroxidación lipídica se presentó en un 35 % para ambos productos mientras que la aplicación de la crema control inhibió únicamente el 10 %.

De igual forma, se reporta que tiene un efecto potenciador de SPF en una formulación de protección solar. Un estudio realizado *in vivo* en diez personas mostró que Helioguard®365 al 2 % de concentración aumentó el valor SPF del protector solar de 7.2 a 8.2

Los beneficios de Helioguard®365 incluyen un SPF natural contra rayos UVA, protección de la piel contra signos prematuros de la edad, prevención de aparición de líneas, arrugas y signos del fotoenvejecimiento y protección al ADN.

Helionori®

Helionori® es comercializado por Gelmya (Gelyma, s/f). Es otro producto de protección solar natural comercialmente activo que incluye palythine, porphyra-334 y shinorine que se extrae de las algas rojas *Porphyra umbilicalis*. Este producto exhibió efectos protectores UVA en líneas celulares de fibroblastos y queratinocitos humanos y, con Helionori® al 2 % v/v, aumentó la viabilidad celular hasta en un 57 y 135 % en cultivos de queratinocitos humanos y líneas celulares de fibroblastos, respectivamente. Este producto tiene una excelente estabilidad frente a la exposición a la luz y la temperatura y también puede proporcionar un nivel máximo de protección al ADN al preservar los lípidos de la membrana.

Pruebas ex vivo

Se utilizaron biopsias de piel y fueron sometidas de radiación UV durante 4 días. En una muestra se aplicó Helionori® al 5 %v/v diariamente durante 3 días y otra muestra fue el control sin aplicación de crema. Al llegar el cuarto día se realizó un estudio histológico, un examen de tejido observado bajo un microscopio que se presenta en la figura 15.

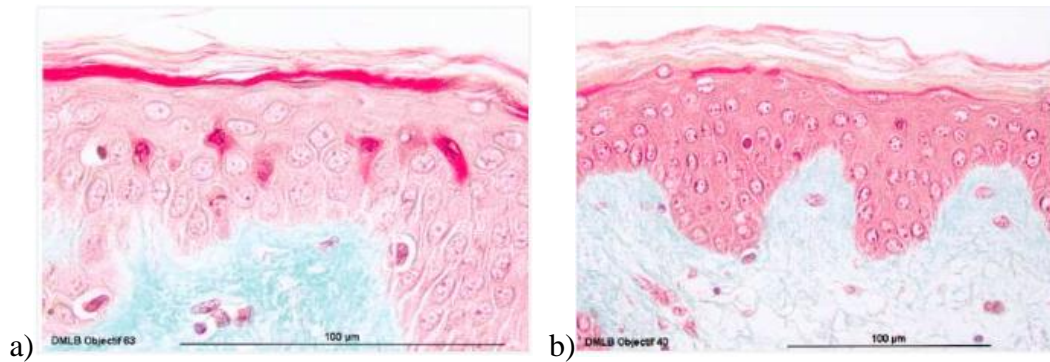


Figura 15. Estudio histológico de a) Control y b) Helionori® al 5% v/v. Obtenido de (Gelyma, s/f)

Pruebas *in vitro*

Para los ensayos *in vitro* se utilizaron queratinocitos y fibroblastos irradiados con UVA a 34 J/cm² y 24 J/cm², respectivamente. Las muestras se trataron con Helionori® al 1, 2 y al 5 % v/v mientras que el control fue tratado con tocoferol a una dosis de 5x10⁻⁴ mol/L.

Para las pruebas de evaluación de la actividad mitocondrial y evaluación del contenido total de proteínas se realizó en 2 escenarios:

- A. Inmediatamente después de irradiar la muestra
- B. Pasadas 24 horas de irradiar la muestra

En el escenario A se observó una protección de hasta el 135 % a partir de la concentración del 2 % v/v, mientras que el tocoferol únicamente protegió el 38 %. En el escenario 2, una protección máxima de hasta de 126 % fue observada para Helionori® y de 72 % para el tocoferol.

Se realizó un ensayo cometa (Figura 16) con melanocitos irradiados a una dosis de 0.8 J/cm² de UVA. Se observó una máxima fotoprotección para el ADN al utilizar Helionori® % v/v.

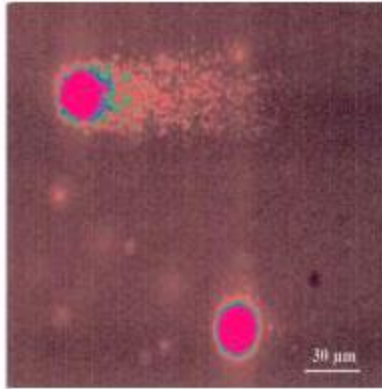


Figura 16. Ensayo cometa del producto Helionori[®]. Obtenido de (Gelyma, s/f)

Para medir la protección a las membranas de células se realizó un ensayo LDH en queratinocitos y fibroblastos irradiados con una dosis de 34 J/cm². Se observó que Helionori[®]p reserva la membrana en un 143 % .

El producto Helionori[®] actúa como protector frente al daño cutáneo inducido por los rayos UVA, previene el fotoenvejecimiento prematuro y repara el ADN. Proporciona una protección natural de la piel contra la formación de células de las quemaduras solares, así como la protección de las células y sus componentes, como los lípidos de membrana y el ADN. Dicha información es respaldada por las pruebas *in vitro* y *ex vivo* mencionadas anteriormente.

En las tablas 15 y 16 se encuentran las propiedades y las especificaciones en la formulación de Helioguard[®]365 y Helionori[®] que reportan los fabricantes. Cabe resaltar que ninguno de los dos fabricantes reporta el SPF que brinda el producto dentro de la formulación.

Tabla 15. Propiedades de Helioguard® 365 y Helionori®. Autoría propia, [49, 91]

	Helioguard®365	Helionori®
Declaración INCI	Agua (y) Lecticina (y) Alcohol (y) Lactato de sodio (y) Extracto de Porphyra Umbilicalis (y) Fenoxietanol.	Agua (y) Extracto de Porphyra Umbilicalis
Estado físico	Líquido	Líquido
Apariencia	Ambar, opaco	Ambar
Olor	Característico, etanólico	No especificado
Solubilidad	Soble en agua, no miscible con aceite	No especificado
Preservación	0.8 % Fenoxietanol	No especificado
Almacenamiento	4-8°C, en contenedores cerrados	No especificado
Certificaciones	Sin certificación	Ecocert Cosmos

Tabla 16. Formulación con Helioguard® 365 y Helionori®. Autoría propia, [49, 91]

	Helioguard®365	Helionori®
Rango de pH	4 a 8	No especificado
Concentración	1- 5 %	1- 4 %
Termoestabilidad	Estable hasta 50°C	No especificado
Incorporación en formulación	Emulsiones O/W, W/O y geles	No especificado
	<i>Procesos en frío:</i> Disolver Helioguard®365 en fase acuosa	
	<i>Procesos fríos/caliente:</i> Adicionar durante enfriamiento debajo de 50°C	

Helionori® es un ingrediente activo acuoso y concentrado patentado, preparado a partir del Simplasma del alga roja. Cuenta con certificación ECOCERT al reportar el 100 % de ingredientes de origen natural ya que no contiene conservadores. De acuerdo con la ISO16128, los ingredientes de origen natural son obtenidos a través de procesos químicos y/o biológicos definidos, como es el caso del Simplasma.

Tabla 17. Composición y vida de anaquel de Helionori®. Autoría propia, [49].

	Helionori®	Helionori® MSB	Helionori® Phenoxy
Agua	52%	51.55%	51.50%
Porphyra Umbilicalis Extract	48%	48%	48%
Conservador	Ninguno	0.3 % Benzoato de sodio	0.5 % Fenoxietanol
		0.15 % Sorbato de potasio	
Vida de anaquel (15-25 °C)	6 meses	18 meses	18 meses

Existe otra versión, Helionori® MSB que utiliza benzoato de sodio y sorbato de potasio de conservador, que se observa en la Tabla 17. Su certificación ECOCERT reporta un 99.5 % de origen natural y un 0.45 % sintético. Se considera ingrediente sintético cualquier ingrediente, total o parcialmente, de origen petroquímico que no podrá entrar en la composición de un producto regulado por ECOCERT. Ambos conservadores se encuentran autorizados como ingredientes sintéticos de uso conservador.

Por último, existe una tercera versión Helionori® Phenoxy, que contiene 0.5 % de fenoxietanol como conservador, dicho ingrediente no se encuentra aceptado por ECOCERT por lo que no cuenta con la certificación.

Helionori® también cuenta con certificación COSMOS, reporta un % PPAI por sus siglas en inglés, agro-ingredientes procesados físicamente del 49 % para la versión sin conservador y de 48.55 % para Helionori® MSB. El agua no es considerada orgánica porque no proviene de la agricultura. Dado que el agua es un componente principal de numerosas fórmulas cosméticas, implica una dilución de la proporción de ingredientes orgánicos del total del producto. Por lo tanto, un aceite de masaje que no contiene agua puede mostrar hasta el 100 % de ingredientes orgánicos.

La elección del conservador impacta directamente en la vida de anaquel del producto. En la Tabla 13 se observa que la versión sin conservador tiene un periodo de 6 meses a comparación de las versiones con conservador, donde el periodo se extiende hasta 18 meses.

Capítulo 4. Análisis de resultados

El destino y persistencia de los filtros solares químicos dentro del ecosistema depende de sus propiedades fisicoquímicas y de su capacidad de degradación. Por su naturaleza altamente lipófila y su lenta degradación, su tendencia es acumularse en el medio ambiente acuático. En el caso de los filtros inorgánicos dependerá también del recubrimiento presente en las nanopartículas y factores físicos y químicos. Siendo estos, factores relevantes a considerar al escoger un método analítico apropiado para determinar los niveles de filtros solares en diferentes matrices ambientales.

Debido a que los activos se encuentran a concentraciones traza y ultra traza (ng/g, ng/L), y dentro de matrices complejas, la metodología de análisis utilizada para su determinación en muestras de agua, sedimentos y biota son un paso determinante para obtener resultados de investigación confiables. Los métodos utilizados deben de ser sensibles, selectivos y apropiados para el analito. Destacando para los filtros físicos: ICP-MS, MSFIA-LWCC y para los filtros químicos, HPLC-MS y GC-MS.

Las muestras no pueden ser analizadas directamente por lo que es necesario una técnica de preparación de la muestra adecuada con el fin de aislar, pre-concentrar, eliminar interferencias y mejorar la compatibilidad con la técnica de análisis de los analitos antes de su cuantificación.

En filtros químicos, la técnica de preparación SPE es la técnica ocupada más frecuentemente para muestras de agua debido a que es un procedimiento fácil de realizar. En su versión automatizada, SPE en línea cuenta con ventajas en la reproducibilidad, una reducción de tiempo de preparación de muestra y una menor contaminación de muestras en comparación con la versión convencional.

PLE es la técnica más utilizada para muestras de sedimentos y biota debido a su poco tiempo y alta eficiencia de extracción. En muestras de sedimentos se han ocupado técnicas tradicionales como la extracción Soxhlet. Sin embargo, la mayor desventaja que presenta es el uso de grandes cantidades de disolvente y un tiempo requerido de extracción mayor. Técnicas como MAE y USE también han sido utilizadas para la extracción de filtros en sedimentos. La extracción MAE es rápida y ocupa menor cantidad de disolvente debido al calentamiento directo dado por las microondas. En el caso de USE, es una técnica eficiente y selectiva que en ocasiones llega a presentar un efecto matriz.

Seguido de las técnicas de preparación, las técnicas cromatográficas son frecuentemente utilizadas para determinar la cantidad de filtros presentes en las muestras, debido a su alta selectividad a los activos y a los diferentes productos de transformación que pueden llegar a formarse. LC se utiliza para compuestos polares y poco volátiles, mientras que GC se prefiere para compuestos volátiles. GC se utiliza más para la determinación de filtros orgánicos en muestras de biota y sedimentos, en tanto que LC en muestras de agua.

En el último paso, la cromatográfica de líquidos o de gases acoplada a un espectrómetro de masas como detector es la técnica analítica más ocupada ya que permite alcanzar límites de cuantificación bajos de los contaminantes emergentes a concentraciones traza dentro de matrices complejas como lo son las muestras de agua, sedimentos y biota.

Los filtros físicos han sido muy poco estudiados dentro del ecosistema por lo que hace falta redirigir la atención hacia la investigación de las fuentes, destino, persistencia y cuantificación con metodologías de análisis sensibles y confiables para poder realizar un análisis completo.

Se ha reportado una correlación entre su ocurrencia y diferentes efectos negativos sobre la biota marina. La contaminación de mares por filtros solares puede llegar a afectar considerablemente el ecosistema. Generando así, efectos perjudiciales en las especies que tengan como consecuencia un impacto de mayor magnitud.

La alteración del ecosistema puede llegar a la extinción de especies; la pérdida de biodiversidad en un hábitat genera un desequilibrio que desencadena en la extinción de más especies en efecto dominó. El desequilibrio genera también aparición de plagas provocando destrucción de áreas vegetales. Además, aumenta las emisiones de CO₂ y pone en peligro directo la vida del ser humano, ya que afecta su alimentación, salud y bienestar.

Los filtros solares actúan como disruptores endócrinos u hormonales que afectan el crecimiento, desarrollo, comportamiento, tiroides, actividad metabólica, actividad estrogénica y actividad androgénica de las especies marinas. Los riesgos pueden amplificarse y afectar la cadena alimentaria completa a través de bioacumulación y biomagnificación partiendo de la base trófica. El fitoplancton es responsable de la fijación fotosintética de CO₂ y la producción del 50 % de O₂ presente en el planeta. A su vez, estos microorganismos son el alimento primario de numerosas especies. Por lo que, su persistencia en la base trófica

representa un punto determinante dentro del ecosistema, y su afectación podría generar muerte, extinción de especies y destrucción del ecosistema.

Los estudios encontrados muestran que los filtros solares también afectan los arrecifes de coral. Se trata de uno de los ecosistemas más diversos y productivos de la Tierra ya que alberga una enorme biodiversidad en su interior. Se estima que el 25 % de la vida marina, es decir, más de 4,000 especies dependen en algún momento de los arrecifes de coral. En el blanqueamiento de coral, las algas son expulsadas debido a una infección viral inducida por los activos de protección solar. El blanqueamiento de los corales puede tener efecto en otros ecosistemas marinos y en la cadena alimentaria global. Lo que conlleva inevitablemente a una disminución en la biodiversidad de especies marinas por lo que es de suma importancia controlar y conocer su presencia y persistencia. Además, la pérdida del arrecife de coral como barrera natural puede aumentar la vulnerabilidad de las comunidades costeras a las tormentas y las inundaciones.

La presencia y destino de los filtros solares en el medio ambiente acuático varía notablemente alrededor del mundo. Y a continuación se desglosan los factores más importantes encontrados en la bibliografía consultada.

La actividad turística es un factor sustancial para considerar en la presencia de filtros solares dentro del medio ambiente acuático. Las zonas de muestreo con mayor actividad recreativa sumado a periodos de temporadas vacacionales presentan una mayor incidencia de los activos de protección solar. Asimismo, la distinta regulación de cada país influye en su presencia, los filtros que cuentan con porcentajes menores permitidos o se encuentran prohibidos para su uso en formulaciones de protección solar en lugares específicos, muestran una menor presencia a aquellos en los que su porcentaje en formulaciones se encuentra permitido.

Otro factor importante son las descargas de las plantas de tratamiento de aguas residuales de áreas urbanas e industriales. Los datos encontrados sugieren que las técnicas actuales no son eficaces para eliminar completamente los filtros solares que llegan al ecosistema por efluentes de EDARs.

En México, la cantidad de turistas que visitan el Caribe Mexicano se estima en 1.2 millones de turistas llegan en promedio por mes en Quintana Roo, y que se liberan más de mil toneladas de protector solar anual por actividades recreativas. Xcaret, un parque temático en

Cancún y Riviera Maya encontrado entre la selva, ríos subterráneos, cenotes y frente al mar Caribe, tiene prohibido el uso de protectores solares que no se encuentren catalogados como biodegradables. Esto implica que los ingredientes no suponen un riesgo al entrar en contacto con la vida marina. Los activos de protección solar permitidos son el óxido de zinc y el dióxido de titanio.

Sin embargo, estudios realizados en las playas de México incluyen únicamente estimaciones sobre la liberación en masa de productos de protección solar hacia el océano (Casas-Beltran et al., 2020), y no hay estudios contundentes sobre la concentración de los filtros presentes en el medio ambiente acuático en matrices de agua, sedimentos o biota marina, a diferencia de los estudios encontrados en diferentes locaciones alrededor del mundo.

Además, se ha trabajado poco en ecotoxicología para estos sitios, un estudio de toxicidad se realizó en 4 especies nativas *zooplankton* de Quintana Roo. Se evaluaron protectores solares biodegradables y no biodegradables. Se encontró que los productos biodegradables sugieren un riesgo moderado mientras que los no biodegradables tienen un alto riesgo para las especies nativas (Hernández-Pedraza et al., s/f). A pesar de la falta de estudios e investigación en la zona, se conoce que los filtros son causantes de diversas afectaciones en la biota marina y su ecosistema, y Xcaret es el único lugar en México que ha decidido tomar acción al respecto debido a su alta asistencia turística.

Los efectos negativos que presentan los filtros solares químicos han llevado a la advertencia y restricción de los activos en el uso de formulaciones de protección solar. Los activos con mayor restricción son los filtros químicos estudiados en este trabajo: BP-3, 4-MBC, EHMC y OC. Hawái, las islas holandesas de Bonaire, la República de Palau y México son lugares específicos que cuentan con restricciones extras en los activos permitidos dentro de sus playas.

En este trabajo, la presencia por cantidad de los filtros solares alrededor del mundo va en el siguiente orden de mayor a menor: BP-3 > OC > EHMC > 4-MBC > nZnO, nTiO₂. Se ha reportado que los filtros solares más ocupados comercialmente son los filtros físicos, seguido de filtros químicos como el homosalato, octocrileno, EHMC, octil salicilato, avobenzona y benzofenonas en ese orden de mayor a menor.

En el caso de los filtros químicos el que se encontró una menor cantidad de veces en matrices ambientales fue el 4-MBC debido a su prohibición en Japón y Estados Unidos y, a su baja concentración permitida del 4 % en México y la Unión Europea.

Los filtros inorgánicos no han sido estudiados por el mundo en la misma medida que los filtros químicos, por lo que su detección en el mar mediterráneo no nos da información suficiente acerca de su presencia en el medio ambiente acuático. A pesar de ello, las concentraciones encontradas son más bajas a las de los filtros químicos. Sumado a esto, los valores correspondientes ecotoxicológicos son mayores. Es decir, se necesitan concentraciones más elevadas para presentarse como un peligro, a diferencia de los filtros químicos.

Debido a los riesgos ecotoxicológicos que presentan los filtros químicos, el uso de filtros físicos como reemplazo se ha convertido en un tema de interés. En consecuencia, el aumento de la producción y la aplicación, la descarga de filtros físicos en el medio ambiente es inevitable. En contraste, un estudio que comparó la toxicidad entre filtros físicos y filtros químicos bajo condiciones de producción de oxígeno reactivo solar en agua con embriones de pez cebra mostraron efectos toxicológicos en presencia de NP, mientras que los filtros orgánicos no afectaron la embriogénesis del pez. La incorporación de NP en el protector solar puede aumentar las concentraciones ambientales de especies ROS, lo que puede influir y afectar potencialmente los procesos del ecosistema (Hanigan et al., 2018).

Se ha demostrado el potencial de los filtros físicos para generar especies ROS y liberar iones metálicos en el medio acuático con consecuencias negativas en organismos acuáticos. Al mismo tiempo, los efectos de toxicidad son variables y dependen de las propiedades físicas específicas de las NP.

Se afirma que los protectores solares con filtros físicos son una mejor opción para el medio ambiente marino antes que aquellos que contienen filtros orgánicos. Pero, los efectos de las nanopartículas en el medio ambiente siguen siendo en su mayoría desconocidos. Por lo que considerarlos una alternativa biodegradable y segura para el medio ambiente no debería ser una afirmación.

A pesar de que la mayoría de las concentraciones de filtros solares recopiladas alrededor del mundo son más bajas que las concentraciones consideradas hasta ahora como causantes de

efectos nocivos en los organismos, los efectos asociados a la exposición a largo plazo se desconocen en gran medida. Los estudios muestran resultados para exposiciones cortas y no una exposición crónica que puede traer consigo consecuencias desconocidas a largo plazo, la persistencia a largo plazo de estos filtros UV en los niveles actuales plantea riesgos potenciales significativos para el medio ambiente acuático marino.

En este trabajo, únicamente algunas localidades alrededor del mundo igualaron o rebasaron las concentraciones en las que se ha reportado toxicidad para determinadas especies. En Hawái, la benzofenona-3 presentó concentraciones 344 veces más altas que las concentraciones ecotoxicológicas reportadas, mientras que el OC presentó concentraciones 118 veces más altas en Noruega y el EHMC, 10 veces más altas en Republica Tunecina. No obstante, es relevante destacar que muy pocas especies han sido estudiadas, lo que dificulta discernir si no tienen presencia de estos analitos, o solo no se ha encontrado. Adicionalmente, se tiene una falta de homogenización en los estudios realizados alrededor del mundo ya que se realizan estudios en localidades aleatorias y tipos de muestra aleatorios.

La falta de datos sobre la toxicidad de filtros solares en biota marina, sumado a la falta de datos sobre la presencia de estos compuestos en agua, sedimentos y biota en más lugares alrededor del mundo dificulta el poder realizar una evaluación adecuada y el poder conocer del impacto real causado en el medio ambiente acuático por los filtros solares. Y poderlo extrapolar a la cadena de alimentación, que nos incluye.

Por lo tanto, futuras investigaciones de manera integral son necesarias. Se necesita un monitoreo completo en localidades de interés alrededor del mundo. Estudiar su distribución y partición en la columna de agua. Es necesario que se abarquen la mayor cantidad posible de especies marinas, así como los estudios correspondientes de toxicidad y un monitoreo a largo plazo de los activos en la cadena trófica dentro del ecosistema, y no se debe dejar de lado, que la combinación de activos podría generar una sinergia dañina para los ecosistemas. Los estudios de manera integral permitirán una evaluación completa de los efectos y riesgos potenciales inducidos por los filtros solares. Por consiguiente, se podrá comprender mejor el destino y la ocurrencia de los activos de protección solar en el medio ambiente acuático.

De manera social, podemos reducir el uso de protectores solares al limitar el tiempo de exposición al sol, aprovechar la sombra, evitar salir en horarios de radiación UV máxima, utilizar telas que protejan del sol, usar sombreros, gorras y lentes de sol, y el uso de filtros

biológicos y antioxidantes. No obstante, en México se trata de una problemática de iniciativa privada antes que iniciativa pública.

Paralelamente y con mayor importancia, la industria cosmética debe tomar responsabilidad y conciencia de realizar investigación y desarrollo de nuevos activos y productos de protección solar que sean respetuosos con el medio ambiente acuático, que sigan siendo seguros para el ser humano y que protejan la piel humana de los riesgos de la radiación UV. No existen estudios que evalúen contextualmente los efectos de los protectores solares en organismos marinos y células de la piel humana de manera simultánea.

En este trabajo, se presentan dos alternativas de activos de protección solar que se encuentran ya en el mercado: Helioguard[®]365 y Helionori. Contienen MAAs provenientes de las algas *Porphyra umbilicalis*, que se producen como mecanismo de protección en las algas al ser expuestas a estrés como es la exposición a los rayos UV. Los MAAs también tienen propiedades antioxidantes que ayudan a neutralizar las especies ROS producidos por la radiación UV.

Estos activos protegen principalmente en la región UVA del espectro, y a pesar de no poder sustituir completamente a los filtros solares químicos y físicos dentro de una formulación de protección solar, puede disminuir la cantidad utilizada y por ende, disminuir su presencia en el medio ambiente acuático. La responsabilidad del personal que elabora productos cosméticos tiene que hacer conciencia de la importancia de no utilizar sustancias que se conoce que son dañinas para el medio ambiente acuático.

La formulación completa de nuevos protectores solares y el envase deben ser ecológicos y gentiles con el medio ambiente. Los resultados presentados aquí subrayan la importancia de desarrollar nuevos productos ecológicos probados en una amplia gama de organismos marinos incluidas sus primeras etapas de vida, y estudios a largo plazo para una mejor conservación de la vida marina, sin renunciar a proteger la piel y en consecuencia la salud humana.

Capítulo 5. Conclusiones

- La presencia por cantidad de los filtros solares encontrada alrededor del mundo del océano pacífico y atlántico va en el siguiente orden de mayor a menor en cantidad: BP3 > OC > EHMC > 4MBC > nZnO, nTiO₂
- En muestras de agua, la metodología de análisis es HPLC-MS/MS con una preparación de muestras mediante SPE.
- En muestras de sedimentos y biota, la metodología de análisis más ocupada es GC-MS, preparando las muestras mediante PLE
- Los filtros químicos al ingresar al medio ambiente acuático pueden tomar las rutas de: fotodegradación, biodegradación, acumulación en sedimentos y capa superficial del océano, y bioacumulación seguido de biomagnificación en biota marina, dependiendo de sus propiedades fisicoquímicas.
- Los filtros físicos al ingresar al medio ambiente acuático toman distintas rutas dependiendo de las propiedades de las NP como lo son: fotodegradación, fotooxidación, formación de iones metálicos disueltos, acumulación en sedimentos, dispersión y agregación capa superficial y bioacumulación seguido de biomagnificación en biota marina.
- Los filtros solares actúan como disruptores endócrinos que afectan el crecimiento, desarrollo, comportamiento, tiroides, actividad metabólica, actividad estrogénica y actividad androgénica de las especies marinas. Mientras que son causantes del blanqueamiento de corales.
- La alteración del ecosistema dada por los filtros solares puede llegar a la extinción de especies; aparición de plagas, destrucción de áreas vegetales, aumento en las emisiones de CO₂ y afectación directa al ser humano.
- Las concentraciones ecotoxicológicas recopiladas alrededor del mundo son más bajas que las concentraciones consideradas hasta ahora como causantes de efectos nocivos en los organismos. Sin embargo, la presencia y efectos nocivos de los filtros solares a largo plazo, o en combinación se desconocen.
- Los MAAs, provenientes de algas *Porphyra umbilicalis* presentan una alternativa de filtro solar amigable con el medio ambiente que protege en la región UVA.

- Es necesario realizar un estudio integral y homogéneo alrededor del mundo que incluya estudios ecotoxicológicos de especies a corto y a largo plazo para conocer el impacto real de los filtros solares en el medio ambiente acuático.

Referencias

1. Araújo, C. V. M., Rodríguez-Romero, A., Fernández, M., Sparaventi, E., Medina, M. M., y Tovar-Sánchez, A. (2020). Repellency and mortality effects of sunscreens on the shrimp *Palaemon varians*: Toxicity dependent on exposure method. *Chemosphere*, 257. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127190>
2. Araújo, M. J., Rocha, R. J. M., Soares, A. M. V. M., Benedé, J. L., Chisvert, A., y Monteiro, M. S. (2018). Effects of UV filter 4-methylbenzylidene camphor during early development of *Solea senegalensis* Kaup, 1858. *Science of the Total Environment*, 628–629, 1395–1404. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.112>
3. Bachelot, M., Li, Z., Munaron, D., le Gall, P., Casellas, C., Fenet, H., y Gomez, E. (2012). Organic UV filter concentrations in marine mussels from French coastal regions. *Science of the Total Environment*, 420, 273–279. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.051>
4. Banjoo, D. R., y Nelson, P. K. (2005). Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *Journal of Chromatography A*, 1066(1–2), 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.01.033>
5. Barbed, L. A. (2003). Protección solar. Actualización. *Farmacia Profesional*, 17(5), 66–74. <https://www.elsevier.es/es-revista-farmacia-profesional-3-articulo-proteccion-solar-actualizacion-13047981>
6. Barón, E., Gago-Ferrero, P., Gorga, M., Rudolph, I., Mendoza, G., Zapata, A. M., Díaz-Cruz, S., Barra, R., Ocampo-Duque, W., Páez, M., Darbra, R. M., Eljarrat, E., y Barceló, D. (2013). Occurrence of hydrophobic organic pollutants (BFRs and UV-filters) in sediments from South America. *Chemosphere*, 92(3), 309–316. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.032>
7. Bautista Borrachero, M. de la P. (2019). *Fotoprotección solar en la oficina de farmacia*. Universidad de Sevilla.
8. Bernabéu, A. (2007). La necesaria fotoprotección. Productos y consejos básicos. *OFFARM*, 26(5), 51–56.
9. Birch, G. F., Drage, D. S., Thompson, K., Eaglesham, G., y Mueller, J. F. (2015). Emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, a food additive and pesticides) in waters of Sydney estuary, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 97(1–2), 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.06.038>
10. Björklund, E., y Nilsson, T. (2000). Pressurised liquid extraction of persistent organic pollutants in environmental analysis. *Trends in analytical chemistry*, 19(7), 434–445.
11. Blüthgen, N., Meili, N., Chew, G., Odermatt, A., y Fent, K. (2014). Accumulation and effects of the UV-filter octocrylene in adult and embryonic zebrafish (*Danio rerio*). *Science of the Total Environment*, 476–477, 207–217. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.015>
12. Bonet, R. (2010). Fotoprotección. Novedades. *Of*, 29(3), 78–84.
13. Bratkovics, S., y Sapozhnikova, Y. (2011). Determination of seven commonly used organic UV filters in fresh and saline waters by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical Methods*, 3(12), 2943–2950. <https://doi.org/10.1039/c1ay05390f>

14. Buszewski, B., y Szultka, M. (2012). Past, Present, and Future of Solid Phase Extraction: A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 42(3), 198–213. <https://doi.org/10.1080/07373937.2011.645413>
15. Cadena-Aizaga, M. I., Montesdeoca-Esponda, S., Torres-Padrón, M. E., Sosa-Ferrera, Z., y Santana-Rodríguez, J. J. (2020). Organic UV filters in marine environments: An update of analytical methodologies, occurrence and distribution. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 25. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00079>
16. Campos, D., Gravato, C., Quintaneiro, C., Golovko, O., Žlábek, V., Soares, A. M. V. M., y Pestana, J. L. T. (2017). Toxicity of organic UV-filters to the aquatic midge *Chironomus riparius*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 143, 210–216. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.05.005>
17. Carve, M., Nuggeoda, D., Allinson, G., y Shimeta, J. (2021). A systematic review and ecological risk assessment for organic ultraviolet filters in aquatic environments. En *Environmental Pollution* (Vol. 268). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115894>
18. Casas-Beltran, D. A., Hernández-Pedraza, M., & Alvarado-Flores, J. (2020). Estimation of the discharge of sunscreens in aquatic environments of the Mexican Caribbean. *Environments - MDPI*, 7(2), 1–11. <https://doi.org/10.3390/environments7020015>
19. Castro, G., Fourie, A. J., Marlin, D., Venkatraman, V., González, S. v., y Asimakopoulos, A. G. (2022). Occurrence of bisphenols and benzophenone UV filters in wild brown mussels (*Perna perna*) from Algoa Bay in South Africa. *Science of the Total Environment*, 813. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152571>
20. Castroviejo Fernández, M. P. (2020, marzo 4). *Cromatografía de Gases: Líquidos acoplado a espectrometría de masas de Alta Resolución (MS-AR)*. Universidad de Burgos. <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/espectrometria/cromatografia-de-gasesliquidos-acoplado-espectrometria-de-masas-de-alta-resolucion-ms-ar>
21. Cecilia, Eskilsson, S., y Bjorklund, E. (2000). Analytical-scale microwave-assisted extraction. En *Journal of Chromatography A* (Vol. 902). www.elsevier.com/locate/chroma
22. Chen, L., Wang, H., Zeng, Q., Sun, L., Xu, Y., Xu, H., y Ding, L. (2009). On-line coupling of solid-phase extraction to liquid chromatography. *Journal of Chromatography Science*, 47, 614–623. <https://academic.oup.com/chromsci/article/47/8/614/285297>
23. Chen, R., Li, Y., Dong, H., Liu, Z., Li, S., Yang, S., y Li, X. (2012). Optimization of ultrasonic extraction process of polysaccharides from *Ornithogalum Caudatum* Ait and evaluation of its biological activities. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(6), 1160–1168. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.03.008>
24. Chrapusta, E., Kaminski, A., Duchnik, K., Bober, B., Adamski, M., y Bialczyk, J. (2017). Mycosporine-Like Amino Acids: Potential health and beauty ingredients. En *Marine Drugs* (Vol. 15, Número 10). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/md15100326>
25. Christian, G. D. (2009). *Química Analítica* (6a. ed.). Mc Graw-Hill Interamericana.

26. Collins, A. R. (2004). Comet Assay for DNA Damage and Repair. The Comet Assay for DNA Damage and Repair Principles, Applications, and Limitations. En *MOLECULAR BIOTECHNOLOGY* (Vol. 26).
27. Combi, T., Pintado-Herrera, M. G., Lara-Martin, P. A., Misericocchi, S., Langone, L., y Guerra, R. (2016). Distribution and fate of legacy and emerging contaminants along the Adriatic Sea: A comparative study. *Environmental Pollution*, 218, 1055–1064. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.057>
28. Corinaldesi, C., Damiani, E., Marcellini, F., Falugi, C., Tiano, L., Brugè, F., & Danovaro, R. (2017). Sunscreen products impair the early developmental stages of the sea urchin *Paracentrotus lividus*. *Scientific Reports*, 7(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08013-x>
29. Corinaldesi, C., Marcellini, F., Nepote, E., Damiani, E., y Danovaro, R. (2018). Impact of inorganic UV filters contained in sunscreen products on tropical stony corals (*Acropora* spp.). *Science of the Total Environment*, 637–638, 1279–1285. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.108>
30. Cuccaro, A., de Marchi, L., Oliva, M., Battaglia, F., Meucci, V., Fumagalli, G., Freitas, R., y Pretti, C. (2022). Ecotoxicological effects of the UV-filter 4-MBC on sperms and adults of the mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Environmental Research*, 213. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113739>
31. Cunha, S. C., Trabalón, L., Jacobs, S., Castro, M., Fernandez-Tejedor, M., Granby, K., Verbeke, W., Kwadijk, C., Ferrari, F., Robbens, J., Sioen, I., Pocurull, E., Marques, A., Fernandes, J. O., y Domingo, J. L. (2018). UV-filters and musk fragrances in seafood commercialized in Europe Union: Occurrence, risk and exposure assessment. *Environmental Research*, 161, 399–408. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.11.015>
32. Cunningham, B., Torres-Duarte, C., Cherr, G., y Adams, N. (2020). Effects of three zinc-containing sunscreens on development of purple sea urchin (*Strongylocentrotus purpuratus*) embryos. *Aquatic Toxicology*, 218. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2019.105355>
33. Danovaro, R., Bongiorno, L., Corinaldesi, C., Giovannelli, D., Damiani, E., Astolfi, P., Greci, L., y 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>
34. De la Torre Iglesias, P. M., y Álvarez Álvarez, C. (2010). Consejo farmacéutico en dermoprotección solar infantil. *Farmacéuticos Comunitarios*, 2(2), 67–73.
35. Díaz Flores, L. A. (2019). *Implementación de técnicas de preparación de muestras miniaturizadas y su aplicación al análisis ambiental y biológico: agua, sedimento y pescado* [Tesis doctoral]. UNAM.
36. Downs, C. A., Diaz-Cruz, M. S., White, W. T., Rice, M., Jim, L., Punihale, C., Dant, M., Gautam, K., Woodley, C. M., Walsh, K. O., Perry, J., Downs, E. M., Bishop, L., Garg, A., King, K., Paltin, T., McKinley, E. B., Beers, A. I., Anbumani, S., y Bagshaw, J. (2022). Beach showers as sources of contamination for sunscreen pollution in marine

- protected areas and areas of intensive beach tourism in Hawaii, U.S.A. *Journal of Hazardous Materials*, 129546. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129546>
37. Dring, M. J. (2005). Stress Resistance and Disease Resistance in Seaweeds: The Role of Reactive Oxygen Metabolism. En *Advances in Botanical Research* (Vol. 43, Número C, pp. 175–207). [https://doi.org/10.1016/S0065-2296\(05\)43004-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2296(05)43004-9)
 38. Ebele, A. J., Abdallah, M. A.-E., y Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. En *Emerging Contaminants* (Vol. 3, Número 1, pp. 1–16). KeAi Communications Co. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>
 39. Ekpeghere, K. I., Kim, U. J., O, S. H., Kim, H. Y., y Oh, J. E. (2016). Distribution and seasonal occurrence of UV filters in rivers and wastewater treatment plants in Korea. *Science of the Total Environment*, 542, 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.033>
 40. Emnet, P., Mahaliyana, A. S., Northcott, G., y Gaw, S. (2020). Organic Micropollutants in Wastewater Effluents and the Receiving Coastal Waters, Sediments, and Biota of Lyttelton Harbour (Te Whakaraupō), New Zealand. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 79(4), 461–477. <https://doi.org/10.1007/s00244-020-00760-9>
 41. Esteva, E. (2009). Protección solar y melanoma. *Ámbito farmacéutico Dermofarmacia. Of*, 28(5), 73–80.
 42. Ettiene, G., Bauza, R., y Sandoval, L. (2010). *Pesticide residues in environmental matrices and food. View project Control of Additives in Polymers View project*. <https://www.researchgate.net/publication/42740500>
 43. Fenni, F., Sunyer-Caldú, A., ben Mansour, H., y Diaz-Cruz, M. S. (2022). Contaminants of emerging concern in marine areas: First evidence of UV filters and paraben preservatives in seawater and sediment on the eastern coast of Tunisia. *Environmental Pollution*, 309, 119749. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119749>
 44. Ferrero, P. G. (2013). *Presencia, destino y eliminación de filtros solares orgánicos en el ecosistema acuático* [Universitat de Barcelona]. www.tdx.cat
 45. Figueroa, F. L. (2021). Mycosporine-Like Amino Acids from Marine Resource. *Marine drugs*, 19(1). <https://doi.org/10.3390/md19010018>
 46. Fivenson, D., Sabzevari, N., Qiblawi, S., Blitz, J., Norton, B. B., y Norton, S. A. (2021). Sunscreens: UV filters to protect us: Part 2-Increasing awareness of UV filters and their potential toxicities to us and our environment. En *International Journal of Women's Dermatology* (Vol. 7, Número 1, pp. 45–69). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/j.ijwd.2020.08.008>
 47. Fundación UNAM. (2019, febrero 11). *La importancia del fitoplancton*. Ecopuma. <https://www.fundacionunam.org.mx/ecopuma/la-importancia-del-fitoplancton/>
 48. Gago-Ferrero, P., Díaz-Cruz, M. S., y Barceló, D. (2012). An overview of UV-absorbing compounds (organic UV filters) in aquatic biota. En *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (Vol. 404, Número 9, pp. 2597–2610). <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6067-7>

49. Gelyma. (s/f). *Specifications Data Sheet HELIONORI*. Recuperado el 25 de noviembre de 2023, de <http://www.gelyma.com/helionori.html>
50. Geoffrey, K., Mwangi, A. N., y Maru, S. M. (2019). Sunscreen products: Rationale for use, formulation development and regulatory considerations. En *Saudi Pharmaceutical Journal* (Vol. 27, Número 7, pp. 1009–1018). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2019.08.003>
51. Geraldes, V., y Pinto, E. (2021). Mycosporine-like amino acids (Maas): Biology, chemistry and identification features. En *Pharmaceuticals* (Vol. 14, Número 1, pp. 1–17). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/ph14010063>
52. Gilbert, D. T. (2012, junio 6). *Protect Yourself, Protect The Reef!* National Park Service U.S. Department of the Interior. https://doe.ky/wp-content/uploads/2015/01/USNPS-Bulletin_Sunscreen_final.pdf
53. Giokas, D. L., Salvador, A., y Chisvert, A. (2007). UV filters: From sunscreens to human body and the environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 26(5), 360–374. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.02.012>
54. Giokas, D. L., y Vlessidis, A. G. (2007). Application of a novel chemometric approach to the determination of aqueous photolysis rates of organic compounds in natural waters. *Talanta*, 71(1), 288–295. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.03.060>
55. González Bosquet, L. (2003). Los efectos nocivos de la radiación solar y la forma de combatirlos. *OFFARM*, 22(5), 68–76.
56. Guseva Canu, I., Fraize-Frontier, S., Michel, C., y Charles, S. (2020). Weight of epidemiological evidence for titanium dioxide risk assessment: current state and further needs. En *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* (Vol. 30, Número 3, pp. 430–435). Springer Nature. <https://doi.org/10.1038/s41370-019-0161-2>
57. Hagedorn, C. (2023, noviembre 7). *Vilab*. El espectro electromagnético. <https://www.vilab.cl/p/espectro-electromagnetico>
58. Hanigan, D., Truong, L., Schoepf, J., Nosaka, T., Mulchandani, A., Tanguay, R. L., y Westerhoff, P. (2018). Trade-offs in ecosystem impacts from nanomaterial versus organic chemical ultraviolet filters in sunscreens. *Water Research*, 139, 281–290. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.062>
59. Hansa, J., Merzenich, H., Cascant Ortolano, L., Klug, S. J., Blettner, M., y Gianicolo, E. (2023). Health risks of titanium dioxide (TiO₂) dust exposure in occupational settings – A scoping review. En *International Journal of Hygiene and Environmental Health* (Vol. 252). Elsevier GmbH. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2023.114212>
60. Hernández-Pedraza, M., Adán Caballero-Vázquez, J., Carlos Peniche-Pérez, J., Alejandro Pérez-Legaspi, I., Casas-Beltran, D. A., Alvarado-Flores, J., Roo, Q., 77500, C. P., y Mx, J. P. (s/f). *Toxicity and Hazards of Biodegradable and Non-Biodegradable Sunscreens to Aquatic Life of Quintana Roo, Mexico*. <https://doi.org/10.3390/su12083270>
61. Hoegh-Guldberg, O. (1999). Climate change, coral bleaching and the future of the world's coral reefs. En *Marine and Freshwater Research* (Vol. 50, Número 8, pp. 839–866). CSIRO. <https://doi.org/10.1071/MF99078>

62. Huang, W., Xie, Z., Yan, W., Mi, W., y Xu, W. (2016). Occurrence and distribution of synthetic musks and organic UV filters from riverine and coastal sediments in the Pearl River estuary of China. *Marine Pollution Bulletin*, 111(1–2), 153–159. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.07.018>
63. IUPAC. (2007). *International Union of Pure and Applied Chemistry*. <https://iupac.org/>
64. Jesus, A., Sousa, E., Cruz, M. T., Cidade, H., Lobo, J. M. S., y Almeida, I. F. (2022). UV Filters: Challenges and Prospects. En *Pharmaceuticals* (Vol. 15, Número 3). MDPI. <https://doi.org/10.3390/ph15030263>
65. Jiang, J. J., Lee, C. L., y Fang, M. Der. (2014). Emerging organic contaminants in coastal waters: Anthropogenic impact, environmental release and ecological risk. *Marine Pollution Bulletin*, 85(2), 391–399. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.12.045>
66. Jovanović, B., y Guzmán, H. M. (2014). Effects of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles on caribbean reef-building coral (*Montastraea faveolata*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33(6), 1346–1353. <https://doi.org/10.1002/etc.2560>
67. Kageyama, H., y Waditee-Sirisattha, R. (2019). Antioxidative, anti-inflammatory, and anti-aging properties of mycosporine-like amino acids: Molecular and cellular mechanisms in the protection of skin-aging. En *Marine Drugs* (Vol. 17, Número 4). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/md17040222>
68. Kim, S., y Choi, K. (2014). Occurrences, toxicities, and ecological risks of benzophenone-3, a common component of organic sunscreen products: A mini-review. En *Environment International* (Vol. 70, pp. 143–157). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.05.015>
69. Korbee, N., Figueroa, F. L., y Aguilera, J. (s/f). *Acumulación de aminoácidos tipo micosporina (MAAs): biosíntesis, fotocontrol y funciones ecofisiológicas* *Accumulation of mycosporine-like amino acids (MAAs): biosynthesis, photocontrol and ecophysiological functions*.
70. Kung, T. A., Lee, S. H., Yang, T. C., y Wang, W. H. (2018). Survey of selected personal care products in surface water of coral reefs in Kenting National Park, Taiwan. *Science of the Total Environment*, 635, 1302–1307. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.115>
71. Kunz, P. Y., y Fent, K. (2006). Multiple hormonal activities of UV filters and comparison of in vivo and in vitro estrogenic activity of ethyl-4-aminobenzoate in fish. *Aquatic Toxicology*, 79(4), 305–324. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2006.06.016>
72. Kunz, P. Y., Galicia, H. F., y Fent, K. (2006). Comparison of in vitro and in vivo estrogenic activity of UV filters in fish. *Toxicological Sciences*, 90(2), 349–361. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfj082>
73. Labille, J., Slomberg, D., Catalano, R., Robert, S., Apers-Tremelo, M. L., Boudenne, J. L., Manasfi, T., y 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136010>

74. Laborda, F., Bolea, E., y Jiménez-Lamana, J. (2014). Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry: A powerful tool for nanoanalysis. *Analytical Chemistry*, 86(5), 2270–2278. <https://doi.org/10.1021/ac402980q>
75. Langford, K. H., Reid, M. J., Fjeld, E., Øxnevad, S., y Thomas, K. v. (2015). Environmental occurrence and risk of organic UV filters and stabilizers in multiple matrices in Norway. *Environment International*, 80, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.03.012>
76. Lawrence, K. P., Long, P. F., y Young, A. R. (2017). Mycosporine-Like Amino Acids for Skin Photoprotection. *Current Medicinal Chemistry*, 25(40), 5512–5527. <https://doi.org/10.2174/0929867324666170529124237>
77. Lebaron, P. (2022). UV filters and their impact on marine life: state of the science, data gaps, and next steps. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*, 36(S6), 22–28. <https://doi.org/10.1111/jdv.18198>
78. Lee, I., Lee, J., Jung, D., Kim, S., y Choi, K. (2019). Two-generation exposure to 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate (EHMC) in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and its reproduction and endocrine related effects. *Chemosphere*, 228, 478–484. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.123>
79. Lee, S., Bi, X., Reed, R. B., Ranville, J. F., Herckes, P., y Westerhoff, P. (2014). Nanoparticle size detection limits by single particle ICP-MS for 40 elements. *Environmental Science and Technology*, 48(17), 10291–10300. <https://doi.org/10.1021/es502422v>
80. Lesser, M. P. (2006). Oxidative stress in marine environments: Biochemistry and physiological ecology. En *Annual Review of Physiology* (Vol. 68, pp. 253–278). <https://doi.org/10.1146/annurev.physiol.68.040104.110001>
81. Levine, A. (2021). Reducing the prevalence of chemical UV filters from sunscreen in aquatic environments: Regulatory, public awareness, and other considerations. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 17(5), 982–988. <https://doi.org/10.1002/ieam.4432>
82. Lopez Alvarez, E. M. (2019). *Métodos para determinar la viabilidad celular con aplicación odontológica* [Grado académico Bachiller]. Universidad de San Martín Porres.
83. López, R. (2019, enero 7). *El fitoplancton, básico para la vida en la Tierra*. Gaceta UNAM. <https://www.gaceta.unam.mx/el-fitoplancton-basico-para-la-vida-en-la-tierra/>
84. López-Bascón-Bascon, M. A., y Luque de Castro, M. D. (2019). Soxhlet extraction. En *Liquid-Phase Extraction* (pp. 327–354). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816911-7.00011-6>
85. López-Heras, I., Madrid, Y., y Cámara, C. (2014). Prospects and difficulties in TiO₂ nanoparticles analysis in cosmetic and food products using asymmetrical flow field-flow fractionation hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 124, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.02.029>

86. Luque de Castro, M. D., y Priego-Capote, F. (2010). Soxhlet extraction: Past and present panacea. En *Journal of Chromatography A* (Vol. 1217, Número 16, pp. 2383–2389). <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.027>
87. Magaluf, A. (2004). Fotoprotección ocular. Eficacia y seguridad. *Óptica y acústica*, 18(6), 56–60.
88. Mandal, V., Mohan, Y., y Hemalatha, S. (2007). Microwave Assisted Extraction-An Innovative and Promising Extraction Tool for Medicinal Plant Research. *Pharmacognosy Reviews*, 1. <http://www.phcogrev.com>
89. Marañón, E. (2009). *Phytoplankton size structure*.
90. Marín, D., y del Pozo, A. (2005). Filtros solares. Características, tipos y requerimientos. *OFFARM*, 24(9), 175–178. <http://www.todocancer.com/esp>
91. Mibelle Group Biochemistry. (s/f). *Helioguard 365 Natural protection against photoaging*. www.mibellebiochemistry.com
92. Molins Delgado, D. (2017). *Productos de cuidado personal en el medio ambiente: presencia, destino y efectos*.
93. Molins-Delgado, D., Muñoz, R., Nogueira, S., Alonso, M. B., Torres, J. P., Malm, O., Ziolli, R. L., Hauser-Davis, R. A., Eljarrat, E., Barceló, D., y Díaz-Cruz, M. S. (2018). Occurrence of organic UV filters and metabolites in lebranche mullet (*Mugil liza*) from Brazil. *Science of the Total Environment*, 618, 451–459. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.033>
94. Molins-Delgado, D., Távora, J., Silvia Díaz-Cruz, M., y Barceló, D. (2017). UV filters and benzotriazoles in urban aquatic ecosystems: The footprint of daily use products. *Science of the Total Environment*, 601–602, 975–986. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.176>
95. Montesdeoca-Esponda, S., Checchini, L., del Bubba, M., Sosa-Ferrera, Z., y Santana-Rodríguez, J. J. (2018). Analytical approaches for the determination of personal care products and evaluation of their occurrence in marine organisms. En *Science of the Total Environment* (Vol. 633, pp. 405–425). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.182>
96. Moreno, M. I., y Hernando Moreno, L. (2010). Fotoprotección. *Rev Asoc Colomb Dermatol*, 18, 31–39. www.revistasocolderma.com
97. Mota Duro, E., Campilos Paez, M., y Causín Serrano, S. (2003). El sol y los filtros solares. *MEDIFAM*, 13(3), 159–185.
98. Mustafa, A., y Turner, C. (2011). Pressurized liquid extraction as a green approach in food and herbal plants extraction: A review. *Analytical Chimical Acta*, 703(1), 8–18. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.07.018>
99. Narla, S., y Lim, H. W. (2020). Sunscreen: FDA regulation, and environmental and health impact. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 19(1), 66–70. <https://doi.org/10.1039/c9pp00366e>
100. NOAA. (2023, enero 20). *What are phytoplankton?*. National Ocean Service Website. <https://oceanservice.noaa.gov/facts/phyto.html>

101. Oren, A., y Gunde-Cimerman, N. (2007). Mycosporines and mycosporine-like amino acids: UV protectants or multipurpose secondary metabolites? En *FEMS Microbiology Letters* (Vol. 269, Número 1, pp. 1–10). <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2007.00650.x>
102. Ozáez, I., Martínez-Guitarte, J. L., y Morcillo, G. (2013). Effects of in vivo exposure to UV filters (4-MBC, OMC, BP-3, 4-HB, OC, OD-PABA) on endocrine signaling genes in the insect *Chironomus riparius*. *Science of the Total Environment*, 456–457, 120–126. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.081>
103. Páscoa, R. N. M. J., Tóth, I. V., Almeida, A. A., y Rangel, A. O. S. S. (2011). Spectrophotometric sensor system based on a liquid waveguide capillary cell for the determination of titanium: Application to natural waters, sunscreens and a lake sediment. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 157(1), 51–56. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.03.025>
104. Percuoco, R. (2014). Introduction to imaging. En *Clinical Imaging (Third Edition)*.
105. Pintado-Herrera, M. G., González-Mazo, E., y Lara-Martín, P. A. (2016). In-cell clean-up pressurized liquid extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry determination of hydrophobic persistent and emerging organic pollutants in coastal sediments. *Journal of Chromatography A*, 1429, 107–118. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.12.040>
106. Poole, C. F. (2003). New trends in solid-phase extraction. *Trends in Analytical Chemistry*, 22(6), 362–373. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)00605-8](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)00605-8)
107. Ramos, S., Homem, V., Alves, A., y Santos, L. (2015). Advances in analytical methods and occurrence of organic UV-filters in the environment - A review. En *Science of the Total Environment* (Vol. 526, pp. 278–311). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.055>
108. Rezende, S. G., Dourado, J. G., Amorim De Lino, F. M., Vinhal, D. C., Silva, E. C., De, E., y Gil, S. (2014). Methods used un evaluation of sun protection factor of sunscreens. *Revista electrónica de farmacia*, XI(2), 37–54.
109. Richardson, S. D., DeMarini, D. M., Kogevinas, M., Fernandez, P., Marco, E., Lourencetti, C., Ballesté, C., Heederik, D., Meliefste, K., McKague, A. B., Marcos, R., Font-Ribera, L., Grimalt, J. O., y Villanueva, C. M. (2010). What's in the pool? a comprehensive identification of disinfection by-products and assessment of mutagenicity of chlorinated and brominated swimming pool water. *Environmental Health Perspectives*, 118(11), 1523–1530. <https://doi.org/10.1289/ehp.1001965>
110. Riviera Sarrate, L. (2010). *Desarrollo de sensores optoquímicos miniaturizados basados en medidas de fluorescencia y el uso de fluoroionóforos VIS-NIR*. [Tesis Doctoral, Univeritat Autònoma de Barcelona]. <http://sensors.uab.es/>
111. Rodolfo, I., y Zamora, D. (2017). Ventajas y desventajas de análisis por ICP-MS de metales pesados en muestras biológicas. En *BOLETÍN INSTITUCIONAL Bol Inst Nac Salud* (Vol. 23, Número 8).
112. Rodríguez-Riera, Z., Robaina-Mesa, M., Jáuregui-Haza, U., Blanco-González, A., y Rodríguez-Chanfrau, J. E. (2014).

- Empleo de la radiación ultrasónica para la extracción de compuestos bioactivos provenientes de fuentes naturales. Estado actual y perspectivas. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 139–147. <https://www.researchgate.net/publication/270273043>
113. Rykowska, I., Ziemlińska, J., y Nowak, I. (2018). Modern approaches in dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) based on ionic liquids: A review. En *Journal of Molecular Liquids* (Vol. 259, pp. 319–339). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.043>
 114. Sánchez-Quiles, D., y 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>
 115. Sánchez-Quiles, D., y Tovar-Sánchez, A. (2015a). Are sunscreens a new environmental risk associated with coastal tourism? En *Environment International* (Vol. 83, pp. 158–170). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.06.007>
 116. Sánchez-Quiles, D., y Tovar-Sánchez, A. (2015b). Are sunscreens a new environmental risk associated with coastal tourism? *Environment International* (Vol. 83, pp. 158–170). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.06.007>
 117. Sanchis, E., y Ejea, J. B. (2008). *Propagación de la luz en guías de onda*.
 118. Sang, Z., y Leung, K. S. Y. (2016). Environmental occurrence and ecological risk assessment of organic UV filters in marine organisms from Hong Kong coastal waters. *Science of the Total Environment*, 566–567, 489–498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.120>
 119. Santos, A. J. M., Miranda, M. S., y Esteves da Silva, J. C. G. (2012a). The degradation products of UV filters in aqueous and chlorinated aqueous solutions. En *Water Research* (Vol. 46, Número 10, pp. 3167–3176). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.057>
 120. Santos, A. J. M., Miranda, M. S., & Esteves da Silva, J. C. G. (2012b). The degradation products of UV filters in aqueous and chlorinated aqueous solutions. En *Water Research* (Vol. 46, Número 10, pp. 3167–3176). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.057>
 121. Schaap, I., y Slijkerman, D. M. E. (2018). An environmental risk assessment of three organic UV-filters at Lac Bay, Bonaire, Southern Caribbean. *Marine Pollution Bulletin*, 135, 490–495. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.07.054>
 122. Schlumpf, M., Cotton, B., Conscience, M., Haller, V., Steinmann, B., & Lichtensteiger, W. (2001). In Vitro and in Vivo Estrogenicity of UV Screens. *Environmental Health Perspectives* (Vol. 109, Número 3). <http://ehpnet1.niehs.nih.gov/docs/2001/109p239-244schlumpf/abstract.html>
 123. Schneider, S. L., y Lim, H. W. (2019). Review of environmental effects of oxybenzone and other sunscreen active ingredients. En *Journal of the American Academy of Dermatology* (Vol. 80, Número 1, pp. 266–271). Mosby Inc. <https://doi.org/10.1016/j.jaad.2018.06.033>

124. SEGOB. (2010). *Acuerdo por el que se determinan las sustancias prohibidas y restringidas en la elaboración de productos de perfumería y belleza.*
125. Sendra, M., Sánchez-Quiles, D., Blasco, J., Moreno-Garrido, I., Lubián, L. M., Pérez-García, S., y Tovar-Sánchez, A. (2017). Effects of TiO₂ nanoparticles and sunscreens on coastal marine microalgae: Ultraviolet radiation is key variable for toxicity assessment. *Environment International*, 98, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.09.024>
126. Sharifan, H., Klein, D., y Morse, A. N. (2016). UV filters are an environmental threat in the Gulf of Mexico: a case study of Texas coastal zones. *Oceanologia*, 58(4), 327–335. <https://doi.org/10.1016/j.oceano.2016.07.002>
127. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., y Crouch, S. R. (2015). *Fundamentos de química analítica* (9a. Ed.). Cengage Learning.
128. Spisni, E., Seo, S., Joo, S. H., y Su, C. (2016). Release and toxicity comparison between industrial-and sunscreen-derived nano-ZnO particles EPA Public Access. En *Int J Environ Sci Technol* (Vol. 13). Tehran.
129. Stoddart, M. J. (2011). Cell viability assays: introduction. En *Methods in molecular biology (Clifton, N.J.)* (Vol. 740, pp. 1–6). https://doi.org/10.1007/978-1-61779-108-6_1
130. Thorel, E., Clergeaud, F., Jaugeon, L., Rodrigues, A. M. S., Lucas, J., Stien, D., y Lebaron, P. (2020). Effect of 10 UV filters on the brine shrimp *Artemia salina* and the marine microalga *Tetraselmis* sp. *Toxics*, 8(2). <https://doi.org/10.3390/TOXICS8020029>
131. Tierney, M. S., Smyth, T. J., Hayes, M., Soler-Vila, A., Croft, A. K., & Brunton, N. (2013). Influence of pressurized liquid extraction and solid-liquid extraction methods on the phenolic content and antioxidant activities of Irish macroalgae. *International Journal of Food Science and Technology*, 48(4), 860–869. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12038>
132. Tovar-Sánchez, A., Sánchez-Quiles, D., Basterretxea, G., Benedé, J. L., Chisvert, A., Salvador, A., Moreno-Garrido, I., & Blasco, J. (2013). Sunscreen Products as Emerging Pollutants to Coastal Waters. *PLOS ONE*, 8(6). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0065451>
133. Tsui, M. M. P., Leung, H. W., Kwan, B. K. Y., Ng, K. Y., Yamashita, N., Taniyasu, S., Lam, P. K. S., y Murphy, M. B. (2015). Occurrence, distribution and ecological risk assessment of multiple classes of UV filters in marine sediments in Hong Kong and Japan. *Journal of Hazardous Materials*, 292, 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.025>
134. Tsui, M. M. P., Leung, H. W., Wai, T. C., Yamashita, N., Taniyasu, S., Liu, W., Lam, P. K. S., y Murphy, M. B. (2014). Occurrence, distribution and ecological risk assessment of multiple classes of UV filters in surface waters from different countries. *Water Research*, 67, 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.013>
135. UNEP. (2020, febrero 20). *Emerging Pollutants in Wastewater- An Increasing Threat.* <https://www.unep.org/events/un-environment-event/emerging-pollutants-wastewater-increasing-threat>

136. Unión Europea. (2009). *REGLAMENTO (CE) No1223/2009 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO*.
137. U.S. Food and Drug Administration. (2021). *Administrative Order (OTC000006) Over-the-Counter Monograph M020: Sunscreen Drug Products for Over-the-Counter Human Use*.
138. Vandermeersch, G., Lourenço, H. M., Alvarez-Muñoz, D., Cunha, S., Diogène, J., Cano-Sancho, G., Sloth, J. J., Kwadijk, C., Barcelo, D., Allegaert, W., Bekaert, K., Fernandes, J. O., Marques, A., y Robbens, J. (2015). Environmental contaminants of emerging concern in seafood - European database on contaminant levels. *Environmental Research*, 143, 29–45. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.06.011>
139. Vega, J., Bonomi-Barufi, J., Gómez-Pinchetti, J. L., y Figueroa, F. L. (2020). Cyanobacteria and Red Macroalgae as Potential Sources of Antioxidants and UV Radiation-Absorbing Compounds for Cosmeceutical Applications. *Marine drugs*, 18(12). <https://doi.org/10.3390/md18120659>
140. Velasco-Charpentier, C., Pizarro-Mora, F., y Navarro, N. P. (2016). Variación en la concentración de aminoácidos tipo micosporinas en macroalgas de las regiones de Valparaíso y Magallanes, Chile. *Revista de Biología Marina y Oceanografía*, 51(3), 703–708. <https://doi.org/10.4067/S0718-19572016000300023>
141. Wang, J., Pan, L., Wu, S., Lu, L., Xu, Y., Zhu, Y., Guo, M., y Zhuang, S. (2016). Recent advances on endocrine disrupting effects of UV filters. En *International Journal of Environmental Research and Public Health* (Vol. 13, Número 8). MDPI. <https://doi.org/10.3390/ijerph13080782>
142. Yuan, S., Huang, J., Jiang, X., Huang, Y., Zhu, X., y Cai, Z. (2022). Environmental Fate and Toxicity of Sunscreen-Derived Inorganic Ultraviolet Filters in Aquatic Environments: A Review. En *Nanomaterials* (Vol. 12, Número 4). MDPI. <https://doi.org/10.3390/nano12040699>