

Avec le soutien de



Cosmet'eau

État de l'art sur les résidus de cosmétiques dans les milieux aquatiques

Livrable 1.1 : Les conservateurs et biocides dans les produits cosmétiques

2015

Auteurs : Adèle Bressy, Bertille Bonnaud, Prunelle Waldman, Sifax Zedek et Régis Moilleron

Contributeurs : Adèle Bressy, Catherine Carré, José-Frédéric Deroubaix, Bernard de Gouvello, Julien Le Roux, Anthony Marconi, Mathilde Soyer, Régis Moilleron.

Citation du rapport : Bressy A., Carré C., Deroubaix J.-F., de Gouvello B., Le Roux J., Marconi A., Soyer M., Moilleron R. (2015). État de l'art sur les résidus de cosmétiques dans les milieux aquatiques. Livrable 1 du projet *Cosmet'eau*.



Table des matières

Table des matières	3
Liste des abréviations.....	5
Liste des illustrations.....	7
Liste des tableaux.....	7
Introduction générale aux livrables 1.1, 1.2, 1.3 et 1.4	9
1 Propriétés des molécules étudiées	11
1.1 Les parabènes.....	11
1.1.1 Propriétés physico-chimiques	11
1.1.2 Mode d'action	11
1.1.3 Devenir dans l'environnement.....	12
1.2 Le triclosan et le triclocarban	13
1.2.1 Caractéristiques physico-chimiques.....	13
1.2.2 Mode d'action	14
1.2.3 Devenir dans l'environnement.....	14
2 Impacts sanitaires et environnementaux des substances	15
2.1 Impacts sanitaires.....	15
2.1.1 Parabènes et risques liés à la santé humaine	15
2.1.2 Triclosan, triclocarban et risques liés à la santé humaine	16
2.2 Impacts environnementaux	17
2.2.1 Écotoxicité des parabènes.....	17
2.2.1.1 Écotoxicité aiguë.....	17
2.2.1.1 Écotoxicité chronique	17
2.2.2 Écotoxicité du triclosan et triclocarban.....	19
3 Quantités utilisées.....	21
3.1 Vision économique de la filière cosmétique.....	21
3.2 Consommation des produits cosmétiques en France.....	22
4 Occurrence dans les eaux urbaines.....	26
4.1 Occurrence des parabènes dans les eaux urbaines	26
4.1.1 Les parabènes dans les eaux grises et les eaux usées	26
4.1.2 Occurrence des parabènes dans les eaux de surface	28
4.2 Occurrence du triclosan et triclocarban dans les eaux urbaines	30
4.2.1 TCS et TCC dans les eaux grises et les eaux usées	30
4.2.2 Occurrence du TCS et TCC dans les eaux de surface.....	30
5 Conclusion sur les risques environnementaux associés à ces substances	33
Références bibliographiques.....	35

Liste des abréviations

ADN	Acide désoxyribonucléique
AhR	Aryl hydrocarbon receptor
ANSM	Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé
BzP	Benzylparabène
BuP	Butylparabène
CIS	Stratégies d'Implémentation Communes (en anglais Common Implementation Strategies)
COLIPA	Comité de liaison de la parfumerie
COMCOS	comité permanent pour les produits cosmétiques
CosIng	Cosmetic Ingredients and substances
CPNP	Cosmetics Products Notification Portal
CSP	Code de la santé publique
CTFA	Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association
DCE	Directive Cadre sur l'Eau
DCSMM	Directive Cadre Stratégie pour le Milieu Marin
DEHP	pPhtalate de di-2-éthylhexyle, aussi désigné sous le sigle DEHP de l'anglais DiEthylHexyl Phthalate
DGCCRF	Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes
DGCIS	Direction générale de la compétitivité, de l'industrie et des services
DGS	Direction générale de la santé
DGSanco	Direction Générale de la santé et des consommateurs
EtP	Ethylparabène
FWHM	Full-width-at-half-maximum
HRMS	High resolution mass spectrometry
HSDB	Hazardous Substances Data Bank
INCI	International Nomenclature of Cosmetic Ingredients
isoBuP	Isobutylparabène
LC	Liquid chromatography
LC-MS	Liquid chromatography – mass spectrometry
MeP	Méthylparabène
MeTCS	Méthyltriclosan

MS	Spectrométrie de masse en anglais (Mass spectrometry)
NIST	National Institute of Standards and Technology
NQE	Norme de qualité environnementale
PB	Parabènes
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PrP	Propylparabène
SCCP	Scientific Committee on Consumer Products ou Comité Scientifique pour la Sécurité des Consommateurs – CSSC
SCCS	Scientific Committee on Consumer Products
STEP	Station d'épuration
TCC	Triclocarban
TCS	Triclosan

Liste des illustrations

Figure 1 : Formules développées du triclosan et du triclocarban.....	13
Figure 2 : Mécanismes supposés de dégradation du triclosan (Sanchez-Prado et al. 2006)...	15
Figure 3 : Toxicité (EC50) du triclosan, du bisphénol A, des parabènes et des phtalates pour <i>Daphnia magna</i> (Geara-Matta 2012)	20
Figure 4 : Concentrations (en ng/L) en parabènes dans les émissaires de la région parisienne en 2009 (Geara-Matta 2012).....	28

Liste des tableaux

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques des parabènes d'après (Geara-Matta 2012).....	12
Tableau 2 : Propriétés physiques des parabènes (HSDB)	13
Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques du triclosan et du triclocarban (Halden and Paull 2005; Zhao et al. 2010; INERIS 2012)	14
Tableau 4 : Données d'écotoxicité aiguë des parabènes	18
Tableau 5 : Données d'écotoxicité sub-chronique ou chronique des parabènes.....	19
Tableau 6 : Production des produits de soins corporels entre 2000 et 2004	23
Tableau 7 : Comparaison des résultats de Ficheux <i>et al.</i> (2015) avec les données de l'étude du Comité Scientifique pour la Sécurité des Consommateurs (SCCS)	26
Tableau 8 : Concentrations en parabènes ($\mu\text{g/L}$) dans des eaux grises.....	27
Tableau 9 : Moyennes des concentrations en parabènes (ng/L) en entrée et sortie de STEP	27
Tableau 10 : Niveaux de concentration des parabènes dans les eaux de surface (en ng/L) ...	29
Tableau 11 : Concentration en TCS et TCC en entrée et sortie de STEP trouvées dans la littérature	31
Tableau 12 : Abattement des TCS et TCC en fonction du type de traitement dans la STEP....	32
Tableau 13 : Concentrations en TCS et TCC dans les cours d'eau.....	33

Introduction générale aux livrables 1.1, 1.2, 1.3 et 1.4

De nombreuses substances utilisées dans la formulation des produits cosmétiques sont retrouvées, parfois en fortes concentrations, dans les eaux de surface du monde entier (Peck 2006; Brausch and Rand 2011). Elles font partie des substances les plus souvent retrouvées dans une étude américaine sur les eaux de surface en 2006 (Peck 2006). En France, les parabènes, conservateurs utilisés dans les produits cosmétiques, ont été retrouvés dans 99 % des échantillons de l'étude prospective sur les micropolluants émergents commanditée par l'Onema et l'Ineris en 2012 (Botta and Dulio 2014). Ces substances peuvent avoir un effet négatif sur les écosystèmes aquatiques récepteurs (Orvos et al. 2002; Bedoux et al. 2012) car elles sont reconnues comme perturbateurs endocriniens (Gomez et al. 2005; Marlatt et al. 2013) ou suspectées d'augmenter la résistance de certains micro-organismes (SCCS 2010), rendant *a priori* le cycle urbain de l'eau plus vulnérable dans des perspectives de potabilisation de l'eau. Il y a donc des enjeux à la fois sanitaires et environnementaux importants à mieux comprendre la dynamique de ces substances dans le système d'assainissement et leur impact dans le milieu récepteur.

D'après le règlement Cosmétiques (UE 2009), un produit cosmétique est défini comme « une substance ou préparation destinée à être mise en contact avec les diverses parties superficielles du corps humain [...] en vue [...] de les nettoyer, de les parfumer, d'en modifier l'aspect [...] ». Les substances utilisées dans la formulation des cosmétiques et pouvant entraîner par leur présence une dégradation de la qualité des milieux aquatiques peuvent être classées selon leur fonction : les désinfectants, les parfums ou muscs synthétiques, les répulsifs d'insectes, les conservateurs et les filtres UV (Gomez et al. 2005; Peck 2006; Bester 2009; Brausch and Rand 2011).

Dans le projet Cosmet'eau, seuls les désinfectants et conservateurs sont étudiés. Leurs propriétés de biocides impliquent intrinsèquement qu'ils pourront avoir un effet sur les écosystèmes aquatiques s'ils y sont déversés. Parmi cette classe d'additif, les plus utilisés jusque dans les années 2010 étaient les parabènes et le triclosan¹. Ces substances sont également les plus emblématiques et les plus médiatisées en France et en Amérique du Nord (Halden 2014). En France, un moment important dans la prise de conscience par le « grand public » des dangers des produits cosmétiques est celui de la diffusion de l'émission « Envoyé spécial », le jeudi 3 mars 2005, qui reprenait l'étude de Philipa Dardre de l'Université de Reading (Darbre et al. 2004) reliant leur utilisation à des cancers du sein. Cette prise de conscience des consommateurs a incité les industriels du secteur à proposer de nouvelles références (« sans parabène » ou « paraben free ») intégrant des produits de substitution aux molécules incriminées.

Ces substances, et en particulier les parabènes, sont intéressantes du point de vue de la sociologie du risque et des pratiques de consommation. En effet, suite à l'action médiatique de lanceurs d'alerte, une polémique s'est créée entre consommateurs inquiets et industriels au message rassurant. L'expression « lanceur d'alerte » a été inventée par les sociologues

¹ D'après la base de données Mintel consultée en mai 2015 (<http://fr.mintel.com/>)

Francis Chateauraynaud et Didier Torny en 1999 avec la publication de leur ouvrage *Les Sombres précurseurs* (Chateauraynaud and Torny 1999). Ils y développent une sociologie pragmatique de l'alerte et du risque, qui réalise une configuration générale de traitement des risques qui a émergé dans les années 1990 en Europe (l'amiante, le nucléaire et le risque radioactif, la « vache folle »). La création de cette notion visait explicitement à la séparer de celles de dénonciateur et de délateur (qui se trouvent dans l'accusation visant quelqu'un en particulier), pour divulguer un état de fait, une menace dommageable pour le bien commun, l'intérêt public. La posture adoptée par Chateauraynaud et Torny (1999) permet d'aborder la thématique des risques en les situant plus largement dans le contexte de l'analyse des controverses et des politiques publiques.

Ce livrable vise à préciser le contexte et l'état des connaissances dans les divers domaines couverts par le projet *Cosmet'eau*, en particulier à l'échelle française et européenne (l'échelle internationale sera éventuellement abordée mais ne pourra pas être exhaustive en fonction des sujets). Son objectif est double. Il s'agit d'abord de réaliser un état des connaissances sur la présence dans les eaux urbaines des biocides et conservateurs provenant des produits cosmétiques ainsi que sur leur potentiel impact sanitaire et environnemental. Le deuxième objectif est de réaliser l'état de l'art sur les méthodes existantes pour évaluer la présence et l'impact des produits cosmétiques dans les eaux urbaines, étudier le lancement des alertes et leur diffusion, et estimer les pratiques de consommation.

Le livrable 1 est constitué de 5 sous livrables :

- Livrable 1.1 : Les conservateurs et biocides dans les produits cosmétiques
- Livrable 1.2 : Lancement et traitement de l'alerte
- Livrable 1.3 : Les outils de surveillance et de contrôle
- Livrable 1.4 : Les changements de pratiques
- Livrable 1.5 : Conclusion générale à l'état de l'art et perspectives pour le projet Cosmet'eau

Les conservateurs et biocides dans les produits cosmétiques

Les formulations des cosmétiques commercialisés nécessitent des conservateurs pour contrôler la croissance microbienne dans les flacons, les plus courants jusqu'à maintenant étant les parabènes (Fernandez et al. 2012; Barel et al. 2014). D'autres biocides sont utilisés comme composé actif des cosmétiques dans l'objectif de limiter le développement bactérien sur la peau (antibactérien) comme le triclosan et le triclocarban (Barel et al. 2014).

Cette partie est centrée sur ces substances qui sont les plus utilisées dans les produits courants et les plus évoquées dans les polémiques. Elles sont les molécules cibles du projet Cosmet'eau. Les autres biocides pouvant être utilisés sont rapidement discutés dans la partie sur les changements de pratiques des industriels dans le livrable 1.4.

1 Propriétés des molécules étudiées

1.1 Les parabènes

Du fait de leurs propriétés antibactérienne et antifongique, les parabènes sont utilisés comme conservateurs depuis les années 1920, d'abord dans le secteur pharmaceutique, puis très vite dans les produits alimentaires et cosmétiques. Dans ces derniers, leur large spectre d'activité contre les bactéries, moisissures et levures, leur stabilité vis-à-vis de la température et pour des niveaux de pH compris entre 4,5 et 7,5 leur relative innocuité cutanée ainsi que leur faible coût de production les ont désignés pendant longtemps comme conservateurs idéaux (Haman et al. 2015).

Ils sont commercialisés sous différents noms et abréviations tels que Nipagine® M (méthylparabène : MeP), Nipagine® A (éthylparabène : EtP), Nipazol® (propylparabène : PrP) ou encore Nipabutyl® (butylparabène : BuP) mais aussi dans les préparations alimentaires comme conservateur E214, E216, E218.

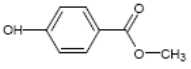
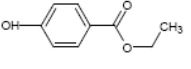
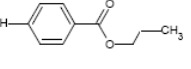
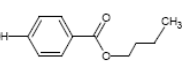
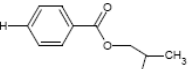
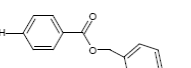
1.1.1 Propriétés physico-chimiques

Les parabènes sont des esters de l'acide p-hydroxybenzoïque ayant tous la même structure générale formée d'un cycle benzénique, d'un groupement hydroxyle et d'un groupement ester en position para. Ils se distinguent les uns des autres par la structure et la longueur de la chaîne alkyle qui permet de les classer en deux groupes : les parabènes à courte chaîne que sont le méthylparabène (MeP), l'éthylparabène (EtP) et le propylparabène (PrP), et les parabènes à longue chaîne tels que le propylparabène (PrP), le butylparabène (BuP), l'isobutylparabène (isoBuP) et le benzylparabène (BzP). Leur structure et leurs principales propriétés physico-chimiques sont indiquées dans le Tableau 1. Les parabènes sont modérément solubles dans l'eau (de 160 mg/L pour le benzylparabène à 2500 mg/L pour le méthylparabène à 25°C). Leur solubilité décroît avec la longueur de la chaîne alkyle tandis que leur hydrophobicité croît. Ce sont des molécules assez peu hydrophobe Avec un pKa moyen de 8,2 les parabènes sont des acides faibles. Ils sont peu volatils.

1.1.2 Mode d'action

L'activité antimicrobienne des parabènes est proportionnelle à la longueur de la chaîne alkyle du méthyl au n-butyl, cependant le méthylparabène et les homologues à courte chaîne sont les plus utilisés car ils sont plus solubles dans l'eau que ceux à longues chaînes (Routledge et al. 1998).

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques des parabènes d'après (Gera-Matta 2012)

CAS	Formule développée	M (g/mol)	P _t (°C)	pKa	LogK _{ow}	S (mg/L)	P° (mmHg)	K _H (atm.m ³ /mol)
MeP C ₈ H ₈ O ₃ 99-73-3	 Méthylparaben	152,15	131	8,4	1,96	2,5.10 ³	2,37.10 ⁻⁴ à 25°C	2,23.10 ⁻⁹
EtP C ₉ H ₁₀ O ₃ 120-47-8	 Ethylparaben	166,17	116	8,34	2,47	8,85.10 ²	9,29.10 ⁻⁵ mmHg à 25°C	4,79.10 ⁻⁹
PrP C ₁₀ H ₁₂ O ₃ 94-13-3	 Propylparaben	180,20	96-97	7,91	3,04	5.10 ²	5,55.10 ⁻⁴ mmHg à 25°C	6,37.10 ⁻⁹
BuP C ₁₁ H ₁₄ O ₃ 94-26-8	 Butylparaben	194,23	68-69	8,47	3,57	2,07.10 ²	1,86.10 ⁻⁴	8,45.10 ⁻⁹
IsoBuP C ₁₁ H ₁₄ O ₃	 Isobutylparaben	194,23	---	8,17 ₁	3,27 ¹	---	---	---
BzP C ₁₄ H ₁₄ O ₃ 94-18-8	 Benzylparaben	228,08	---	8,18 ₁	3,61 ¹	---	---	---

1 (Yamamoto *et al.* 2007)

1.1.3 Devenir dans l'environnement

Le MeP, l'EtP, et le PrP sont rapidement biodégradés en condition aérobie, de même que l'acide p-hydroxybenzoïque. La dégradation est d'autant plus rapide en milieu alcalin qui permet leur hydrolyse. Le BuP est dégradé un peu plus lentement, et le BzP est résistant à l'hydrolyse mais peut être photodégradé. Des demi-vies d'environ 13 h ont été observées pour ces deux substances (INERIS 2012). Des études ont montré que la biodégradation en rivière commence après une durée d'environ 10 h nécessaire à l'acclimatation des micro-organismes, avec des demi-vies de 9,5 à 20 h. Les parabènes ne sont donc pas considérés comme persistants dans l'eau. Certaines de leurs propriétés physiques caractérisant l'interaction avec la matière organique et le biote sont reportées dans le Tableau 2. Malgré des coefficients de partition eau-carbone organique (K_{oc}) d'environ 280 à 2 100, ils ont expérimentalement une très faible affinité pour les particules et se concentrent à plus de 97 % dans la fraction dissoute (Gasperi *et al.* 2014). Même si les facteurs de bioconcentration croissent avec la longueur de la chaîne (de 6,4 pour le MeP à 110 pour le BuP), les parabènes ne sont pas considérés comme bioaccumulables au sens du règlement REACH. Des concentrations de plusieurs centaines de ng/g de matière fraîche ont été retrouvées dans les tissus de mammifères marins (Xue *et al.* 2015). Par ailleurs, ils peuvent être convertis en dérivés halogénés, dont la dégradation est

rallongée de quelques heures ou jours. La formation de dérivés chlorés et la dégradation susceptible de débuter dans le réseau d'assainissement peuvent conduire à sous-estimer les quantités de parabènes réellement consommées, évaluées à partir des concentrations dans les eaux usées (Haman et al. 2015). D'autre part, les parabènes peuvent être oxydés par le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$ lors du procédé de traitement des eaux usées par oxydation avancée, ou naturellement par transformation photochimique dans les eaux de surface. Les OH-additions et H-abstractions résultent en des produits parfois plus toxiques (Gao et al. 2016).

Tableau 2 : Propriétés physiques des parabènes (HSDB)

	BCF	K _{oc}
MeP	6,4	280
EtP	16	119-209
PrP	44	1 100
BuP	110	2 100
isoBuP	-	439,3

1.2 Le triclosan et le triclocarban

Le triclosan (TCS) est utilisé en tant qu'agent conservateur, désinfectant et antiseptique dans 3 domaines (Bedoux et al. 2012) : les produits cosmétiques, les plastiques et matériaux à usage alimentaire, et le traitement des textiles.

1.2.1 Caractéristiques physico-chimiques

Le triclosan (5-chloro-2-(2,4-dichlorophénoxy)phénol) et le triclocarban (3,4,4'-trichlorocarbanilide - TCC) (voir Figure 1) sont deux antimicrobiens utilisés comme conservateurs dans de nombreux produits, en particulier cosmétiques.



Figure 1 : Formules développées du triclosan et du triclocarban

Le Tableau 3 résume les propriétés physico-chimiques du TCS et du TCC. Ce sont des composés hydrophobes avec des K_{ow} variant de 4,7 à 4,8 pour le TCS et de 4,9 pour le TCC (Halden and Paull 2005; Zhao et al. 2010; INERIS 2012). Le pK_a du TCS est compris entre 7,9 et 8,14 ; il peut donc se retrouver sous sa forme neutre et sa forme basique dans l'eau (Singer et al. 2002). Il existe en effet un groupement hydroxyle dans le TCS qui peut, en fonction du pH, se protoner (OH) ou se déprotoner (O⁻). Ses formes ionisée et neutre coexistent donc dans l'environnement. Pour un pH supérieur au pK_a, la forme ionisée sera dominante alors que pour un pH inférieur au pK_a, la forme neutre sera dominante. La fraction ionisée peut se calculer selon l'équation suivante (Henderson 1908; Tixier et al. 2002; Gouvernement du Canada 2012) :

$$F = \left(1 - \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_a}}\right) \cdot 100$$

Équation 1

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques du triclosan et du triclocarban (Halden and Paull 2005; Zhao et al. 2010; INERIS 2012)

	Triclosan	Triclocarban
Numéro CAS	3380-34-5	101-20-2
Formule	C ₁₂ H ₇ C ₁₃ O ₂	C ₁₃ H ₉ C ₁₃ N ₂ O
Poids moléculaire (g/mol)	289,5	315,6
Constante de Henry à 25°C (atm.m³/mole)	1,5.10 ⁻⁷	<1.10 ⁻⁸
LogK_{OW} : coefficient de partage octanol/eau (25°C, pH 7)	4,7 – 4,8	4,9
Solubilité (mg/L) à 25°C	0,65 – 1,55	1,97 – 4,6
pKa	7,9 – 8,14	12,7
Log K_{OC} : coefficient de partage carbone organique/eau (pH 7)	3,9 – 4,4	4,6
Bioconcentration (BCF)	2,7 – 90	137 – 1174

1.2.2 Mode d'action

Le triclosan est un agent bactérien à large spectre et est donc actif contre les bactéries à Gram négatif, à Gram positif et les champignons. Il inhibe l'enzyme ENR (enoyl-acyl carrier protein reductase) permettant la biosynthèse des acides gras essentiels à la construction des membranes des cellules de certaines bactéries et champignons (Heath et al. 1999; Adolfsson-Erici et al. 2002).

Il n'existe que peu d'études concernant le mode d'action du triclocarban. Cependant, celui-ci pourrait être proche de celui du triclosan (Orsi et al. 2010).

1.2.3 Devenir dans l'environnement

Le TCS n'est pas considéré comme persistant mais son produit de dégradation, le Me-TCS, l'est (Lindström et al. 2002).

Dégradation du triclocarban

Dans les stations d'épuration (STEP), la dégradation du TCC est faible et son élimination est surtout due à son accumulation dans les boues (Heidler et al., 2006; Lozano et al., 2013). Dans l'environnement, dans des conditions anaérobies et réductrices, des processus de déchloration par des microorganismes peuvent avoir lieu produisant la dichlorocarbanilide (DCC), la monochlorocarbanilide et la carbanilide (Chiaia-Hernandez et al., 2013; Higgins and Paesani, 2009; Miller et al., 2008, 2010; Venkatesan et al., 2012). Souchier et al. (2015) ont étudié le TCC et ses produits de transformation dans des sédiments de rivière. Le TCC et la dichlorocarbanilide ont été retrouvés dans tous les sédiments. Le TCC subit donc des processus de déchloration tandis que le DCC se dégrade peu. La transformation du DCC en monochlorocarbanilide apparaît donc comme l'étape limitante conduisant à l'accumulation du DCC dans les sédiments.

Dégradation du triclosan

Biodégradation. Dans les STEP, le triclosan peut subir une méthylation avec la formation du méthyltriclosan (Lindström et al. 2002; Balmer et al. 2004). La concentration du méthyltriclosan (LogK_{OW} de 5,2) dans les eaux usées augmente progressivement lors des différentes étapes du traitement en STEP. Le méthyltriclosan peut ensuite s'accumuler dans les poissons à une concentration de 165-300 ng/g de lipides alors que sa concentration dans

l'eau atteint un maximum de 1,2 ng/L (Balmer et al. 2004). Dans les eaux de surface en Suisse, la concentration en méthyltriclosan représente 2 à 30 % de la concentration du triclosan (Lindström et al. 2002; Singer et al. 2002).

Photodégradation. Plusieurs études se sont intéressées à la photodégradation du triclosan dont les principaux produits de photodégradation sont donnés en Figure 2. Certaines montrent qu'elle se fait seulement à pH > pKa (Lindström et al. 2002), d'autres affirment cependant qu'elle se produit mais lentement à un pH < pKa (Tixier et al. 2002) et enfin d'autres, comme Sanchez-Prado et al. (2006), montrent que la photodégradation du triclosan se produit facilement sous l'action des rayons solaires et des rayons UV.

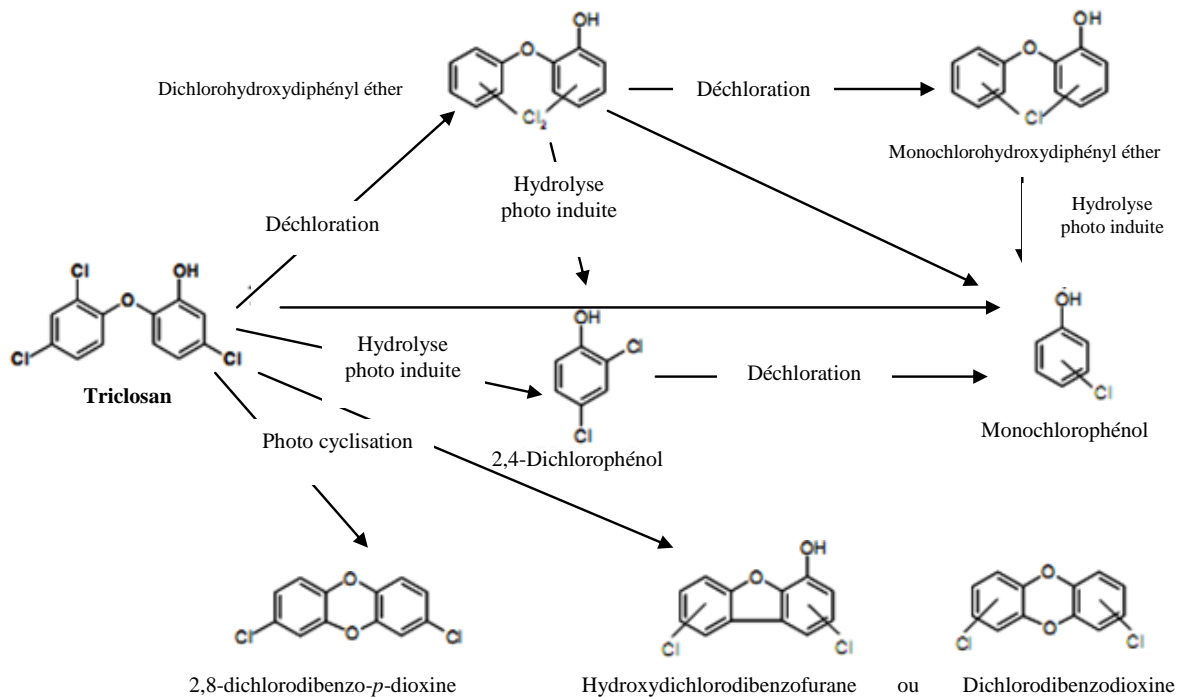


Figure 2 : Mécanismes supposés de dégradation du triclosan (Sanchez-Prado et al. 2006)

2 Impacts sanitaires et environnementaux des substances

Dans Cosmet'eau, l'objet principal d'étude est l'environnement. Cependant le projet s'intéresse également au consommateur et il est important d'évaluer le risque lié à la santé humaine pour comprendre comment et pourquoi l'alerte s'est lancée et a été diffusée.

2.1 Impacts sanitaires

2.1.1 Parabènes et risques liés à la santé humaine

Les produits d'hygiène et de soin corporel sont la première source d'exposition aux parabènes. De façon générale, les parabènes autorisés dans les cosmétiques sont bien tolérés mais ils peuvent être irritants et sensibilisants notamment lorsqu'il y a préexistence de lésions

cutanées (Hazardous Substances Data Bank (HSDB)², (Schnuch et al. 2011). Les profils toxicologiques aigu, sub-chronique et chronique établis chez plusieurs espèces indiquent que les parabènes sont faiblement toxiques, et ne sont pas cancérigènes, génotoxiques et tératogènes (HSDB). Cependant, en 2004, une équipe britannique a soulevé l'existence d'un potentiel lien avec le cancer du sein après avoir comparé l'imprégnation de tissus sains et tumoraux (Darbre et al. 2004). Aucun lien de causalité n'a néanmoins pu être mis en évidence et les études n'ont pas permis de conclure à ce sujet. En revanche les effets perturbateurs endocriniens, qui pourraient soutenir l'hypothèse d'un rôle dans les cancers hormonaux-dépendants, sont avérés. Les parabènes ont une faible activité œstrogénique, 10^6 à 10^3 fois moindre que le ligand naturel le 17β -œstradiol, celle-ci augmentant avec la longueur de la chaîne (Gomez et al. 2005), SCCS/13/48/10). Les parabènes peuvent ainsi stimuler directement les récepteurs α et β aux œstrogènes, mais ils ont aussi une activité inhibitrice des enzymes sulfotransférases impliquées dans le métabolisme des œstrogènes qui pourrait conduire à augmenter le taux d'œstrogènes endogènes. Une très faible activité anti-androgénique a également été mise en évidence *in vitro*. L'acide *p*-hydroxybenzoïque qui est le métabolite commun à l'ensemble de la famille n'a pas d'activité sur le système endocrinien (SCCS/13/48/10).

2.1.2 Triclosan, triclocarban et risques liés à la santé humaine

Halden (2014) a résumé dans un article promouvant l'interdiction du triclosan et du triclocarban, les risques liés à leur utilisation : des effets chroniques ou aigus toxiques ont été observés chez l'humain et l'animal, des effets de perturbations endocriniennes ont été mis en évidence, et une induction de résistance aux antibiotiques chez les bactéries existe.

Des irritations et allergies allant jusqu'à des réactions immunologiques graves ont été développées par contact avec le triclosan ou le triclocarban, voire des cas plus graves de décès de patients fragiles, mais suite à une mauvaise utilisation de ces substances (Guo et al. 2009; Bedoux et al. 2012; Halden 2014).

Certaines études ont montré que le triclosan et le triclocarban pouvaient être considérés comme des perturbateurs endocriniens (Bedoux et al. 2012; Hwang et al. 2014; Halden 2014). Bien qu'il n'existe que peu de données sur le triclocarban, il a été montré que le TCC a des effets sur la fonction de reproduction chez le rat en laboratoire correspondant à une diminution de la reproduction et du taux de survie des nouveaux nés (Guo et al., 2009). Il a été détecté dans la majorité des échantillons d'urines et de lait humain suivis (Adolfsson-Erici et al. 2002; Calafat et al. 2007; Pycke et al. 2014).

Enfin la présence de TCS induirait la résistance de certains pathogènes humains aux antibiotiques (Chuanchuen et al. 2001; SCCS 2010; McNamara et al. 2014; Carey and McNamara 2015).

² HSDB :<http://toxnet.nlm.nih.gov/>

2.2 Impacts environnementaux

2.2.1 Écotoxicité des parabènes

2.2.1.1 Écotoxicité aiguë

Quelques données d'écotoxicité aiguë pour la plupart rapportées par l'article de revue de Brausch et Rand (2011) sont indiquées dans le Tableau 4. Le BzP possède le plus fort potentiel de toxicité aiguë chez l'ensemble des espèces considérées, avec une EC₅₀ (15 min) de 0,11 mg/L chez la bactérie *V. fisheri*, une LC₅₀ (48 h) de 4 mg/L chez le crustacé *D. magna* et une LC₅₀ (96 h) de 0,73 mg/l chez le poisson *O. latipes*. Avec des LC₅₀ au moins trois fois supérieures pour chaque groupe d'organisme, le MeP et l'EtP ont la toxicité aiguë la plus faible. Une tendance se dégage donc du tableau, qui montre que la toxicité est corrélée à la longueur de la chaîne alkyle. Selon la classification du règlement CLP n°1272/2008, le BzP dont une valeur d'EC₅₀ chez le poisson est inférieure à 1 mg/L serait le seul parabène à présenter un danger aigu pour le milieu aquatique.

2.2.1.1 Écotoxicité chronique

Quelques données de toxicité sub-chronique et chronique sont répertoriées dans le Tableau 5. Avec des LOEC ou NOEC inférieures ou égales à 1,7 mg/L chez l'ensemble des groupes, le BzP et le BuP présentent la plus forte toxicité à moyen ou long terme. Dobbins et al. (2009) qui ont effectué des tests de croissance chez une espèce de crustacé et de poisson notent que ces derniers semblent moins sensibles dans la mesure où les LOEC respectives sont de l'ordre de 0,1 et 1 mg/L. Cependant, les NOEC à 21 j étant supérieures aux LOEC à 7 j chez *D. magna* dans deux études différentes, les conditions expérimentales sont une source importante de variabilité. Les tests (sub)chroniques permettent d'étudier un effet de perturbation endocrinienne de type oestrogénomimétiques: l'induction de vitellogénine chez le poisson mâle. Cependant, en comparaison des préoccupations sanitaires liées à la perturbation endocrinienne, peu d'études ont cherché à en mesurer les effets chez les poissons. Il a été montré que le BuP induit la production de vitellogénine chez des juvéniles de truite *S. trutta* à partir de 134 µg/L. Chez le medaka *O. latipes*, le PrP provoque un tel effet à 9,9 mg/L, mais des concentrations inférieures n'ont pas été testées. En ce qui concerne l'écotoxicité des dérivés halogénés, une étude indique que la chloration diminue la toxicité chronique des parabènes chez le crustacé *C. dubia* et rappelle qu'elle diminue aussi fortement l'activité oestrogénique *in vitro* (Terasaki et al. 2015)

Tableau 4 : Données d'écotoxicité aiguë des parabènes

Groupe	Espèce	Durée	Parabène	EC ₅₀ (mg/L)	LOEC (mg/L)	Référence
Protozoaire	<i>T. thermophilla</i>	24 h	MeP	54	11,5	1
			EtP	25	10,7	1
			PrP	9,7	2,6	1
				10	-	2
			BuP	5,3	2,5	1
			BzP	4,3	0,48	1
Bactérie	<i>P. leognathi</i>		MeP	31	8,5	1
				35		
			EtP	19	5,5	1
				24		
			PrP	21	4,5	1
				25		
			BuP	3,7	1,12	1
				4,3		
	<i>V. fischeri</i>	Luminescence : 15 min 30 min	BzP	1,3	0,25	1
				1,6		
			EtP	2,5	0,55	1
				2,7		
			PrP	2,5	0,9	1
				2,6		
			(ISO 11348-3)	-	-	2
			BuP	2,5	0,7	1
	2,8					
Crustacé	<i>D. magna</i>	48 h	MeP	24,6	-	1
				11,2	-	3
				21	15	1
			EtP	18,7	-	4
				23	12	1
			PrP	12,3	-	4
				7	6	1
			BuP	5,3	-	4
				6	3,2	1
			IsoBuP	7,6	-	4
			IsoProP	8,5	-	4
			BzP	4	-	4
	6	1,2	1			
Poisson	<i>T. promelas</i> (larves)	48 h	MeP	>160	-	4
			EtP	34,3	-	4
			PrP	9,7	-	4
			BuP	4,2	-	4
			IsoBuP	6,9	-	4
			IsoProP	17,5	-	4
			BzP	3,3	-	4
				6	1,2	1
	<i>O. Latipes</i>	96 h OCDE 203	MeP	63	-	5
			EtP	14	-	5
			PrP	4,9	-	5
			BuP	3,1	-	5
			BzP	0,73	-	5

1 : Bazin et al. (2010), 2 : Carbajo et al. (2015), 3 : Madsen et al. (2001), 4 : Dobbins et al. (2009), 5 : Yamamoto et al. (2011)

Tableau 5 : Données d'écotoxicité sub-chronique ou chronique des parabènes

Groupe	Espèce	Durée Effet	Parabène	LOEC (mg/L)	NOEC (mg/L)	Test	Référence	
Algue	<i>P. subcapitata</i>	3 j, croissance	MeP	50	20	ISO 8692	1	
					21	OCDE201	2	
			EtP	10	5	ISO 8692	1	
					18	OCDE 201	2	
			PrP	10	5	ISO 8692	1	
					7,4	OCDE 201	2	
BuP		0,8	OCDE 201	2				
BzP		0,520	OCDE 201	2				
Crustacé	<i>D. magna</i>	7 j, croissance ou reproduction	MeP	1,5			3	
				EtP	2,3			3
			PrP	0,4			3	
				BuP	0,2			3
			IsoProP	2			3	
			IsoBuP	0,3			3	
			BzP	0,2			3	
			21 j, reproduction	MeP		2,4	OCDE 211	2
					EtP		1,6	OCDE 202
				PrP		1,1	OCDE 202	2
					BuP		0,8	OCDE 202
				BzP		0,840	OCDE 202	2
	Poisson	<i>P. promelas</i>	7 j, croissance	MeP	25			3
					EtP	17		
PrP				2,5			3	
				BuP	1			3
IsoProP				9			3	
IsoBuP				3,5			3	
BzP				1,7			3	
<i>O. latipes</i>		14 j, vitellogénine	MeP	0,160			2	
<i>O. latipes</i>		7 j, vitellogénine	PrP	0	9,9		4	
<i>S. trutta</i>		10 j, vitellogénine	BuP	0,076	0,134		5	

1 : Madsen et al. (2001), 2 : Yamamoto et al. (2011), 3 : Dobbins et al. (2009), 4 : Inui (2003), 5 : Bjerregaard et al. (2008)

2.2.2 Écotoxicité du triclosan et triclocarban

Le risque écotoxicologique du TCS a pu être mis en évidence par plusieurs études. En effet, (Orvos et al. 2002) ont étudié l'effet de l'exposition au TCS sur la croissance de 5 espèces d'algues. Par exemple, l'espèce *Scenedesmus subspicatus* présente une EC₅₀ de 2,8 µg/L après 72h d'exposition. Cette étude a également observé les effets toxiques aigus et chroniques du TCS chez des daphnies (invertébrés) avec respectivement 390 et 289 µg/L. Ils ont également déterminé la NOEC dans le cas où le critère étudié est la reproduction : NOEC = 6 µg/L. Une autre étude sur les daphnies conduite par (Flaherty and Dodson 2005) a observé qu'une exposition chronique au TCS (10 µg/L) entraînait une production de mâles deux fois plus importante que le groupe témoin. Cependant, dans le cas d'une exposition à un cocktail (médicaments et TCS), une diminution de 20 % des mâles était observée. Il semblerait donc que le TCS a un effet sur la reproduction. Chez les poissons, on a pu mesurer des CL₅₀ (96 h d'exposition) de 260 et 370 µg/L chez la tête-de-boule et le crapet arlequin respectivement

(Orvos et al. 2002). Chez le mâle poisson *Gambusia Affinis*, l'administration de TCS (101 µg/L) a conduit l'expression d'un ARN messenger de la vitellogénine qui normalement est uniquement présente chez la femelle mais également à la diminution du taux de spermatozoïdes. Le TCS pourrait donc agir comme perturbateur endocrinien et avoir un effet néfaste sur la reproduction (Raut and Angus 2010).

Une étude comparative des EC₅₀ chez *Daphnia magna* pour le TCS et différents composés organiques reconnus comme polluants émergents et faisant l'objet de surveillance dans l'environnement est illustrée Figure 3 (Geara-Matta 2012). On peut notamment observer que des polluants comme les phtalates (EC₅₀ = 4 - 103 mg/L) ou le bisphénol A (EC₅₀ = 10 mg.L⁻¹) font l'objet de programme de surveillance alors que le TCS (EC₅₀ = 0,39 mg/L) qui peut être considéré comme un composé très toxique n'est pas ou peu suivi.

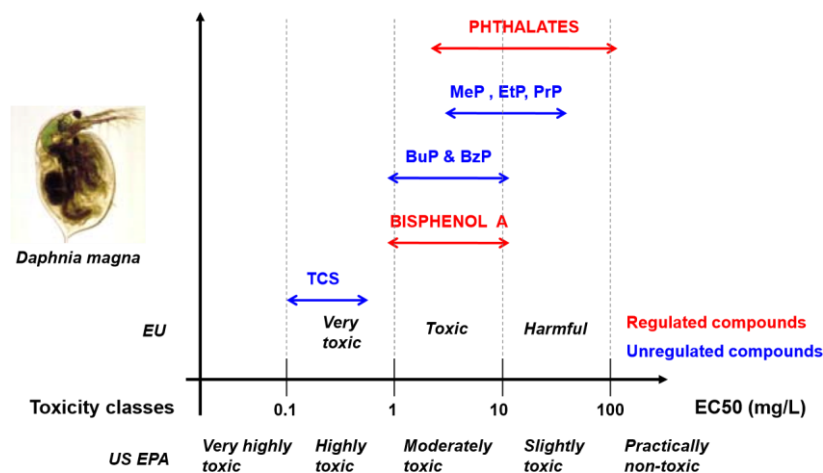


Figure 3 : Toxicité (EC₅₀) du triclosan, du bisphénol A, des parabènes et des phtalates pour *Daphnia magna* (Geara-Matta 2012)

Le TCC est pour sa part beaucoup moins étudié alors que sa bioaccumulation a pu être observée chez les algues, les vers aquatiques et terrestres, les escargots (Coogan et al. 2007, Snyder et al. 2011, Higgins et al. 2009, Coogan and La Point 2008). *In vitro*, le TCC a présenté des effets de perturbateur endocrinien sur des cellules de mammifères (Giudice and Young 2010). Il a également été montré que le TCC favorise la production d'embryons chez un escargot d'eau douce (Giudice and Young 2010). Chez les poissons, il entraîne une toxicité chronique à partir de 90 mg/L (Ying and Kookana 2007).

3 Quantités utilisées

3.1 Vision économique de la filière cosmétique.

Sur le plan économique, le marché mondial de la cosmétique est estimé à plus de 425 milliards d'euros prix de vente distributeur (source : Euromonitor International, 2009). Les principaux foyers de consommation en 2011 sont (Source : Euromonitor International, 2011 : tiré de <http://www.cosmetic-valley.com/>) :

- l'Europe, premier marché mondial avec 72 milliards €;
- les Etats-Unis : 37,8 milliards €,
- le Japon : 29,3 milliards €.

Parmi les principaux acteurs de la filière des cosmétiques (<http://academie.guinet-marycohr.com/>), le top 10 des marques mondiales intègre plusieurs marques européennes L'Oréal (France), le leader mondial, le n°3 Unilever (Royaume Uni), le n°7 Beiersdorf (Allemagne), n°10 LVMH et n°11 Chanel (France). La France se positionne ainsi comme leader du marché mondial en détenant 25 % des parts de marché. Elle est le 1^{er} exportateur mondial de produits cosmétiques avec, en 2013, 15,9 % de part du marché devant les Etats-Unis (10,8 %) et l'Allemagne (10,7 %). Selon la Fédération des Entreprises de la Beauté (FEBEA, <http://www.febea.fr/>), en 2014, la filière cosmétique se positionnait comme le 2^e secteur d'exportation de l'économie française (hors armement) avec une balance commerciale excédentaire de près de 8,9 milliards d'euros (à comparer aux 23,6 milliards pour l'aéronautique et 6,5 milliards pour l'industrie agroalimentaire). La filière cosmétique française se compose des fournisseurs de rang un tels que les matières premières, emballages, tests, machines-outils, et le cœur de métier de la fabrication et formulation des produits cosmétiques, elle est composée de :

- 1 500 entreprises ;
- 150 000 emplois ;
- 25 milliards € de chiffre d'affaires.

Le nombre de salariés associés à la filière cosmétique varie suivant les sources : 54 000 salariés pour l'INSEE³ (chiffre d'affaires de 20,6 milliards d'euros) soit 11 % des emplois, 42 000 personnes d'après une enquête de la branche Chimie en 2014 (tiré du site de la FEBEA). La filière cosmétique est le 2^e secteur en matière de dépôt de brevets.

L'INSEE intègre les produits cosmétiques au secteur des savons, parfums, produits d'entretien. Ce secteur comprend essentiellement la transformation, le mélange et le conditionnement de produits issus de la chimie de base. Il regroupe les fabrications de glycérines, d'agents de surface, de savons, de détergents ménagers ou industriels, de produits d'entretien (désodorisants, cires, cirages...). Il comporte également les parfums, eaux de toilette, produits de maquillage et de soins, shampooings et produits capillaires ainsi que les produits de toilette : dentifrices, produits de rasage, déodorants, dépilatoires... (codes NAF⁴ : 245A – savons, détergents et produits d'entretien, 245C – fabrication de parfums et produits pour la toilette).

³ INSEE est l'Institut national de la statistique et des études économiques. Il collecte, produit, analyse et diffuse des informations sur l'économie et la société françaises (www.insee.fr/).

⁴ La nomenclature des activités économiques en vigueur en France depuis le 1^{er} janvier 2008 est la nomenclature d'activités française (NAF rév. 2). La NAF a la même structure que de la nomenclature d'activités de la

3.2 Consommation des produits cosmétiques en France

Un nombre très restreint d'études scientifiques existent sur la consommation des produits cosmétiques pour connaître la quantité de produits cosmétiques utilisée à chaque application par jour en France et par personne en dehors de celles réalisées par les professionnels du secteur. Ces dernières ont généralement pour objectif une meilleure connaissance des pratiques des consommateurs et une identification du marché afin d'orienter les stratégies commerciales. Il n'existe pas d'étude indépendante évaluant l'impact des cosmétiques à ce jour en France. Il est donc difficile de trouver des enquêtes objectives sur la consommation des produits cosmétiques par les Français à savoir des enquêtes qui n'auraient pas été réalisées par un des acteurs du marché : fabricants ou associations du type FEBEA ou Comestic valley. La rareté des données concerne, aussi bien le nombre de produits cosmétiques utilisés par personne que le nombre de produits cosmétiques utilisés par personne et par jour (Ficheux et al. 2015).

D'après l'INSEE, l'indice de prix à la consommation concernant les parfums et cosmétiques était de 137,2 € en 2013. En 2010, il était de 132 €. En 2008, l'INSEE, toujours, précisait que chaque jour, les Français achetaient 525 000 shampoings, 309 000 soins spécifiques et 157 000 parfums. En 2004, le Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie, par l'intermédiaire du Service des études et des statistiques industrielles (SESSI) a édité un document de synthèse sur les chiffres clés du secteur intitulé « Parfums et cosmétiques en chiffres clés ». L'objectif était d'établir une typologie des entreprises du secteur fabrication de parfums et produits pour la toilette. Le SESSI cherchait à répartir les entreprises en grandes familles selon le type de produit constituant leur créneau principal d'activité : parfumerie alcoolique, maquillage, produits de beauté et de soins, shampoings et préparations capillaires, produits divers pour l'hygiène corporelle. Cette enquête s'est basée sur les facturations correspondant aux volumes produits (ou aux volumes livrés en ce qui concerne les donneurs d'ordres) en 2002. Les informations fournies par ce document, ainsi que celles des années 2003 et 2004, sont synthétisées dans le Tableau 6. En première approximation, d'après ce tableau et les données disponibles pour l'Allemagne⁵ (Dulio et al. 2009), il est possible de penser que la consommation annuelle en produits cosmétiques des Français est assez proche de celle des Allemands, pour lesquels, à la fin des années 90, la consommation était supérieure à 500 000 t/an répartis comme suit : produits de bain : 162 300 t, shampoings : 103 900 t, produits de soin de la peau : 75 500 t, colorants/soins capillaires : 71 000 t, dentifrices/soins de bouche : 69 300 t, savons : 62 600 t, crèmes solaires : 7 900 t, parfums, après-rasages : 6 600 t. Cependant ces données commencent à dater et les unités employées, dans le rapport du SESSI, rendent périlleuse l'extrapolation de ces chiffres. Il s'avère donc nécessaire de réaliser de nouvelles enquêtes afin d'avoir une vision plus fine des pratiques des Français en terme de consommation de produits de soin corporel. Ce type d'enquêtes devrait contribuer à consolider les flux transférés vers les stations d'épuration et par conséquent vers le milieu récepteur comme ceux fournis par Gasperi et al. (2014), qui

Communauté européenne (NACE rév. 2) mais elle comporte un niveau supplémentaire, spécifique à la France, celui des sous-classes.

⁵ Les chiffres de (Dulio et al., 2009) sont tirés de NORMAN project. (2006). Proceedings of the workshop: emerging environmental pollutants: key issues and challenges. ISBN 978-92-79-06227-8.

s'appuient sur des concentrations mesurées dans les eaux usées des principaux émissaires de l'agglomération parisienne.

Tableau 6 : Production des produits de soins corporels entre 2000 et 2004

	Unités	2000	2001	2002	2003	2004
Glycérine, agents de surface	kt	387,7	370	369,6	366,2	277,1
Savons de toilette	kt	50,8	47,3	45,4	45,3	54
Poudres pour laver le linge, la vaisselle, les sols, les murs	kt	263,5	245,4	263,3	263,3	229,8
Liquides ou pâtes pour laver et rincer le linge et la vaisselle	kt	467,9	511,5	500,3	500,3	462,7
Liquides ou pâtes pour sols, murs et surfaces	kt	348,8	364,8	368	367,9	362,9
Parfums	kl	44,7	55,5	66,7	66	55,8
Eaux de toilette, avant et après rasage	MI	39,6	39,5	39,7	37,2	32,6
Produits de maquillage	M unités	510,9	442,1	436,6	412,6	459,9
Produits de soins	M unités	981,7	1 018,1	1 086	1 109,9	1 109,4
Shampoings	MI	211,6	248,9	277,9	277,9	318,5
Autres préparations capillaires	M unités	441,6	462,2	504,8	504,8	513,3
Produits de toilette, déodorants, dentifrices...	M unités	691,9	832,6	705,6	654,8	721,8

Sources : Sessi-Enquêtes de branches

Une autre source d'information est la conférence donnée par le docteur D. Masset, en 2007, sur la « sécurité des excipients – études de cas », à l'occasion du congrès de la Société française de toxicologie. Les données concernent les parabènes. Il est indiqué les parabènes représentaient un marché de 4000 t/an en France dont près de 90 % pour les produits cosmétiques, soit 3600 t/an. Si on ramène ce tonnage à la population française, cela correspondrait potentiellement à 55 g/habitant/an soit 150 mg/habitant/j. Sur la base de 0,8 % en masse de parabènes autorisé dans les produits qui en contiennent, la consommation en produits cosmétiques contenant des parabènes avoisinait les 19 g/habitant/j en 2004. En l'absence d'informations complémentaires, sur la consommation des produits cosmétiques, il est difficile de valider ces données.

Au niveau international, une étude néerlandaise (Biesterbos et al. 2013) a montré que parmi les trente-deux cosmétiques étudiés, les femmes ont déclaré avoir utilisé en moyenne dix-sept d'entre eux, et les hommes sept. Une enquête menée auprès de plus de 2300 personnes aux États-Unis a montré que, en moyenne, les femmes ont utilisé douze produits par jour et les hommes six (EWG, 2004)⁶. Toujours en Europe (Hall et al. 2007; Hall et al. 2011), depuis les années 80 des données issues des entreprises du secteur de la cosmétique sont recueillies par l'observatoire des cosmétiques (COLIPA). Ces données constituent des valeurs de référence pour l'exposition de la population aux produits cosmétiques (CSPC, 2006)⁷ bien qu'elles n'indiquent pas la fraction de la population qu'elles représentent.

⁶ EWG, 2004. Exposures add up – Survey results. Exposures add up – Survey results. <http://www.ewg.org/skindeep/2004/06/15/exposures-add-up-surveyresults/>.

⁷ SCCP, (The Scientific Committee on Consumer Products) (2006). Notes of guidance for the testing of cosmetic ingredients and their safety evaluation, 6th revision.

Aux Etats-Unis, une étude mêlant composition, quantité et fréquence d'utilisation a été réalisée (Loretz et al., 2005). Ainsi les produits cosmétiques suivants : rouge à lèvres, lotion pour le corps, crème pour le visage, ont été étudiés sur un groupe de 300 femmes environ sur une période de deux semaines. Les volontaires devaient remplir un questionnaire détaillé sur leur consommation quotidienne durant deux semaines. Les produits ont été pesés au début et à la fin de l'étude afin de déterminer la quantité totale de produit utilisée. Les résultats obtenus ont permis de dresser des profils d'utilisation. Il en est ressorti des masses par application de 1 g pour les crèmes pour le visage, de 5 à 10 mg pour les rouges à lèvres, et de 4 g environ pour les lotions pour le corps. Ce qui correspond à des consommations moyennes quotidiennes de près de 2 g pour les crèmes pour le visage, entre 13 et 24 mg pour les rouges à lèvres, et de 8 g environ pour les lotions pour le corps. Plus récemment, une approche similaire a été conduite par (Bennett et al. 2012), cette étude a porté sur un panel de 30 foyers avec de jeunes enfants et 17 foyers avec des séniors sur 16 mois avec quatre semaines d'acquisition de données (pesée en début et fin de semaine) pour une large gamme de produits cosmétiques (shampooing, savon liquide, savon antibactérien, désinfectant pour les mains, lotion pour les mains et le corps, hydratant pour le visage, nettoyant pour le corps, produits de coiffure, vernis à ongles, fond de teint, lotion après-rasage, parfums, bain moussant, shampooing pour bébé, baignoire bébé, et lotion pour bébé). Les résultats sont exprimés en g/semaine/produit. Les produits d'entretiens ont également été suivis dans ce travail.

Partant du constat que les données de consommation sont limitées en Europe et surtout en France (Ficheux et al. 2015) : une étude sur la consommation de produits cosmétiques par les femmes enceintes (Bavoux et al. 2011) et une autre sur l'exposition des bébés et enfants (Gomez-Berrada et al. 2013), dans le cadre d'un projet sur l'évaluation de l'exposition aux produits cosmétiques de la population française, le Laboratoire d'évaluation du risque chimique pour le consommateur (LERCCo : <http://www.univ-brest.fr/LERCCo/>), a été sélectionné par l'ANSM (l'Agence Nationale de Sécurité du Médicament et des produits de santé – Ex-AFSSAPS) pour créer une base nationale de données d'exposition aux produits cosmétiques. Les familles de cosmétiques d'intérêt sont les produits du quotidien pour cheveux, douche, soin, maquillage, parfums, déodorants, onglerie, hygiène buccale, solaires, les produits de grossesse et pour nourrissons. Le projet se déroule de janvier 2012 à décembre 2015. Les objectifs du projet sont de connaître les habitudes de consommation des cosmétiques sus-cités (principaux produits utilisés, fréquence d'utilisation...) et de déterminer les quantités utilisées afin d'évaluer l'exposition aux différents produits. En préambule de cette étude, il est précisé que les Français sont de forts consommateurs de produits cosmétiques. Cette consommation est la 4^e plus forte au monde, derrière les Etats-Unis, le Japon et le Brésil.

Les chercheurs en charge de l'enquête ont fait appel à des volontaires, de tous les âges, de toute catégorie socioprofessionnelle, urbains ou ruraux... Ils ont pu ainsi construire un panel relativement large, le plus représentatif possible de la société française (Ficheux et al. 2015). Il a été demandé aux volontaires de remplir un questionnaire, anonyme, d'une durée de 30 minutes. L'exploitation des réponses a permis d'apporter de nouvelles informations sur les habitudes de consommation des Français en termes de pourcentage d'utilisateurs, fréquence d'utilisation et nombre de produits cosmétiques consommés à la maison. L'étude a consisté en un questionnaire accessible en ligne en septembre 2013, réalisé par une société spécialisée dans la conduite d'enquête. Cette enquête a recueilli des données récentes sur les habitudes

d'utilisation de 141 produits cosmétiques, comprenant l'hygiène générale (savon, shampoing, déodorant, gel douche, dentifrice...), les soins de la peau (hydratant, gommage...), la coiffure (laque, gel, cire...), le soin des cheveux, le maquillage (mascara, ombre à paupières, fond de teint ...), les parfums (parfum, eau de toilette, eau de Cologne), le solaire (crème solaire, bronzage ...), le rasage (gel, mousse...) et épilation (crème épilatoire, cire...). L'étude a été complétée par le suivi de produits dédiés aux bébés de moins de 3 ans (lotion nettoyante, lingettes, crème...). Le questionnaire a permis d'identifier, pour chaque bénévole, tous les produits utilisés au cours des 12 derniers mois, la fréquence d'utilisation, sur la base de trois niveaux d'utilisation :

- niveau 1 : plus d'une fois par jour, une fois par jour, tous les 2-3 jours, une fois par semaine, 2-3 fois par mois, une fois par mois, moins souvent ;
- niveau 2 : plus d'une fois par semaine, une fois par semaine, 2-3 fois par mois, une fois par mois, 6-10 fois par an, 3-5 fois par an, moins souvent ;
- niveau 3 : supérieure ou égale à une fois par mois, 6-10 fois par an, 3-5 fois par an, moins souvent.

Les répondants ont été sélectionnés pour former un panel représentatif à l'échelle nationale. Les sélections ont été faites en utilisant des quotas par sexe, âge (0-3, 4-9, 10-14, 15-24, 25-39, 40-49, 50-59, 60-70 ans vieille), catégorie socio-professionnelle, taille du ménage, région géographique (nord-ouest, nord-est, sud-ouest, sud-est et Île-de-France) et le degré d'urbanisation (< 2000 personnes, 2000-20,000 personnes, 20,000-100,000 personnes, agglomération parisienne). L'enquête a été menée auprès de 5657 adultes français âgés de 15 à 70 ans, 1079 enfants âgés de 4-14 ans et 395 bébés âgés de 0-3 ans. Au total, 7131 personnes ont participé à l'enquête.

Les travaux de Ficheux et al. (2015) permettent d'acquérir de nouvelles données sur la consommation d'une grande variété de produits cosmétiques par la population française en distinguant les habitudes des hommes et des femmes au sein de chacune des catégories suivies. Ces nouvelles informations devraient être utiles dans une optique de protection de la population en général. Cependant il reste désormais à générer des données sur les quantités utilisées afin de pouvoir calculer les flux véhiculés par les eaux grises et *in fine* les flux exportés vers le milieu récepteur.

Tableau 7 : Comparaison des résultats de Ficheux *et al.* (2015) avec les données de l'étude du Comité Scientifique pour la Sécurité des Consommateurs (SCCS)

Population studied	Frequency of use (day ⁻¹)		
	SCCS ^a	This study	
		European adults	Mean ^b
Hair			
Shampoo	1	0.44–0.67	1–2
Conditioner	0.28	0.37–0.47	1
Styling products	1.14	0.41–0.75	1–2
Oxidative/permanent hair dyes	0.03	0.02	0.03
Face			
Face cream	2.14	0.7–1.06	1.2–2
Liquid foundation	1	0.71–0.74	1–1.05
Make-up remover	1	0.59–1.01	1–2
Eye shadow	2	0.49–0.72	1
Mascara	2	0.69–0.8	1–2
Eye liner	2	0.65–0.75	1–2
Lipstick	2	0.47–0.88	2
Lip balm	2	0.76–1.19	2
Body			
Shower gel	1.43	0.87–1.04	2
Bath oil, salts	1	0.26–0.38	1 ^d
Deodorant (aerosol and non-aerosol)	2	0.82–1.19	1.7–2
Eau de toilette/perfume	1	0.69–0.98	2
Body lotion	2.28	0.57–0.83	1–2 ^e
Hand cream	2	0.63–0.88	1.15–2
Sunscreen lotion/cream	2	1.23–1.57	2 ^f

^a Frequencies used by the SCCS corresponding to the 90th percentile values of the Colipa studies.

^b Minimum and maximum mean frequency values obtained among the different subpopulations (adult women, adult pregnant women, adult men, girls, boys, baby girls and baby boys).

^c Minimum and maximum P95 frequency values obtained among the different subpopulations (adult women, adult pregnant women, adult men, girls, boys, baby girls and baby boys).

^d Bath foam in this study.

^e Body milk and body cream in this study.

^f Sunscreen as cream and milk in this study.

4 Occurrence dans les eaux urbaines

4.1 Occurrence des parabènes dans les eaux urbaines

4.1.1 Les parabènes dans les eaux grises et les eaux usées

Les émissions de parabènes dans l'environnement sont principalement indirectes via leur présence dans les eaux grises, mais une contamination directe est possible du fait de l'application de gel, crèmes ou crèmes solaires lors de la baignade (www.ineris.fr). Les rejets industriels et les lixiviats de décharges sont d'autres sources d'émission. Quelques concentrations mesurées dans des eaux grises sont indiquées dans le Tableau 8. Elles sont de l'ordre de quelques µg/L. De façon étonnante, le MeP et l'Et n'ont pas été détectés dans une étude (Hernández Leal *et al.* 2010).

En se basant sur des concentrations mesurées en entrée de STEP en régions parisienne (Geara-Matta 2012), Gasperi et al. (2014) ont estimé que les rejets annuels en France étaient de l'ordre de 80 t/an pour le MeP, 19 t/an pour l'EtP, 18 t/an pour le PrP, 4,5 t/an pour le BuP et 0,8 t/an pour l'isoBuP. Haman et al. (2015) ont rassemblé les données issues de la littérature concernant les concentrations mesurées en entrée et en sortie de STEP ainsi que dans les cours d'eau, ce qui permet d'appréhender de façon globale la contamination des eaux. En entrée de STEP, le MeP, le PrP et l'EtP, détectés dans plus de 90 % des échantillons, sont les plus abondants avec des concentrations pouvant aller jusqu'à 30 000 et 20 000 ng/l pour les deux premiers. Le BuP et l'isoBuP ont été détectés à des fréquences comparables, mais à des concentrations de quelques ng/L à quelques centaines de ng/L. Enfin, l'isoPrP et le BzP ont été détectés à des fréquences de 40 % et 10 % à des concentrations ne dépassant pas quelques dizaines de ng/L. En sortie de STEP les moyennes sont de quelques dizaines de ng/L, le MeP se trouvant là encore en tête. Les abattements sont au moins de 90 % quel que soit le procédé d'épuration et généralement supérieurs à 99 % lorsque celui-ci comprend un traitement biologique. L'étude menée en France par Geara-Matta (2012) reporte des niveaux d'efficacité compris entre 97 et 100 %. Les déversements dans l'environnement semblent donc relativement bien maîtrisés, et pourtant les cours d'eau ne sont pas exempts de parabènes, en moyenne de quelques ng/L à quelques dizaines de ng/L, du fait d'une utilisation massive et de rejets continus. Le Tableau 9 résume des données en entrée et sortie de STEP et la Figure 4 donne les concentrations en parabènes dans les émissaires de la région parisienne en 2009 et qui nous serviront de référence avant les changements de pratiques.

Tableau 8 : Concentrations en parabènes ($\mu\text{g/L}$) dans des eaux grises

	Pays		MeP	EtP	PrP	BuP	isoBuP
Andersen et al. (2007) ¹	Danemark	Douche + lavabo	6,9 \pm 9,7	3,0 \pm 7,8	3,6 \pm 4,8	1,7 \pm 3,9	0,7 \pm 1,6
(Eriksson et al. 2009) ²	Danemark	Douche + lavabo	0,1-37	<0,1-41	<0,1-21	<0,2-17	0,1-8
(Hernández Leal et al. 2010) ¹	Pays-Bas	Eaux de lavage totales	<LOQ	<LOQ	2,9 \pm 1,4	0,86 \pm 0,86	-

¹ moyenne (\pm écarts-types)

² min-max, somme des parabènes : <1-118 $\mu\text{g/l}$ (12,7 $\mu\text{g/l}$ en moyenne)

Tableau 9 : Moyennes des concentrations en parabènes (ng/L) en entrée et sortie de STEP

Type d'eau	Phase	MeP	EtP	PrP (ng/L)	BuP	isoBuP	isoPrP	BzP
Haman et al. 2015								
Entrée de STEP	D	6 350	1 448	2 510	691	219	18	55
Sortie de STEP	D ¹	103	25	28	40	12	9,3	9,4
Geara-Matta 2012								
Entrée de STEP	T	15522	3660	3348	881	156	-	-
Sortie de STEP	T	21	13	13	10	11	-	-

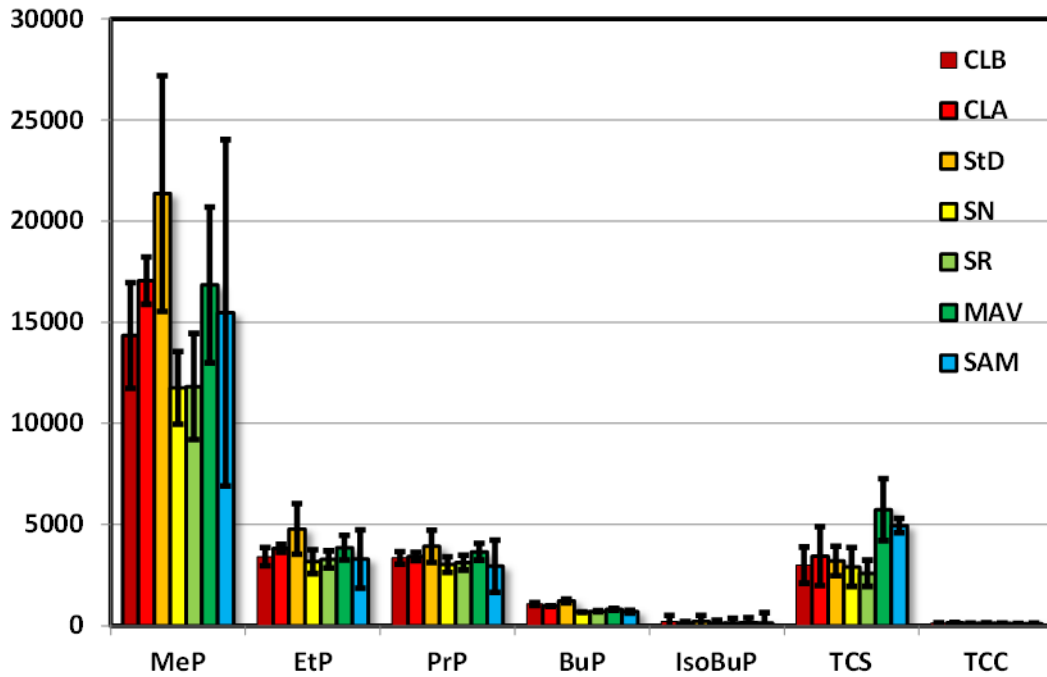


Figure 4 : Concentrations (en ng/L) en parabènes dans les émissaires de la région parisienne en 2009 (Geara-Matta 2012)

4.1.2 Occurrence des parabènes dans les eaux de surface

Dans leur review, Haman et al. (2015) précisent que malgré leur forte élimination en STEP, les parabènes ont été quantifiés au ng/L dans beaucoup d'eaux de surface. En France, dans une étude prospective menée en 2012 pour étudier la présence des contaminants émergents dans les eaux de surface (Botta et al. 2014), les trois parabènes à chaîne courte ont été les substances les plus quantifiées avec des fréquences de quantification proche de 100 %. Les concentrations respectives du MeP, de l'EtP et du PrP étaient en moyenne de 70, 76,3 et 19,7 ng/L dans les cours d'eau, et de 76, 196,8 et 28,8 ng/L dans les plans d'eau. Présents de façon ubiquiste, même dans les stations de référence, ils ne sont associés à aucune typologie de pression particulière. Dans cette étude, le seuil de préoccupation établi à 0,1 µg/L a été dépassé dans moins de 0,5 % des mesures.

Le Tableau 10, issu de la thèse de Geara-Matta (2012) donne quelques valeurs pour les parabènes dans les eaux de surface.

Tableau 10 : Niveaux de concentration des parabènes dans les eaux de surface (en ng/L)

Matrice	Phase	Composés	Pays	min	max	n	n>LOQ	²
Eau de Surface	T	MeP	Royaume-Uni	35 (moyenne)		ND	ND	
		EtP		9,2 (moyenne)		ND	ND	(Hamam et al. 2010)
		PrP		9 (moyenne)		ND	ND	
Eau de Surface	T	MeP	Royaume-Uni	<0,3	150	ND	ND	(Kasprzyk-Hordern et al. 2008b)
		EtP		<0,5	12	ND	ND	(Kasprzyk-Hordern et al. 2008b)
		PrP		<0,2	11	ND	ND	(Kasprzyk-Hordern et al. 2008b)
		BuP		<0,3	<0,3	ND	ND	(Kasprzyk-Hordern et al. 2008b)
		MeP	Belgique	85,1	ND	ND	ND	(Benijts et al. 2004b)
		EtP		53,8	ND	ND	ND	(Benijts et al. 2004b)
		PrP		78,4	ND	ND	ND	(Benijts et al. 2004b)
Eau de Surface	D	MeP	Espagne	1,8	17,3	32	32	(Gonzalez-Marino et al.2009)
		EtP		<LOQ	3	32	12	(Gonzalez-Marino et al.2009)
		PrP		<LOQ	69	32	28	(Gonzalez-Marino et al.2009)
		BuP		<LOQ	7	32	16	(Gonzalez-Marino et al.2009)
		IsoBuP		<LOQ	4,6	32	12	(Gonzalez-Marino et al.2009)
		BzP		<LOQ	<LOQ	32	0	(Gonzalez-Marino et al.2009)
Eau de rivière	D	MeP	Suisse	3,1	17	3	ND	(Jonkers et al. 2009b)
		EtP		<0,3	1,6	3	ND	(Jonkers et al. 2009b)
		PrP		<0,5	5,8	3	ND	(Jonkers et al. 2009b)
		BuP		<0,2	2,8	3	ND	(Jonkers et al. 2009b)
		BzP		<0,2	4,4	3	ND	(Jonkers et al. 2009b)
		MeP	Chine	NQ	1062	ND	ND	(Peng et al.2008)
PrP		5	1108	ND	ND	(Peng et al.2008)		
BuP		ND	ND	ND	ND	(Peng et al.2008)		

4.2 Occurrence du triclosan et triclocarban dans les eaux urbaines

4.2.1 TCS et TCC dans les eaux grises et les eaux usées

Le TCS a été peu mesuré dans les eaux grises (Eriksson et al. 2003; Palmquist and Hanæus 2005). Les concentrations en TCS sont du même ordre de grandeur quelles que soient les études : entre 0,56 à 5,9 µg/L. Il n'existe pas, à notre connaissance, d'études concernant le TCC dans les eaux grises.

Les concentrations en TCS mesurées dans les influents des STEP sont très variables allant de 57 ng/L (Rodil et al. 2012) à 37100 ng/L (Agüera et al. 2003) (voir Tableau 11). Les concentrations en TCC sont également variables allant de 45 ng/L à 4920 ng/L (voir Tableau 11). Les habitudes de consommation et le climat de chaque pays peut avoir un impact sur la concentration en TCS et en TCC retrouvées dans les eaux usées.

Il a été montré que le traitement en STEP de ces substances est efficace mais elles ne sont pas éliminées complètement lors du traitement (McAvoy et al. 2002; Ying and Kookana 2007; Geara-Matta 2012; Lozano et al. 2013). Les concentrations mesurées dans les effluents sont également variables selon les études, allant de 0,6 à 120 ng/L pour le TCC et de 5,5 à 22100 ng/L pour le TCS. Un flux important est donc rejeté de manière continue dans le milieu récepteur par l'intermédiaire des effluents de STEP. Dans le cas du TCS, l'abattement peut varier de 52 % à 97 % en fonction de type de traitement (voir Tableau 11). Dans les STEP à boues activées, l'abattement varie entre 72 et 99 % selon les auteurs (McAvoy et al. 2002; Bester 2003; Ying and Kookana 2007; Geara-Matta 2012; Lozano et al. 2013). Dans les STEP à filtration biologique, l'abattement varie entre 58 % et 96 % (McAvoy et al. 2002; Geara-Matta 2012) (voir Tableau 11 et Tableau 12). Le traitement par boues activées paraît alors plus efficace que le traitement par biofiltration. L'abattement en STEP du TCC est compris entre 86 et 99 %. Cependant, il n'existe qu'un faible nombre d'études concernant l'occurrence du TCC, ces valeurs sont donc à relativiser (voir Tableau 11).

4.2.2 Occurrence du TCS et TCC dans les eaux de surface

Les concentrations en TCS dans les cours d'eau sont comprises entre 10 et 478 ng/L selon les études (voir Tableau 13). Les concentrations les plus faibles sont mesurées par Rodil et al. (2012) en Espagne en amont d'une ville portuaire. Le TCS n'y a été mesuré que dans un échantillon sur les cinq points de mesures. En comparaison, l'étude de Nishi et al. (2008) montre qu'à l'aval direct d'une STEP au Japon les concentrations sont très importantes. Dans trois cours d'eau en Chine, des concentrations en TCS et en TCC ont été mesurées entre inférieures à la limite de quantification (1,2 ng/L) et 478 pour le TCS et 338 ng/L pour le TCC (Zhao et al. 2010). Au cours de l'étude prospective sur les micropolluants dans les eaux de surface française (Botta and Dulio 2014) le TCS et le TCC ont été quantifiés à des concentrations allant de sous la limite de quantification à 214 ng/L.

Tableau 11 : Concentration en TCS et TCC en entrée et sortie de STEP trouvées dans la littérature

	Caractéristique STEP	Echantillonnage	Matrices	Influent (ng/L)	Effluent (ng/L)	Abattement (%)	Lieu	Référence
TCS	I ^R – II ^R (BA)	Ponctuel	D + P	8050	230	97,1	USA	(Lozano et al., 2013)
	I ^R – II ^R (biologique)	Ponctuel	D	547	112	79,6	Corée	(Behera et al., 2011)
	I ^R – II ^R (BA)	Ponctuel	D + P	1200	51	96	Allemagne	(Bester, 2003)
	I ^R – II ^R (BA)	Ponctuel	D + P	5000	8,5	99,3	France	(Geara-Matta, 2012)
	I ^R – II ^R (BF)	Ponctuel	D + P	3000	111,6	96,3	France	(Geara-Matta, 2012)
	I ^R – II ^R (biologique)	Ponctuel	D + P	1420	130 ± 80	91 ± 4	Grèce	(Samaras et al., 2013)
	I ^R – II ^R (biologique)	Ponctuel	D + P	1560	110 ± 30	93 ± 1	Grèce	(Samaras et al., 2013)
	X	Ponctuel	D	X	71	X	Chine	(Zhao et al., 2010)
	I ^R – II ^R (digestion aérobie puis anaérobie)	Ponctuel	D	1300-37100	400-22100	34 – 69	Espagne	(Aguera et al., 2003)
	I ^R – II ^R (BA)	Ponctuel	D + P	57*	16*	52	Espagne	(Rodil et al., 2012)
	I ^R – II ^R (BA)	Ponctuel	D + P	573-845	60-159	72 – 93	Australie	(Ying and Kookana, 2007)
	I ^R – II ^R (BA)	Ponctuel	D + P	5210-10700	240-410	95 – 96	Etats-Unis	(McAvoy et al., 2002)
	I ^R – II ^R (BF)	Ponctuel	D + P	3830-15400	1600-2100	58 – 83	Etats-Unis	(McAvoy et al., 2002)
TCC	I ^R – II ^R (BA)	Ponctuel	D	328-1096	31-211	X	Grèce	(Stasinakis et al., 2013)
	I ^R – II ^R (BA)	Ponctuel	D + P	4920	120	97,4	USA	(Lozano et al., 2013)
	I ^R – II ^R (BF)	Ponctuel	D + P	124	0,6	98,7	France	(Geara-Matta, 2012)
	I ^R – II ^R (BA)	Ponctuel	D + P	100	1,27	86,1	France	(Geara-Matta, 2012)
	X	Ponctuel	D	X	104	X	Chine	(Zhao et al., 2010)

I^R/II^R/III^R : traitement primaire/secondaire/tertiaire, In : influent, E : effluent, BA: boues actives, B : bassins, LB : lit bactérien : filtration, BR : Bioréacteurs, BO : bassin d'oxydation, FS : filtration sur sable, B4/6/10 : bassins n°4/6/10

Remarque : toutes les concentrations affichées dans ce tableau sont des moyennes ou la valeur minimum et la valeur maximum des concentrations mesurées exceptées pour celles avec un astérisque qui sont des concentrations médianes.

Tableau 12 : Abattement des TCS et TCC en fonction du type de traitement dans la STEP

Type de traitement	Concentration (ng/L)				Abattement (%)				Références	
	Influent	Sortie trait primaire	Sortie trait secondaire	Sortie trait tertiaire	Effluent	Total	Primaire	Secondaire		Tertiaire
I ^R – II ^R (BA) – III ^R (6 B)	X	X	X	X	X	93	41	41	11	(Ying and Kookana, 2007)
I ^R – II ^R (BA) – III ^R (FS)	X	X	X	X	X	72	7	+++	+++	
3 BR	X	X	X	X	X	89	89	X	X	
2 BO	X	X	X	X	X	92	92	X	X	
I ^R – II ^R (BA)	5,51	3380	X	X	240	95,4	35,1	X	X	(McAvoy et al., 2002)
I ^R – II ^R (BF)	3830	3560	X	X	1610	58,0	7,1	X	X	
I ^R – II ^R (BF)	16600	X	2300	2100	X	86,1	X	X	X	
I ^R – II ^R (BF)	15400	X	800	2700	X	82,5	48,1	X	X	
I ^R – II ^R (BA)	10700	7000	X	X	410	96,2	35,6	X	X	
I ^R – II ^R (BF)	3039	895	112	X	X	96,3	71	X	X	
I ^R – II ^R (BA)	4000	1500	8,5	X	X	99,3	63	X	X	(Geara-Matta, 2012)
I ^R – II ^R (BF)	900	2,7	0,6	X	X	98,7	99	X	X	(Geara-Matta, 2012)
I ^R – II ^R (BA)	50	13	1,27	X	X	86,1	74	X	X	

I^R/II^R/III^R : traitement primaire/secondaire/tertiaire, In : influent, E : effluent, BA: boues actives, B : bassins, LB : lit bactérien : filtration, BR : Bioréacteurs, BO : bassin d'oxydation, FS : filtration sur sable, B4/6/10 : bassins n°4/6/10

Remarque : toutes les concentrations affichées dans ce tableau sont des moyennes ou la valeur minimum et la valeur maximum des concentrations mesurées exceptées pour celles avec un astérisque qui sont des concentrations médianes.

Tableau 13 : Concentrations en TCS et TCC dans les cours d'eau

	Concentration (ng/L)	Localisation		Références
TCS	10*	Amont ville	Espagne	(Rodil et al. 2012)
	55 – 134	Aval direct STEP	Japon	(Nishi et al. 2008)
	11 – 31	Aval		
	10	Cours d'eau et lacs	France	(Botta and Dulio 2014)
	< LOQ – 26,2	Rivière L	Chine	(Zhao et al. 2010)
	6,5 – 31,1	Rivière S		
90,2 – 478	Rivière Z			
TCC	< LOQ – 13,9	Rivière L	Chine	(Zhao et al. 2010)
	4,5 – 46,2	Rivière S		
	68,8 – 338	Rivière Z		

5 Conclusion sur les risques environnementaux associés à ces substances

Brausch et Rand (2011) considèrent qu'en dépit des effets œstrogéniques des PrP, BuP et BzP, les risques écotoxicologiques des parabènes sont minimes compte-tenu du facteur 1000 séparant les concentrations généralement retrouvées dans l'environnement de celles induisant une toxicité. De même, Yamamoto et al. (2011) qui ont effectué une évaluation du risque environnemental pour les parabènes, pris individuellement ou groupés, en comparant les concentrations mesurées dans l'environnement (MEC) à des concentrations dans l'environnement prédites sans effet (PNEC) concluent à l'absence de risque. Pourtant les parabènes ont été quantifiés dans la plupart des eaux de surfaces étudiées dans le cadre de l'étude prospective de l'Ineris (Botta and Dulio 2014) et très peu suivies dans les zones ne disposant pas de traitement des eaux ou bien de systèmes peu efficaces alors que leurs concentrations dans les eaux usées non traitées sont très fortes. De plus, les milieux environnementaux comportent un grand nombre de substances aux effets parfois additifs voire synergiques. Une évaluation du risque plus juste devrait donc inclure les principaux autres micropolluants possédant un effet sur le système endocrinien. Selon certains auteurs, la préoccupation majeure tient au manque d'information concernant l'occurrence et la toxicité des dérivés chlorés qui sont moins facilement dégradables (Haman et al. 2015).

Deux études (Zhao et al. 2010; Botta and Dulio 2014) déterminent le risque que représentent le TCS et le TCC dans les milieux aquatiques en se basant sur les PNEC. Botta and Dulio (2014) trouvent un risque supérieur à 1 dans le cas du TCS que l'on considère la MEC95 (pire cas) ou la concentration moyenne. De plus, le TCS est la troisième substance avec la fréquence de dépassement la plus importante dans le cas de cette étude. La concentration en TCS dépasse la PNEC dans plus de 30 % des stations. Même si le TCS n'est quantifié que dans 10,2 % des mesures, il présente un risque pour les organismes aquatiques dans les cours d'eau français. Le TCC n'a pas été mesuré dans le cas des cours d'eau mais a été mesuré dans les sédiments. Zhao et al. (2010) ont mesuré le risque dans 3 cours d'eau et ont évalué un risque supérieur à 3 dans une des rivières chinoises étudiées, les deux autres rivières ne présentant pas de risque. De plus, le fait que le TCS agisse de façon avérée sur la résistance de pathogènes humains aux antibiotiques est préoccupante (Halden 2014). Enfin, même si le TCS n'est pas considéré comme persistant, son produit de dégradation, le Me-TCS, qui a également un potentiel écotoxique, l'est (Lindström et al. 2002).

Références bibliographiques

- Adolfsson-Erici M, Pettersson M, Parkkonen J, Sturve J (2002) Triclosan, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment in Sweden. *Chemosphere* 46:1485–1489.
- Agüera A, Fernández-Alba AR, Piedra L, et al (2003) Evaluation of triclosan and biphenylol in marine sediments and urban wastewaters by pressurized liquid extraction and solid phase extraction followed by gas chromatography mass spectrometry and liquid chromatography mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 480:193–205. doi: 10.1016/S0003-2670(03)00040-0
- Balmer ME, Poiger T, Droz C, et al (2004) Occurrence of methyl triclosan, a transformation product of the bactericide triclosan, in fish from various lakes in Switzerland. *Environmental science & technology* 38:390–395.
- Barel AO, Paye M, Maibach HI (2014) *Handbook of Cosmetic Science and Technology*, Fourth Edition, Édition : 4. CRC Press, Boca Raton
- Bavoux C, Picot V, Roudot A, et al (2011) Pregnant women exposure assessment to cosmetic products. *Toxicology Letters* 205:S255–S256. doi: 10.1016/j.toxlet.2011.05.870
- Bazin I, Gadal A, Touraud E, Roig B (2010) Hydroxy Benzoate Preservatives (Parabens) in the Environment: Data for Environmental Toxicity Assessment. In: Fatta-Kassinos D, Bester K, Kümmerer K (eds) *Xenobiotics in the Urban Water Cycle: Mass Flows, Environmental Processes, Mitigation and Treatment Strategies*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp 245–257
- Bedoux G, Roig B, Thomas O, et al (2012) Occurrence and toxicity of antimicrobial triclosan and by-products in the environment. *Environmental Science and Pollution Research* 19:1044–1065.
- Bennett DH, Teague CH, Lee K, et al (2012) Passive sampling methods to determine household and personal care product use. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* 22:148–160.
- Bester K (2003) Triclosan in a sewage treatment process—balances and monitoring data. *Water Research* 37:3891–3896. doi: 10.1016/S0043-1354(03)00335-X
- Bester K (2009) Analysis of musk fragrances in environmental samples. *Journal of Chromatography A* 1216:470–480. doi: 10.1016/j.chroma.2008.08.093
- Biesterbos JWH, Dudzina T, Delmaar CJE, et al (2013) Usage patterns of personal care products: important factors for exposure assessment. *Food Chem Toxicol* 55:8–17. doi: 10.1016/j.fct.2012.11.014
- Botta F, Dulio V (2014) Résultats de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM.

- Brausch JM, Rand GM (2011) A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere* 82:1518–1532. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.11.018
- Calafat AM, Ye X, Wong L-Y, et al (2007) Urinary Concentrations of Triclosan in the U.S. Population: 2003–2004. *Environmental Health Perspectives* 116:303–307. doi: 10.1289/ehp.10768
- Carbajo JB, Perdigón-Melón JA, Petre AL, et al (2015) Personal care product preservatives: Risk assessment and mixture toxicities with an industrial wastewater. *Water Research* 72:174–185. doi: 10.1016/j.watres.2014.12.040
- Carey DE, McNamara PJ (2015) The impact of triclosan on the spread of antibiotic resistance in the environment. *Frontiers in Microbiology*. doi: 10.3389/fmicb.2014.00780
- Chateauraynaud F, Torny D (1999) *Les sombres précurseurs. Une sociologie pragmatique de l'alerte et du risque*, éditions de l'EHESS. Paris
- Chuanchuen R, Beinlich K, Hoang TT, et al (2001) Cross-Resistance between Triclosan and Antibiotics in *Pseudomonas aeruginosa* Is Mediated by Multidrug Efflux Pumps: Exposure of a Susceptible Mutant Strain to Triclosan Selects *nfxB* Mutants Overexpressing *MexCD-OprJ*. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* 45:428–432.
- Darbre PD, Aljarrah A, Miller WR, et al (2004) Concentrations of parabens in human breast tumours. *Journal of Applied Toxicology* 24:5–13. doi: 10.1002/jat.958
- Dobbins LL, Usenko S, Brain RA, Brooks BW (2009) Probabilistic ecological hazard assessment of parabens using *Daphnia magna* and *Pimephales promelas*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28:2744–2753.
- Dulio V, Morin A, Staub PF (2009) *Les substances émergentes dans l'environnement. Note de synthèse sur l'état de l'art concernant les produits pharmaceutiques, les cosmétiques et les produits d'hygiène corporelle*.
- Eriksson E, Andersen HR, Madsen TS, Ledin A (2009) Greywater pollution variability and loadings. *Ecological Engineering* 35:661–669. doi: 10.1016/j.ecoleng.2008.10.015
- Eriksson E, Auffarth K, Eilersen AM, et al (2003) Household chemicals and personal care products as sources for xenobiotic organic compounds in grey wastewater. *Water SA* 29:135–146.
- Fernandez X, Merck, Florence, Kerdudo A (2012) *Conservateurs pour cosmétiques - Généralités et conservateurs antimicrobiens*. *Techniques de l'ingénieur* 1–21.
- Ficheux AS, Wesolek N, Chevillotte G, Roudot AC (2015) Consumption of cosmetic products by the French population. First part: Frequency data. *Food and Chemical Toxicology* 78:159–169. doi: 10.1016/j.fct.2015.01.016
- Gao Y, Ji Y, Li G, An T (2016) Theoretical investigation on the kinetics and mechanisms of hydroxyl radical-induced transformation of parabens and its consequences for toxicity:

- Influence of alkyl-chain length. *Water Research* 91:77–85. doi: 10.1016/j.watres.2015.12.056
- Gasperi J, Geara D, Lorgeoux C, et al (2014) First assessment of triclosan, triclocarban and paraben mass loads at a very large regional scale: Case of Paris conurbation (France). *Science of The Total Environment* 493:854–861. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.06.079
- Geara-Matta D (2012) Flux et sources des parabènes, du triclosan et du triclocarban en milieux urbains denses : comparaison entre Paris et Beyrouth. thèse de doctorat de l'Université Paris-Est
- Gomez-Berrada M-P, Gautier F, Parent-Massin D, Ferret P-J (2013) Retrospective exposure data for baby and children care products: an analysis of 48 clinical studies. *Food Chem Toxicol* 57:185–194. doi: 10.1016/j.fct.2013.03.030
- Gomez E, Pillon A, Fenet H, et al (2005) Estrogenic Activity of Cosmetic Components in Reporter Cell Lines: Parabens, UV Screens, and Musks. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 68:239–251. doi: 10.1080/15287390590895054
- Gouvernement du Canada EC (2012) Archivée - Rapport d'évaluation préliminaire pour triclosan - No CAS : 3380-34-5 - Environnement Canada. <http://www.ec.gc.ca/ese-ees/default.asp?lang=Fr&n=6EF68BEC-1>. Accessed 5 Mar 2015
- Guo J-H, Li X-H, Cao X-L, et al (2009) Determination of triclosan, triclocarban and methyl-triclosan in aqueous samples by dispersive liquid–liquid microextraction combined with rapid liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 1216:3038–3043. doi: 10.1016/j.chroma.2009.02.021
- Halden RU (2014) On the Need and Speed of Regulating Triclosan and Triclocarban in the United States. *Environmental Science & Technology* 48:3603–3611. doi: 10.1021/es500495p
- Halden RU, Paull DH (2005) Co-Occurrence of Triclocarban and Triclosan in U.S. Water Resources. *Environmental Science & Technology* 39:1420–1426. doi: 10.1021/es049071e
- Hall B, Steiling W, Safford B, et al (2011) European consumer exposure to cosmetic products, a framework for conducting population exposure assessments Part 2. *Food and Chemical Toxicology* 49:408–422. doi: 10.1016/j.fct.2010.11.016
- Hall B, Tozer S, Safford B, et al (2007) European consumer exposure to cosmetic products, a framework for conducting population exposure assessments. *Food and Chemical Toxicology* 45:2097–2108. doi: 10.1016/j.fct.2007.06.017
- Haman C, Dauchy X, Rosin C, Munoz J-F (2015) Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review. *Water Research* 68:1–11. doi: 10.1016/j.watres.2014.09.030

- Heath RJ, Rubin JR, Holland DR, et al (1999) Mechanism of Triclosan Inhibition of Bacterial Fatty Acid Synthesis. *The Journal Of Biological Chemistry* 274:11110–11114.
- Henderson LJ (1908) Concerning the Relationship Between the Strength of Acids and Their Capacity to Preserve Neutrality. *American Journal of Physiology -- Legacy Content* 21:173–179.
- Hernández Leal L, Vieno N, Temmink H, et al (2010) Occurrence of xenobiotics in gray water and removal in three biological treatment systems. *Environmental science & technology* 44:6835–6842.
- Hwang J, Suh S-S, Chang M, et al (2014) Effects of triclosan on reproductive parameters and embryonic development of sea urchin, *Strongylocentrotus nudus*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 100:148–152. doi: 10.1016/j.ecoenv.2013.10.029
- INERIS (2012) Fiche de donnée sur le triclosan.
- Inui M (2003) Effect of UV screens and preservatives on vitellogenin and choriogenin production in male medaka (*Oryzias latipes*). *Toxicology* 194:43–50. doi: 10.1016/S0300-483X(03)00340-8
- Lindström A, Buerge IJ, Poiger T, et al (2002) Occurrence and environmental behavior of the bactericide triclosan and its methyl derivative in surface waters and in wastewater. *Environmental Science and Technology* 36:2322–2329.
- Lozano N, Rice CP, Ramirez M, Torrents A (2013) Fate of Triclocarban, Triclosan and Methyltriclosan during wastewater and biosolids treatment processes. *Water Research* 47:4519–4527. doi: 10.1016/j.watres.2013.05.015
- Madsen T, Boyd HB, Nylén D, et al (2001) Environmental and health assessment of substances in household detergents and cosmetic detergent products. Danish Environmental Protection Agency
- Marlatt VL, Veldhoen N, Lo BP, et al (2013) Triclosan exposure alters postembryonic development in a Pacific tree frog (*Pseudacris regilla*) Amphibian Metamorphosis Assay (TREEMA). *Aquatic Toxicology* 126:85–94.
- McAvoy D, Schatowitz B, Jacob M, et al (2002) Measurement of triclosan in wastewater treatment systems. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21:1323–1329. doi: 0730-7268/02
- McNamara PJ, Lapara TM, Novak PJ (2014) The impacts of triclosan on anaerobic community structures, function, and antimicrobial resistance. *Environmental Science and Technology* 48:7393–7400. doi: 10.1021/es501388v
- Nishi I, Kawakami T, Onodera S (2008) Monitoring of Triclosan in the Surface Water of the Tone Canal, Japan. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 80:163–166. doi: 10.1007/s00128-007-9338-9

- Orsi M, Noro MG, Essex JW (2010) Dual-resolution molecular dynamics simulation of antimicrobials in biomembranes. *Journal of the Royal Society Interface*. doi: 10.1098
- Orvos DR, Versteeg DJ, Inauen J, et al (2002) Aquatic toxicity of triclosan. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21:1338–1349.
- Palmquist H, Hanæus J (2005) Hazardous substances in separately collected grey- and blackwater from ordinary Swedish households. *Science of The Total Environment* 348:151–163. doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.12.052
- Peck AM (2006) Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 386:907–939. doi: 10.1007/s00216-006-0728-3
- Pycke BFG, Geer LA, Dalloul M, et al (2014) Human Fetal Exposure to Triclosan and Triclocarban in an Urban Population from Brooklyn, New York. *Environmental Science & Technology* 48:8831–8838. doi: 10.1021/es501100w
- Rodil R, Quintana JB, Concha-Graña E, et al (2012) Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain). *Chemosphere* 86:1040–1049. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.11.053
- Sanchez-Prado L, Llompарт M, Lores M, et al (2006) Monitoring the photochemical degradation of triclosan in wastewater by. *Chemosphere* 65:1338–1347. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.04.025
- SCCS (2010) Opinion on triclosan (antimicrobial resistance). SCCS (Scientific Committee on Consumer Safety), European Union
- Schnuch A, Lessmann H, Geier J, Uter W (2011) Contact allergy to preservatives. Analysis of IVDK data 1996-2009: Contact allergy to preservatives. *British Journal of Dermatology* 164:1316–1325. doi: 10.1111/j.1365-2133.2011.10253.x
- Singer H, Müller S, Tixier C, Pillonel L (2002) Triclosan: Occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: Field measurements in wastewater treatment plants, surface waters, and lake sediments. *Environmental Science and Technology* 36:4998–5004.
- Souchier M, Benali-Raclot D, Benanou D, et al (2015) Screening triclocarban and its transformation products in river sediment using liquid chromatography and high resolution mass spectrometry. *Science of The Total Environment* 502:199–205. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.08.108
- Terasaki M, Abe R, Makino M, Tatarazako N (2015) Chronic toxicity of parabens and their chlorinated by-products in *Ceriodaphnia dubia*: Chronic Toxicity Of Parabens And Their Chlorinated By-Products. *Environmental Toxicology* 30:664–673. doi: 10.1002/tox.21944

- Tixier C, Singer HP, Canonica S, Müller SR (2002) Phototransformation of Triclosan in Surface Waters: A Relevant Elimination Process for This Widely Used Biocide. Laboratory Studies, Field Measurements, and Modeling. *Environ Sci Technol* 36:3482–3489. doi: 10.1021/es025647t
- UE (2009) Règlement (CE) n° 1223/2009 du Parlement Européen et du conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques.
- Xue J, Sasaki N, Elangovan M, et al (2015) Elevated Accumulation of Parabens and their Metabolites in Marine Mammals from the United States Coastal Waters. *Environmental Science & Technology* 49:12071–12079. doi: 10.1021/acs.est.5b03601
- Yamamoto H, Tamura I, Hirata Y, et al (2011) Aquatic toxicity and ecological risk assessment of seven parabens: Individual and additive approach. *Science of The Total Environment* 410-411:102–111. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.09.040
- Ying G-G, Kookana RS (2007) Triclosan in wastewaters and biosolids from Australian wastewater treatment plants. *Environment International* 33:199–205. doi: 10.1016/j.envint.2006.09.008
- Zhao J-L, Ying G-G, Liu Y-S, et al (2010) Occurrence and risks of triclosan and triclocarban in the Pearl River system, South China: From source to the receiving environment. *Journal of Hazardous Materials* 179:215–222. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.02.082