

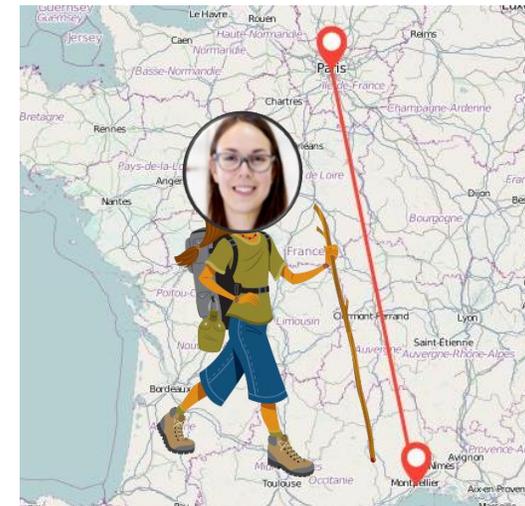
LEESURIALES 2022

Risques sanitaires et environnementaux liés à l'utilisation domestique de biocides : évaluation des émissions dans l'air intérieur et les eaux usées

Pierre Martinache



laboratoire eau environnement systemes urbains



Connaissance - Action

Définition « biocide »



- Substances biocides = substances ayant une action biocide
- Biocides = substances biocides utilisées selon un usage défini par la BPR (n° 528/2012)
- D'autres usages concernent les substances biocides

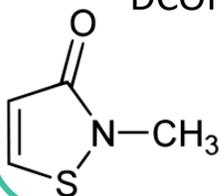
- Détergent
- Cosmétique
- Phytosanitaire
- Vétérinaire



29 substances biocides sélectionnées

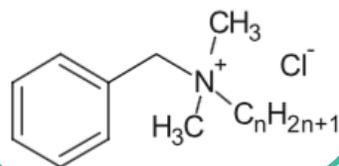
Isothiazolinones

MIT
CMIT
BIT
OIT
DCOIT



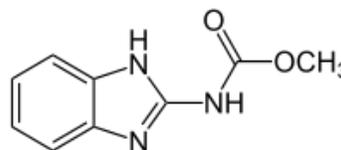
Ammoniums quaternaires

DDAB
Benzalkoniums
(C12 à C18)



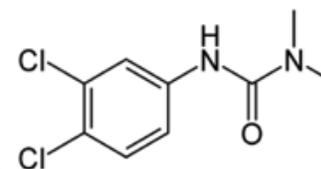
Carbamates

Carbendazime
IPBC



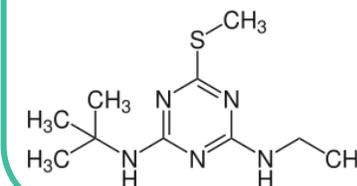
Urées

Diuron
Isoproturon
Hexaflumuron
Diflubenzuron



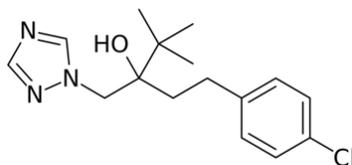
Triazines

Terbutylazine
Terbutryne
Cybutryne



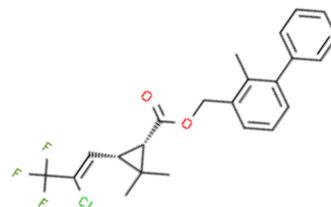
Azoles

Propiconazole
Tébuconazole
Thiabendazole



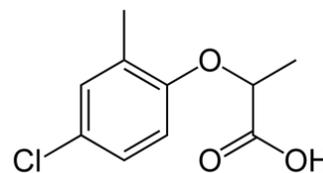
Pyréthrinoïdes

Bifenthrine
Cyperméthrine
Deltaméthrine
Permethrine



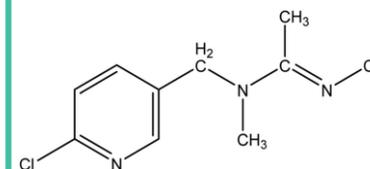
Phénoxy acide

Mécoprop



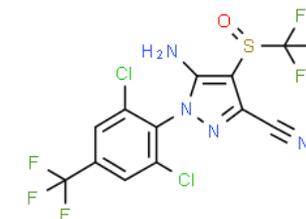
Néonicotinoïde

Acétamipride



Phénylpyrazole

Fipronil



Bibliographie – Réglementations

Usage « Biocide »

Autorisées

ACE	DMT	PMT
BFT	FIP	PPC
CBZ	HFU	TEB
CPMT	IPBC	BAC C12-C16
DCOIT	MIT	MIT/CMIT
DFB	OIT	

En attente

BIT	IPU	BAC C12-C14
CMIT	MIT	BAC C12-C18
DCOIT	OIT	BAC C12-C16
DIU	TB	
IPBC	THB	

Interdites

CBY – CBZ

25 substances autorisées

Usage « Phytopharmaceutique »

Autorisées

ACE – CPMT – DMT – MCPP-P – TEB – TBZ
– THB

Interdites (expiration de l'approbation)

BFT (2019)	IPU (2016)
CBZ (2014)	MCPP(2017)
DFB (2020)	PMT (2000)
DIU (2007)	PPC (2018)
FIP (2017)	TB (2002)
HFU(2004)	BAC C12-C16 (2002)

7 substances autorisées

Usage « Cosmétique »

Autorisées

Substances	Concentrations maximales
IPBC	0,0075 – 0,02% *
MIT	0,0015% *
CMIT	0,0015% *
BAC en mélange	3% (non conservateur) 0,1% *
CMIT/MIT	0,0015% *

* = Admis comme agent conservateur

Interdites

BFT – CBZ – DIU – IPU – TEB

7 substances autorisées

Bibliographie – Réglementation BPR

Désinfectants

- TP1 : Hygiène humaine
- TP2 : Désinfectants
- TP3 : Hygiène vétérinaire
- TP4 : Surfaces en contact avec les aliments
- TP5 : Eau potable

Produits de protection

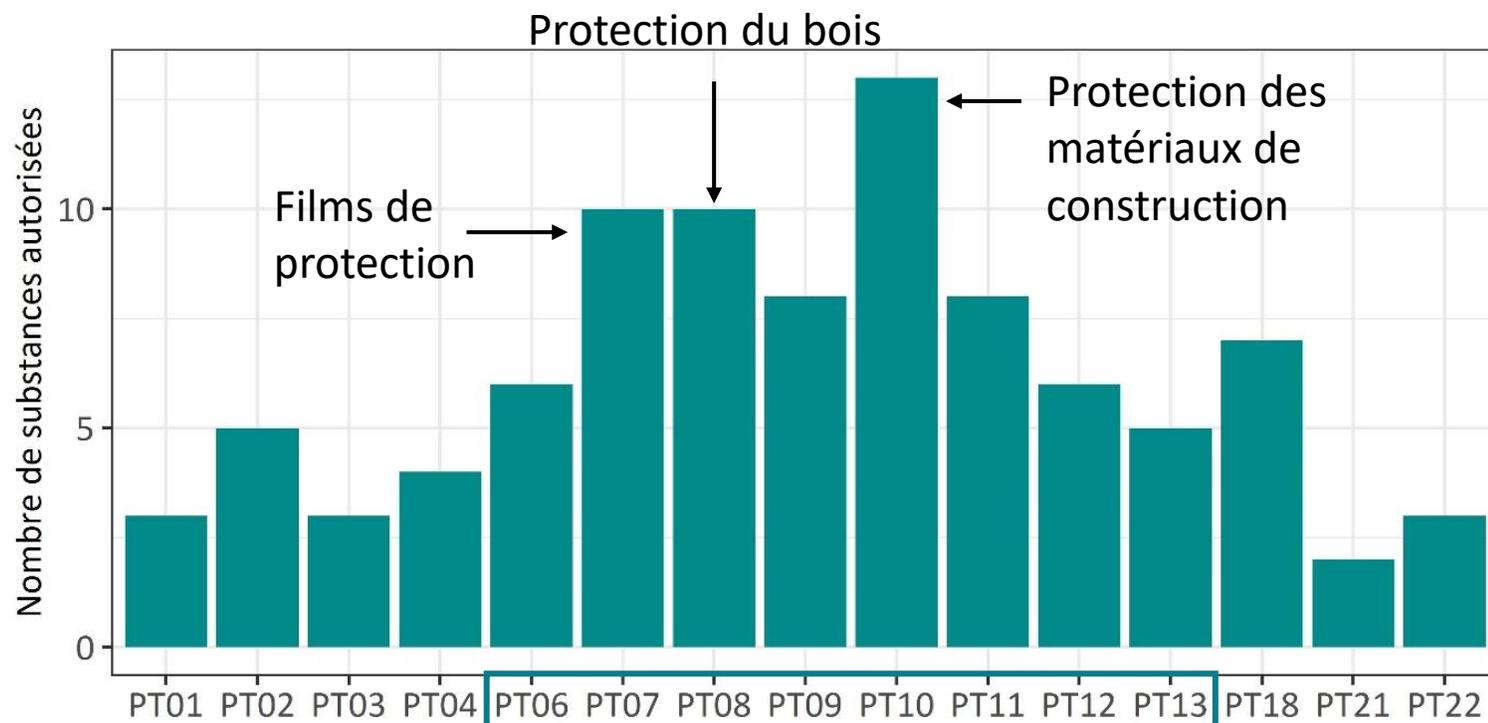
- TP6 : Protection pendant le stockage
- TP7 : Protection des pellicules
- TP8 : Protection du bois
- TP9 : Protection des fibres/cuir/caoutchouc/polymères
- TP10 : Protection matériaux de construction
- TP11 : Protection des liquides pour les systèmes de refroidissement
- TP12 : Produits anti-biofilm
- TP13 : Protection des fluides de travail ou de coupe

Produits de lutte contre les nuisibles

- TP14 : Rodenticides
- TP15 : Avicides
- TP16 : Molluscicides, vermicides et autres invertébrés
- TP17 : Piscicides
- TP18 : Insecticides, acaricides et autres arthropodes
- TP19 : Répulsifs et appâts
- TP20 : Lutte contre d'autres vertébrés

Autres produits biocides

- TP21 : Produits antialissure
- TP22 : Fluides utilisés pour l'embaumement et la taxidermie



Bibliographie – Émissions domestiques

Poussières	Air intérieur	Eaux grises
<ul style="list-style-type: none">• 14 substances mesurées• 10 études différentes• Une majorité de pyréthriinoïdes• Entre 10 et 10 000 ng/g 	<ul style="list-style-type: none">• 3 substances mesurées• 4 études différentes• Uniquement des pyréthriinoïdes• Entre 0,1 et 10 ng/m³ 	<ul style="list-style-type: none">• 1 substance mesurée• 1 étude• Benzalkoniums chlorides• De l'ordre de 10 µg/L 

Poussières

- 1 : Mahler et al. 2009
- 2 : Julien et al. 2008
- 3 : Blanchard et al. 2014
- 4 : Becker et al. 2006
- 5 : Quiros-Alcala et al. 2015
- 6 : Rudel et al. 2003
- 7 : Salis et al. 2017
- 8 : Wang et al. 2019
- 9 : Shin et al. 2020
- 10 : Schenk et al. 1997

Air intérieur

- 11 : Blanchard et al. 2014
- 12 : Schenk et al. 1997
- 13 : Laborie et al. 2016
- 14 : Lopez et al. 2021

Eaux grises

- 15 : Butkovskiy et al. 2016

- Manque de données dans les poussières
- Très peu de données dans l'air et les eaux grises
 - Majorité de pyréthriinoïdes

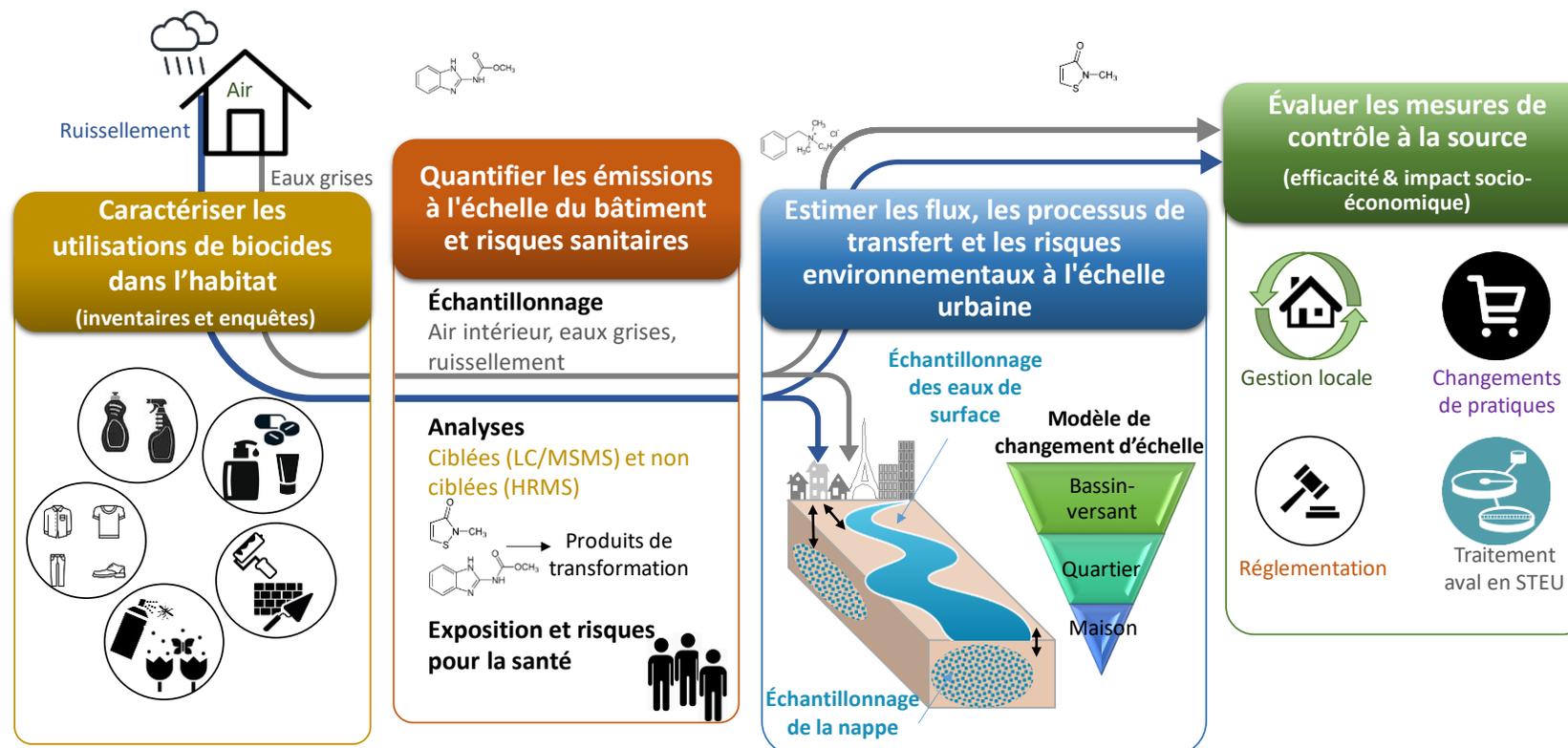
Contexte de ma thèse

Plusieurs constats

- Présence de biocides dans les STEU par temps sec → origines domestiques
- Augmentation des concentrations pour certains biocides avec la pluie → ruissellement
- Peu de données d'émissions des substances biocides dans l'environnement domestique

Thèse
Paijens

➔ **Projet ANR Biocid@Home** porté par Adèle Bressy

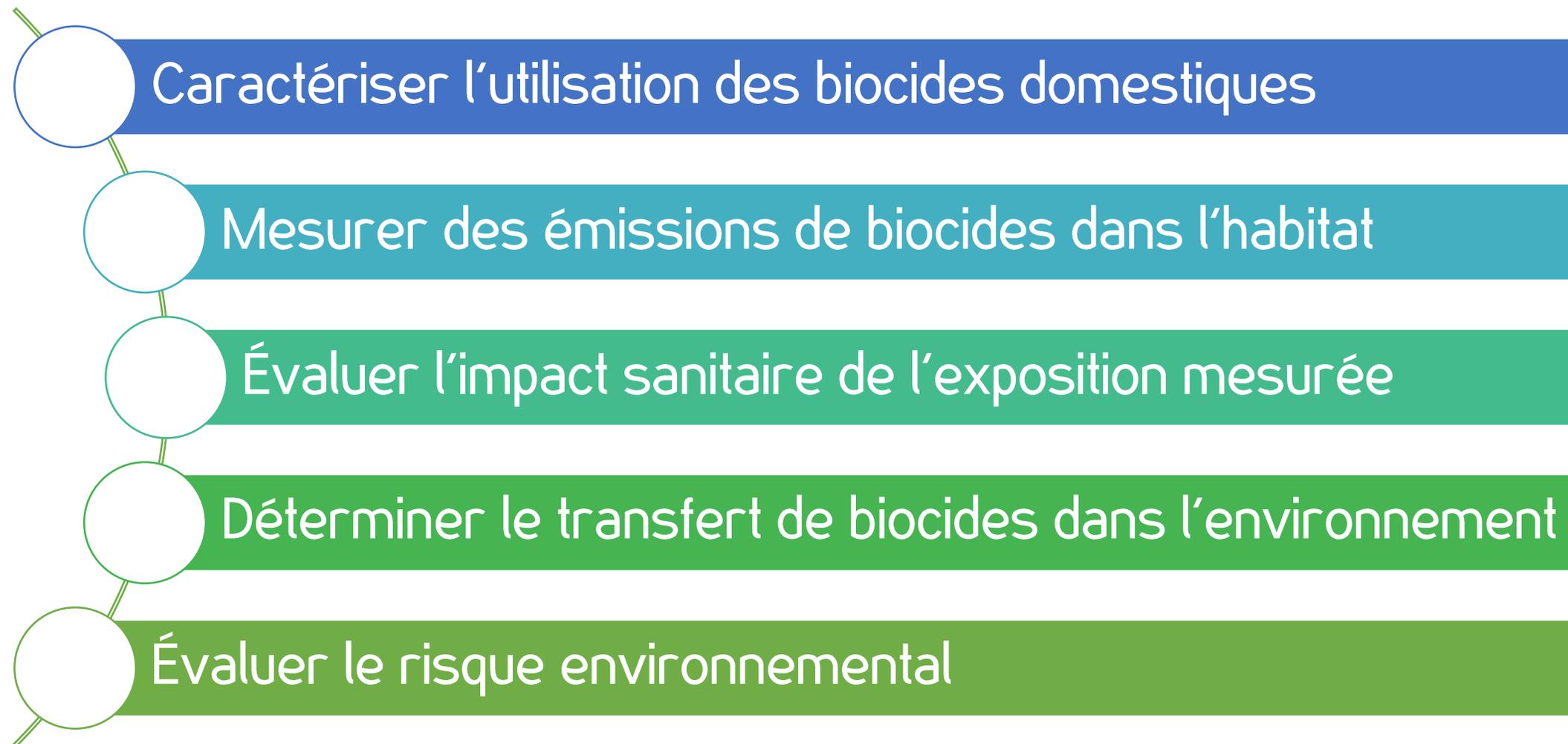


Risques sanitaires et environnementaux liés à l'utilisation domestique de biocides : évaluation des émissions dans l'air intérieur et les eaux usées

1. Quelles sont les émissions de substances biocides de l'environnement domestique vers le milieu récepteur ?
2. Quelle est l'exposition aux substances biocides dans l'habitat et le risque sanitaire lié ?
3. Les émissions domestiques présentent-elles un risque pour l'environnement ?



Objectifs et méthodologie de la thèse

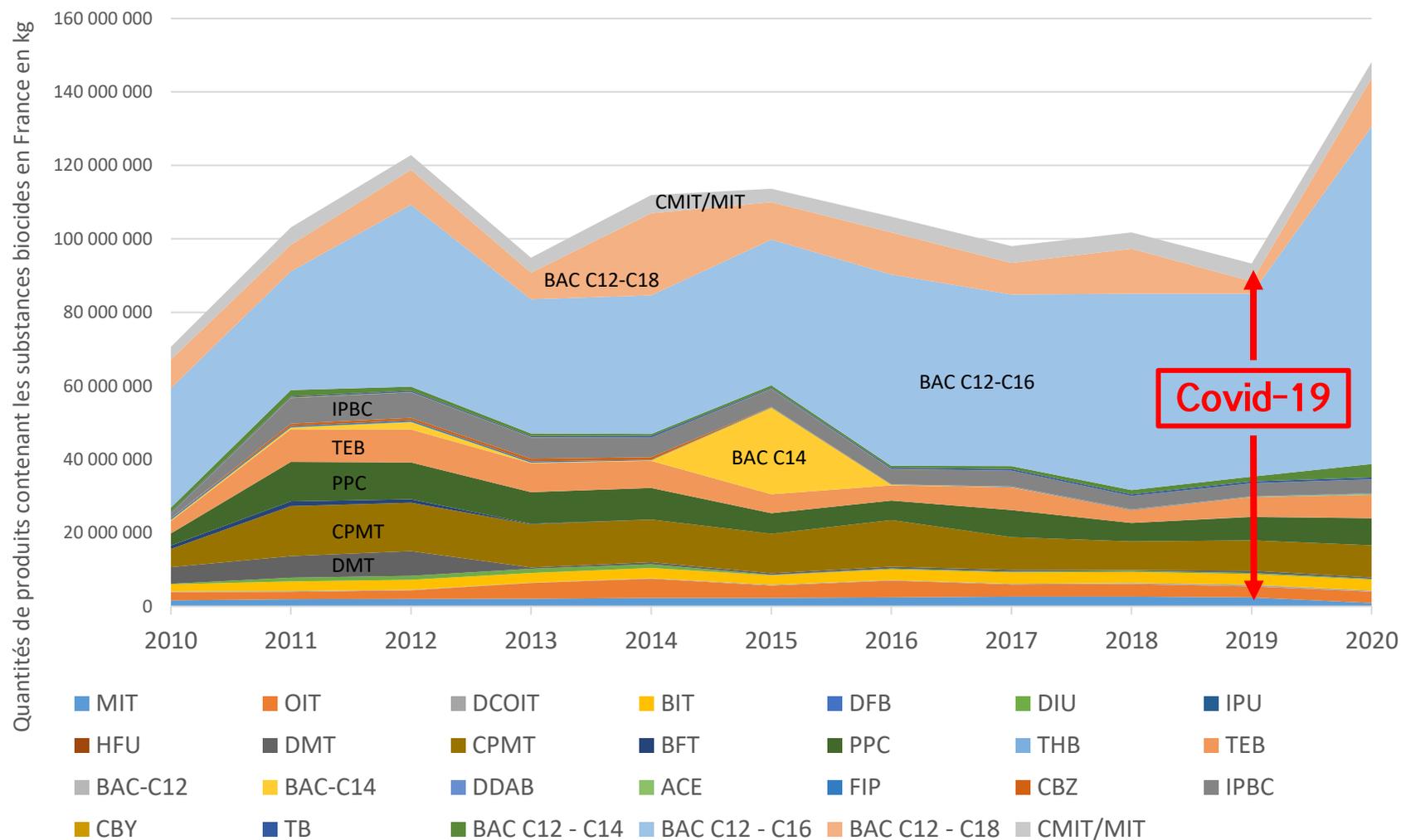


Résultats – Données consommation

Produits biocides (SIMMBAD)

- Données extraites sur SIMMBAD (18/10/2021)
- Valeurs entre 2010 et 2020
- Produits mis sur le marché et contenant la substance biocide en France et en kg
- Hypothèse : 1L de produit = 1kg de produit
- 1 correction sur des valeurs aberrantes de CPMT
- Traitement : somme en fonction du n°CAS

Évolution des tonnages mis sur le marché biocide en France entre 2010 et 2020 (Source : Simmbad)



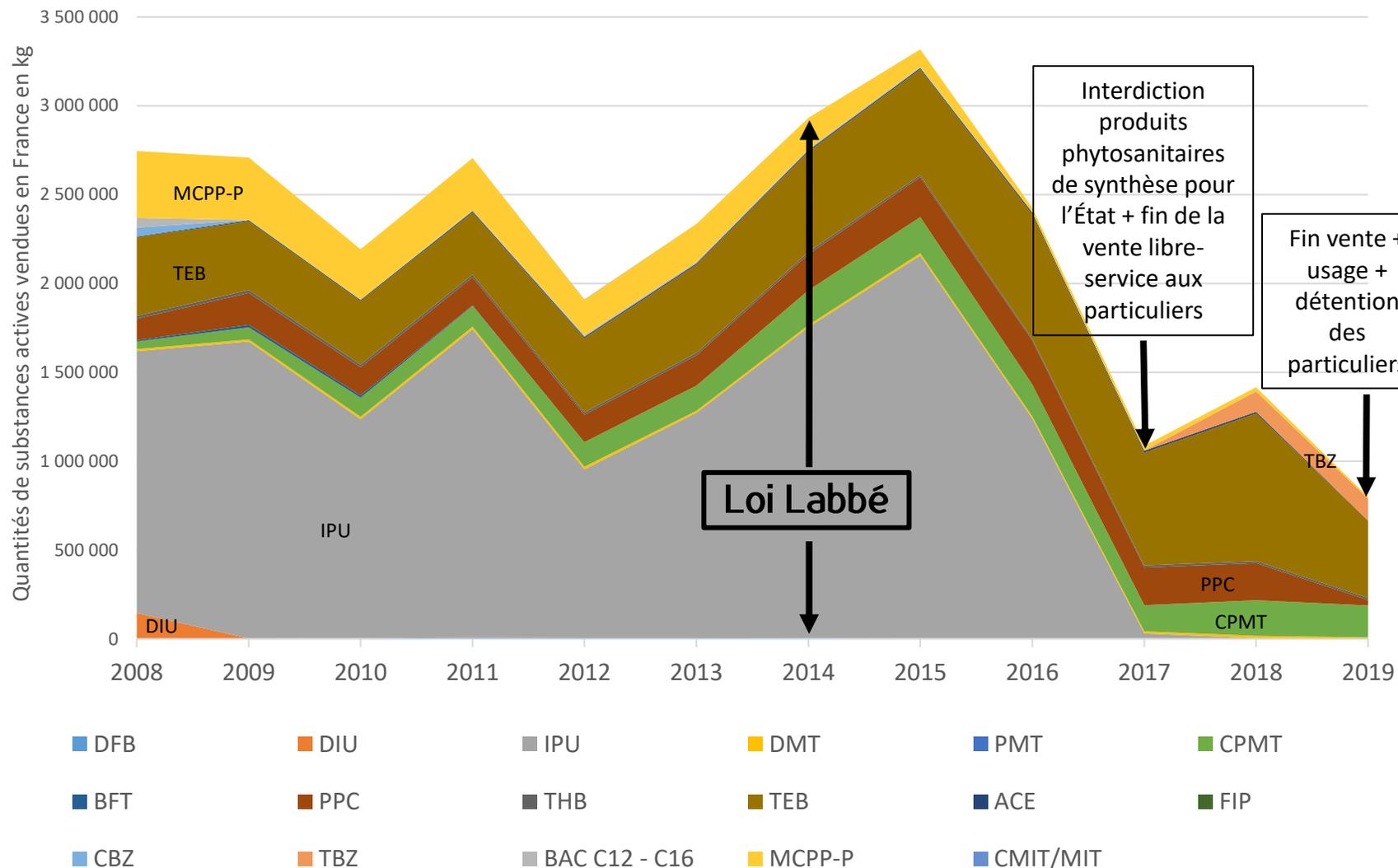
Covid-19

Résultats – Données consommation

Produits phytosanitaires (BNVD)

- Données extraites sur le BNVD (20/10/2021)
- Valeurs entre 2008 et 2019
- Achats et ventes de substances actives en France en kg
- Achat peut être de l'étranger
- Vente peut être utilisée à l'étranger
- Traitement : somme en fonction du n°CAS

Évolution des quantités de pesticides vendus en France entre 2008 et 2019 (Source : BNVD)



Protocole - Poussières



Échantillonnage
(poussière)

Tamisage
100 µm

Stockage
- 20 °C

Extraction
assistée par
micro-ondes
60/40 (v/v)
MeOH/DCM
100°C
100 mg – 2 cycles

Étalons internes
d'injection (10 µL)

Analyse
LC-MS/MS
Electro Spray Ionisation
Acquity UPLC®
TQD (Waters)

Teneurs
(ng/g.dw)

Protocole – Poussières (optimisation)

● Porosité ?

- 100 – 500 – 1 000 μm
- 100 μm → homogène

● Masse extraite ?

- 100 – 250 – 500 mg
- 100 mg → moins d'effet matrice

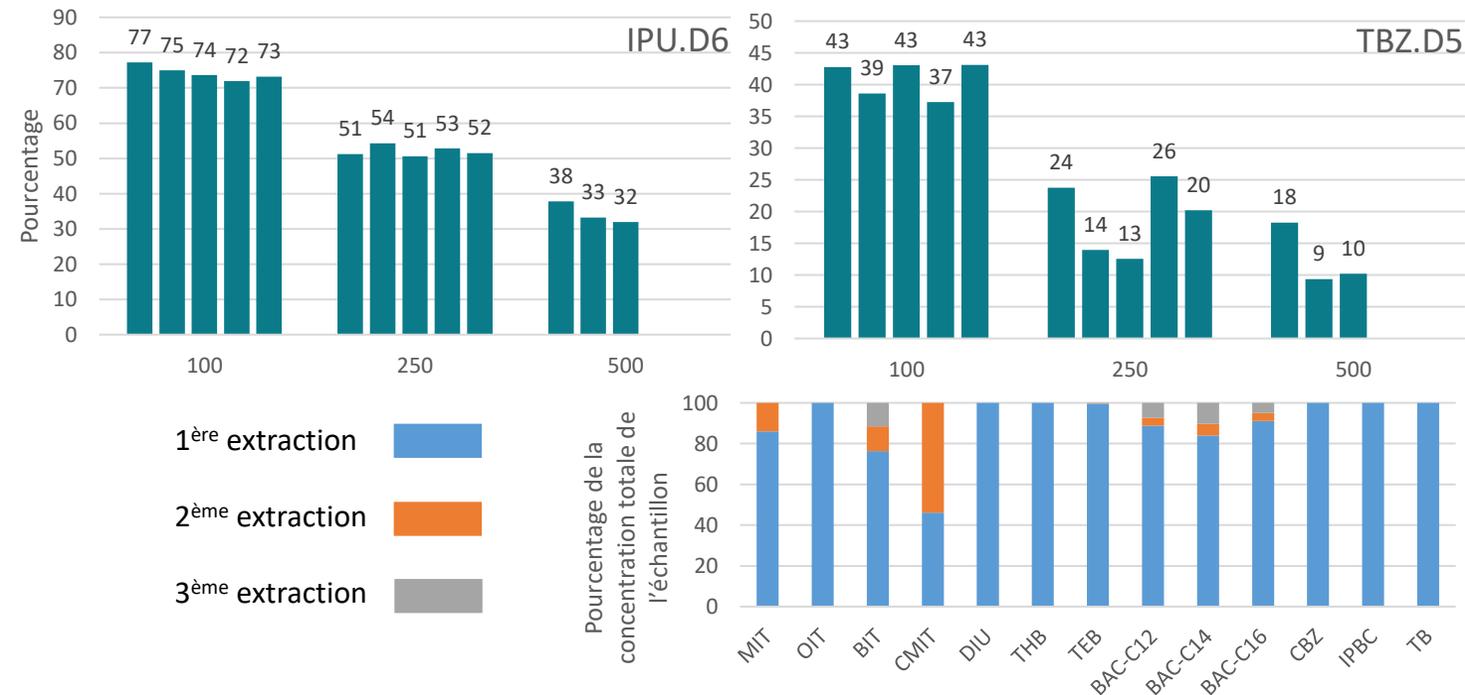
● Nombre de cycle MAE ?

- 1 – 2 – 3 cycles
- 2 cycles → min 90% récupération

Poster Donna Pinheiro

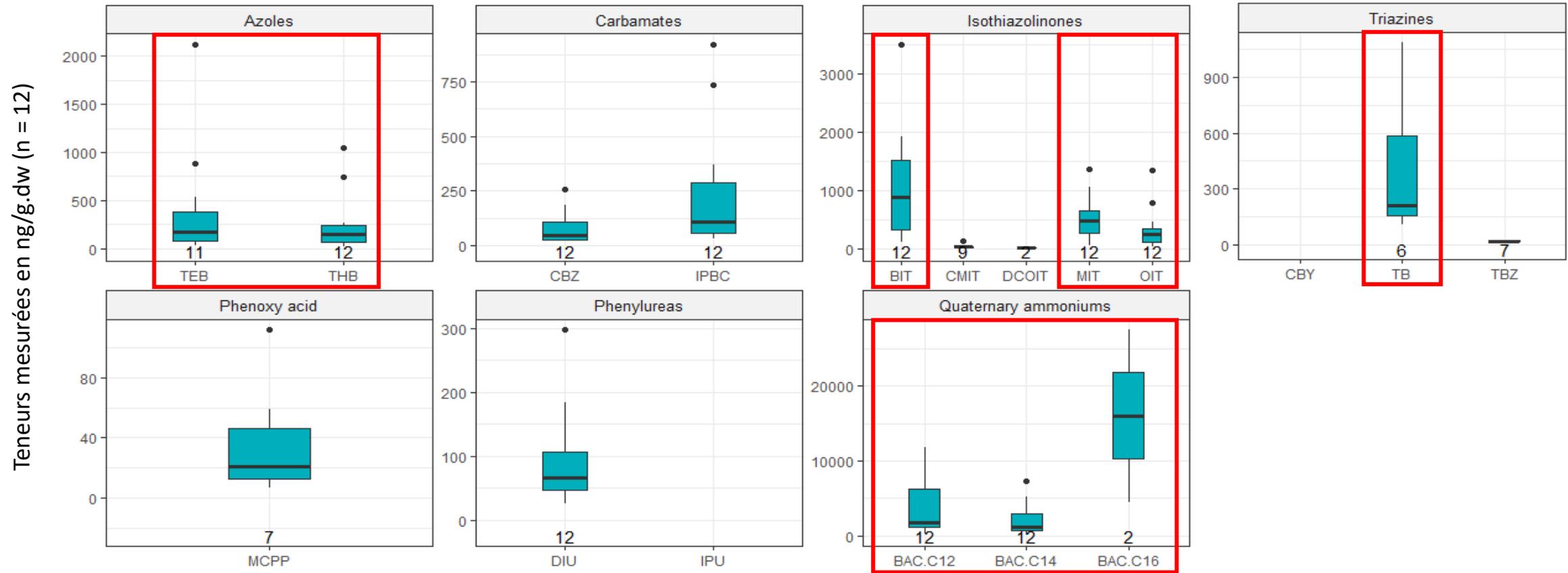


Les effets matrices augmentent avec la masse extraite pour les étalons internes d'injection



Mesures des émissions de substances biocides dans l'habitat

Teneurs dans les poussières intérieures des 18 substances biocides mesurées dans 12 maisons françaises en 2021 (ng/g.dw)



● 2 substances non quantifiées → 16/18 quantifiées

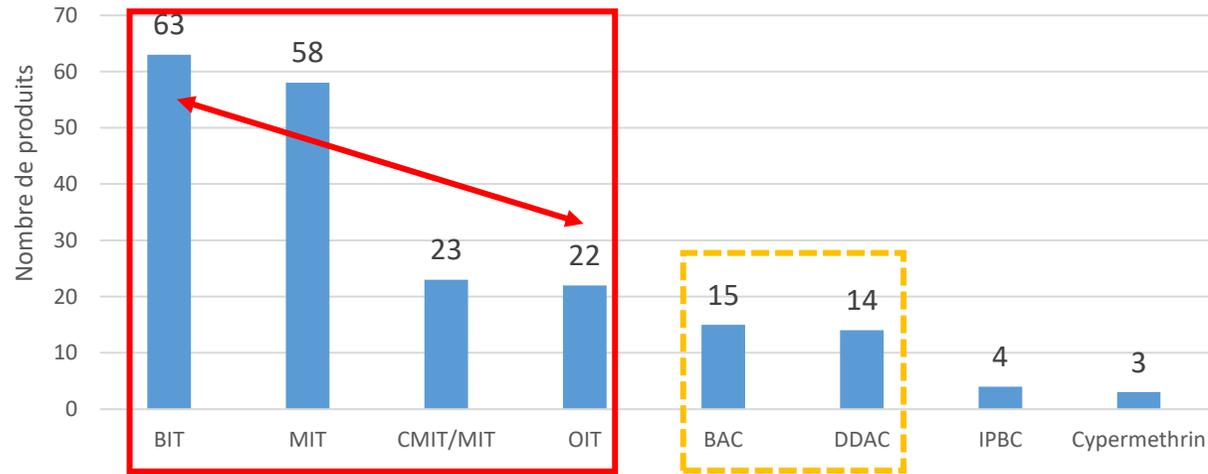
● 9 substances au-dessus de 1 000 ng/g.dw



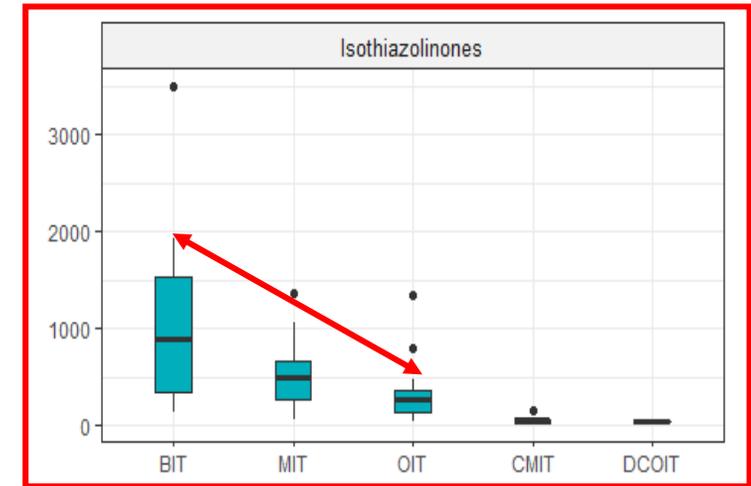
ORIGINES ?

Mesures des émissions de substances biocides dans l'habitat

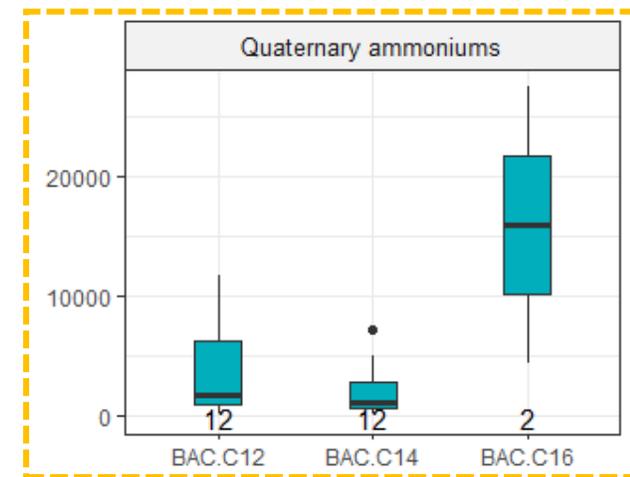
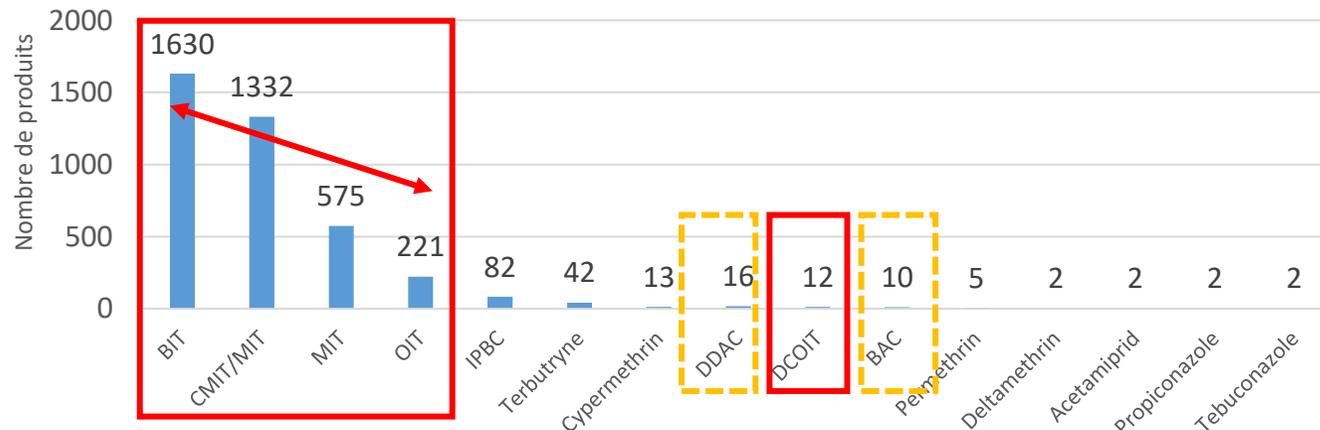
Nombre de produits dans la section détergent du Monoprix (Charenton-le-Pont) contenant la substance (n = 560)



Teneurs mesurées dans les poussières intérieures de 12 logements français (ng/g.dw)



Nombre de produits dans le Castorama (Melun) contenant la substance (n = 2 475)



Perspectives



Récupération de bases de données sur les médicaments et sur les cosmétiques (ANSM, Mintel)



Validation du protocole d'échantillonnage et d'extraction pour la matrice air



Échantillonnage dans 30 logements franciliens (cohorte)



Analyse de 50 échantillons pour le projet BiociDust (CSTB)



Utilisation de modèles d'exposition pour évaluer le risque sanitaire (ANSES)



Étude amont-aval entre le logement et le milieu récepteur

leesu

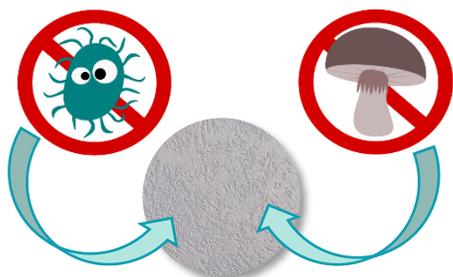
laboratoire eau environnement systemes urbains

Merci pour votre écoute !



Bibliographie – Usages domestiques

Utilisation sur le bâti



Peintures et enduits des façades ou des toits : bactéricides et fongicides.

Isothiazolinones (MIT, BIT, DCOIT, OIT) ^{1, 2, 3, 4}

Carbendazime ^{3, 5, 6, 7, 8}

IPBC ^{1, 2, 5, 6}

Diuron ^{3, 5, 6}

Terbutryne ⁷



Traitement anti-mousse des toitures : herbicides.

BAC C12 à C18 ¹⁵

Herbicides : membrane pour toits plats

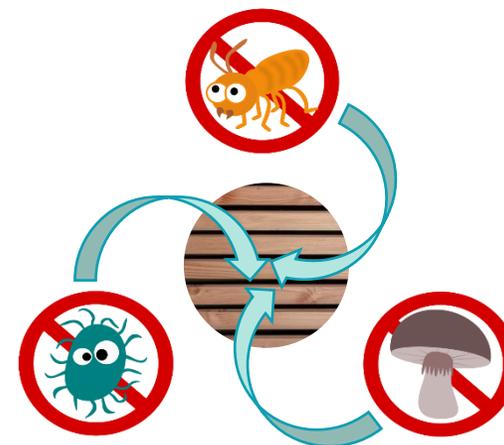
MCPP ^{5, 1}

Insecticides : traitement préventif et/ou curatif

Hexaflumuron ^{9, 10}

Diflubenzuron ¹⁰

Perméthrine ¹³



Bactéricides et fongicides: traitements multi-usages ou lasure du bois

Tébuconazole ^{11, 12, 13, 14}

IPBC ^{11, 12}

Propiconazole ^{11, 12, 13, 14}

1 : Styszko et al. 2015

6 : Burkhardt et al. 2012

11 : Kukowski et al. 2018

2 : Schoknecht et al. 2009

7 : Jungnickel et al. 2008

12 : Kunniger et al. 2014

3 : Bollmann et al. 2016

8 : Wang et al. 2019

13 : Schoknecht et al. 2020

4 : Bollmann et al. 2017

9 : Gambetta et al. 2000

14 : Bollmann et al. 2014

5 : Burkhardt et al. 2011

10 : Lewis et al. 2016

15 : Gromaire et al. 2015

Bibliographie – Usages domestiques

Utilisation en tant que produits phytopharmaceutiques, détergents, vétérinaires et dans les cosmétiques

Conservateurs :
bactéricides, virucides,
fongicides

CMIT/MIT 26, 27, 28, 29, 33, 34,
37

BIT 26, 28

BAC 30, 32, 33, 34, 37, 44, 46

IPBC 34, 35, 36, 37, 45



Désinfectants :
bactéricides, virucides,
fongicides

BAC 30, 32, 33, 34, 37, 44, 46

DDAC 44, 45, 46, 47

Traitement préventif et/ou curatif

Insecticides

Hexaflumuron 3, 4, 5

Diflubenzuron 6, 7, 8, 42

Fipronil 1, 9, 10, 16, 20

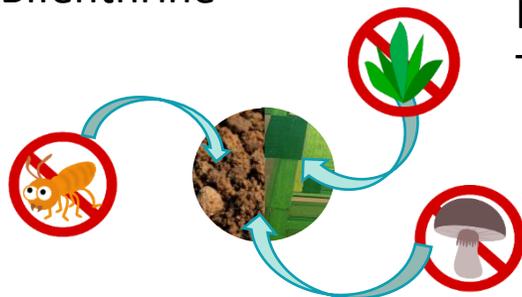
Acétamipride 10, 11, 12, 42

Deltaméthrine 1, 2, 8, 11, 20

Perméthrine 1, 2, 8, 13, 20

Cyperméthrine 2, 8, 11, 12, 20

Bifenthrine 2, 8, 16



**Traitement préventif
et/ou curatif : insecticide**

Fipronil 38, 41

Perméthrine 38, 41

Deltaméthrine 31, 41

Cyperméthrine 31, 41

Thiabendazole 40, 43



- 1 : Oudejans et al. 2020
- 2 : Lucattini et al. 2018
- 3 : Khorshidi et al. 2019
- 4 : A.Gad et al. 2022
- 5 : Kimia Mirhaghpour et al. 2015
- 6 : Talebpour et al. 2007
- 7 : Sankar et al. 2021
- 8 : Guz et al. 2020
- 9 : Wazir et al. 2022
- 10 : Saka et al. 2021
- 11 : Erdogan et al. 2021
- 12 : Mokkaapati et al. 2022
- 13 : Hoang et al. 2015
- 14 : Santos Pereira et al. 2017
- 15 : Herrero-Hernandez et al. 2017
- 16 : Weston et al. 2015
- 17 : Oriol et al. 2021
- 18 : Fletcher et al. 2004
- 19 : Sanford et al. 2021
- 20 : Mojiri et al. 2020
- 21 : Sigurnjak et al. 2020
- 22 : Celic et al. 2021
- 23 : Papadopoulou et al. 2016
- 24 : Wang et al. 2016
- 25 : Fares et al. 2021
- 26 : Alvarez-Rivera et al. 2012
- 27 : De Groot et al. 1989
- 28 : Garcia-Hidalgo et al. 2018
- 29 : Bettero et al. 1985
- 30 : C. DeLeo et al. 2021
- 31 : Lillcrap et al. 2015
- 32 : Wang et al. 2020
- 33 : Bilal et al. 2019
- 34 : Gonzalez-Munoz et al. 2014
- 35 : Palmer et al. 2017
- 36 : Frauen et al. 2001
- 37 : Pastor-Nieto et al. 2017
- 38 : Franc et al. 2015
- 39 : White et al. 1978
- 40 : Yilmaz et al. 2017
- 41 : Lavy et al. 2022
- 42 : Casado et al. 2019
- 43 : Tejada-Casado et al. 2018
- 44 : Jia et al. 2022
- 45 : Bailey et al. 1999
- 46 : C. DeLeo et al. 2020
- 47 : Park et al. 2020

Fongicides

Tébuconazole 22, 23, 24, 42

Carbendazime 20, 24, 25, 42

Propiconazole 20, 22, 25, 42

Thiabendazole 25, 39, 42

Herbicides

Terbuthylazine 14, 15, 17, 22, 42

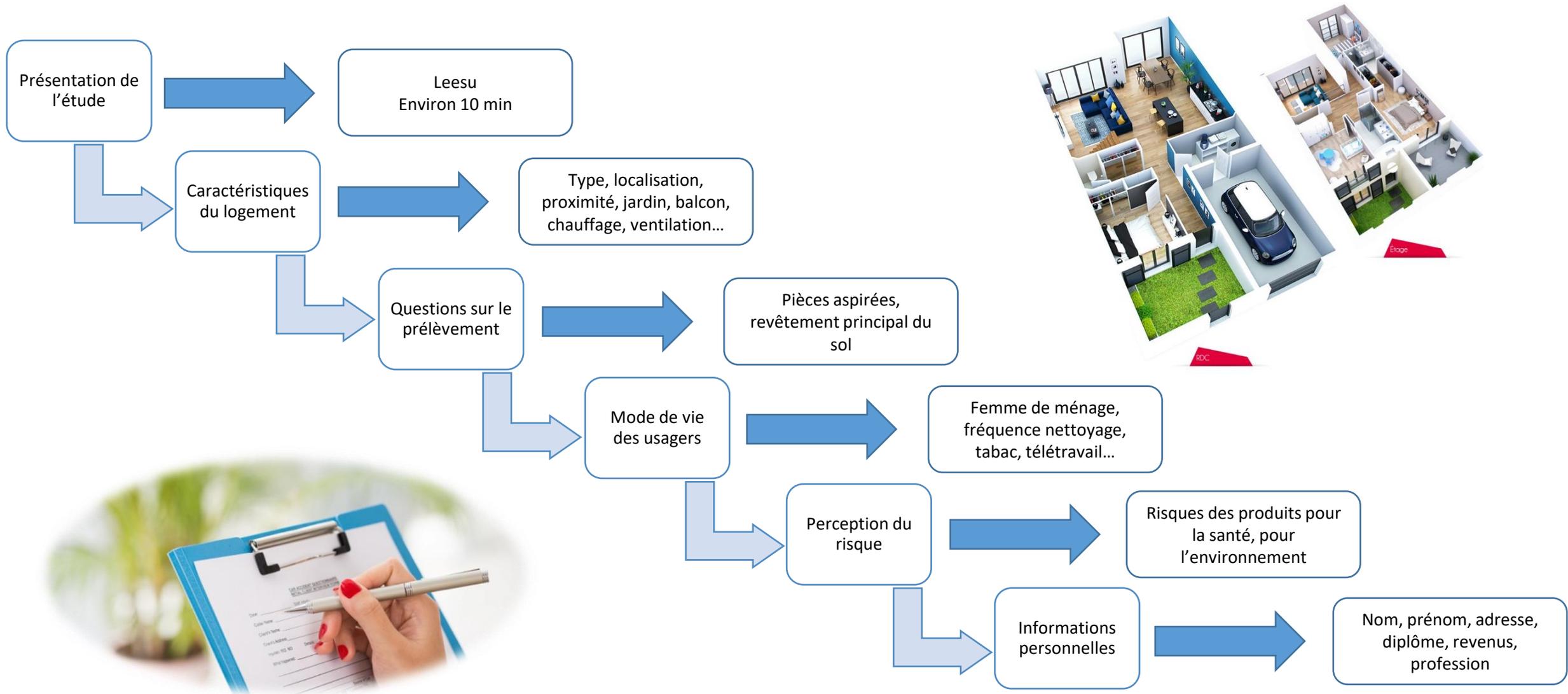
Mécoprop 18, 19, 20

Terbutryne 15, 20, 22, 42

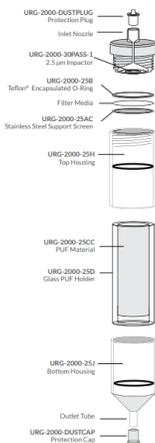
Diuron 15, 20, 21, 42

Isoproturon 20, 21, 23, 42

Résultats – Questionnaire pour les prélèvements



Protocoles – Air intérieur



Échantillonnage
Filtre quartz → particulaire
Mousse PUF → gazeux

Stockage
- 20 °C

**Extraction assistée
par micro-ondes**

60/40 (v/v)
MeOH/DCM 100°C

Étalons internes d'injection
(10 µL)

Analyse
LC-MS/MS
Electro Spray
Ionisation Acquity
UPLC®
TQD (Waters)

**Teneurs
(ng/m³)**

Protocoles – Eaux grises



a) Douche



c) Vaisselle manuelle



b) Lave-linge



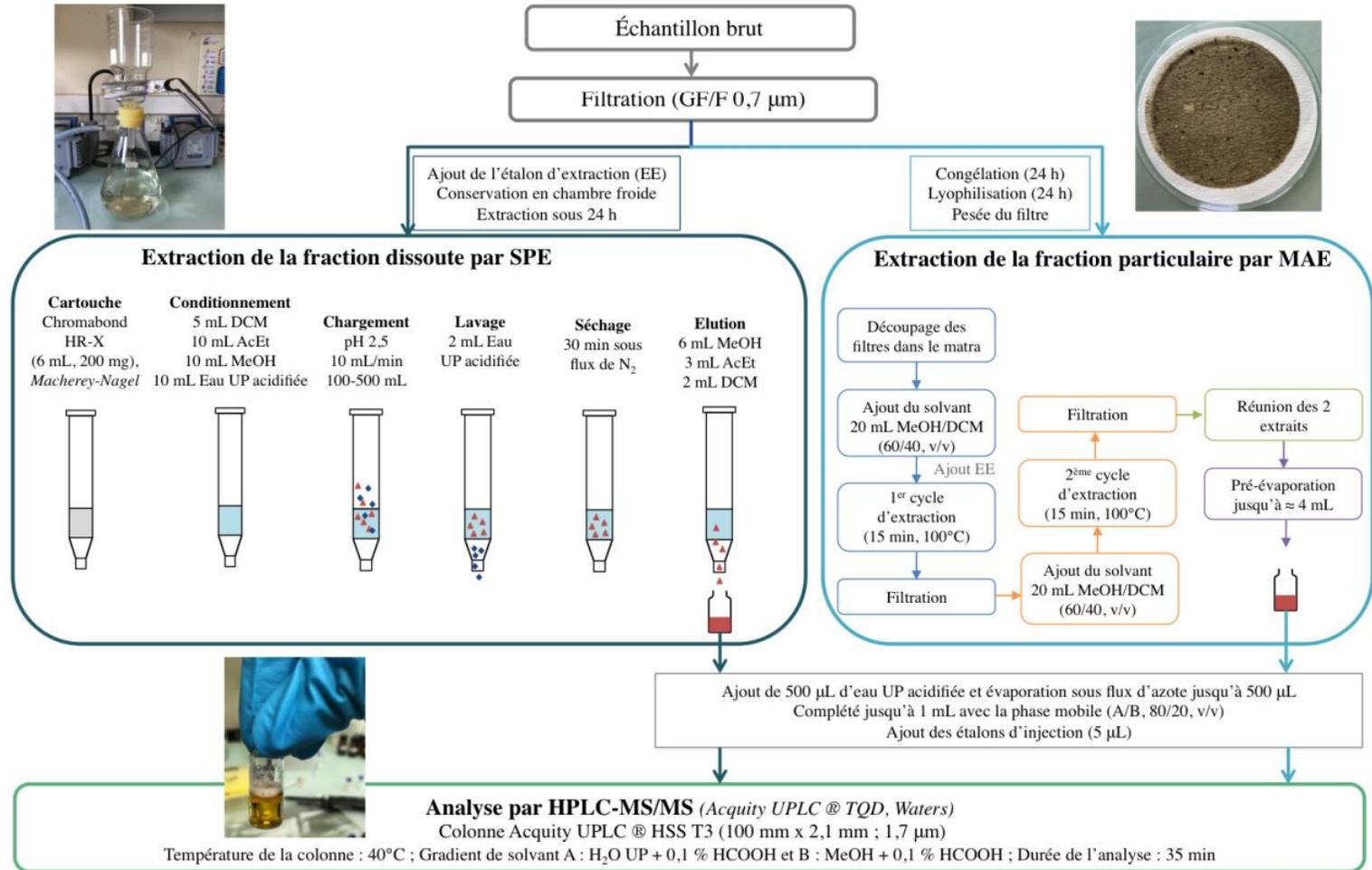
e) Lavabo



d) Lave-vaisselle

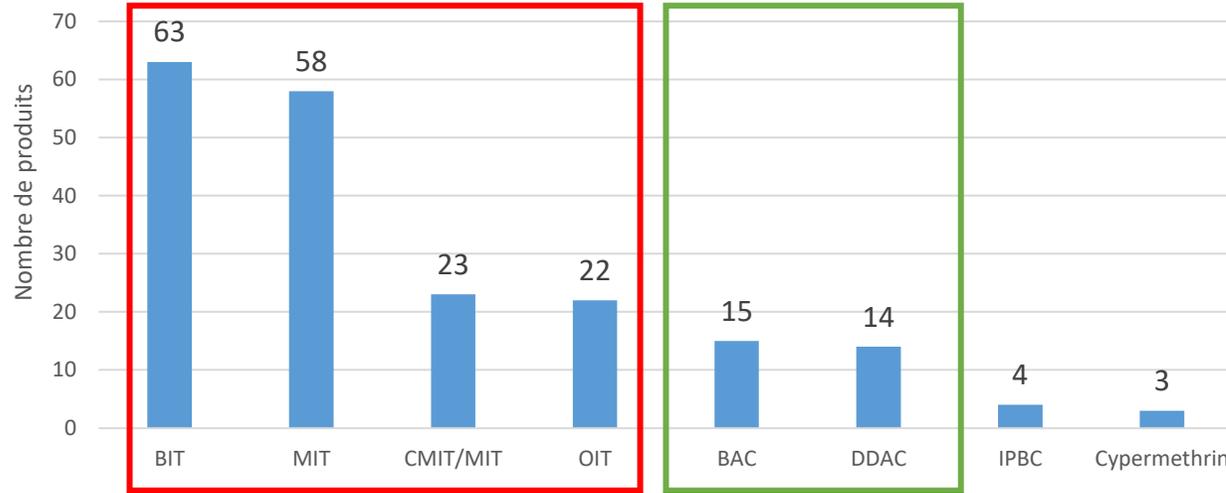


f) Nettoyage des sols

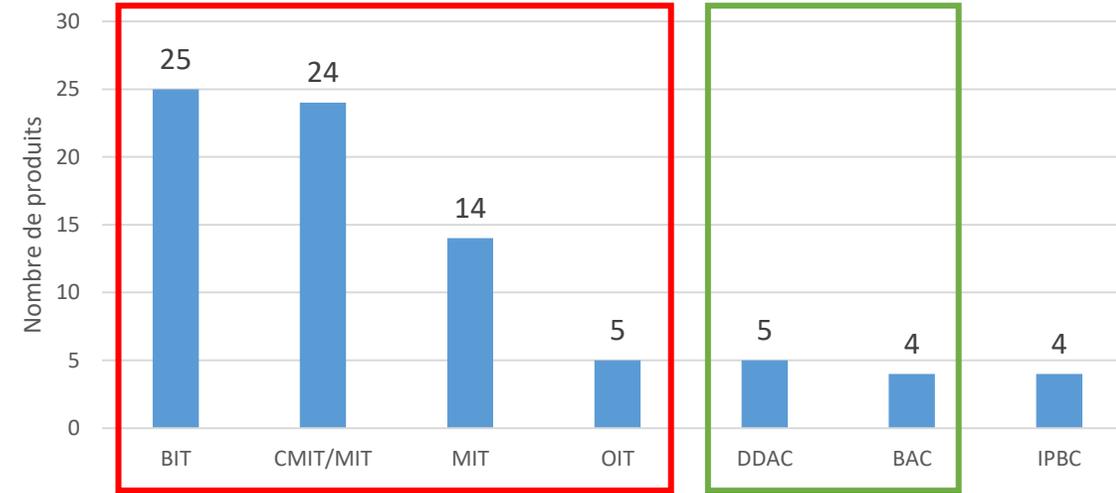


Résultats – Données sur les formulations

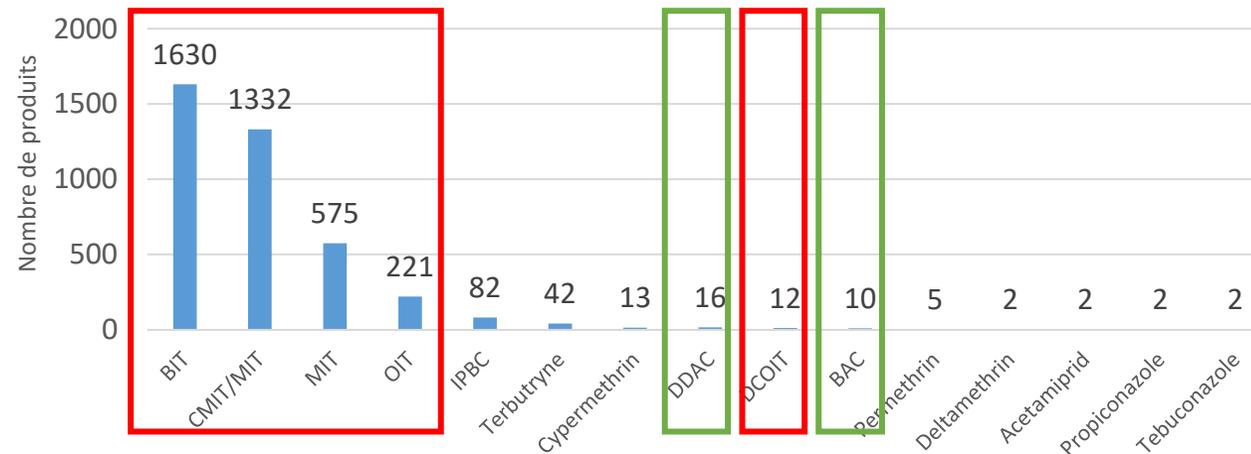
Nombre de produits dans la section détergent du Monoprix (Charenton-le-Pont) contenant la substance (n = 560)



Nombre de produits dans les sections détergents et cosmétiques du Lidl (Vert-Saint-Denis) contenant la substance (n = 455)



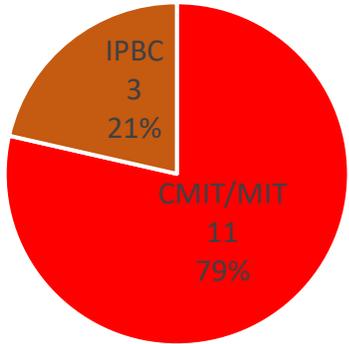
Nombre de produits dans le Castorama (Melun) contenant la substance (n = 2 475)



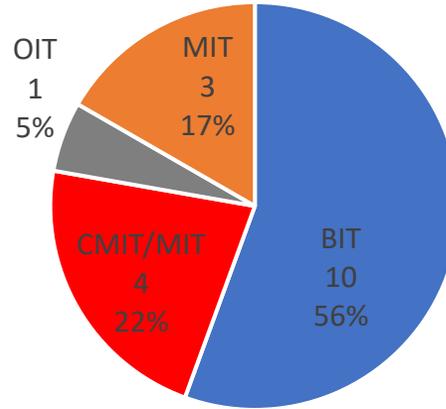
 Isothiazolinones
 Benzalkoniums chloride

Stagiaire sur les enquêtes dans les magasins : Clément Hamel

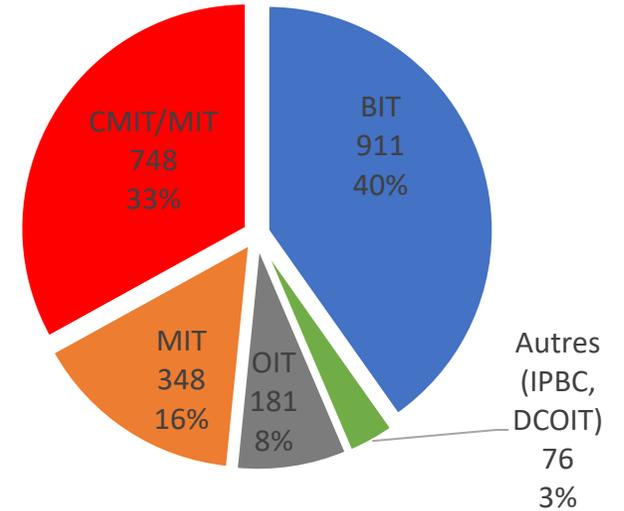
Stage de Clément Hamel



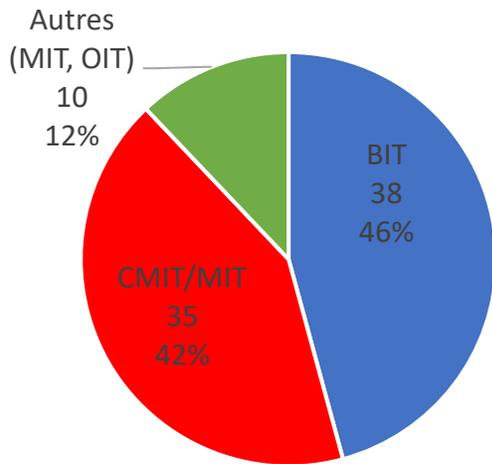
Répartition dans les cosmétiques (14 produits sur 338)



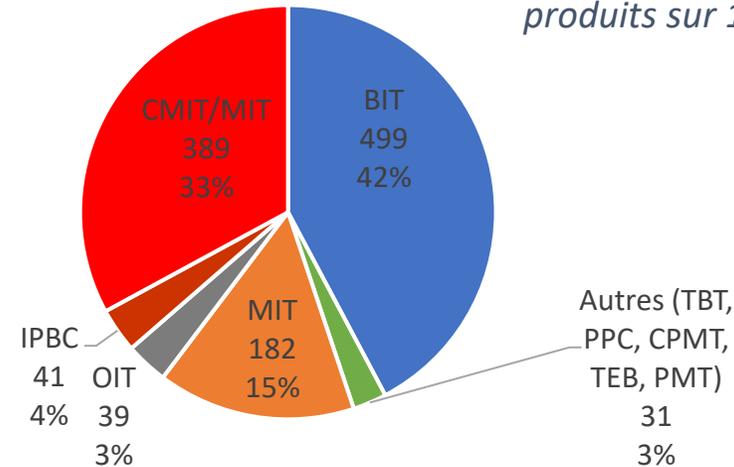
Répartition dans les lessives (15 produits sur 23)



Répartition dans les peintures (939 produits sur 1129)



Répartition dans les enduits (40 produits sur 51)



Répartition dans les produits de traitements (554 produits sur 790)