

OPUR : Observatoire d'hydrologie urbaine en Île-de-France

*Thème de recherche R2 : Diagnostic et optimisation des systèmes
d'assainissement vis-à-vis des polluants et des micropolluants*

Action de recherche R2.3 : Polluants émergents dans le continuum urbain

Usages domestiques de substances biocides : de la contamination de l'environnement intérieur à l'exposition induite

Synthèse du rapport final

*Thèse de doctorat de Pierre Martinache**

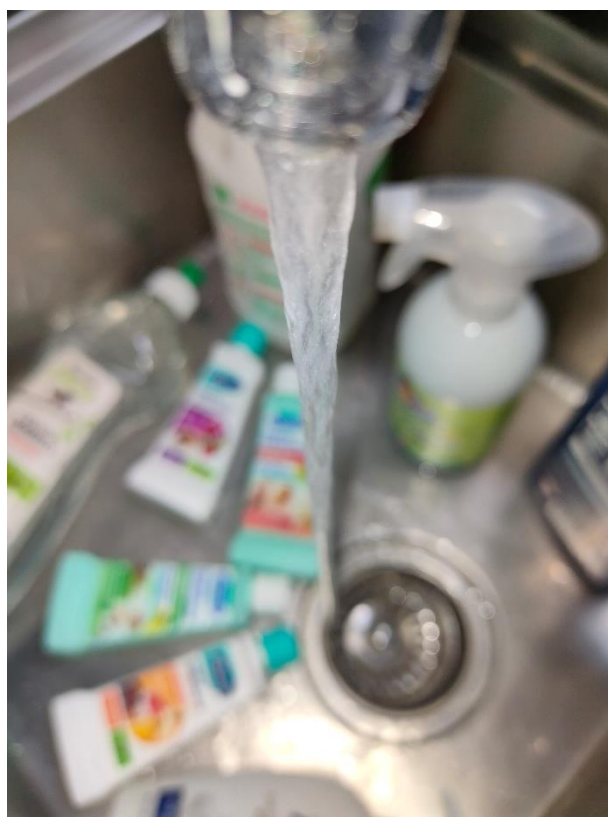
Janvier 2025

**Thèse réalisée au LEESU sous la direction d'Adèle Bressy et Régis Moilleron, avec le concours financier des partenaires opérationnels d'OPUR*



Thèse de Pierre Martinache

Usages domestiques de substances biocides : de la contamination de l'environnement intérieur à l'exposition induite



Durée de la thèse : octobre 2021 à janvier 2025

Soutenance de thèse : 30 janvier 2025

Direction de thèse : Adèle Bressy (co-directrice), Régis Moilleron (co-directeur)

I. Introduction

Depuis 2009, le concept de limites planétaires a été introduit afin d'explicitier l'impact des activités anthropiques dans différents domaines (Rockström et al. 2009). Dans une mise à jour de 2023, les nouvelles entités ont pu être évaluées, dépassant largement la limite planétaire associée (Richardson et al. 2023). C'est dans ce domaine que se trouvent les micropolluants, présents en concentrations très faibles dans l'environnement (du µg/L au ng/L), d'origine au moins en partie anthropique et qui induisent des effets néfastes à ces très faibles concentrations. De nombreuses familles de micropolluants existent : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les pharmaceutiques, les phtalates ou encore les biocides. Le laboratoire eau environnement et systèmes urbains (Leesu) s'intéresse depuis plusieurs années aux micropolluants, et notamment aux biocides depuis une dizaine d'années avec la thèse de Claudia Paijens (2019). Dans le cadre de l'observatoire d'hydrologie urbaine en Île-de-France (OPUR), cette thèse a montré (i) que les biocides prioritaires sont omniprésents dans les eaux urbaines et présentent un risque pour l'environnement aquatique, (ii) que l'agglomération parisienne accentue les concentrations de certaines substances prioritaires, et (iii) que la présence de certaines substances constitue soit la signature d'une origine domestique, soit la signature du ruissellement (Paijens et al. 2021; 2022). Au-delà des risques environnementaux, les substances biocides représentent également un danger pour la santé humaine avec une induction de résistances aux antibiotiques (Mohapatra et al. 2023), des allergies (Aerts et al. 2017) ou encore des effets neurologiques (Walters et al. 2009). Malgré le fait que les humains passent en moyenne 67 % de leur temps dans leur logement (Zeghnoun et Dor 2010), le nombre d'études sur la contamination et l'exposition aux substances biocides dans la sphère domestique reste très faible.

Dans ce contexte, ma thèse visait à améliorer la connaissance portant sur les usages domestiques de substances biocides ainsi qu'à leur présence dans la sphère domestique. La finalité du projet de thèse est de se poser la question des risques sanitaires et environnementaux associés à cette contamination. Ce travail peut être résumé en trois questions :

- Est-il possible de caractériser qualitativement et quantitativement les usages domestiques de substances biocides ?
- Quel est le degré de contamination de la sphère domestique pour les logements franciliens ?
- Quelle est l'exposition de la population francilienne et le risque sanitaire associé à cette contamination de la sphère domestique ?

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet Biocid@home, financé par l'agence nationale de la recherche (ANR) et porté par Adèle Bressy. Des collaborations avec l'agence nationale de sécurité de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) et le centre scientifique et technique du bâtiment (CSTB) ont permis d'enrichir le travail réalisé. Ce travail a été mené avec l'aide des instruments analytiques de la plateforme régionale d'analyse multi-milieux des micro-contaminants (PRAMMICS) de l'OSU-EFLUVE.

Chapitre 1 : État de l'art sur les substances biocides dans la sphère domestique

L'état de l'art a consisté dans un premier temps à présenter les substances biocides sélectionnées pour cette thèse. Celles-ci sont résumées dans la Figure 1 et ont été prioritaires en fonction de leurs usages, de leur écotoxicité, de leur faisabilité analytique et de leur présence dans l'environnement aquatique.

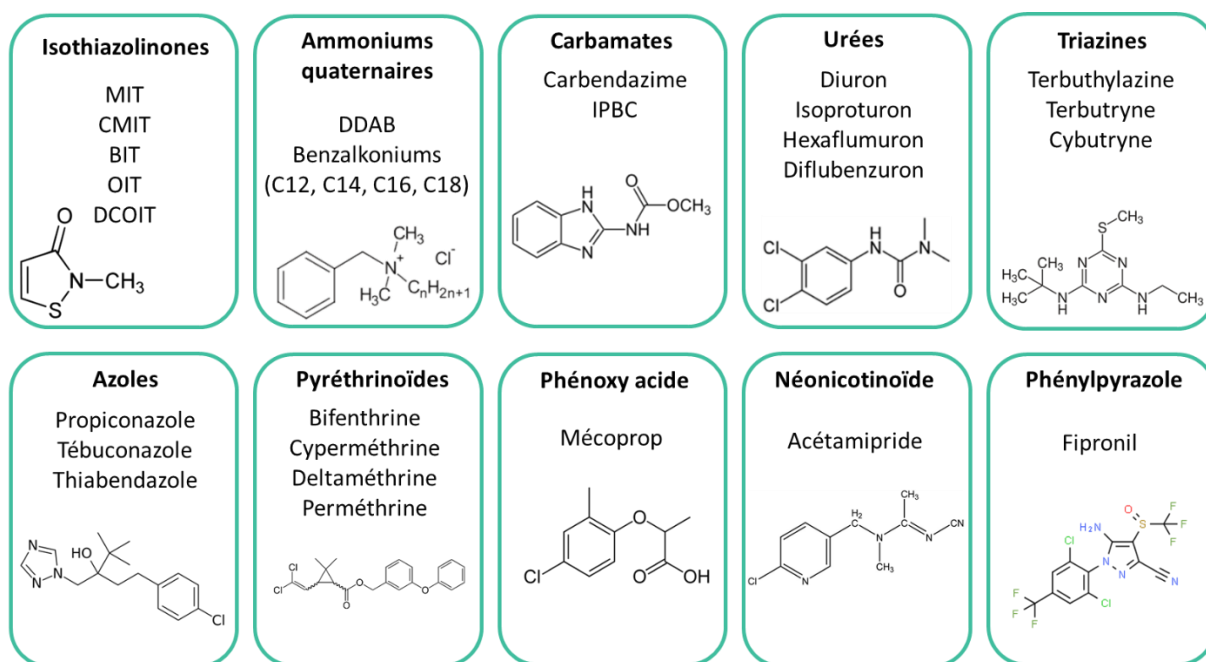


Figure 1: Liste des 29 substances biocides sélectionnées dans le cadre de cette thèse.

Parmi les trois matrices étudiées dans cette thèse (air intérieur, poussières sédimentées, eaux grises), les poussières représentent la matrice la plus documentée des trois à propos de la contamination domestique. La plupart des études pour l'air intérieur et les poussières traitent la famille des pyréthrinoïdes dans un contexte phytopharmaceutique. La matrice eaux grises est très peu documentée, conduisant à un manque de connaissances criant sur leur contamination par les substances biocides. Les données sur les 29 substances biocides sont donc insuffisantes pour les trois matrices d'études, ce qui empêche de réaliser une évaluation des risques sanitaires.

Les effets environnementaux des substances biocides sélectionnées présentent pourtant des risques d'accumulation, entraînant une persistance dans les milieux. Ces substances peuvent ensuite avoir des effets néfastes sur les différents maillons de la chaîne trophique ou encore perturber l'activité des sols. D'un point de vue santé humaine, ces micropolluants peuvent induire des problèmes neurologiques, des allergies, des effets reprotoxiques ou encore cancérigènes.

Chapitre 2 : Caractérisation des usages domestiques de substances biocides

Afin de répondre à la question des usages qualitatifs et quantitatifs des substances biocides sélectionnées, quatre bases de données réglementaires de consommation de substances biocides en France ont été récupérées pour les usages biocides, phytopharmaceutiques, pharmaceutiques et vétérinaires. La comparaison entre les trois premières a permis de déduire que les usages biocides et phytopharmaceutiques sont majoritaires (Figure 2). Il a été également mis en évidence que les ammoniums quaternaires sont les substances, parmi celles priorisées, les plus mises sur le marché biocide français, avec une augmentation en 2020 en lien avec l'utilisation massive de produits désinfectants pour lutter contre la pandémie de Covid-19 (Figure 3).

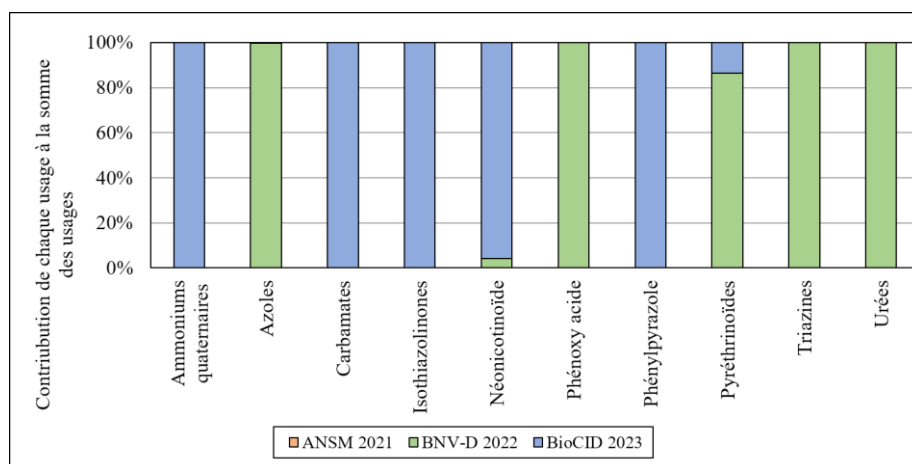


Figure 2 : Contributions respectives des usages pharmaceutiques (rouge), phytopharmaceutiques (vert) et biocides (bleu) pour chaque substance biocide.

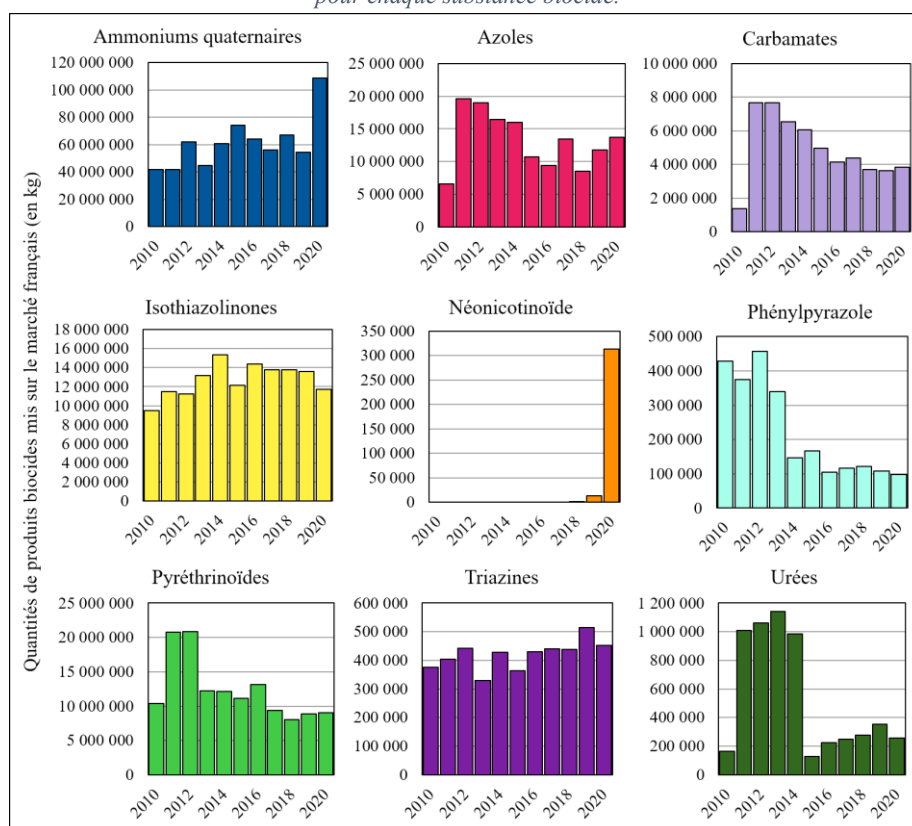


Figure 3 : Évolutions entre 2010 et 2020 des quantités de produits biocides contenant les substances biocides mis sur le marché français regroupées par famille chimique (en kg).

Après avoir obtenu des informations sur la consommation en France, la volonté de connaître au mieux les substances biocides dans les produits domestiques nous a poussé à étudier la composition des produits en supermarchés et de construire une base de données originale. Au total, 5 990 produits ont été étudiés dans quatre supermarchés (deux supermarchés alimentaires et deux magasins de bricolage). Cela a permis de mettre en évidence que les isothiazolinones sont les substances les plus fréquemment observées dans les produits du quotidien, que les ammoniums quaternaires sont omniprésents dans les désinfectants et lingettes, et que les pyréthrinoides sont présents dans les insecticides (Figure 4).

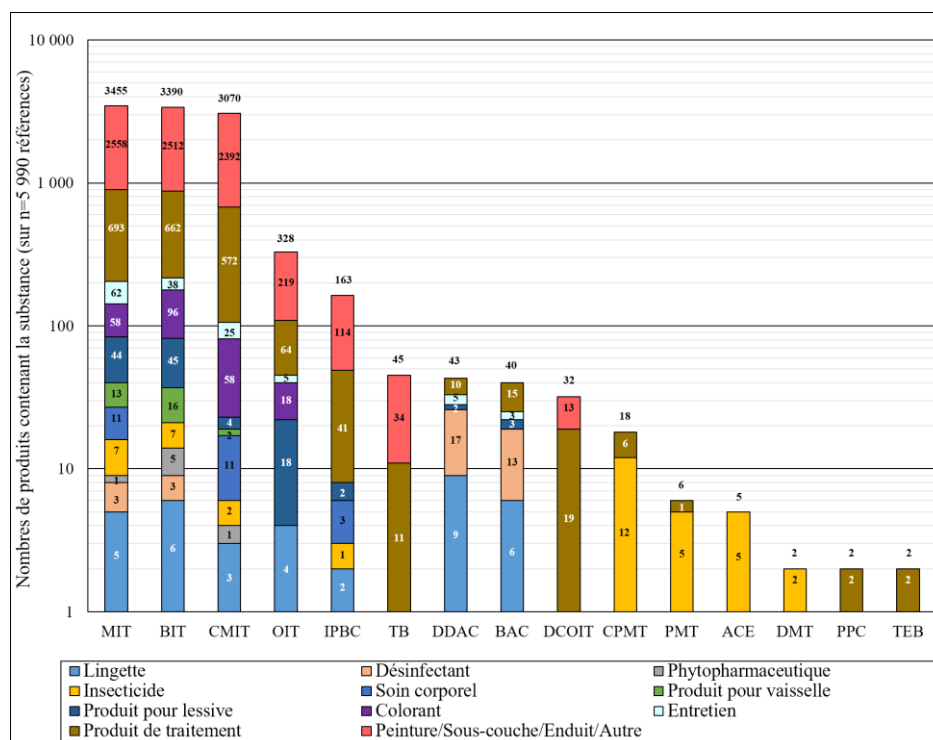


Figure 4 : Nombre de produits contenant la substance en fonction de la catégorie des produits pour les 5 990 références (échelle logarithmique).

Enfin, pour connaître les pratiques des Français à propos des substances biocides sélectionnées, un questionnaire a été diffusé. Au total, 219 réponses ont été reçues, donnant des informations sur les pratiques en lien avec les produits domestiques, sur les caractéristiques du logement, sur la perception des risques environnementaux et sanitaires, ainsi que sur les profils socio-économiques. Le critère d'achat principal des produits ménagers est l'efficacité tandis que le moins important est la publicité. De manière générale, les produits sont perçus comme plus dangereux pour l'environnement que pour la santé. Les produits de lutte contre les nuisibles apparaissent comme étant la catégorie la plus dangereuse selon les répondants (Figure 5).

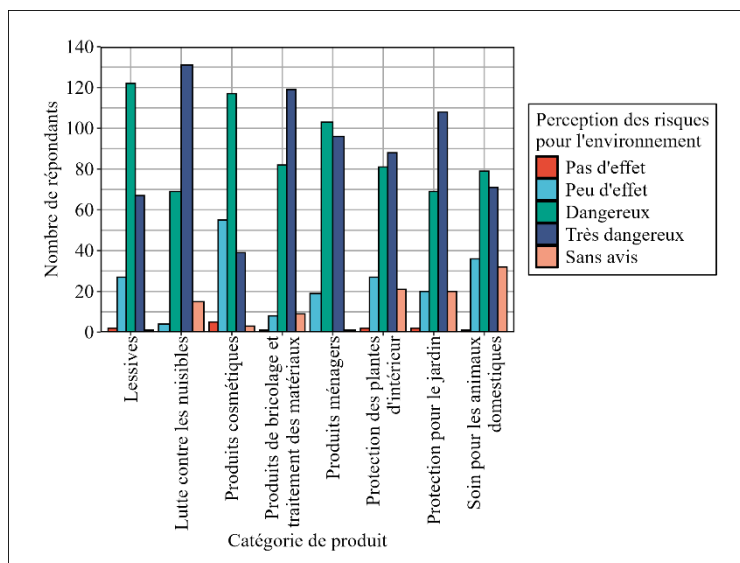


Figure 5 : Perception des risques liés à l'utilisation de huit catégories de produits sur l'environnement. La perception est évaluée selon quatre niveaux allant de « Pas d'effet » à « Très dangereux ».

Chapitre 3 : Mise en place des protocoles, du prélèvement à l'analyse par LC-MS/MS

Des protocoles d'échantillonnage et d'analyse ont été optimisés et validés pour trois matrices : air intérieur, poussières sédimentées intérieures et eaux grises (nettoyage des sols, douche, vaisselle manuelle, lave-linge), sur la base du protocole d'analyse par LC-MS/MS déjà développé par Claudia Paijens (2019) et adapté par Bertille Bonnaud dans le cadre du projet Biocid@home. Les prélèvements des trois matrices, les extractions et l'analyse sont présentés dans la Figure 6.

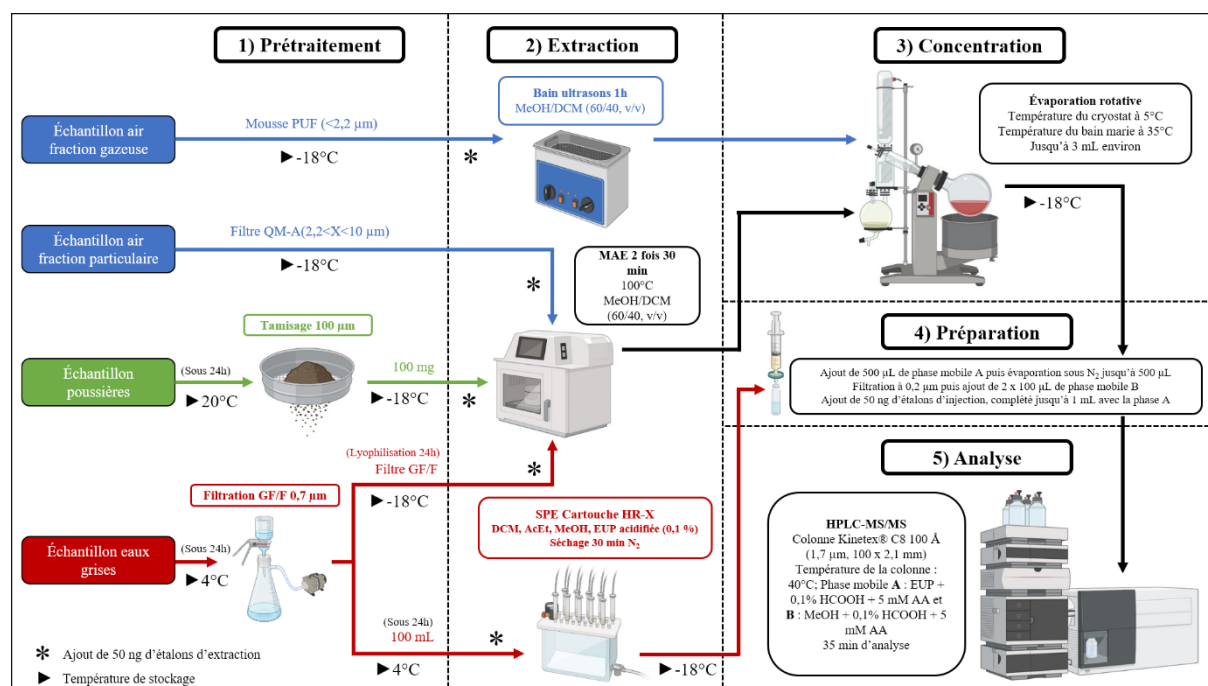


Figure 6 : Protocole final d'analyse des 29 substances biocides dans les échantillons d'air, de poussières et d'eaux grises.

Chapitre 4 : Contamination de l'environnement intérieur en substances biocides

Dans le but d'évaluer la contamination de la sphère domestique pour les 29 substances biocides sélectionnées, des prélèvements ont été effectués entre 2021 et 2024 dans 35 logements d'Île-de-France. Ces prélèvements sur les trois matrices (air intérieur, poussières sédimentées, eaux grises issues de quatre usages domestiques) ont abouti à la constitution d'une base de données inédite de contamination. Cette dernière a permis de révéler que l'OIT est la substance la plus fréquemment quantifiée dans l'air et les poussières, tandis que les ammoniums quaternaires sont omniprésents et représentent la famille chimique analysée la plus concentrée dans les poussières et les eaux grises (Figure 7, Figure 8, Figure 9). Les pyréthriboïdes sont également très concentrés, notamment dans les eaux de nettoyage des sols. L'IPBC est la substance la plus concentrée dans l'air intérieur. Des liens ont été établis entre certaines pratiques (peintures récentes, présence d'animaux, utilisation de produits insecticides) et des niveaux de contamination élevés. En tout et à notre connaissance, 24 substances ont été quantifiées pour la première fois dans l'air intérieur à l'échelle internationale, 16 dans les eaux grises et 5 dans les poussières.

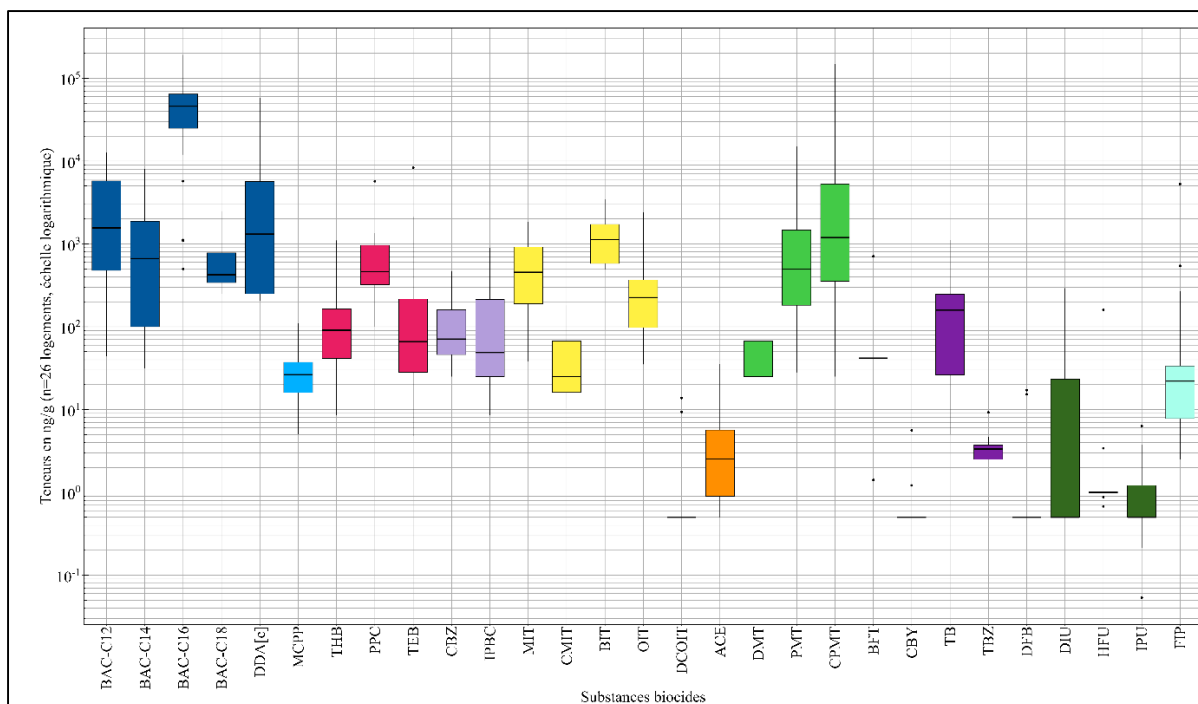


Figure 7 : Boxplots des teneurs en substances biocides dans les poussières sédimentées domestiques ($n = 26$ logements franciliens, échelle logarithmique).

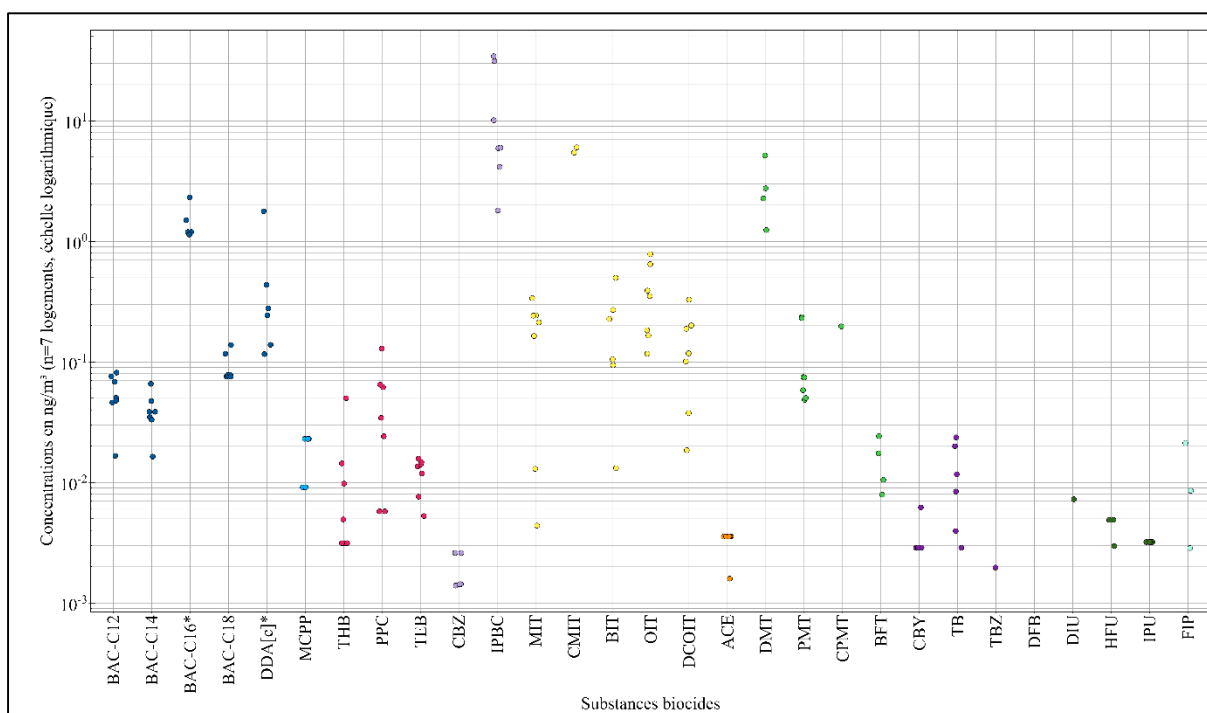


Figure 8 : Concentrations totales (particulaire et gazeux) en substances biocides dans l'air intérieur domestique ($n = 7$ logements franciliens, échelle logarithmique).

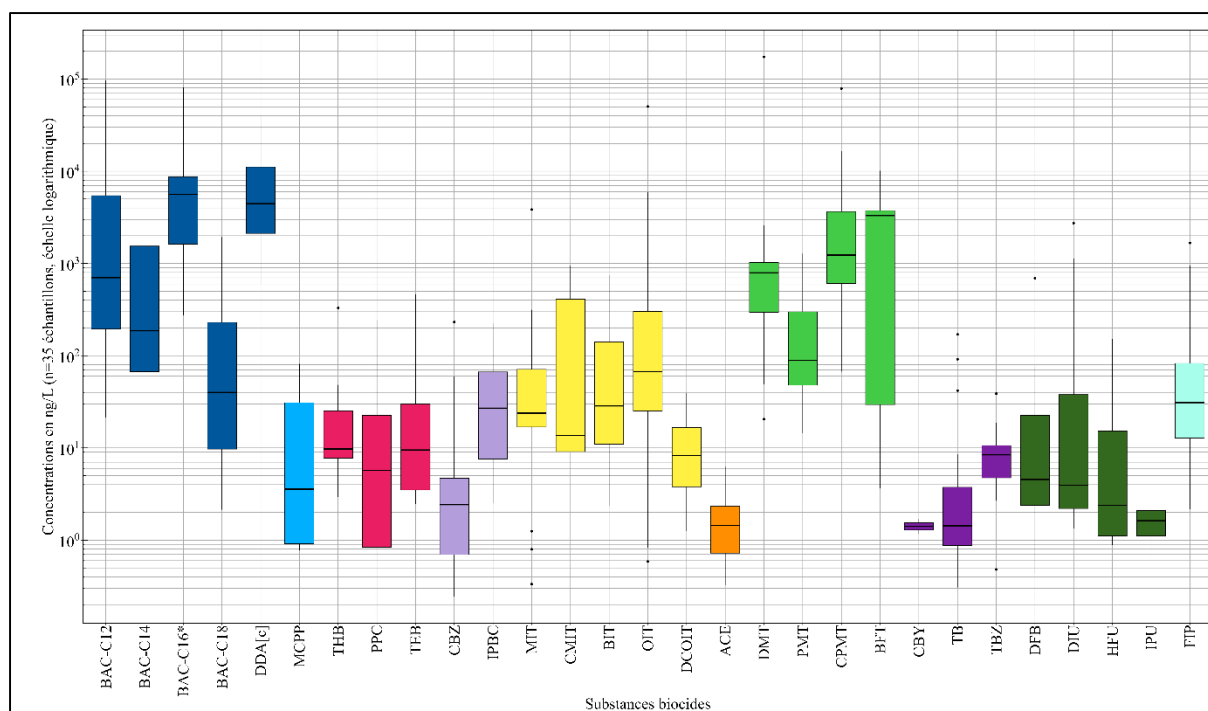


Figure 9 : Boxplots des concentrations en substances biocides dans les eaux grises domestiques ($n = 35$ échantillons franciliens, échelle logarithmique).

Chapitre 5 : Évaluation de l'exposition et risques sanitaires associés

Afin d'identifier les substances biocides pour lesquelles l'exposition présente les plus forts risques, une approche de type « pire cas » a été mise en œuvre pour évaluer la plage de sécurité associée à cinq profils d'individus (). Pour cela, un quotient de risque a été calculé en divisant une exposition journalière estimée (EDI) avec une exposition journalière acceptable (AEL). Les voies d'expositions étudiées sont l'ingestion et le contact cutané pour les poussières, et l'inhalation pour l'air intérieur. Cette démarche a permis de mettre en évidence que la CPMT, la TB et les chlorures de benzalkoniums en mélange présentent les marges de sécurité les plus faibles, tous profils confondus. Le profil du bébé ressort comme étant le plus vulnérable, notamment vis-à-vis du FIP, seule substance située dans la zone de sécurité très faible. En affinant l'analyse avec des scénarios plus réalistes (prise en compte du temps moyen passé dans le logement, facteurs d'absorption propre à la voie d'exposition et à la substance), les expositions diminuent. Cependant, certains risques persistent comme la TB qui reste préoccupante pour l'ensemble des profils, tandis que le FIP continue de représenter un potentiel risque pour les enfants (Figure 10). La voie cutanée apparaît comme la principale voie d'exposition, suivie de l'ingestion de poussières (principale uniquement pour la PMT). L'inhalation reste secondaire, sauf pour l'IPBC, le DCOIT et la DMT. Globalement, les enfants (moins de 5 ans) sont les plus à risque, en lien avec leur comportement main-bouche favorisant l'ingestion de poussières et le contact cutané.

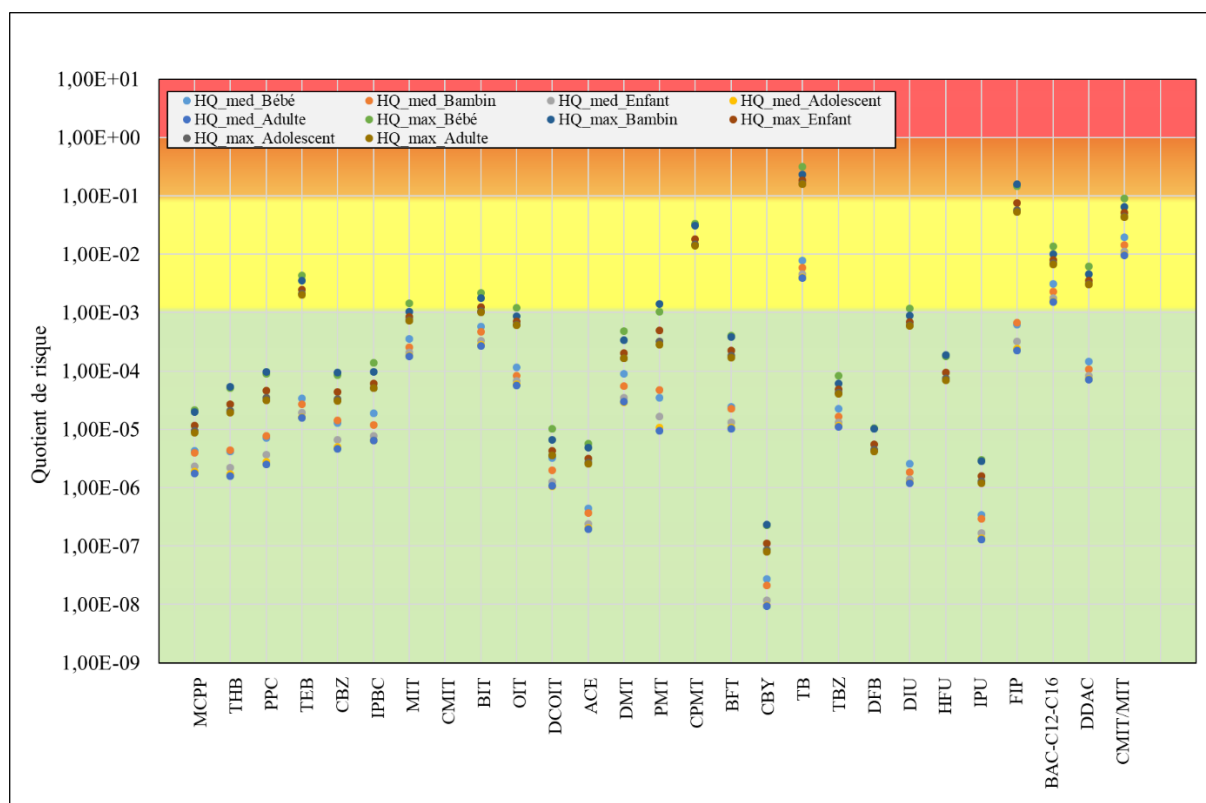


Figure 10 : Quotient de risque pour l'ingestion, l'inhalation et le contact cutané concernant les cinq profils établis avec une approche réaliste (échelle logarithmique).

Conclusion générale

Cette étude portant sur 29 substances biocides dans la sphère domestique met en lumière la complexité du sujet, notamment en raison de la diversité des usages et des nombreuses réglementations européennes en vigueur. Les substances biocides sont encore peu étudiées dans la sphère domestique, contrairement à d'autres milieux comme les matériaux de construction ou les produits agricoles. L'analyse de la littérature scientifique a montré un manque de données sur la présence de ces substances dans l'air intérieur, les poussières et les eaux usées domestiques, avec une forte attention portée presque uniquement aux pyréthriinoïdes dans les recherches existantes.

Un travail approfondi a été mené sur les usages à partir des bases de données réglementaires françaises concernant les produits biocides, phytopharmaceutiques et pharmaceutiques. Ces données ont été converties en quantités de substances actives afin de comparer les familles chimiques entre elles. Cette analyse a révélé que les biocides et les produits phytopharmaceutiques représentent les deux principaux usages en termes de consommation pour les dix familles chimiques étudiées. Par ailleurs, une étude de terrain dans des grandes surfaces a permis de constituer une base de données originale sur la présence des 29 substances sélectionnées dans 5 990 produits du quotidien. Elle a mis en évidence l'omniprésence des isothiazolinones, des ammoniums quaternaires dans les produits désinfectants et des pyréthriinoïdes dans les insecticides.

Une enquête régionale a été menée pour mieux comprendre les pratiques domestiques et la perception des risques associés aux substances biocides. Un questionnaire a permis de recueillir un grand nombre de métadonnées utiles pour analyser les facteurs influençant la contamination intérieure. Sur le plan

technique, une méthode de prélèvement de l'air et des poussières a été développée et validée, en complément d'une méthode de quantification déjà existante.

Les résultats montrent que les substances biocides étudiées sont largement présentes dans la sphère domestique. Les ammoniums quaternaires et les pyréthriinoïdes sont les plus concentrés, suivis par les isothiazolinones. Les poussières sédimentées et les eaux grises présentent les niveaux de contamination les plus élevés, alors que l'air intérieur est globalement moins chargé en substances. Des facteurs comme le type de logement, les produits utilisés, la présence de moquette ou d'animaux domestiques influencent les niveaux de contamination observés.

Ces données ont permis de réaliser une première évaluation des risques pour la santé. La dose quotidienne absorbée a été estimée pour trois voies d'exposition : ingestion de poussières, contact cutané aux poussières et inhalation d'air. L'approche du « cas réaliste » a permis d'identifier deux substances à risque potentiel : la TB, pour l'ensemble des profils étudiés, et le FIP, pour les bébés et les enfants. L'exposition est plus importante pour les moins de cinq ans, en lien avec leurs comportements spécifiques (comme le port des mains à la bouche). Globalement, l'exposition par la peau est la plus courante, sauf pour certaines substances comme l'IPBC, le DCOIT et la DMT, qui sont surtout inhalées, et la PMT, principalement ingérée via les poussières.

Les perspectives de ce travail sont d'estimer les flux de substances biocides d'origine domestique transitant dans le réseau d'assainissement de l'agglomération parisienne et les comparer aux flux entrants en station d'épuration (Paijens, 2019) pour évaluer la part du domestique dans la contamination des eaux urbaines.

Valorisation de la thèse

Communication orale avec actes :

- Martinache P., Bonnaud B., Moilleron R., Bressy A. (2022). Indoor dust contamination by biocides in French dwellings. Indoor Air 2022 the 17th International Conference of the International Society of Indoor Air Quality & Climate, 12 - 16 Juin 2022, Kuopio, Finlande.

Communications orales sans actes :

- Bressy A., Martinache P., Pajens C., Tedoldi D., Bonnaud B., Moilleron R. (2022). Isothiazolinones: from their domestic uses to their release into the environment. 12th Micropol and Ecohazard Conference, 6 - 10 Juin 2022, Saint-Jacques-de-Compostelle, Espagne.
- Gobert J., Deroubaix J-F., Arbarotti A., Serrano L., Martinache P., Moilleron R., Bressy A. (2023). Tuer le vivant indésirable : penser la circulation des biocides dans les espaces quotidiens et urbains pour mieux penser les politiques publiques. 24^e rencontres internationales de l'urbanisme, APEREAU, 6 – 9 Juin 2023, Lausanne, Suisse.
- Martinache P., Moilleron R., Bressy A. (2023). Quaternary ammoniums compounds in indoor environment: links between biocidal uses and contamination. The 18th International Conference on Chemistry and the Environment, 11 – 15 Juin 2023, Venise, Italie.
- Martinache P., Naprix A., Boudahmane L., Caupos É., Moilleron R., Bressy A. (2024). Contamination en substances biocides des eaux grises domestiques. 26^e édition des Journées Information Eaux, 8 – 10 Octobre 2024, Poitiers, France.

Publications :

- Tran M-T., Alessandrini J-M., Collignan B., Delater A., Desvignes V., Mandin C., Mansouri A., Martinache P., Nicolas M., Thévenet F., Tinel L., Umba D., Verrielle M., Wei W. Compte rendu de congrès, Conférence « Indoor Air », 12 au 16 juin 2022, Kuopio, Finlande. Environnement Risque Santé – Vol. 22, n° 1, janvier-février 2023, DOI : 10.1684/ers.2023.1701
- Martinache P., Gobert J., Deroubaix J-F., Moilleron R., Bressy A. Usages domestiques de substances biocides et risques de transfert vers le milieu récepteur. Techniques Sciences Méthodes – Numéro 11, 2024, DOI : 10.36904/tsm/202412161

Poster :

- Martinache P., Naprix A., Boudahmane L., Caupos É., Vujovic S., Moilleron R., Bressy A. (2024). Biocide contamination of domestic greywater: an indicator of uses by inhabitants. The 34th annual meeting of SETAC Europe, 5 – 9 Mai 2024, Séville, Espagne.

Bibliographie

- Aerts, Olivier, An Goossens, Julien Lambert, et Jean-Pierre Lepoittevin. 2017. « Contact Allergy Caused by Isothiazolinone Derivatives: An Overview of Non-Cosmetic and Unusual Cosmetic Sources ». *European Journal of Dermatology* 27 (2): 115-22. <https://doi.org/10.1684/ejd.2016.2951>.
- Mohapatra, Sanjeeb, Lin Yutao, Shin Giek Goh, Charmaine Ng, You Luhua, Ngoc Han Tran, et Karina Yew-Hoong Gin. 2023. « Quaternary Ammonium Compounds of Emerging Concern: Classification, Occurrence, Fate, Toxicity and Antimicrobial Resistance ». *Journal of Hazardous Materials* 445 (mars):130393. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130393>.
- Paijens, Claudia. 2019. « Biocides émis par les bâtiments dans les rejets urbains de temps de pluie et transfert vers la Seine ». Université Paris-Est.
- Paijens, Claudia, Adèle Bressy, Bertrand Frère, Damien Tedoldi, Romain Mailler, Vincent Rocher, Pascale Neveu, et Régis Moilleron. 2021. « Urban Pathways of Biocides towards Surface Waters during Dry and Wet Weathers: Assessment at the Paris Conurbation Scale ». *Journal of Hazardous Materials* 402 (janvier):123765. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123765>.
- Paijens, Claudia, Damien Tedoldi, Bertrand Frère, Romain Mailler, Vincent Rocher, Régis Moilleron, et Adèle Bressy. 2022. « Biocidal Substances in the Seine River: Contribution from Urban Sources in the Paris Megacity ». *Environmental Science: Water Research & Technology* 8 (10): 2358-72. <https://doi.org/10.1039/D2EW00253A>.
- Richardson, Katherine, Will Steffen, Wolfgang Lucht, Jørgen Bendtsen, Sarah E. Cornell, Jonathan F. Donges, Markus Drüke, et al. 2023. « Earth beyond Six of Nine Planetary Boundaries ». *Science Advances* 9 (37): eadh2458. <https://doi.org/10.1126/sciadv.adh2458>.
- Rockström, Johan, Will Steffen, Kevin Noone, Åsa Persson, F. Stuart Chapin, Eric F. Lambin, Timothy M. Lenton, et al. 2009. « A Safe Operating Space for Humanity ». *Nature* 461 (7263): 472-75. <https://doi.org/10.1038/461472a>.
- Walters, Jaime K., Laura E. Boswell, Mandy K. Green, Michael A. Heumann, Lauren E. Karam, Barbara F. Morrissey, et Justin E. Waltz. 2009. « Pyrethrin and Pyrethroid Illnesses in the Pacific Northwest: A Five-Year Review ». *Public Health Reports* 124 (1): 149-59. <https://doi.org/10.1177/003335490912400118>.
- Zeghnoun, Abdelkrim, et Frédéric Dor. 2010. « Description du budget espace-temps et estimation de l'exposition de la population française dans son logement. » Institut de Veille Sanitaire.