



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 INDUIITE

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 DOCTORAT
de l'École nationale des ponts et chaussées

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

École doctorale N°531, Sciences, Ingénierie et Environnement (SIE)
Spécialité Sciences et Techniques de l'Environnement
Thèse préparée au Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains

Thèse soutenue le 30 janvier 2025, par
Pierre MARTINACHE

Composition du jury:

Christophe DAGOT
Professeur, Université de Limoges

Rapporteur, Président

Barbara LE BOT
Professeure, EHESP

Rapporteure

Corinne MANDIN
Directrice du LEPID, ASNR

Examinateuse

Thomas THIEBAULT
Maître de conférences, EPHE

Examinateur

Arnaud DUBOISSET
Chef de projets scientifiques, ANSES

Invité

Adèle BRESSY
Chargée de recherche, ENPC

Co-directrice de thèse

Régis MOILLERON
Professeur, Université Paris-Est Créteil

Co-directeur de thèse

Remerciements

Trois ans et quatre mois plus tard, le moment est venu d'exprimer à l'ensemble des personnes ayant contribué de près ou de loin à cette thèse ma reconnaissance.

Je tiens tout d'abord à remercier Régis Moilleron (ancien directeur du LEESU) et Ghassan Chebbo (actuel directeur du LEESU) de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire et de m'avoir fourni tout le matériel nécessaire pour réaliser ma thèse dans des conditions idéales. À ce titre, je remercie également les personnels de l'UPEC et de l'ENPC pour avoir permis ces conditions favorables, ces personnes de l'ombre essentielles (agents d'entretien, gestionnaires des commandes et des ordres de mission, logistiques, services informatiques, ressources humaines...).

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Merci à Barbara Le Bot et Christophe Dagot pour leurs rapports ainsi qu'à Corinne Mandin et Thomas Thiebault pour avoir examiné mon manuscrit. Merci à Arnaud Duboisset pour sa participation à ma soutenance en qualité d'invité. Je souhaite aussi remercier les membres de mon comité de suivi de thèse pour les échanges riches que l'on a pu avoir : Évelyne Géhin, Thomas Thiebault, Damien Tedoldi et Arnaud Duboisset.

Je souhaite exprimer mes plus sincères remerciements à ma direction de thèse, Adèle Bressy et Régis Moilleron. Véritable duo de choc, complémentaire, exigeant, rassurant, bienveillant... La thèse est un exercice singulier, qui peut sur certains aspects représenter des difficultés. Mais votre soutien, votre confiance et vos conseils ont été précieux et m'ont permis de corriger mes erreurs. Grâce à vous, j'ai beaucoup appris, autant humainement que dans le domaine académique. Merci à toi Adèle pour ta réactivité, ta confiance, tes astuces Word (les sauts de page impairs et les listes à plusieurs niveaux notamment !) et tes encouragements permanents. Encore félicitations pour ton HDR brillamment obtenu ! Merci à toi Régis pour les discussions dans ton bureau, tes conseils et pour la passion contagieuse de ton métier que tu diffuses à travers tes histoires. Félicitations également à toi pour les palmes académiques !

Ce travail a été rendu possible grâce au financement du Ministère Territoires, Écologie Logement, que je remercie chaleureusement. Je tiens à rappeler que la recherche est essentielle dans ce monde, et encourager les étudiants à poursuivre leur cursus par un doctorat ne peut être que positif. Merci à l'École nationale des ponts et chaussées pour m'avoir permis de réaliser cette thèse, ainsi que l'Université Paris-Est Créteil. Je remercie également l'École Nationale des Travaux Publics de l'État pour sa formation de qualité à travers des responsables de cours passionnés. Je remercie également l'ANR pour le financement du projet Biocid@Home, la ComUE pour le financement du projet BiociDust et les financeurs du programme OPUR.

Merci à la cellule technique du LEESU et notamment à Émilie Caupos, Lila Boudahmane et Mohamed Saad pour leur aide sur les appareils et sur les échantillons à analyser. Merci également à Emmanuelle Mebold pour la formation et l'aide sur la SPE. Un merci particulier à Bertille Bonnaud, qui m'a formé sur les techniques analytiques propres aux substances biocides. J'ai grandement apprécié cette année passée à tes côtés.

Je tiens à remercier le personnel administratif du LEESU pour leur aide constante, Patricia, Khamsa,

Claudia et bien évidemment l'inimitable Catherine Charleux !

Je souhaite remercier les différents partenaires du projet Biocid@home et de ma thèse. Merci à Arnaud Duboisset de l'ANSES pour les réunions de travail sur les substances biocides et l'exposition ainsi que la base de données BioCID. Merci au CSTB à travers Corinne Mandin et Olivier Ramalho pour les discussions sur les prélèvements d'air et le projet BiociDust. Merci également aux différents interlocuteurs des bases de données pour m'avoir fourni les données (Simmbad, ANSM, ANMV).

Ce travail n'aurait pas été rendu possible sans la collaboration bienvenue de nombreux acteurs, à commencer par les 39 volontaires qui m'ont accueilli pour la plupart chez eux pour réaliser les prélèvements. Merci beaucoup !! Merci également aux 237 répondants pour le questionnaire d'avoir pris le temps de le remplir, ainsi qu'à Julie Gobert, José-Frédéric Deroubaix et Alessandro Arbarotti pour la construction dudit questionnaire et les échanges très intéressants sur les substances biocides et la sociologie des pratiques.

Un énorme merci aux sept stagiaires avec qui j'ai eu la chance de travailler durant ma thèse, dans l'ordre chronologique : Clément, Donna, Aurore, Ambre, Amandine, Zina et Patricia. Je vous souhaite le meilleur pour la poursuite de vos études ou pour votre début de carrière professionnelle ! (Aurore et Ambre bon courage pour la thèse !!).

Je remercie bien évidemment tous les membres du LEESU à commencer par les doctorants du LEESU pour leurs bonnes humeurs, les rigolades et les moments passés en ensemble. En particulier je remercie Fidji (la potterhead invétérée), Maxime (notre gamemaster à tous), Julien (le roi des échecs), Antoine R. (aka Duplantis), Luna (meilleure chanteuse du bureau), Armand (le prof de Krav maga), Antoine T. (*Tousse*), Nadia (la pyromane), Christelle (la danseuse), Clément (le jury de Cannes), Ravo (le farfadet malicieux), Birsu (meilleure guide Turque), Manel (la pro de la baignade), Lucas (le pro de l'escalade) et Nadège (la maman infatigable). Vous êtes goatesques. Merci également aux membres du laboratoire que j'ai eu la chance de fréquenter, notamment Rachid, Laure, Claire, Angélique, Julien, Gilles, Françoise, Alexis, Guilherme, Romain, Tharaniya et Marie-Christine.

Quelques remerciements en pagaille :

- Merci à Tolkien pour avoir inventé la Terre du milieu qui berce mon imaginaire depuis plus de deux décennies.
- Merci au rugby d'exister, sport qui me fait vibrer et qui m'a tant apporté humainement. Cette coupe du monde 2023 fut digne des meilleures montagnes russes !
- Merci aux Jeux Olympiques 2024 de Paris d'avoir été deux semaines incroyables durant lesquelles les français respiraient à l'unisson.
- Merci à Darwin et à la théorie de l'évolution d'avoir permis l'émergence d'animaux aussi magnifiques que les grenouilles !

Je remercie tous les enseignants et enseignantes que j'ai eu tout le long de mon parcours académique depuis mon plus jeune âge jusqu'à aujourd'hui pour avoir transférer une partie de leurs connaissances, mais aussi la passion de leur métier et la curiosité du fonctionnement de ce monde.

Merci à mes amis de longues dates ou plus récents avec qui j'ai grand plaisir à passer du temps : Alexandre (mon Dûnedain préféré, la Nouvelle-Zélande nous attend !), Elryck (lutteur de génie et expert en croissant), Marius (le meilleur DJ/photographe de sa génération), Colin (la référence de la terre battue). Je remercie mes amis de prépa d'avoir rendu ces deux années plus faciles et sympathiques : Vulcain, Benjamin, Tristan, Alexandre et bien évidemment Julien. Merci à mes amis de l'ENTPE : Florian, Alexis, Arnaud et Pierre-Alexis pour tous ces moments à l'école, mais surtout en dehors ! Merci

à toute mon équipe de l'USOMC, club que j'ai découvert en arrivant à Paris et avec lequel j'ai vécu des moments fabuleux. Au-delà des joueurs de terrain, j'ai rencontré des amis sincères.

Je remercie pour terminer ma famille. Tout d'abord merci à ma belle-famille pour tous ces moments de vie que l'on a partagé depuis que l'on se connaît. Merci à mon pépé et ma mémé d'avoir donné tant pour leurs petits-fils. J'ai beaucoup appris de vous, et je chéris chaque moment auprès de vous. Un merci infini à ma mère et à mon père. Votre amour, vos conseils, votre présence ont grandement fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Je n'aurais pas pu espérer meilleurs parents. Je suis fier d'être votre fils. De même, je suis reconnaissant d'avoir eu la chance de naître auprès de trois frères merveilleux. Guillaume, tu es pour moi la référence de l'aventure, de la sagesse et de l'altruisme. Alexandre, tu es pour moi le symbole de la résilience, du courage et de l'abnégation. Merci à vous deux d'être des exemples aussi inspirants. Olivier, merci pour ton soutien sans faille et tous ces moments qui font qu'avoir un jumeau est un bonheur indescriptible. Notre rivalité fraternelle nous a poussé jusqu'ici, et nous poussera encore bien plus loin, tels Legolas et Gimli durant la bataille du gouffre de Helm. Pour clôturer ces remerciements, je suis infiniment reconnaissant envers ma femme, Laurine, pour être rentrée dans ma vie il y a 10 ans. Sans toi, cette thèse n'aurait pas eu le même visage, la même force. Tu m'as enveloppé de ton amour, soutenu dans les moments d'incertitude, encouragé lorsque le découragement pointait, et motivé même dans la solitude des longues journées au laboratoire. Cette thèse menée à Paris restera à jamais le point de départ de notre histoire commune, et sa conclusion marque, j'en suis certain, le début d'un nouveau chapitre à la fois merveilleux, intense et bouleversant. Merci pour ta présence, ton amour, et pour tout ce que tu es.

Merci à tous.

Pierre

Résumé

Les substances biocides sont omniprésentes dans les produits du quotidien et peuvent être utilisées aussi bien comme substances actives que conservateurs dans les cosmétiques, les pesticides, les médicaments humains et vétérinaires, les désinfectants, les produits de protection des matériaux du bâti, la lutte contre les nuisibles... Du fait de ces nombreux usages courants et de potentiels risques pour la santé humaine et l'environnement, cette thèse vise à étudier la contamination de l'environnement intérieur et l'exposition humaine associée dans la sphère domestique. Vingt-neuf substances biocides ont été priorisées selon des critères de toxicité, d'usage et de faisabilité analytique. Des données de consommation issues de bases de données nationales ont été exploitées pour comparer les usages et leurs évolutions temporelles. Ces dernières sont fortement influencées par l'évolution des réglementations associées aux usages, mais aussi par les pratiques des consommateurs (par exemple la désinfection pendant la pandémie de covid-19). Des enquêtes sur la formulation des produits à destination des particuliers présents dans des magasins alimentaires et de bricolage ont permis la création d'une base de données originale. Son exploitation a révélé l'ubiquité des isothiazolinones, et l'omniprésence des ammoniums quaternaires et des pyréthrinoïdes dans certaines catégories de produits. Pour évaluer la contamination de l'environnement intérieur, trois matrices ont été sélectionnées, à savoir l'air intérieur, les poussières sédimentées et les eaux grises. Une évaluation de l'exposition propres à chaque voie (inhalation, ingestion et cutanée) a été permise à l'aide des données de contamination. Des méthodes pour chaque matrice, du prélèvement à la quantification par UPLC-MS/MS, ont été mises en place, optimisées et validées. Parallèlement, des volontaires ont été recrutés sur la base d'un questionnaire national (219 répondants) portant sur les pratiques de consommation et la perception des risques associés aux substances biocides. Trente-neuf logements situés en Île-de-France ont ainsi été sélectionnés pour réaliser des prélèvements d'air (fractions gazeuse et particulaire), d'eaux grises (fractions dissoute et particulaire) et de poussières sédimentées. Au total, 14 échantillons d'air, 35 échantillons d'eaux grises (vaisselle manuelle, lave-linge, douche, nettoyage des sols) et 26 échantillons de poussières ont été analysés pour quantifier les 29 substances biocides. Les résultats ont mis en évidence des concentrations variables selon les logements et les matrices. Ces concentrations ont permis par la suite, à l'aide de scénarios d'exposition standardisés, de calculer des quotients de risque selon les voies d'exposition : inhalation, ingestion et voies cutanées. Des expositions potentiellement dangereuses concernant la santé humaine ont été mises en évidence pour la terbutryne et le fipronil.

Mots clés : Air intérieur, biocides, eaux grises, exposition, micropolluants, poussières sédimentées, usages domestiques

Abstract

Biocidal substances are ubiquitous in everyday products and can be used as active substances or preservatives in cosmetics, pesticides, human and veterinary medicines, disinfectants, building material protectants, and pest control products. Due to their widespread use and potential risks to human health and the environment, this thesis aims to study indoor environmental contamination and associated human exposure within domestic sphere. Twenty-nine biocidal substances were prioritized based on toxicity, usage, and analytical feasibility criteria. Consumption data from national databases were utilized to compare usage patterns and their temporal evolution. These patterns are heavily influenced by regulatory developments related to usage as well as consumer practices (e.g., increased disinfection during the covid-19 pandemic). Surveys on the formulation of products for private individuals, conducted in food and DIY stores, enabled the creation of an unprecedented database. Analysis of this database revealed the ubiquity of isothiazolinones and the omnipresence of quaternary ammoniums and pyrethroids compounds in certain product categories. To assess indoor environmental contamination, three matrices were selected: indoor air, settled dust, and greywater. Contamination data permitted the assessment of exposure through distinct pathways (inhalation, ingestion, and dermal contact). Specific methods for each matrix, from sampling to quantification by UPLC-MS/MS, were developed, optimized, and validated. In parallel, volunteers were recruited based on a national questionnaire (219 respondents) concerning consumption practices and the perceived risks associated with biocidal substances. Thirty-nine households in the Île-de-France region were selected to collect samples of air (gaseous and particulate fractions), greywater (dissolved and particulate fractions), and settled dust. In total, 14 air samples, 35 greywater samples (manual dishwashing, washing machine, shower, floor cleaning), and 26 dust samples were analyzed to quantify the 29 biocidal substances. The results highlighted varying concentrations across households and matrices. Using standardized exposure scenarios, risk quotients were calculated for different exposure pathways: inhalation, ingestion, and dermal contact. Potentially hazardous exposures for human health were identified for terbutryn and fipronil.

Keywords : Biocides, domestic uses, exposure, greywater, indoor air, micropollutants, settled dust

Table des matières

Remerciements	i
Résumé	iv
Abstract	v
Table des matières	v
Liste des figures	x
Liste des tableaux	xv
Liste des abréviations	xviii
Liste des stages	xxi
I Introduction générale	1
1 Contexte	2
2 Objectifs de la thèse	4
3 Organisation du manuscrit	4
4 Valorisation de la thèse	5
II État de l'art sur les substances biocides dans la sphère domestique	7
1 Introduction à l'état de l'art et périmètre de la recherche	8
2 Généralités sur les substances biocides	8
2.1 Définition du terme « biocide »	8
2.2 Propriétés physico-chimiques des substances	9
2.2.1 Structure	9
2.2.2 Propriétés physico-chimiques	13
3 Usages des substances biocides sélectionnées	15
3.1 Réglementations	15
3.1.1 Règlement sur les produits biocides	15
3.1.2 Règlement sur les produits phytopharmaceutiques	18
3.1.3 Règlement sur les produits cosmétiques	19
3.1.4 Règlement sur les produits détergents	20
3.1.5 Règlement sur les produits vétérinaires	20
3.2 Utilisations dans la construction et l'entretien du bâtiment	20
3.3 Utilisations en milieu domestique	21
4 Occurrence des substances biocides dans l'environnement intérieur	22
4.1 Contamination de l'air intérieur domestique	23
4.2 Contamination des poussières sédimentées domestiques	28
4.3 Contamination des eaux grises domestiques	40

5	Risques associés à la contamination de l'environnement intérieur domestique et devenir environnemental des substances biocides sélectionnées	41
5.1	Transfert vers le corps humain et risques sanitaires	41
5.1.1	Toxicité des substances biocides priorisées	41
5.1.2	Présence des substances biocides priorisées dans le corps humain	41
5.2	Transfert vers le milieu récepteur et risques environnementaux	42
5.2.1	Écotoxicologie des substances biocides priorisées	42
5.2.2	Transfert depuis la sphère domestique vers l'environnement	42
6	Conclusion sur l'état de l'art	43
III Usages et consommations des substances biocides dans l'espace domestique		44
1	Bases de données réglementaires de mise sur le marché de substances biocides	45
1.1	Données concernant la mise sur le marché français de produits biocides	45
1.1.1	Base de données SIMMBAD entre 2010 et 2020	45
1.1.2	Limites de la base de données SIMMBAD	48
1.1.3	Base de données BioCID en 2023 : résultats et limites	49
1.2	Données concernant les quantités de substances biocides vendues en tant que phytopharmaceutique	50
1.2.1	Données de la banque nationale des ventes de produits phytopharmaceutiques en France entre 2008 et 2022	50
1.2.2	Limites de la BNV-D	53
1.3	Données sur l'usage pharmaceutique	54
1.4	Données de ventes des médicaments vétérinaires contenant les substances biocides	55
1.5	Comparaison des tonnages de substances actives en fonction des usages	56
2	Élaboration d'une base de données sur la composition des produits à usages domestiques dans leurs lieux de vente	57
2.1	Présentation de l'étude sur la composition des produits du quotidien	57
2.2	Composition des produits présents en magasins	58
2.3	Limites de l'étude sur la composition des produits à destination des particuliers	60
3	Enquête par questionnaire sur les pratiques d'usage des substances biocides chez les particuliers	61
3.1	Construction du questionnaire	61
3.1.1	Les différentes composantes du questionnaire	61
3.1.2	Modalité de diffusion du questionnaire	62
3.2	Réponses au questionnaire	62
3.2.1	Profils socio-économiques des répondants	63
3.2.2	Caractéristiques des logements étudiés	66
3.2.3	Pratiques des habitants	68
3.2.4	Perception des risques sanitaires et environnementaux associés aux substances biocides	71
4	Conclusions sur les usages et consommations	73
IV Du prélèvement à l'analyse des matrices de l'environnement domestique : optimisations et validation de la quantification des substances biocides		75
1	Consommables, préparation de solutions et précautions de manipulation	76
1.1	Produits utilisés, étalons référence et préparation de solutions	76
1.2	Précautions de manipulation	78
2	Quantification des substances biocides par UPLC-MS/MS	78
2.1	Paramètres de séparation par chromatographie liquide	78
2.2	Paramètres de détection par spectrométrie de masse en tandem	79
2.3	Méthode de quantification des substances biocides	82
3	Échantillonnage et analyse des substances biocides dans l'air intérieur	83
3.1	Méthode de prélèvement des fractions gazeuses et particulières de l'air	84
3.2	Extraction des substances biocides des fractions gazeuses et particulières de l'air	85
3.2.1	Fraction particulaire de l'air	85
3.2.2	Fraction gazeuse de l'air	87

3.3	Validation de la méthode	89
3.3.1	Contamination lors de l'échantillonnage et de l'extraction	89
3.3.2	Répétabilité de l'analyse de substances biocides dans l'air intérieur	89
3.4	Limites de quantification et détection pour la matrice air intérieur	90
4	Échantillonnage et analyse des substances biocides dans les poussières sédimentées	91
4.1	Prélèvement des poussières sédimentées domestiques	91
4.2	Préparation des échantillons de poussière par tamisage	92
4.3	Extraction des substances biocides des poussières sédimentées	93
4.3.1	Optimisation de la masse d'extraction	93
4.3.2	Optimisation du nombre de cycles d'extraction	95
4.4	Validation de la méthode	95
4.4.1	Contaminations lors du prélèvement ou de l'analyse des poussières	95
4.4.2	Répétabilité de l'analyse des substances biocides dans les poussières	96
4.4.3	Validation du mode de conservation des échantillons	97
4.5	Limites de quantification et de détection pour la matrice poussières sédimentées	99
5	Échantillonnage et analyse des substances biocides dans les eaux grises	100
5.1	Prélèvement des eaux grises domestiques	100
5.2	Préparation des échantillons d'eau grise par filtration	101
5.3	Extraction des substances biocides dans les fractions dissoutes et particulaires	101
5.3.1	Fraction particulaire des eaux grises	101
5.3.2	Fraction dissoute des eaux grises	102
5.4	Validation de la méthode	104
5.4.1	Fraction dissoute	104
5.4.2	Fraction particulaire	105
5.5	Limites de quantification et de détection pour la matrice eaux grises	105
6	Conclusions sur la méthode d'analyse	107
V	Contamination de l'environnement intérieur en substances biocides	109
1	Métadonnées, traitement des données et tests statistiques	110
1.1	Structure des métadonnées et gestion de la base de données	110
1.1.1	Métadonnées issues du questionnaire	110
1.1.2	Métadonnées d'occupation des sols	110
1.1.3	Métadonnées acquises lors des prélèvements	111
1.2	Méthode de traitement des données de concentrations	111
1.3	Méthode de sommation des fractions particulaires - dissoutes et particulaires - gazeuses	112
1.4	Tests statistiques pour étudier le lien entre les différentes variables	112
1.4.1	Cas de deux variables quantitatives	112
1.4.2	Cas d'une variable quantitative avec une qualitative	113
2	Contamination de l'air intérieur domestique	113
2.1	Description des échantillons d'air intérieur	113
2.2	Fréquence de détection et de quantification des substances biocides dans l'air intérieur	114
2.3	Répartition des substances biocides dans les fractions particulaire et gazeuse de l'air intérieur	117
2.4	Concentrations des substances biocides dans l'air intérieur	118
2.4.1	Ordres de grandeurs dans les fractions particulaires et gazeuses	118
2.4.2	Comparaison des concentrations mesurées dans l'air intérieur avec la littérature	121
2.5	Déterminants des concentrations mesurées dans l'air	121
3	Contamination des poussières sédimentées intérieures domestiques	122
3.1	Description des échantillons de poussières sédimentées	122
3.2	Fréquence de détection et de quantification des substances biocides dans les poussières sédimentées	124
3.3	Teneurs des substances biocides dans les poussières sédimentées	125
3.3.1	Ordres de grandeurs dans les poussières	125

3.3.2	Comparaison des concentrations mesurées dans les poussières sédimentées avec la littérature	128
3.4	Déterminants des teneurs mesurées dans les poussières	129
3.4.1	Caractéristiques du logement	129
3.4.2	Composition des produits et pratiques des habitants	130
3.4.3	Liens avec les bases de données de consommation et de composition des produits	131
4	Contamination des eaux grises domestiques	131
4.1	Description des échantillons d'eaux grises	131
4.2	Fréquence de détection et de quantification des substances biocides dans les eaux grises	133
4.3	Répartition des substances biocides dans les fractions particulaire et dissoute des eaux grises	134
4.4	Concentrations des substances biocides dans les eaux grises	135
4.5	Déterminants des concentrations mesurées dans les eaux grises	144
4.5.1	Caractéristiques du logement	144
4.5.2	Perception des risques	145
4.5.3	Pratiques des habitants	145
5	Conclusions sur la contamination de la sphère domestique	146
VI	Conséquences de la contamination de la sphère domestique : évaluation de l'exposition et risques sanitaires associés	147
1	Méthodologie de calcul de l'exposition et du risque	148
2	Approche « pire cas » de l'exposition	150
2.1	Exposition par ingestion de poussières	151
2.2	Exposition par contact cutané de poussière	153
2.3	Exposition par inhalation d'air	154
2.4	Exposition globale aux substances biocides et contribution de chaque voie d'exposition	155
3	Approche « réaliste » prenant en compte l'absorption des substances	157
4	Conclusions sur l'exposition domestique aux substances biocides et les risques associés .	160
VII	Conclusions et perspectives de recherche	161
1	Principaux enseignements de cette thèse	162
2	Perspectives de recherche	163
Bibliographie		165
Annexes		173

Liste des figures

II.1	Nombre de substances ou mélanges présents dans le Règlement sur les Produits Biocides (RPB) (consulté le 17 juillet 2024) en fonction de leur statut (Non approuvé, expiré, évaluation en cours, approuvé) et du type de produit.	17
III.1	Évolution entre 2010 et 2020 des quantités de produits biocides contenant les substances et mélanges mis sur le marché français regroupés par famille chimique (en kg).	48
III.2	Évolutions entre 2008 et 2022 des quantités de substances actives (kg) concernant les substances et mélanges priorisés vendus en France comme phytopharmaceutiques.	53
III.3	Évolution entre 2010 et 2021 des quantités de substances actives contenues dans les médicaments vendus aux officines et établissements de santé français (kg).	55
III.4	Évolutions entre 2015 et 2022 du chiffre d'affaires (en euros) pour les médicaments vétérinaires comprenant au moins une substance biocide priorisée. Le THB n'est pas affiché car un seul médicament en contient et son chiffre d'affaires est nul sur la période 2015-2022.	56
III.5	Contributions respectives des usages pharmaceutiques, phytopharmaceutiques et biocides pour chaque substance avec les données de l'Agence Nationale de Sécurité du Médicament et des produits de santé (ANSM) 2021, de la Banque Nationale des Ventes des Distributeurs (BNV-D) 2022 et de BioCID 2023.	57
III.6	Pourcentage de produits contenant au moins une des substances biocides priorisés selon la catégorie.	59
III.7	Nombre de produits contenant la substance en fonction de la catégorie des produits pour les 5 990 références. Les résultats sont présentés à l'aide d'une échelle logarithmique.	60
III.8	Nombre de produits contenant chaque substance pour trois catégories de produits (insecticides, désinfectants, lingettes).	60
III.9	Carte de la France représentant le nombre de répondants au questionnaire selon les départements.	63
III.10	Répartition de l'âge des répondants au questionnaire (n=219).	65
III.11	Répartition des habitants dans les logements selon la tranche d'âge (n=219).	65
III.12	Dates de construction des logements des répondants (représentées par tranche de cinq années).	68
III.13	Fréquence de ramassage des poussières et de l'application d'un produit sur les sols (n=219 répondants).	69
III.14	Fréquence d'utilisation de différentes catégories de produits (n=219 répondants).	69
III.15	Critères d'achat des produits ménagers notés sur une échelle allant de 1 (important) à 5 (pas important). Les moyennes sont indiquées pour chaque critère au-dessus de l'axe des abscisses.	71
III.16	Perception des risques liés à l'utilisation de huit catégories de produits sur l'environnement. Les perceptions sont évaluées selon quatre niveaux allant de « Pas d'effet » à « Très dangereux ».	72
III.17	Perception des risques liés à l'utilisation de huit catégories de produits sur la santé humaine. Les perceptions sont évaluées selon quatre niveaux allant de « Pas d'effet » à « Très dangereux ».	72

IV.1	Gradient des phases mobiles A et B durant les 35 minutes d'analyse chromatographique avec un débit constant de 0,4 mL/min.	79
IV.2	Vue explosée de la cartouche de prélèvement adaptée du schéma disponible sur le site d' <i>URG</i> (Gauche). Photographie du montage de prélèvement actif de l'air dans un logement échantillonné (Droite ; Crédits : Pierre Martinache).	84
IV.3	Pourcentage de récupération moyen de substances biocides après extraction de filtres en fibres de quartz dopés à 100 ng. Ce pourcentage correspond à la somme des deux premiers extraits, divisée par la somme des quatre extraits. Les barres d'erreur représentent l'écart-type lorsqu'il y a au moins deux valeurs différentes.	86
IV.4	Rendements d'extraction moyens des substances biocides dans les filtres en fibres de quartz dopés à 50 ng (triplicat). Les barres d'erreur représentent l'écart-type.	87
IV.5	Rendements d'extraction des substances biocides dans les mousses PUF dopées à 100 ng après 2 x 30 minutes d'extraction soit par BUS soit par TA (triplicat, moyennes et écarts-types).	88
IV.6	Rendements d'extraction des substances biocides dans les mousses PUF dopées à 100 ng après 1h d'extraction par BUS (triplicat, moyennes et écarts-types). Le rendement pour la BFT sera issu du test d'extraction avec 2 x 30 min par BUS en raison d'un problème de dilutions.	88
IV.7	Concentrations moyennes (n=3) en ng/m ³ des substances biocides dans la fraction gazeuse de l'air intérieur. Les barres d'erreur signifient le minimum et le maximum. L'échelle est logarithmique.	90
IV.8	Moyenne des teneurs mesurées dans les deux sacs de poussières sédimentées domestiques en fonction de la porosité du tamis (ng/g). L'échelle est logarithmique. Les substances biocides non quantifiées ne sont pas représentées. Les barres d'erreur représentent l'écart-type lorsqu'il y a au moins deux valeurs différentes.	93
IV.9	Moyenne des teneurs mesurées (ng/g) dans un sac de poussières sédimentées domestiques en fonction de la masse extraite. L'échelle est logarithmique. Les substances biocides non quantifiées ne sont pas représentées. Les barres d'erreur représentent l'écart-type lorsqu'il y a au moins deux valeurs différentes.	94
IV.10	Moyenne des effets matricés pour les trois étalons d'injection en fonction de la masse extraite. Les barres d'erreur représentent l'écart-type.	94
IV.11	Pourcentage moyen de récupération des substances biocides extraites des poussières par deux cycles par rapport à quatre cycles d'extraction. Les barres d'erreur représentent l'écart-type lorsqu'il y a au moins deux valeurs différentes.	95
IV.12	Rendements d'extraction des filtres GF/F dopés à 50 ng. Les moyennes des rendements sont présentées avec l'écart-type en barres d'erreur.	102
IV.13	Moyenne des rendements d'extraction des substances biocides dans la fraction dissoute des eaux grises du lave-linge. Les barres d'erreur représentent l'écart-type sur le triplicat du dopage.	103
IV.14	Moyenne des rendements d'extraction des substances biocides dans la fraction dissoute des eaux grises de douche. Les barres d'erreur représentent l'écart-type sur le triplicat du dopage.	103
IV.15	Moyenne des rendements d'extraction des substances biocides dans la fraction dissoute des eaux grises du nettoyage des sols. Les barres d'erreur représentent l'écart-type sur le triplicat du dopage.	104
IV.16	Moyenne des rendements d'extraction des substances biocides dans la fraction dissoute des eaux grises de vaisselle manuelle. Les barres d'erreur représentent l'écart-type sur le triplicat du dopage.	104
IV.17	Protocole final d'analyse des 29 substances biocides dans les échantillons d'air, de poussières et d'eaux grises.	108
V.1	Carte des logements prélevés pour les échantillons d'air intérieur et d'eaux grises.	114
V.2	Fréquence de quantification des substances biocides dans la fraction particulaire des échantillons d'air (n=7) en fonction de leur fréquence de détection (%).	115
V.3	Fréquence de quantification des substances biocides dans la fraction gazeuse des échantillons d'air (n=14) en fonction de leur fréquence de détection (%).	116

V.4	Proportion médiane (en %) et tension de vapeur (en mPa) des substances biocides dans la fraction gazeuse de l'air intérieur. Les barres d'erreurs représentent le minimum et le maximum de proportion. Le calcul des proportions est réalisé sur les échantillons quantifiés dans les deux fractions. Les substances uniquement quantifiées dans une fraction sont indiquées en texte. Les BAC-C12, BAC-C16, BAC-C18 et DDA[c] ne sont pas représentés.	118
V.5	Concentrations totales (somme des fractions particulaire et gazeuse) en substances biocides dans les échantillons d'air représentées à l'aide de points sur une échelle logarithmique en ng/m ³ (n=7). Les couleurs représentent les dix familles chimiques. Les substances avec une étoile ne sont pas quantifiables dans la fraction particulaire. Les nombres de détections, de quantifications et le nombre de valeurs non disponibles (NA) sont indiqués pour chaque substance dans le tableau.	120
V.6	Comparaison des concentrations maximales dans l'air intérieur domestique de la littérature scientifique (ronds) avec les concentrations de cette étude (triangles inversés). Les concentrations sont représentées avec une échelle logarithmique en ng/m ³ . Les sources des données bibliographiques sont présentées dans le Tableau II.8.	121
V.7	Carte des logements prélevés pour les échantillons de poussières sédimentées.	124
V.8	Fréquence de quantification des substances biocides dans les échantillons de poussières sédimentées (n=26) en fonction de leur fréquence de détection (%).	125
V.9	Teneurs en substances biocides dans les échantillons de poussières sédimentées représentées à l'aide de boxplot sur une échelle logarithmique en ng/g (n=26). Les couleurs représentent les dix familles chimiques. Les boxplot représentent les médianes, les premiers et troisièmes quartiles. Les valeurs dépassant 1,5 fois l'écart interquartile sont considérées comme des outliers et représentées sous la forme de points noirs. Les nombres de détections, de quantifications et le nombre de valeurs non disponibles (NA) sont indiqués pour chaque substance dans le tableau.	127
V.10	Comparaison des teneurs maximales dans les poussières sédimentées domestique de la littérature scientifique (ronds) avec les teneurs de cette étude (triangles inversés). Les teneurs sont représentées avec une échelle logarithmique en ng/g. Les sources des données bibliographiques sont présentées dans le Tableau II.9.	129
V.11	Teneur en OIT en fonction de la présence de balcon dans le logement (Gauche, NA pour non disponible). Teneur en THB en fonction du type de logement (Droite). Les deux échelles sont logarithmiques et en ng/g.	130
V.12	Teneur en MIT en fonction de la présence de fumeur dans le logement (NA pour non disponible).	131
V.13	Fréquence de quantification des substances biocides dans la fraction particulaire des eaux grises (n=35) en fonction de leur fréquence de détection (%).	133
V.14	Fréquence de quantification des substances biocides dans la fraction dissoute des eaux grises (n=35) en fonction de leur fréquence de détection (%).	134
V.15	Proportion médiane (en %) et log Kow des substances biocides dans la fraction particulaire des eaux grises. Les barres d'erreurs représentent le d10 et le d90 de la proportion. Le calcul des proportions est réalisé sur les échantillons quantifiés dans les deux fractions. Les substances notées « DISSOUS » n'ont été quantifiées que dans le dissous. *Le BAC-C16 n'est pas quantifiable dans la fraction particulaire.	135
V.16	Concentrations en substances biocides dans les échantillons d'eaux grises particulières et dissous sommés représentées à l'aide de boxplot sur une échelle logarithmique en ng/L (n=35). Les couleurs représentent les dix familles chimiques. Les boxplot représentent les médianes, les premiers et troisièmes quartiles. Les valeurs dépassant 1,5 fois l'écart interquartile sont considérées comme des outliers et représentées sous la forme de points noirs. Les nombres de détections, de quantifications et le nombre de valeurs non disponibles (NA) sont indiqués pour chaque substance. Le BAC-C16 n'est pas quantifiable dans la fraction particulaire.	138

V.17	Concentrations totales (somme des fractions particulaire et dissoute) en substances biocides dans les échantillons de nettoyage des sols (n=11) et de vaisselle manuelle (n=12) représentées à l'aide de boxplot sur une échelle logarithmique en ng/L. Les couleurs représentent les dix familles chimiques. Les boxplot représentent les médianes, les premiers et troisièmes quartiles. Les valeurs dépassant 1,5 fois l'écart interquartile sont considérées comme des outliers et représentées sous la forme de points noirs. Le BAC-C16 n'est pas quantifiable dans la fraction particulaire.	143
V.18	Concentration en BAC-C12 dans les eaux de nettoyage des sols en fonction de la présence de balcon dans le logement. L'échelle est logarithmique et en ng/L.	144
V.19	Concentration en DDA[c] dans les eaux de nettoyage des sols en fonction de la perception des risques pour l'environnement associés à l'utilisation des produits de bricolage et de traitement des matériaux. L'échelle est logarithmique et en ng/L.	145
VI.1	Quotient de risque pour l'ingestion de poussières dans une approche pire cas pour les cinq profils et les teneurs médianes et maximales. Échelle logarithmique.	152
VI.2	Quotient de risque pour l'ingestion de poussières dans une approche pire cas pour les bambins et les teneurs maximales. Les points noirs correspondent au risque calculé à partir de données de la bibliographie et les triangles rouges représentent le risque calculé à partir des données de cette étude. Échelle logarithmique.	152
VI.3	Quotient de risque pour le contact cutané avec les poussières dans une approche pire cas pour les cinq profils et les teneurs médianes et maximales. Échelle logarithmique.	153
VI.4	Quotient de risque pour le contact cutané avec les poussières dans une approche pire cas pour les bébés et les teneurs maximales. Les points noirs correspondent au risque calculé à partir des données de la bibliographie et les triangles rouges représentent le risque calculé à partir des données de cette étude. Échelle logarithmique.	154
VI.5	Quotient de risque pour l'inhalation de PM10 dans une approche pire cas pour les cinq profils et les concentrations médianes et maximales. Échelle logarithmique.	155
VI.6	Quotient de risque pour l'ingestion et le contact cutané aux poussières, ainsi que l'inhalation de PM10 dans une approche pire cas pour les cinq profils et les concentrations et teneurs médianes et maximales. Échelle logarithmique.	156
VI.7	Contribution des différentes voies d'exposition au risque global pour le profil des bébés (approche pire cas).	157
VI.8	Quotient de risque pour l'ingestion et le contact cutané aux poussières, ainsi que l'inhalation de PM10 dans une approche réaliste pour les cinq profils et les concentrations et teneurs médianes et maximales. Échelle logarithmique.	159
VI.9	Contribution des différentes voies d'exposition au risque global pour le profil des bébés (approche réaliste).	159
VII.1	Nombre de produits des dix catégories non représentées précédemment selon les substances et mélanges priorisés qu'elles contiennent (la catégorie « Autres » n'est pas représentée en raison de l'absence de substances biocides priorisées).	175
VII.2	Détail du protocole de prélèvement des eaux grises fournis aux volontaires (version papier donnée lors de la première visite pour le transport du matériel). (1/9)	188
VII.3	Détail du protocole de prélèvement des eaux grises fournis aux volontaires (version papier donnée lors de la première visite pour le transport du matériel). (2/9)	189
VII.4	Détail du protocole de prélèvement des eaux grises fournis aux volontaires (version papier donnée lors de la première visite pour le transport du matériel). (3/9)	190
VII.5	Détail du protocole de prélèvement des eaux grises fournis aux volontaires (version papier donnée lors de la première visite pour le transport du matériel). (4/9)	191
VII.6	Détail du protocole de prélèvement des eaux grises fournis aux volontaires (version papier donnée lors de la première visite pour le transport du matériel). (5/9)	192
VII.7	Détail du protocole de prélèvement des eaux grises fournis aux volontaires (version papier donnée lors de la première visite pour le transport du matériel). (6/9)	193
VII.8	Détail du protocole de prélèvement des eaux grises fournis aux volontaires (version papier donnée lors de la première visite pour le transport du matériel). (7/9)	194

VII.9	Détail du protocole de prélèvement des eaux grises fournis aux volontaires (version papier donnée lors de la première visite pour le transport du matériel). (8/9)	195
VII.10	Détail du protocole de prélèvement des eaux grises fournis aux volontaires (version papier donnée lors de la première visite pour le transport du matériel). (9/9)	196
VII.11	Résultats du test de Kruskall-Wallis pour les sept substances biocides ayant une fréquence de quantification supérieure à 75 % dans les poussières avec les variables qualitatives possédant au moins deux classes différentes et un minimum de trois valeurs.	198
VII.12	Résultats du test de corrélation de Kendall pour les sept substances biocides ayant une fréquence de quantification supérieure à 75 % dans les poussières avec les variables quantitatives. Les coefficients de corrélations affichés sont significatifs avec une erreur de 5 %.	200
VII.13	Résultats du test de Kruskall-Wallis pour les dix substances biocides ayant une fréquence de quantification supérieure à 75 % dans les eaux de nettoyage des sols avec les variables qualitatives possédant au moins deux classes différentes et un minimum de trois valeurs.	202
VII.14	Résultats du test de Kruskall-Wallis pour les trois substances biocides ayant une fréquence de quantification supérieure à 75 % dans les eaux de vaisselle manuelle avec les variables qualitatives possédant au moins deux classes différentes et un minimum de trois valeurs.	204
VII.15	Résultats du test de corrélation de Kendall pour les dix substances biocides ayant une fréquence de quantification supérieure à 75 % dans les eaux de nettoyage des sols avec les variables quantitatives. Les coefficients de corrélations affichés sont significatifs avec une erreur de 5 %.	206
VII.16	Résultats du test de corrélation de Kendall pour les trois substances biocides ayant une fréquence de quantification supérieure à 75 % dans les eaux de vaisselle manuelle avec les variables quantitatives. Les coefficients de corrélations affichés sont significatifs avec une erreur de 5 %.	208

Liste des tableaux

II.1	Structure et identification des 29 substances biocides priorisées.	9
II.2	Identification des substances en mélange et isomères concernés par les 29 substances biocides priorisées.	13
II.3	Propriétés physico-chimiques des 29 substances biocides sélectionnées : masse molaire, log Kow, solubilité dans l'eau, pression de vapeur et constante de Henry (ND = Non disponible).	14
II.4	Classification des 22 types de produits biocides en quatre familles (Source : RPB). . . .	16
II.5	Liste des types de produits concernés par les substances ou mélanges présents dans le RPB (consulté le 17 juillet 2024). Les types de produit non approuvés pour les substances ou mélanges sont en rouge, les expirés en bleu, les non évalués en noir et les approuvés en violet.	16
II.6	Liste des substances biocides ou mélanges sélectionnés autorisés et interdits (Source : EU Pesticides Database, consultée le 25 juillet 2024).	18
II.7	Caractéristiques réglementaires des substances biocides priorisées autorisées dans les produits cosmétiques (Source : règlement n°1223/2009).	19
II.8	Concentrations (minimum, moyenne, médiane, maximum) des substances biocides dans l'air intérieur domestique (en ng/m ³) ainsi que les fractions et les volumes de prélèvement issus de la bibliographie. P95 signifie le 95 ^{ème} percentile.	25
II.9	Teneurs (minimum, médiane, maximum) des substances biocides dans les poussières sédimentées intérieures (en ng/g) ainsi que les types de prélèvement issus de la bibliographie. P90 et P95 signifient les 90 ^{ème} et 95 ^{ème} centiles.	29
III.1	Quantités de produits biocides contenant les substances mis sur le marché français entre 2010 et 2020 (kg). Extraction des données en octobre 2021.	47
III.2	Quantités de substances actives mises sur le marché biocide français pour le grand public en 2023 issues de la plateforme BioCID. Les quantités pour les produits à destination du grand public et des professionnels à la fois sont pris en compte dans les quantités présentées. Vingt-six substances et mélanges possèdent des déclarations nulles et ne sont donc pas listées. Extraction des données en juillet 2024.	49
III.3	Évolutions pluriannuelles de la quantité de substances actives vendues en France en kg entre 2008 et 2022 pour les produits phytopharmaceutiques.	52
III.4	Profil socio-économique des répondants.	64
III.5	Proportions de plusieurs caractéristiques des logements des répondants.	66
III.6	Caractéristiques des pratiques des répondants.	70
IV.1	Consommables utilisés dans le cadre de cette thèse.	76
IV.2	Références des étalons commerciaux utilisés pour la quantification par UPLC-MS/MS. . .	77
IV.3	Paramètres de la source d'ionisation électrospray du spectromètre de masse.	79
IV.4	Paramètres MS/MS des transitions de quantification et confirmation, Temps de Rétention (TR) et tensions du capillaire (en kV) et du cône (en V) pour chaque substance biocide et chaque étalon deutéré (Énergie de collision (EC) en eV, Rapport masse sur charge (m/z)).	80

IV.5	Détails de la préparation des solutions mères de substances biocides et d'étalons deutérés.	82
IV.6	Quantités maximales de substances biocides, mesurées dans les fraction particulaire et gazeuse parmi les trois blancs terrains, divisées par le volume standard aspiré (40,320 m ³). ND signifie « Non détecté ».	89
IV.7	Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) pour les fractions particulaires et gazeuses de l'air intérieur en ng/m ³ .	91
IV.8	Teneurs maximales mesurées dans les blancs d'extraction en ng/g. Les quantités sont divisées par 100 mg (masse extraite choisie). Les substances jamais quantifiées ne sont pas présentes dans le tableau.	96
IV.9	Teneurs moyennes (ng/g) et coefficient de variation (%) sur le test de répétabilité (n=10).	97
IV.10	Évolution de la conservation des substances biocides à température ambiante qui dépassent l'intervalle de l'écart-type fois trois. Moyennes en ng/g des échantillons aux jours 0, 6, 14 et 30. NA signifie non disponible.	98
IV.11	Évolution de la conservation des substances biocides au congélateur qui dépassent l'intervalle de l'écart-type fois trois. Les moyennes en ng/g des échantillons aux mois 0, 1, 3 et 12. NA signifie non disponible.	99
IV.12	Limites de détection et de quantification pour la matrice poussières sédimentées intérieures en ng/g.	99
IV.13	Concentrations maximales mesurées dans l'eau du robinet en ng/L en prenant en compte les rendements pour chaque type d'eaux grises. Les substances jamais quantifiées ne sont pas présentées dans le tableau.	105
IV.14	Limites de quantification pour la fraction dissoute des eaux grises en ng/L.	106
IV.15	Limites de détection pour la fraction particulaire des eaux grises en ng/L.	106
V.1	Informations sur les quatorze échantillons d'air intérieur.	113
V.2	Concentrations minimale, médiane et maximale dans les échantillons d'air particulaire et gazeux (en ng/m ³). Quantifié et NA représentent le nombre d'échantillons quantifiés et ceux non disponibles parmi ceux analysés. LD signifie limite de détection, LQ limite de quantification et les tirets signifient que la substance n'est pas analysée dans la fraction.	119
V.3	Informations sur les 26 échantillons de poussières sédimentées. NA signifie non disponible.	122
V.4	Teneurs minimale, médiane et maximale dans les échantillons de poussières sédimentées (en ng/g). Quantifié et NA représentent le nombre d'échantillons quantifiés et ceux non disponibles parmi ceux analysés. LD signifie limite de détection, LQ limite de quantification.	125
V.5	Informations sur les 36 échantillons d'eaux grises. NS signifie « nettoyage des sols », VM signifie « vaisselle manuelle », D signifie « douche » et LL signifie « lave-linge ».	132
V.6	Paramètres généraux des différents types d'eaux grises (valeur moyenne, min-max).	132
V.7	Concentrations minimale, médiane et maximale dans les échantillons d'eaux grises particulaire et dissous (en ng/L). Quantifié et NA représentent le nombre d'échantillons quantifiés et ceux non disponibles parmi ceux analysés. LD signifie limite de détection, LQ limite de quantification et les tirets signifient que la substance n'est pas analysée dans la fraction. En raison de la présence de quatre limites de quantification différentes pour chaque type d'eaux grises, certaines valeurs quantifiées sont inférieures aux autres LQ.	136
V.8	Concentrations de substances biocides priorisées en fonction du type d'eaux grises. Quantifiée signifie le nombre de détection de la substance, NA signifie les valeurs non disponibles. Les concentrations minimales, medianes et maximales sont données en ng/L pour la somme des fractions particulaires et dissoutes. Le pourcentage moyen dans la fraction dissoute est fourni lorsque le calcul est possible. Le BAC-C16 n'est pas quantifiable dans la fraction particulaire.	140
VI.1	Dose d'exposition acceptable (AEL) issus des rapports d'évaluation réglementaires biocide et phytopharmaceutique (en nanogrammes par kilo de poids corporel/jour).	148
VI.2	Dose d'exposition acceptable (AEL) calculées avec Equation VI.1 à partir de NOAEL.	150
VI.3	Caractéristiques des cinq profils de personnes exposées étudiés. Les poids sont issus de ([Johnson-Restrepo, 2009]).	150

VI.4 Fractions d'absorption des trois voies d'exposition pour chaque substance. Les fractions en rouge sont considérées égales à 1 en raison de l'absence de données dans les rapports. 157

Liste des abréviations

- ACE** Acétamipride
AcEt Acétate d'éthyle
ADN Acide DésoxyriboNucléique
AEL *Acceptable Exposure Level* (Dose d'exposition acceptable)
AIR *Air Inhalation Rate* (Taux d'inhalation de l'air)
AMM Autorisation de Mise sur le Marché
ANMV Agence Nationale des Médicaments Vétérinaires
ANR Agence Nationale de la Recherche
ANSES Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
ANSM Agence Nationale de Sécurité du Médicament et des produits de santé
BAC Chlorures de benzalkonium
BAC-C10-C16 Mélange de chlorure de benzalkonium C10, C12, C14 et C16
BAC-C12 Chlorure de benzalkonium C12
BAC-C12-C14 Mélange de chlorure de benzalkonium C12 et C14
BAC-C12-C16 Mélange de chlorure de benzalkonium C12, C14 et C16
BAC-C12-C18 Mélange de chlorure de benzalkonium C12, C14, C16 et C18
BAC-C14 Chlorure de benzalkonium C14
BAC-C16 Chlorure de benzalkonium C16
BAC-C16-C18 Mélange de chlorure de benzalkonium C16 et C18
BAC-C18 Chlorure de benzalkonium C18
BAC-C8-C16 Mélange de chlorure de benzalkonium C8, C10, C12, C14 et C16
BAC-C8-C18 Mélange de chlorure de benzalkonium C8, C10, C12, C14, C16 et C18
BFT Bifenthrine
BIT Benzisothiazolinone
BNV-D Banque Nationale des Ventes des Distributeurs
BUS Bain à Ultra-Sons
BW *Body Weight* (Poids corporel)
CAS *Chemical Abstracts Service*
CBY Cybutryne (aussi appelé Irgarol)
CBZ Carbendazime
CMIT Chlorométhylisothiazolinone
CMIT/MIT Mélange de CMIT et MIT en proportion volumique 3:1
COD Carbone Organique Dissous (mgC/L)
ComUE Communauté d'Universités et Établissement
COSV Composé Organique Semi-Volatil
CPMT Cyperméthrine
CPMTa alpha-Cyperméthrine
CPMTb béta-Cyperméthrine

- CPMTt** tétra-Cyperméthrine
CPMTz zéta-Cyperméthrine
CSTB Centre Scientifique et Technique du Bâtiment
D Douche
DAS *Dust Adhered to Skin* (Poussière qui adhère à la peau)
DCM Dichlorométhane
DCOIT Dichloro-octylisothiazolinone
DDA[c] *Didecyldimethylammonium cation* (Cation didécyldiméthylammonium)
DDAB *Didecyldimethylammonium bromide* (Bromure de didécyldiméthylammonium)
DDAC *Didecyldimethylammonium chloride* (Chlorure de didécyldiméthylammonium)
DDAC-C8-C10 Chlorure de di-C8-10-alkyldiméthylammonium
DFB Diflubenzuron
DGPR Direction Générale de la Prévention des Risques
DIR *Dust Ingestion Rate* (Taux d'ingestion de poussières)
DIU Diuron
DMT Deltaméthrine
EC Énergie de collision
EDI *Estimated Daily Intake* (Estimation de la dose quotidienne ingérée)
EF *Exposure Fraction* (Fraction d'exposition)
ESI *Electrospray Ionization* (Ionisation par électronébuliseur)
ESITC École Supérieure d'Ingénieurs des Travaux de la Construction
EUP Eau Ultra Pure
FIP Fipronil
HAP Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HFU Hexaflumuron
HQ *Hazard Quotient* (Quotient de risque)
HVS3 *High Volume Small Surface Sampler* (Échantillonneur de petite surface à volume élevé)
IPBC Iodopropynyl butylcarbamate
IPU Isoproturon
ISIAQ *International Society for Indoor Air Quality and climate* (Société internationale pour la qualité de l'air intérieur et le climat)
ITPE Ingénieur des Travaux Publics de l'État
LD Limite de Détection
LEESU Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains
LL Lave-Linge
LOAEL *Low Observed Adverse Effect Level* (Dose avec faible effet nocif observable)
LQ Limite de Quantification
m/z Rapport masse sur charge
MAE *Microwave-Assisted Extraction* (Extraction assistée par micro-ondes)
MCPP Mécoprop
MCPP(as) Sels d'amine mécoprop
MCPP-P Énantiomère dextrogyre du mécoprop
MeOH Méthanol
MES Matières en suspension
MIT Méthylisothiazolinone
MOS Mode d'Occupation des Sols
MS/MS Spectrométrie de masse en tandem
MTECT Ministère de la Transition Écologique, et de la Cohésion des Territoires
NA *Not Available* (Non disponible)
NOAEL *No Observed Adverse Effect Level* (Dose sans effet nocif observable)

- NS** Nettoyage des Sols
- OIT** Octylisothiazolinone (aussi appelé Octhilinone)
- OPUR** Observatoire d'hydrologie urbaine en Île-de-France (anciennement Observatoire des Polluants Urbains)
- OQAI** Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur
- PFAS** Per- et polyfluoroalkylées
- PM10** Particules de tailles inférieures à 10 µm
- PMT** Perméthrine
- PMTc** cis-Perméthrine
- PMTt** trans-Perméthrine
- PPC** Propiconazole
- PUF** *PolyUrethane Foam* (Mousse en polyuréthane)
- REACH** *Registration, Evaluation, Authorization and restriction of CHemicals* (Enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des substances chimiques)
- RGPD** Règlement Général sur la Protection des Données
- RPB** Règlement sur les Produits Biocides
- RPD** Redevance pour Pollutions Diffuses
- SA** *Skin Area* (Surface de peau exposée par jour)
- SAS** *Statistical Analysis System*
- SIMMBAD** Système informatique pour la mise sur le marché des biocides
- SPE** *Solid Phase Extraction* (Extraction sur phase solide)
- SRSEDPD** Service des Risques Sanitaires liés à l'Environnement, des Déchets et des Pollutions Diffuses
- STEP** STation d'ÉPuration
- TA** Table d'Agitation
- TB** Terbutryne
- TBZ** Terbutylazine
- TEB** Tébuconazole
- TFD4** Tétrapotassium éthylènediaminetétraacétate
- THB** Thiabendazole
- TP** Type de produit
- TQD** Triple QuaDrupôle
- TR** Temps de Rétention
- UE** Union Européenne
- UPEC** Université Paris-Est Créteil
- UPLC** *Ultra Performance Liquid Chromatography* (Chromatographie liquide haute performance)
- VM** Vaisselle Manuelle
- VMC** Ventilation Mécanique Contrôlée
- VTR** Valeur Toxicologique de Référence

Liste des stages

Ci-dessous la liste chronologique des stages réalisés au sein du Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains et qui sont liés à ma thèse :

- **Clément Hamel** (L3, 2022) : Enquête sur la présence de biocides dans la formulation de produits du quotidien et les risques d'exposition liés (Université Paris-Est Créteil)
- **Donna Pinheiro** (M1, 2022) : Analyse de biocides dans les poussières sédimentées intérieures (Sorbonne Université)
- **Aurore Bessette** (M1, 2023) : Substances biocides dans les logements : quantification dans l'air intérieur et modélisation de l'exposition (Sorbonne Université)
- **Amandine Naprix** (M2, 2023) : Contamination des eaux grises par les substances biocides, lien avec les pratiques et rejets environnementaux (Université de Montpellier)
- **Ambre Jacquet** (M2, 2023) : Contamination de l'environnement intérieur par les substances biocides : analyse de poussières sédimentées (Université Paris Cité)
- **Zina Hammi** (L3, 2024) : Enquête sur la présence de substances biocides dans la composition des produits du quotidien et les risques d'exposition liés (Université Paris-Est Créteil)
- **Patricia Lambert** (DEC, 2024) : Rapport de stage de mobilité (Cégep de Lévis, Canada)

Chapitre

Introduction générale

Sommaire

1	Contexte	2
2	Objectifs de la thèse	4
3	Organisation du manuscrit	4
4	Valorisation de la thèse	5

1 Contexte

Depuis 1955 et le symposium de Princeton « Man's Role in Changing the Face of the Earth », puis avec le prix Nobel de Chimie Paul Josef Crutzen, qui a permis sa popularisation, et plus récemment lors du 35^{ème} Congrès géologique international, qui s'est tenu au Cap en 2016, l'anthropocène s'installe progressivement comme une nouvelle « époque géologique ». Eugene F. Stoermer (biogéologue américain) et Paul J. Crutzen ont évoqué pour la première fois ce terme d'anthropocène en 2000. L'anthropocène est la reconnaissance de l'empreinte laissée par les activités anthropiques qui changent la planète de façon permanente. Le début de cette nouvelle ère fait encore débat, mais il se situerait vers 1950. « *Les scientifiques ont observé au cours de ces cinquante dernières années le déclin rapide des fonctions et des services de l'écosystème de la planète, en particulier sa capacité à réguler le climat sur le long terme dans les espaces habitables et cultivables*¹ ».

En 2009, Johan Rockström, directeur du Centre de Résilience de Stockholm, accompagné de 28 chercheurs internationaux mettent au point le concept de limites planétaires [Rockström, 2009]. Ces limites représentent des frontières dans neuf processus du système terrestre (changement climatique, érosion de la biodiversité, perturbation des cycles de l'azote et du phosphore, changement d'usage des sols, cycle de l'eau douce, introduction d'entités nouvelles dans la biosphère, et acidification des océans) qui, si elles sont franchies, pourraient provoquer des transformations environnementales irréversibles. Ayant été mises à jour en 2023, six limites parmi les neuf au total sont dépassées [Richardson, 2023]. L'une d'entre elles correspond aux nouvelles entités, regroupant les organismes génétiquement modifiés, les déchets nucléaires ou encore les micropolluants. Le cas des micropolluants permet d'illustrer combien les activités anthropiques marquent durablement notre environnement et notre santé depuis une soixantaine d'années. Ces molécules chimiques sont initialement utilisées dans la formulation des produits du quotidien en raison de leurs propriétés : conservateurs, colorants, désinfectants, antiseptiques, etc. Janssen *et al.* (2004)² ont montré l'existence d'un lien entre cette exposition au quotidien et plus de 180 maladies humaines différentes. Les micropolluants sont présents en concentrations très faibles dans l'environnement (de l'ordre du ng/L ou µg/L) avec des effets nocifs même à ces faibles concentrations. Ces substances ont des effets négatifs sur l'environnement du fait de leur toxicité, de leur persistance et de leur capacité à s'accumuler³. Plus de 110 000 substances chimiques sont aujourd'hui recensées par l'Union Européenne⁴, comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les polychlorobiphényles, les pharmaceutiques, les phtalates, les biocides, etc. Ces substances, après utilisation, peuvent contaminer l'environnement local puis être transférées vers le milieu récepteur. Leurs origines sont diverses, provenant aussi bien d'activités agricoles, du transport, d'activités industrielles, de produits de lutte contre les nuisibles, de matériaux, ou d'usages domestiques comme les médicaments, les produits désinfectants, les produits de bricolage, etc. Dans cette optique, le règlement REACH « Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals » de l'Union Européenne (UE) a été adopté pour mieux protéger la santé humaine et l'environnement contre les risques liés aux substances chimiques, tout en favorisant la compétitivité de l'industrie chimique de l'UE. Il est entré en vigueur en juin 2007. REACH constitue un changement de paradigme dans la mise sur le marché des nouvelles substances ; la charge de la preuve repose sur les entreprises et plus sur les

1. <https://www.vie-publique.fr/parole-dexpert/271086-terre-climat-quest-ce-que-lanthropocene-ere-geologique> (consulté le 5 décembre 2024)

2. Janssen S., Solomon G. & Schettler T., 2004. Chemical Contaminants and Human Disease : A Summary of Evidence, 28 pages. https://www.healthandenvironment.org/docs/CHE_Toxicants_and_Disease_Database.pdf (consulté le 5 décembre 2024)

3. <https://www.ecologie.gouv.fr/sites/default/files/publications/Synth%C3%A8se%20du%20plan%20micropolluants%20pour%20pr%C3%A9server%20la%20qualit%C3%A9%20des%20eaux%20et%20de%20la%20biodiversit%C3%A9%20%2016211.pdf> (consulté le 5 décembre 2024)

4. <https://www.notre-environnement.gouv.fr/IMG/pdf/13-risques-produits-chimiques-ree-2002.pdf> (consulté le 1 avril 2025)

pouvoirs publics.

Le [LEESU](#) s'intéresse depuis plusieurs années aux micropolluants parmi lesquels les substances biocides dont l'activité « destructrice de la vie » interroge sur les risques pour la santé et l'environnement. Les travaux de thèse de Claudia Paijens (2019) menés dans le cadre du programme [OPUR](#) ont montré (i) que les biocides sont ubiquistes dans les eaux urbaines avec un risque pour le milieu aquatique, (ii) qu'une augmentation des flux de biocides entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne a été constatée pour plusieurs molécules, et (iii) que la présence de plusieurs biocides constitue, soit la signature d'une origine pluviale, via la lixiviation des matériaux du bâti, soit la signature d'usages domestiques [Paijens, 2021 ; Paijens, 2022]. Ces recherches comme d'autres concluent que les sources domestiques de substances biocides semblent avoir été sous-estimées dans les études environnementales [Wieck, 2016 ; Kresmann, 2018 ; Merel, 2018].

Les humains passant en moyenne 67 % de leur temps dans leurs logements [Zeghnoun, 2010], ce constat pose légitimement la question de la contamination de la sphère domestique et celle de l'exposition. Cependant, le nombre d'études évaluant l'exposition domestique demeure faible. Pourtant, les micropolluants sont dangereux pour la santé des individus et pour la préservation de l'environnement [Wicke, 2021 ; Ataei, 2022], d'autant plus que les pratiques impliquant des substances biocides dans la sphère domestique sont assez peu connues à ce jour. En effet, seules trois études à notre connaissance évoquent la question des usages domestiques de substances biocides, à travers différents prismes : celui des produits biocides [Auburtin, 2005], celui de la lutte contre les nuisibles (phytopharmaceutiques, insecticides, traitements des matériaux et des animaux) [Tessier, 2023] et celui des désinfectants [Nunez, 2024]. Les matrices d'intérêt pour évaluer l'exposition dans la sphère domestique sont généralement les poussières sédimentées pour la voie d'exposition « ingestion » [Ali, 2012 ; Shin, 2020 ; Degrendele, 2022] et l'air intérieur pour la voie d'exposition « inhalation » [Berger-Preiß, 2002 ; Bradman, 2007 ; Morgan, 2014]. De plus, la thématique de la qualité de l'air intérieur est en plein essor depuis ces deux dernières décennies. Cela est dû à la prise de conscience par la communauté scientifique des concentrations généralement plus fortes en intérieur qu'en extérieur [Mahler, 2009 ; Hung, 2018 ; Figueiredo, 2021 ; Mu, 2024], et des activités quotidiennes pouvant être sources d'émissions de micropolluants. Les eaux grises comme matrice d'étude permettent quant à elles de s'intéresser aux transferts de substances biocides depuis les logements vers le milieu récepteur aquatique [Deshayes, 2016].

Dans ce contexte, le choix a été fait pour ma thèse de s'intéresser aux usages domestiques de substances biocides et à leur présence dans les environnements intérieurs en se posant la question des risques sanitaires associés à ces usages.

Cette thèse a été menée dans le cadre du projet Biocid@home porté par Adèle Bressy et financé par l'Agence Nationale pour la Recherche ([ANR](#)) en 2021 dont les objectifs étaient de (i) caractériser les usages de biocides dans la sphère domestique, (ii) mesurer les émissions à l'échelle du bâtiment et les risques sanitaires associés, (iii) estimer les flux depuis les logements vers le milieu récepteur et (iv) évaluer des mesures de contrôle à la source. Cette thèse s'inscrit également dans la phase 5 du programme [OPUR](#), un observatoire d'hydrologie urbaine en Île-de-France, qui étudie depuis plus de 30 ans les polluants et micropolluants urbains en s'intéressant aux origines des émissions, aux flux et au devenir des contaminants (action R2.3 sur les polluants émergents dans le continuum urbain). Enfin, des travaux préliminaires de cette thèse ont permis le montage du projet Biocidust, financé en 2022 par la [ComUE](#) Paris-Est, en collaboration avec le [Centre Scientifique et Technique du Bâtiment \(CSTB\)](#), afin d'évaluer la contamination en substances biocides dans les poussières de logements et écoles en Île-de-France et de la comparer avec des échantillons pré-Covid-19.

2 Objectifs de la thèse

Dans le contexte décrit précédemment, ce travail de thèse propose d'étudier, dans la sphère domestique, les pratiques et usages des substances biocides ainsi que la contamination et les risques sanitaires liés à cette contamination en substances biocides. Pour cela, trois objectifs ont été poursuivis :

- **Tout d'abord, la caractérisation qualitative et quantitative des usages en substances biocides à différentes échelles.** Une étude bibliographique a été menée sur les usages décrits dans la littérature, et sur les règlements concernés par les substances biocides priorisées. Des bases de données de consommation à l'échelle nationale ont ensuite été étudiées pour mener une première approche de comparaison quantitative. Cette approche a été complétée par l'acquisition de données de composition des produits à usage domestique mis sur le marché français afin de voir qu'elles sont les substances biocides les plus présentes dans les produits du quotidien. Enfin, un questionnaire a été diffusé afin d'obtenir des informations sur les pratiques des français en rapport avec des produits contenant des substances biocides.
- **Ensuite, la mesure de la contamination en substances biocides dans les logements franciliens pour trois matrices sélectionnées : l'air intérieur, les poussières sédimentées et les eaux grises.** Une étude bibliographique a permis d'évaluer les niveaux de concentrations déjà recensés dans la littérature et les potentiels déterminants. La méthode d'analyse allant du prélèvement à la quantification a été mise en place et validée pour les trois matrices. Des échantillons d'air intérieur, de poussières sédimentées et d'eaux grises ont été analysés par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (UPLC-MS/MS) pour évaluer la contamination des logements franciliens. Une recherche de déterminants des concentrations dans les trois matrices a été menée pour expliquer les niveaux observés.
- **Pour finir, l'estimation de l'exposition aux substances biocides par les habitants et les risques sanitaires associés.** Une méthode standardisée a été mise en place pour calculer les doses journalières ingérées et inhalées en fonction du scénario d'exposition choisi. Les valeurs d'exposition ont été comparées à des valeurs toxicologiques de référence issues de la réglementation pour obtenir un quotient de danger. La première approche « pire-cas » a été complétée par la prise en compte des coefficients d'absorption propres à chaque voie d'exposition et à chaque substance.

3 Organisation du manuscrit

Ce manuscrit s'organise en sept chapitres dont une introduction générale (**Chapitre I**), qui présente le contexte de ces travaux ainsi que le cadre dans lequel ils se sont déroulés, et une conclusion (**Chapitre VII**) qui reprend l'ensemble des résultats marquants et donne des pistes d'orientations futures pour approfondir certaines hypothèses formulées.

Le **Chapitre II** présente un état de l'art sur les substances biocides dans la sphère domestique. Il permet de définir les notions de biocides, substances biocides et produits biocides, et de lister et justifier les substances priorisées dans cette thèse. Il se base sur une étude des différentes réglementations concernées et sur une synthèse de la littérature scientifique concernant les usages de substances biocides, l'occurrence des substances biocides dans l'environnement intérieur et les risques sanitaires et environnementaux liés.

Le **Chapitre III** consiste en une analyse critique des bases de données associées aux différents usages des biocides dans la sphère domestique dans le but d'apporter des éléments de réponses sur les **usages et consommations des substances biocides dans l'espace domestique**.

Le **Chapitre IV** porte sur le **prélèvement et l'analyse des matrices de l'environnement domestique**, il décrit la méthodologie mise en place pour échantillonner et analyser les substances biocides dans trois matrices : l'air intérieur (fractions gazeuse et particulaire), les poussières intérieures sédimentées et les eaux grises (fractions dissoute et particulaire). La démarche qualité pour valider les méthodes est détaillée. La stratégie de traitement des données acquises est également présentée dans ce chapitre.

Le **Chapitre V** synthétise l'ensemble des données acquises et offre des informations sur la **contamination en substances biocides dans les logements franciliens des trois matrices suivies** en s'appuyant sur les méthodes développées au **Chapitre IV**. Pour l'air intérieur, une attention particulière a porté sur la répartition des substances biocides entre les fractions gazeuse et particulaire. De même pour les eaux grises, la répartition entre fractions dissoute et particulaire a été étudiée. Une recherche de déterminants expliquant la variabilité des résultats a également été menée.

Enfin, le **Chapitre VI** permet d'estimer **l'exposition aux substances biocides des habitants et les risques sanitaires** liés à la contamination de la sphère domestique.

4 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, 12th - 16th June 2022, Kuopio, Finland.

Communications orales sans actes :

- Bressy A., Martinache P., Paijens C., Tedoldi D., Bonnaud B., Moilleron R. (2022). Isothiazolinones : from their domestic uses to their release into the environment. 12th Micropol and Ecohazard Conference, 6th - 10th June 2022, Santiago de Compostela, Spain.
- 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. 24e rencontres internationales de l'urbanisme, APEREAU, 6 - 9 Juin 2023, Lausanne, Switzerland.
- Martinache P., Moilleron R., Bressy A. (2023). Quaternary ammonium compounds in indoor environment : links between biocidal uses and contamination. The 18th International Conference on Chemistry and the Environment, 11th – 15th June 2023, Venice, Italy.
- Martinache P., Naprix A., Boudahmane L., Caupos É., Moilleron R., Bressy A. (2024). Contamination en substances biocides des eaux grises domestiques. 26ème 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., Verriele 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

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, 5th – 9th May 2024, Seville, Spain.

Chapitre |||

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

Sommaire

1	Introduction à l'état de l'art et périmètre de la recherche	8
2	Généralités sur les substances biocides	8
2.1	Définition du terme « biocide »	8
2.2	Propriétés physico-chimiques des substances	9
3	Usages des substances biocides sélectionnées	15
3.1	Réglementations	15
3.2	Utilisations dans la construction et l'entretien du bâtiment	20
3.3	Utilisations en milieu domestique	21
4	Occurrence des substances biocides dans l'environnement intérieur	22
4.1	Contamination de l'air intérieur domestique	23
4.2	Contamination des poussières sédimentées domestiques	28
4.3	Contamination des eaux grises domestiques	40
5	Risques associés à la contamination de l'environnement intérieur domestique et devenir environnemental des substances biocides sélectionnées	41
5.1	Transfert vers le corps humain et risques sanitaires	41
5.2	Transfert vers le milieu récepteur et risques environnementaux	42
6	Conclusion sur l'état de l'art	43

1 Introduction à l'état de l'art et périmètre de la recherche

L'objectif de ce chapitre est de synthétiser les connaissances existantes sur la présence de substances biocides dans la sphère domestique, englobant à la fois l'ensemble des activités des occupants et les matériaux du bâtiment. La sphère domestique est connectée directement à l'environnement extérieur par les échanges d'air et de particules, pouvant induire sa contamination par des substances provenant d'usages non domestiques comme l'agriculture [Rodrigues, 2024]. Les usages associés aux pratiques domestiques étant nombreux, la première étape consiste à approfondir les usages pouvant entraîner la présence de substances biocides comme l'utilisation de produits de désinfection, de traitement des plantes, de cosmétiques, de lutte contre les nuisibles, de médicaments humains ou vétérinaires, ou encore des produits pour le traitement des matériaux du bâtiment. Cette approche est présentée à travers le prisme des règlements européens qui définissent pour la plupart des listes de substances autorisées associées aux usages, et par une étude de la littérature scientifique sur le sujet. Afin d'évaluer la contamination de la sphère domestique, trois matrices d'intérêt ont été sélectionnées : l'air intérieur, les poussières sédimentées et les eaux grises. La contamination de celles-ci peut être considérée comme un proxy des usages et par lien de cause à effet des substances pouvant polluer la sphère domestique. Enfin, un résumé du devenir et des effets toxicologiques et écotoxicologiques des biocides est présenté à la fin de cet état de l'art pour faire le point concernant les risques associés à la présence de ces substances.

Deux tiers des substances biocides sélectionnées dans cette étude sont issues d'une priorisation conduite par Claudia Paijens en se fondant sur les usages courants des substances biocides dans les matériaux du bâtiment, de leur (éco)toxicité, de leur présence dans l'environnement ainsi que la faisabilité technique du suivi analytique [Paijens, 2020a]. Cette liste de 18 substances priorisées a été complétée par quatre pyréthrinoïdes, deux ammoniums quaternaires, deux urées, un azole, un néonicotinoïde et un phénylpyrazole en raison principalement de leurs usages en tant qu'insecticides [Mahler, 2009 ; Lewis, 2017 ; Wang, 2019a ; Tessier, 2023], additifs alimentaires [Mizutani, 1990] et désinfectants [Zheng, 2020] dans la sphère domestique. Les 29 substances choisies sont : deltaméthrine (**DMT**), bifenthrine (**BFT**), cyperméthrine (**CPMT**), perméthrine (**PMT**), tébuconazole (**TEB**), thiabendazole (**THB**), propiconazole (**PPC**), cybutryne (**CBY**), terbutryne (**TB**), terbutylazine (**TBZ**), acétamipridine (**ACE**), fipronil (**FIP**), mécoprop (**MCPP**), diuron (**DIU**), diflubenzuron (**DFB**), hexaflumuron (**HFU**), isoproturon (**IPU**), carbendazime (**CBZ**), butylcarbamate d'iodopropynyle (**IPBC**), benzisothiazolinone (**BIT**), 5-chloro-2-méthyl-4-isothiazolin-3-one ou chlorométhylisothiazolinone (**CMIT**), méthylisothiazolinone (**MIT**), 4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one ou dichlorooctylisothiazolinone (**DCOIT**), octhilinone ou octylisothiazolinone (**OIT**), chlorure de benzalkonium C-12 (**BAC-C12**), chlorure de benzalkonium C-14 (**BAC-C14**), chlorure de benzalkonium C-16 (**BAC-C16**), chlorure de benzalkonium C-18 (**BAC-C18**), bromure de didécyldiméthylammonium (**DDAB**).

2 Généralités sur les substances biocides

2.1 Définition du terme « biocide »

L'évocation du terme « biocide » se heurte à une ambiguïté sémantique selon que l'on se réfère à l'action (substance qui d'un point de vue étymologique signifie « tuer la vie ») ou au produit commercial qui est lié à un usage réglementé. Cette thèse propose donc de définir les substances biocides comme des molécules destinées à lutter contre divers organismes jugés nuisibles (champignons, bactéries, virus, rongeurs, insectes, etc.) indépendamment de leur usage. La commercialisation et la mise sur le marché des produits contenant des substances biocides dépend à l'échelle européenne des réglementations qui

régissent leurs usages : produits phytopharmaceutiques¹, produits biocides², produits détergents³, produits cosmétiques⁴, produits pharmaceutiques⁵, produits vétérinaires⁶. Dans tous ces produits et usages, la substance biocide peut être présente en tant que principe actif (molécule qui réalise l'action principale désirée du produit) ou en tant que conservateur (molécule qui augmente la durée d'utilisation du produit). Les produits biocides sont les produits contenant des substances biocides utilisés selon les usages définis par le règlement biocide n°528/2012 de l'UE. Ces définitions permettent de faire la distinction entre usage final du produit et action de la substance.

2.2 Propriétés physico-chimiques des substances

2.2.1 Structure

Vingt-neuf substances biocides réparties en dix familles chimiques ont été étudiées (Tableau II.1). Chaque famille possède des caractéristiques propres et des actions différentes (herbicides, insecticides, fongicides, etc.) qui découlent directement de leur structure chimique.

TABLE II.1 – Structure et identification des 29 substances biocides priorisées.

Famille chimique	Nom	Acronyme	Numéros CAS	Formule topologique
Ammonium quaternaire	Chlorure de benzalkonium C12	BAC-C12	139-07-1	
	Chlorure de benzalkonium C14	BAC-C14	139-08-2	
	Chlorure de benzalkonium C16	BAC-C16	122-18-9	
	Chlorure de benzalkonium C18	BAC-C18	122-19-0	
	Bromure de didécyldiméthylammonium	DDAB	2390-68-3	

1. Règlement (CE) N°1107/2009 du Parlement Européen et du Conseil du 21 octobre 2009 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques et abrogeant les directives 79/117/CEE et 91/414/CEE du Conseil

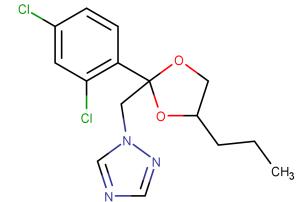
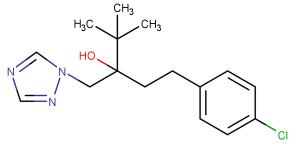
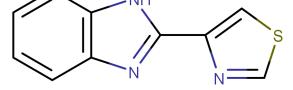
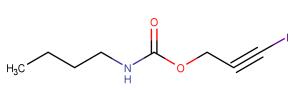
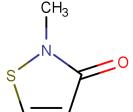
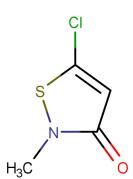
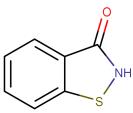
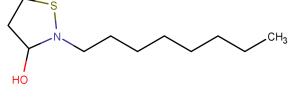
2. Règlement (UE) N°528/2012 du Parlement Européen et du Conseil du 22 mai 2012 concernant la mise à disposition sur le marché et l'utilisation des produits biocides

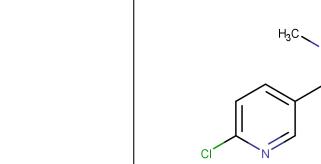
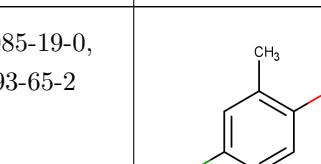
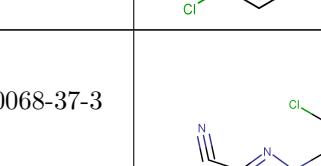
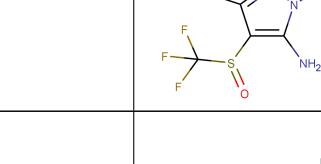
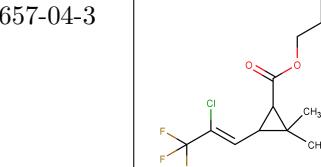
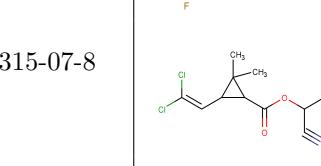
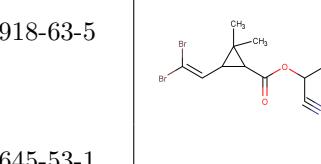
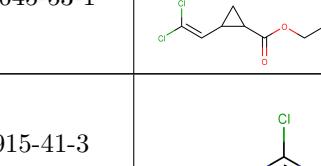
3. Règlement (CE) N°648/2004 du Parlement Européen et du Conseil du 31 mars 2004 relatif aux détergents

4. Règlement (CE) N°1223/2009 du Parlement Européen et du Conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques

5. Directive 2001/83/CE du Parlement Européen et du Conseil du 6 novembre 2001 instituant un code communautaire relatif aux médicaments à usage humain

6. Règlement (UE) 2019/6 du Parlement Européen et du Conseil du 11 décembre 2018 relatif aux médicaments vétérinaires et abrogeant la directive 2001/82/CE

Famille chimique	Nom	Acronyme	Numéros CAS	Formule topologique
Azole	Propiconazole	PPC	60207-90-1	
	Tébuconazole	TEB	107534-96-3	
	Thiabendazole	THB	148-79-8	
Carbamate	Carbendazime	CBZ	10605-21-7	
	Butylcarbamate d'iodopropynyle	IPBC	55406-53-6	
Isothiazolinone	Méthyl-isothiazolinone	MIT	2682-20-4	
	Chloro-méthyl-isothiazolinone	CMIT	26172-55-4	
	Benzisothiazolinone	BIT	2634-33-5	
	Octylisothiazolinone	OIT	26530-20-1	
	Dichloro-octyl-isothiazolinone	DCOIT	64359-81-5	

Famille chimique	Nom	Acronyme	Numéros CAS	Formule topologique
Néonicotinoïde	Acétamipridine	ACE	135410-20-7	
Phénoxy acide	Mécoprop	MCPP	7085-19-0, 93-65-2	
Phénylpyrazole	Fipronil	FIP	120068-37-3	
Pyréthrinoïde	Bifenthrine	BFT	82657-04-3	
	Cyperméthrine	CPMT	52315-07-8	
	Deltaméthrine	DMT	52918-63-5	
	Perméthrine	PMT	52645-53-1	
Triazine	Terbutylazine	TBZ	5915-41-3	

Famille chimique	Nom	Acronyme	Numéros CAS	Formule topologique
	Terbutryne	TB	886-50-0	
	Cybutryne	CBY	28159-98-0	
Urée	Diuron	DIU	330-54-1	
	Isoproturon	IPU	34123-59-6	
	Hexaflumuron	HFU	86479-06-3	
	Diflubenzuron	DFB	35367-38-5	

Toutes les substances présentées dans le Tableau II.1 possèdent un numéro *Chemical Abstracts Service (CAS)* propre, attribué par la division autonome de l'*American Chemical Society* (les substances ayant plusieurs numéros *CAS* s'expliquent par un changement de leur numéro *CAS*, les deux numéros sont donc fournis). Il est cependant important de préciser que des mélanges de substances possèdent un numéro *CAS* propre, attribué en fonction des substances présentes et des concentrations. Les ammoniums quaternaires souvent présents en mélange dans les produits commerciaux possèdent donc des numéros *CAS* différents de ceux du Tableau II.1. De même, les isomères des substances possèdent souvent des numéros *CAS* propres. Ainsi, pour l'étude des usages à venir, via des bases de données réglementaires, le Tableau II.2

recense les numéros des mélanges et isomères impliquant au moins une des 29 substances biocides. Le cas du **DDAB** et du **DDAC** est particulier. En effet, l'analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse haute résolution quantifie le cation didécyldiméthylammonium, ne faisant pas la différence entre les deux substances [Bassarab, 2011]. Le choix a donc été fait de conserver les deux substances pour l'étude des usages, et d'utiliser l'appellation **DDA[c]** pour les concentrations dans les logements ([c] signifiant cation). Dans la suite du manuscrit, les 47 numéros **CAS** seront utilisés pour étudier les usages sur la base de la présence des 29 substances biocides considérées soit individuellement soit dans un mélange.

TABLE II.2 – Identification des substances en mélange et isomères concernés par les 29 substances biocides priorisées.

Famille chimique	Nom	Acronyme	Numéros CAS
Ammonium quaternaire	Chlorure de benzyl-C8-16-alkyldiméthylammonium	BAC-C8-C16	8001-54-5, 68424-84-0
	Chlorure de benzyl-C8-18-alkyldiméthylammonium	BAC-C8-C18	63449-41-2
	Chlorure de benzyl-C10-16-alkyldiméthylammonium	BAC-C10-C16	68989-00-4
	Chlorure de benzyl-C12-14-alkyldiméthylammonium	BAC-C12-C14	85409-22-9
	Chlorure de benzyl-C12-16-alkyldiméthylammonium	BAC-C12-C16	68424-85-1
	Chlorure de benzyl-C12-18-alkyldiméthylammonium	BAC-C12-C18	68391-01-5, 68391-01-05
	Chlorure de benzyl-C16-18-alkyldiméthylammonium	BAC-C16-C18	68607-20-5
	Chlorure de didécyldiméthylammonium	DDAC	7173-51-5
	Chlorure de di-C8-10-alkyldiméthylammonium	DDAC-C8-C10	68424-95-3
Iothiazolinone	Mélange CMIT + MIT (3 :1)	CMIT/MIT	55965-84-9
Phénoxy acide	Isomère mécoprop-P	CPP-P	16484-77-8
	Sels d'amine mécoprop	CPP(as)	32351-70-5
Pyréthrinoïde	Cyperméthrine alpha	CPMTa	67375-30-8
	Cyperméthrine bêta	CPMTb	65731-84-2
	Cyperméthrine théta	CPMTt	65732-07-2, 71697-59-1
	Cyperméthrine zêta	CPMTz	97955-44-7
	Cis-perméthrine	PMTC	61949-76-6
	Trans-perméthrine	PMTr	61949-77-7

2.2.2 Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques des molécules sont des données nécessaires pour comprendre la dynamique d'un composé dans l'environnement. Le Tableau II.3 présente la masse molaire (en g/mol), le log Kow (coefficient de partage octanol-eau à pH=7 et 20°C), la solubilité dans l'eau (en mg/L), la

pression de vapeur saturante (en mPa à 20°C) et la constante de Henry (en Pa.m³/mol à 25°C) pour les 29 substances biocides sélectionnées (le DDA[c] étant représenté par le DDAB et le DDAC).

TABLE II.3 – Propriétés physico-chimiques des 29 substances biocides sélectionnées : masse molaire, log Kow, solubilité dans l'eau, pression de vapeur et constante de Henry (ND = Non disponible).

Acronyme	Masse molaire (g/mol)	log Kow (pH=7, 20°C)	Solubilité dans l'eau (mg/L)	Pression de vapeur saturante (mPa, 20°C)	Constante de Henry (Pa · m ³ /mol, 25°C)
ACE	222,67 ^{p,q}	0,8 ^{a,l}	$2,95 \times 10^3$ ^a	$1,73 \times 10^{-4}$ ^a	$5,3 \times 10^{-8}$ ^a
BAC-C12	399,99 ^c	2,93 ^c	ND	ND	ND
BAC-C14	368,05 ^{c,r}	3,91 ^c	$1,10^5$ ^t	$4,8 \times 10^{-5}$ ^{y*}	$1,3 \times 10^{-6}$ ^y
BAC-C16	396,1 ^{c,r}	4,89 ^c	$8,5 \times 10^3$ ^u	ND	ND
BAC-C18	424,1 ^r	3,23 ^{c,f}	ND	ND	ND
BFT	422,88 ^{p,r}	6,6 ^a	1×10^{-3} ^a	$1,78 \times 10^{-2}$ ^a	$7,74 \times 10^{-5}$ ^a
BIT	151,18 ^p	0,64 ^{c,d,e}	$2,14 \times 10^4$ ^{y*}	$1,5 \times 10^1$ ^k	7×10^{-4} ^{ac}
CBY	253,37 ^p	3,95 ^b	7 ^{b,v}	$8,8 \times 10^{-2}$ ^k	$5,4 \times 10^{-4}$ ^{ac}
CBZ	191,21 ^p	1,48 ^a	8 ^{a,w}	9×10^{-2} ^a	$3,6 \times 10^{-3}$ ^a
CMIT	148,97 ^c	-0,34 ^{c,g}	7×10^5 ^x	$2,4 \times 10^3$ ^{ab*}	5×10^{-4} ^y
CPMT	416,3 ^{p,r}	5,55 ^a	9×10^{-3} ^a	$6,78 \times 10^{-3}$ ^a	$3,1 \times 10^{-1}$ ^a
DCOIT	282,2 ^r	3,59 ^{c,h}	$1,4 \times 10^1$ ^r	$3,07 \times 10^{-1}$ ^{ac}	$1,9 \times 10^{-2}$ ^{ac}
DDAB	361,5 ⁱ	0 ⁱ	ND	ND	ND
DDAC	362,10 ^r	1,00 ^b	$5,00 \times 10^5$ ^a	$5,90 \times 10^{-3}$ ^a	$4,30 \times 10^{-9}$ ^a
DFB	310,68 ^p	3,89 ^{a,l}	8×10^{-2} ^a	$1,2 \times 10^{-4}$ ^a	$4,7 \times 10^{-4}$ ^a
DIU	233,09 ^p	2,87 ^a	$3,56 \times 10^1$ ^a	$1,15 \times 10^{-3}$ ^a	2×10^{-6} ^a
DMT	505,2 ^{p,r}	4,6 ^a	2×10^{-4} ^a	$1,24 \times 10^{-5}$ ^a	$3,1 \times 10^{-2}$ ^a
FIP	437,15 ^p	3,75 ^a	3,78 ^a	2×10^{-3} ^a	$2,31 \times 10^{-4}$ ^a
HFU	461,14 ^p	5,68 ^{k,l,m}	$2,7 \times 10^{-2}$ ^{k,m}	$5,9 \times 10^{-2}$ ^k	1,01 ^k
IPBC	281,1 ^q	2,81 ^{e,g,j}	$1,56 \times 10^2$ ⁱ	$2,4 \times 10^{-1}$ ^{aa}	7×10^{-4} ^{ac}
IPU	206,28 ^p	2,5 ^a	$7,02 \times 10^1$ ^a	$5,5 \times 10^{-3}$ ^a	$1,46 \times 10^{-5}$ ^a
MCPP	214,65 ^p	-0,19 ^a	$2,5 \times 10^5$ ^a	1,6 ^a	$2,2 \times 10^{-4}$ ^a
MIT	115,2 ^q	-0,83 ^{c,g}	$5,36 \times 10^5$ ^{y*}	$8,26 \times 10^1$ ^{ab*}	5×10^{-3} ^{ac}
OIT	213,34 ^p	2,45 ^{c,d,k,m}	5×10^2 ^{k,l}	4,9 ^k	$2,09 \times 10^{-3}$ ^k
PMT	391,3 ^{p,r}	6,1 ^{b,n}	2×10^{-1} ^b	7×10^{-3} ^b	$1,89 \times 10^{-1}$ ^{b,s}
PPC	342,22 ^p	3,72 ^{a,c,o}	$1,5 \times 10^2$ ^a	$5,6 \times 10^{-2}$ ^a	$9,2 \times 10^{-5}$ ^a
TB	241,36 ^{p,r}	3,66 ^a	$2,5 \times 10^1$ ^{a,z}	$1,3 \times 10^{-1}$ ^a	$1,5 \times 10^{-3}$ ^{k,s}
TBZ	229,71 ^p	3,4 ^a	6,6 ^a	$1,52 \times 10^{-1}$ ^a	$2,3 \times 10^{-3}$ ^a
TEB	307,82 ^p	3,7 ^{a,c,j}	$3,6 \times 10^1$ ^{a,o}	$1,3 \times 10^{-3}$ ^a	1×10^{-5} ^a
THB	201,25 ^p	2,39 ^a	$3,0 \times 10^1$ ^a	$5,3 \times 10^{-4}$ ^a	$3,7 \times 10^{-6}$ ^a

Acronyme	Masse molaire (g/mol)	log Kow (pH=7, 20°C)	Solubilité dans l'eau (mg/L)	Pression de vapeur saturante (mPa, 20°C)	Constante de Henry (Pa · m ³ /mol, 25°C)
<p>Sources : a : Données réglementaires vérifiées [Lewis, 2016] ; b : Données vérifiées [Lewis, 2016] ; c : [Götz, 2010] ; d : [Chen, 2012] ; e : [Wittmer, 2010] ; f : [Hansch, 1995] ; g : [INERIS, 2011] ; h : [Bollmann, 2014b] ; i : [Juergensen, 2000] ; j : [Wick, 2010] ; k : Données non vérifiées de source connue [Lewis, 2016] ; l : [MacBean, 2008] ; m : [Tomlin, 1997] ; n : [Esteve-Turrillas, 2006] ; o : [Tomlin, 2003] ; p : IUPAC [Lewis, 2016] ; q : [Paijens, 2019] ; r : [Biotechnology Information, 2022] ; s : [Esteve-Turrillas, 2009] ; t : [Merck, 2022] ; u : [Biotechnology, 2022] ; v : [Tóth, 1996] ; w : [Bonnard, 2009] ; x : [Health, 2009] ; y : [US EPA, 2015] ; z : [Yalkowsky, 2003] ; aa : [Office of prevention, 1997] ; ab : [Office of prevention, 1998] ; ac : [Bollmann, 2014a]</p> <p>* = Valeur pour une température de 25°C</p>					

Le log Kow a des valeurs comprises entre -0,83 pour le **MIT** et 5,68 pour le **HFU**. Au total, seize substances sont liposolubles (log Kow supérieur à 3) : **BAC-C14**, **BAC-C16**, **BAC-C18**, **BFT**, **CBY**, **CPMT**, **DCOIT**, **DFB**, **DMT**, **FIP**, **HFU**, **PMT**, **PPC**, **TB**, **TBZ** et **TEB**. La solubilité dans l'eau des 29 substances biocides prioritaires s'étend de 2.10^{-4} mg/L pour la **DMT** à 7.10^5 mg/L pour le **CMIT**. Dix-neuf substances sont très peu solubles (solubilité dans l'eau inférieure à 1 000 mg/L) : **BFT**, **CBY**, **CBZ**, **CPMT**, **DCOIT**, **DFB**, **DIU**, **DMT**, **FIP**, **HFU**, **IPBC**, **IPU**, **OIT**, **PMT**, **PPC**, **TB**, **TBZ**, **TEB** et **THB**. Les cinq substances ayant les solubilités les plus fortes sont solubles dans l'eau (supérieure à 10^5 mg/L) : **BAC-C14**, **CMIT**, **DDAC**, **MCPP** et **MIT**. Concernant la volatilité des composés organiques, ils sont qualifiés de semi-volatils lorsque leur pression de vapeur saturante est comprise entre 10^{-6} et 10^4 mPa [Weschler, 2008]. Cela concerne 26 substances parmi les 29 prioritaires (les trois restantes n'ayant pas de valeurs de pression de vapeur saturante).

3 Usages des substances biocides sélectionnées

Les usages des substances biocides sélectionnées ont été étudiés à partir des réglementations qui régissent leurs usages (3.1) puis à partir des informations de la littérature scientifique concernant leurs usages dans la construction et l'entretien des bâtiments (3.2), et enfin leurs usages domestiques (3.3).

3.1 Réglementations

3.1.1 Règlement sur les produits biocides

Le **RPB** permet d'encadrer la circulation des produits biocides au sein de l'Union Européenne en rendant obligatoire la détention d'une **Autorisation de Mise sur le Marché (AMM)** pour commercialiser un produit. Elle classe les produits biocides en 22 types de produits **TP** répartis au sein de quatre familles : les désinfectants, les produits de protection, les produits de lutte contre les nuisibles et les autres produits biocides Tableau II.4). L'autorisation de mise sur le marché d'un produit biocide vaut pour un seul **Type de produit (TP)** à la fois. Un produit biocide concerné par plusieurs **TP** doit donc obtenir autant d'autorisations de mise sur le marché que de **TP**. Un même produit biocide peut donc être autorisé pour un **TP** et interdit pour un autre. Les substances biocides utilisées dans ces produits doivent aussi être autorisées pour chaque **TP** concerné. Depuis la mise en place du **RPB** (en 2012), toutes les anciennes et nouvelles substances biocides sont examinées par les instances sanitaires de chaque pays membre

de l'Union Européenne afin de déterminer leur nocivité et les types de produits dans lesquels elles sont autorisées. Cependant, comme les examens ou réexamens peuvent prendre du temps, les anciennes substances et les nouvelles en attente de décision sont autorisées sur le marché.

Le Tableau II.5 ne recense que les substances (Tableau II.1) ou mélanges (Tableau II.2) mentionnés dans le RPB. Parmi eux, quatre concernent un type de produit non approuvé (CBZ, BIT, CBY, DDAC-C8-C10). La Figure II.1 regroupe ces substances ou mélanges en fonction des 22 types de produits et de leur statut d'approbation. Ainsi, les substances ou produits de notre étude sont présents en plus grand nombre dans les produits de protection (TP06 à TP13), suivis des désinfectants (TP01 à TP05), puis les produits de lutte contre les nuisibles (TP14 à TP20) et enfin les autres produits biocides (TP21 et TP22).

TABLE II.4 – Classification des 22 types de produits biocides en quatre familles (Source : RPB).

Famille	N° du TP	Définition du type
Désinfectants	1	Hygiène humaine
	2	Désinfectants et algicides non destinés à l'application sur humain/animal
	3	Hygiène vétérinaire
	4	Alimentation
	5	Eau potable
Produits de protection	6	Conservation des produits pendant le stockage
	7	Conservation des films
	8	Conservation du bois
	9	Conservation des matériaux en fibres, cuir, caoutchouc et polymères
	10	Conservation des matériaux de construction
	11	Conservation des liquides de refroidissement et systèmes de traitement
	12	Anti-moisissures
Produits de lutte contre les nuisibles	13	Produits de protection des fluides de travail ou de coupe
	14	Rodenticides
	15	Avicides
	16	Molluscicides, vermicides et autres produits contrôlant les invertébrés
	17	Piscicides
	18	Insecticides, acaricides et autres produits contrôlant les arthropodes
Autres produits biocides	19	Répulsifs et appâts
	20	Contrôle des autres vertébrés
Autres produits biocides	21	Produits anti-salissures
	22	Taxidermie et embaumements

TABLE II.5 – Liste des types de produits concernés par les substances ou mélanges présents dans le RPB (consulté le 17 juillet 2024). Les types de produit non approuvés pour les substances ou mélanges sont en rouge, les expirés en bleu, les non évalués en noir et les approuvés en violet.

Acronyme	Types de produit
CBZ	TP07 – TP09 – TP10
TEB	TP07 – TP08 – TP10
FIP	TP18
ACE	TP18
THB	TP07 – TP08 – TP09 – TP10

Acronyme	Types de produit
CMIT	TP06
BIT	TP02 – TP06 – TP09 – TP10 – TP11 – TP12 – TP13
OIT	TP06 – TP07 – TP08 – TP09 – TP10 – TP11 – TP13
MIT	TP06 – TP11 – TP12 – TP13
CBY	TP21
DIU	TP07 – TP10
IPU	TP07 – TP10
DFB	TP18
CPMT	TP08 – TP18
PMT	TP08 – TP18
DMT	TP18
IPBC	TP06 – TP07 – TP08 – TP09 – TP10 – TP13
CMIT/MIT	TP02 – TP04 – TP06 – TP11 – TP12 – TP13
PPC	TP07 – TP08 – TP09
DCOIT	TP07 – TP08 – TP09 – TP10 – TP11 – TP21
CPMTa	TP18
BAC-C12-C18	TP01 – TP02 – TP03 – TP04 – TP10 – TP11 – TP12 – TP22
BAC-C12-C16	TP01 – TP02 – TP03 – TP04 – TP08 – TP10 – TP11 – TP12 – TP22
DDAC-C8-C10	TP01 – TP02 – TP03 – TP04 – TP05 – TP06 – TP10 – TP11 – TP12
DDAC	TP01 – TP02 – TP03 – TP04 – TP06 – TP08 – TP10 – TP11 – TP12
BFT	TP08
BAC-C12-C14	TP01 – TP02 – TP03 – TP04 – TP10 – TP11 – TP12 – TP22
HFU	TP18
TB	TP07 – TP09 – TP10

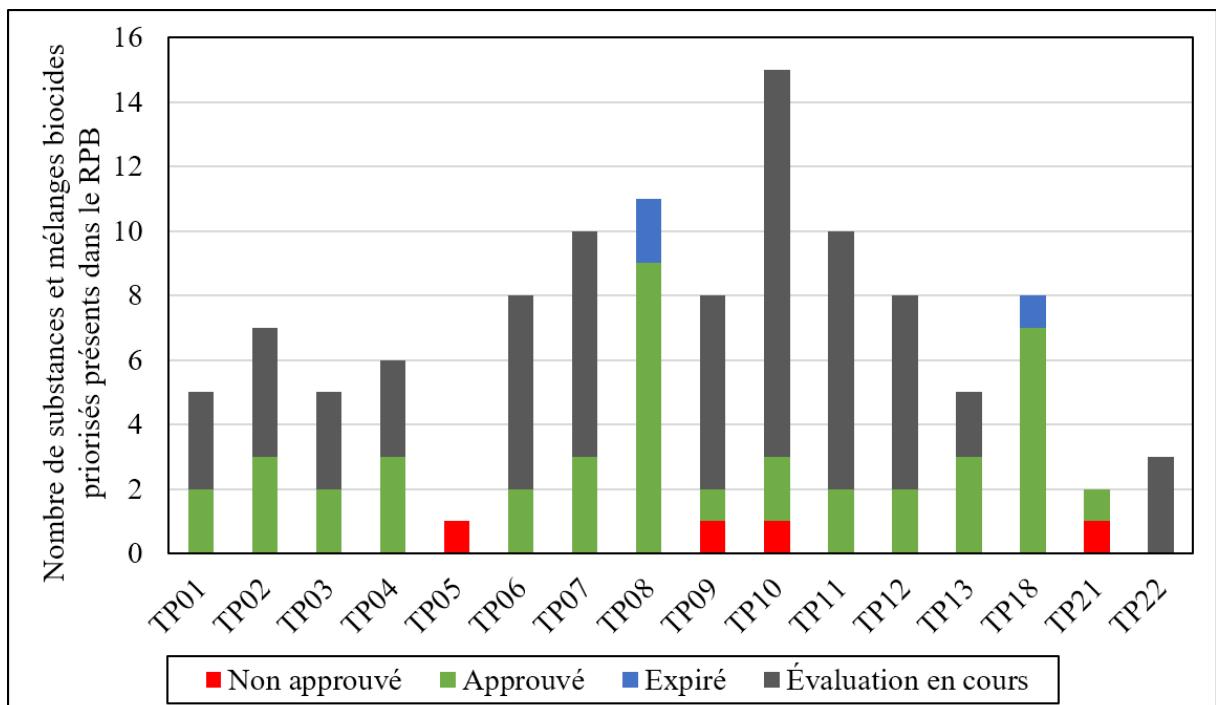


FIGURE II.1 – Nombre de substances ou mélanges présents dans le RPB (consulté le 17 juillet 2024) en fonction de leur statut (Non approuvé, expiré, évaluation en cours, approuvé) et du type de produit.

3.1.2 Règlement sur les produits phytopharmaceutiques

Le règlement n°1107/2009 du Parlement européen et du conseil concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques impose à ces produits d'obtenir des autorisations de mise sur le marché et de contenir des substances approuvées par les instances européennes. Elles sont délivrées par le ministère de l'agriculture de chaque état membre de l'Union Européenne, ou les entités sous leurs tutelles. Pour la France, c'est l'[Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail \(ANSES\)](#) qui est chargée de délivrer ces autorisations de mise sur le marché. Le Tableau II.6 met en évidence les substances autorisées et interdites par la réglementation suite aux évaluations effectuées par les pays membres. Au total, sept substances de la liste sélectionnée sont autorisées au 25 juillet 2024 contre seize interdites depuis plus ou moins longtemps. Les substances non mentionnées n'ont jamais été utilisées dans le cadre des phytopharmaceutiques.

TABLE II.6 – Liste des substances biocides ou mélanges sélectionnés autorisés et interdits (Source : EU Pesticides Database, consultée le 25 juillet 2024).

Acronyme	Statut phytopharmaceutique
CBZ	Interdit en 2014
TEB	Autorisé
FIP	Interdit
BAC	Interdit
DDAC	Interdit en 2013
ACE	Autorisé
THB	Autorisé
MCPP	Interdit en 2017
MCPP-P	Autorisé
DIU	Interdit en 2020
IPU	Interdit en 2016
DFB	Interdit en 2020
CPMT	Autorisé
CPMTa	Interdit en 2021
CPMTb	Interdit
CPMTz	Interdit en 2020
PMT	Interdit
DMT	Autorisé
TBZ	Autorisé
PPC	Interdit en 2018
BFT	Interdit en 2019
HFU	Interdit
TB	Interdit

La loi Labbé du 6 février 2014 interdit les produits phytopharmaceutiques de synthèse à la vente aux établissements publics depuis le 1^{er} janvier 2017 et aux particuliers depuis le 1^{er} janvier 2019. Néanmoins, certains foyers possédant un jardin peuvent conserver chez eux des produits phytopharmaceutiques pendant plusieurs années et donc être en possession de substances maintenant interdites sans en avoir conscience [Auburtin, 2005 ; Tessier, 2023].

3.1.3 Règlement sur les produits cosmétiques

L'usage des substances biocides dans les cosmétiques est soumis au règlement n°1223/2009 du Parlement européen et du Conseil relatif aux produits cosmétiques. Il liste les substances autorisées dans le cadre de l'usage cosmétique comme substance active ou conservateur en leur associant des concentrations maximales ainsi que des recommandations d'usages. Six des 47 substances ou mélanges biocides d'intérêt sont autorisés avec restrictions d'utilisation et de concentration (Tableau II.7). Le pourcentage maximal autorisé est de 3 % (en masse). Ce pourcentage est inférieur à 0,1 % (en masse) pour les substances biocides utilisées en tant que conservateurs.

TABLE II.7 – Caractéristiques réglementaires des substances biocides priorisées autorisées dans les produits cosmétiques (Source : règlement n°1223/2009).

Acronyme	Type de produit	Concentration maximale	Autres restrictions	Conservateur
BAC-C12-C18 BAC-C12-C16 BAC-C12-C14	Produits à rincer pour les cheveux et la pilosité faciale	3 % (en chlorure de benzalkonium)	Dans le produit fini, les concentrations de chlorure, de bromure et de saccharinate de benzalkonium dont la chaîne alkyle est égale ou inférieure à C14, ne doivent pas dépasser 0,1 % (exprimées en chlorure de benzalkonium). À des fins autres qu'inhiber le développement de micro-organismes dans le produit. Cette fin doit ressortir de la présentation du produit.	NON
CMIT/MIT	Produits à rincer	0,0015 % (d'un mélange dans un rapport 3 :1 de CMIT et de MIT)	X	OUI
BAC-C12-C18 BAC-C12-C16 BAC-C12-C14	X	0,1 % (en chlorure de benzalkonium)	X	OUI
IPBC	a) Produits à rincer b) Produits sans rinçage c) Déodorants antiperspirants	a) 0,02 % b) 0,01 % c) 0,0075 %	Ne pas utiliser pour les produits bucco-dentaires et les produits pour les lèvres. a) Ne pas utiliser dans des produits pour les enfants âgés de moins de 3 ans, sauf dans des produits de bain/des gels de douche et des shampoings. b) Ne pas utiliser dans les lotions et crèmes pour le corps. b) et c) Ne pas utiliser dans des produits pour les enfants âgés de moins de 3 ans.	OUI
MIT	Produits à rincer	0,0015 %	X	OUI

3.1.4 Règlement sur les produits détergents

Le règlement n°648/2004 du Parlement européen et du Conseil relatif aux détergents établit une définition des détergents comme rassemblant toutes les substances ou préparations contenant des savons et/ou d'autres agents de surface destinés à des processus de lavage et de nettoyage, mais aussi les « préparations auxiliaires de lavage », les « produits adoucissants ou assouplissants pour le linge », les « préparations de nettoyage » et les « autres préparations de nettoyage et de lavage ». Cette réglementation vise à harmoniser le marché des produits détergents au sein de l'Union Européenne tout en renforçant la protection des usagers. Cela passe par une biodégradabilité des agents tensio-actifs ainsi qu'un étiquetage normé pour les détergents à usages domestique et professionnel. Les substances biocides entrent dans la composition des produits détergents en tant que conservateurs mais aussi comme substances actives (désinfectants principalement). Ces deux catégories sont obligatoirement indiquées sur les emballages. Même si « la réglementation n'exige pas que la totalité des ingrédients figurent sur les produits ménagers »⁷, certaines des substances biocides sélectionnées sont indiquées en raison de leurs potentiels allergènes et irritants (comme par exemple les isothiazolinones). Cette réglementation ne liste pas de substances autorisées ou interdites.

3.1.5 Règlement sur les produits vétérinaires

La récente réglementation européenne 2019/6 relative aux médicaments vétérinaires vise à harmoniser les réglementations et pratiques des états membres. Pour cela, elle se fixe plusieurs objectifs : améliorer la sécurité et la disponibilité des médicaments vétérinaires, consolider la lutte contre la résistance aux antimicrobiens, diminuer la charge administrative et améliorer le marché intérieur à l'UE. Des actions ont donc été menées comme la création d'une base de données de l'UE (Union product database), une nouvelle base de données de pharmacovigilance européenne (Eudravigilance Veterinary) ou encore l'insertion de la notion d'antibiorésistance dans l'évaluation des médicaments vétérinaires (avec la balance bénéfice-risque). Les médicaments vétérinaires nécessitent également une AMM pour être commercialisés. Une de leur spécificité est que les AMM autorisées sont valables indéfiniment (contrairement au règlement phytopharmaceutique dont les AMM possèdent une date d'expiration). En s'intéressant à la base de données de l'Agence Nationale des Médicaments Vétérinaires (ANMV) sur les médicaments vétérinaires (consultée le 11 juillet 2024), cinq substances biocides de notre liste s'y trouvent : perméthrine (chien/chat), deltaméthrine (bovin/poisson/chien/chat), cyperméthrine (cheval/bovin/mouton/saumon), thiabendazole (mouton/chèvre/bovin/cochon/volaille/chien/chat) et fipronil (animaux domestiques dont chat et chien).

3.2 Utilisations dans la construction et l'entretien du bâtiment

Après avoir étudié les réglementations, une recherche bibliographique sur les utilisations des substances biocides sélectionnées dans le cadre de la construction de bâtiment et de l'entretien de ceux-ci a été menée pour mieux cerner les sources de contamination éventuelle. Une revue de la littérature ayant déjà abordé cette question [Paijens, 2020b], un résumé en est présenté ci-après.

Les substances biocides peuvent être utilisées comme traitement sur les toitures avec la volonté d'éliminer les mousses [Gromaire, 2015]. Les ammoniums quaternaires sont particulièrement utilisés pour cet usage, en particulier les chlorures de benzalkoniums. D'autres substances comme la Terbutryne, l'OIT et le DCOIT sont également utilisés pour ces types de traitement, mais également dans les peintures pour

⁷. https://www.francetvinfo.fr/sante/environnement-et-sante/le-toxiscore-pour-les-produits-menagers-est-une-bonne-nouvelle-mais-doit-etre-obligatoire-pour-tous-les-produits-detergents-estime-l-ufc-que-choisir_4615093.html (consulté le 4 mai 2022)

toitures [Voorde, 2012]. Le **DIU**, la **CBZ**, l'**IPBC** et le **PPC** sont aussi évoqués dans la littérature comme rentrant dans la composition des peintures [Jungnickel, 2008]. Le **MCPP** est quant à lui utilisé comme herbicide sur les membranes des toitures pour éviter le développement d'espèces végétales [Burkhardt, 2011]. Concernant les matériaux de façade, une multitude de substances biocides parmi la liste des substances priorisées sont utilisées dans les peintures ou encore les enduits. Les isothiazolinones (**BIT**, **CMIT**, **DCOIT**, **MIT** et **OIT**), les carbamates (**CBZ** et **IPBC**), deux triazines (**CBY** et **TB**) et deux urées (**DIU** et **IPU**) sont évoqués dans une étude sur le phénomène de lixiviation des substances biocides issues des matériaux de façade [Bester, 2010]. Ces mêmes substances à l'exception du **CMIT** et avec l'ajout du **TEB** sont mentionnées dans deux autres études portant également sur la lixiviation des substances de façade [Styszko, 2014 ; Styszko, 2015]. Enfin, certaines substances biocides sont utilisées dans le cadre de l'amélioration de la conservation des matériaux en bois. En effet, ces derniers étant sensibles au développement de champignons, de mousses ou encore à la présence de nuisibles comme les termites, des traitements permettant de conserver la qualité du bois sont indispensables. Des substances ayant des effets insecticides comme la **CPMT**, la **DMT**, le **DFB**, le **HFU**, des effets fongicides comme le **PPC**, le **TEB** et l'**IPBC**, et des effets bactéricides tel que l'**IPBC** sont mentionnées dans l'utilisation de produits pour le traitement du bois [Leng, 2005 ; Adam, 2009 ; Lewis, 2017]. Des associations entre substances biocides inorganiques (cuivre, zinc, bore) et organiques (azoles et ammoniums quaternaires notamment) émergent également ces dernières années [Janin, 2011].

3.3 Utilisations en milieu domestique

De nombreuses études se sont intéressées à certaines substances biocides priorisées dans le cadre de l'usage phytopharmaceutique en raison de leurs effets insecticides, herbicides et fongicides. Avant 2019 et la pleine application de la loi Labbé (paragraphe 3.1.2), les phytopharmaceutiques de synthèse (dont certaines substances priorisées comme les urées, les azoles ou les pyréthrinoïdes) étaient en France encore accessibles aux particuliers. Les phytopharmaceutiques étaient donc potentiellement sources de contaminations dans la sphère domestique. Des substances comme les urées (**DFB**, **DIU**, **HFU** et **IPU**) ou les azoles (**PPC** et **TEB**) sont utilisées en tant que phytopharmaceutiques [Mirhaghparast, 2015 ; Sankar, 2021 ; Degrendele, 2022] tout comme les pyréthrinoïdes (**BFT**, **CPMT**, **DMT** et **PMT**), le phénylpyrazole (**FIP**), le phénoxy acide (**MCPP**), le néonicotinoïde (**ACE**) et les triazines (**TB** et **TBZ**) [Navarro, 2023]. Cependant, malgré l'interdiction actuelle de vente de phytopharmaceutiques aux particuliers, certains logements sont toujours concernés par ces produits pour d'autres usages. En effet, l'étude Pesti'Home, menée en 2014 par l'**ANSES** sur la présence de substances connues comme phytopharmaceutiques mais aussi utilisées en intérieur pour lutter contre des nuisibles (insecticides, traitements animaux ou matériaux, etc.), a pu montrer que 30 % des produits phytopharmaceutiques et de lutte contre les nuisibles stockés chez les particuliers contenaient au moins une substance interdite [Tessier, 2023]. Ceci montre l'inertie qui peut exister entre les interdictions de substances ou produits et la disparition totale des usages domestiques. À noter que ces substances sont plus utilisés en intérieur (46,4 %) qu'en extérieur (14,6 %) [Dereumeaux, 2018]. L'étude Pesti'home conclut son article en insistant sur la nécessité de prendre en compte le milieu domestique dans les études d'exposition aux micropolluants provenant des substances de lutte contre les nuisibles. D'autres usages que les usages phytopharmaceutiques ou insecticides peuvent être sources d'émissions de substances biocides au sein de la sphère domestique. En effet, les ammoniums quaternaires (**BAC-C12**, **BAC-C14**, **BAC-C16**, **BAC-C18** et **DDAC**) rentrent souvent dans la composition des produits de désinfection de surface [Park, 2020 ; Jia, 2022], mais également d'antiseptiques pour la peau [DeLeo, 2021]. Les ammoniums quaternaires sont majoritairement présents sous la forme de mélange avec différentes longueurs de chaînes carbonées, ce qui augmente le spectre d'action biocide de la formulation [McDonnell, 1999]. D'autres substances priorisées ont également ce

rôle de bactéricide ou virucide mais dans un but de conservateur dans les produits liquides du quotidien comme les lessives, les produits de soin corporel ou encore de nombreux détergents. L'**IPBC** [Bailey, 1999 ; Frauen, 2001 ; Palmer, 2017] et trois isothiazolinones à savoir le **MIT**, **CMIT** et **BIT** [De Groot, 1989 ; Alvarez-Rivera, 2012 ; Pastor-Nieto, 2017 ; Garcia-Hidalgo, 2018] sont particulièrement présents dans ces catégories de produits en raison de leur efficacité. La présence d'animaux de compagnie peut aussi être source d'émissions de substances biocides à travers les traitements vétérinaires pour lutter contre des nuisibles (notamment les insectes). Que ce soit en préventif ou en curatif, des traitements à base de **FIP**, **PMT**, **DMT**, **CPMT** [Franc, 2015 ; Lillicrap, 2015 ; Lavy, 2022] ou encore **THB** [Yilmaz, 2017 ; Tejada-Casado, 2018] sont recensés pour des usages insecticides sur les animaux domestiques. Néanmoins, malgré la multitude d'usages cités précédemment de substances biocides dans la sphère domestique, peu d'études se sont intéressées aux différentes pratiques domestiques. L'étude Pesti'home a abordé les pratiques liées à la lutte contre les nuisibles dans les logements français, concluant que 75 % des foyers enquêtés utilisaient au moins un tel produit dans l'année, avec une présence forte des pyréthrinoïdes parmi les produits enquêtés [Tessier, 2023]. Une étude menée en Australie s'est intéressée aux substances biocides dans les produits ménagers, cosmétiques et pharmaceutiques. Les chercheurs ont mis en évidence la présence accentuée de chlorures de benzalkoniums dans ces produits et le manque d'homogénéité dans les étiquettes des produits pouvant nuire à la compréhension des consommateurs. Ils se sont questionnés quant aux risques associés, notamment d'antibiorésistance [Nunez, 2024]. Enfin, une étude française sur les pratiques et usages de substances biocides a conclu que le stockage des produits était lié à la fonctionnalité plutôt qu'à la dangerosité, que le nombre de produits biocides pouvaient être expliqués en partie avec les catégories socio-professionnelles, les niveaux d'études, le sexe et des opinions sur l'environnement. L'étude a observé que les biocides ne représentaient pas un risque identifié par les consommateurs [Auburtin, 2005]. Les enquêtés ont expliqué cela par les faibles concentrations en jeu.

4 Occurrence des substances biocides dans l'environnement intérieur

L'environnement intérieur sera défini dans cette thèse comme étant un espace clos. Cette étude bibliographique porte sur la présence des substances biocides priorisées dans les environnements intérieurs domestiques. La contamination dans le cadre professionnel est exclue en raison de la diversité des métiers existants et pour se concentrer sur la sphère domestique dans laquelle les habitants passent en moyenne 67 % de leur temps [Zeghnoun, 2010]. L'environnement intérieur de manière générale, et donc par extension l'environnement intérieur domestique, est dynamique et sa contamination peut être influencée par plusieurs facteurs. Les matériaux de construction et du mobilier peuvent émettre ou absorber des polluants selon des paramètres environnementaux comme la température ou l'humidité. Les équipements du logement sont aussi sources d'une potentielle pollution et peuvent avoir des influences sur les échanges gazeux. Enfin, les activités des habitants et les occupants eux-mêmes peuvent générer de la pollution et émettre ou remettre en suspension des substances nocives [Tham, 2016]. Les contaminations mesurées dans les environnements intérieurs domestiques peuvent être jusqu'à quinze fois plus fortes comparées à l'extérieur, et des polluants non quantifiés à l'extérieur peuvent l'être en intérieur selon l'**Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI)**⁸. Trois matrices ont été sélectionnées pour étudier la contamination des environnements intérieurs domestiques. Tout d'abord l'intérieur qui est considéré depuis plus de 25 ans comme un enjeu majeur dans l'évaluation des risques sanitaires [GAO, 1999]. L'air intérieur se définit dans cette thèse par le passage de l'air dans un environnement intérieur (ici domestique), et est divisé en

8. <https://www.oqai.fr/fr/pollutions/etudier-la-pollution-interieure-dans-les-differents-lieux-de-vie> (consulté le 4 décembre 2024)

deux fractions : la particulaire et la gazeuse (selon un seuil de coupure variable). La deuxième matrice concerne les poussières sédimentées qui sont une source d'exposition privilégiée des enfants en raison du comportement main-bouche [Butte, 2002]. Les poussières sont définies par l'*International Society for Indoor Air Quality and climate* (Société internationale pour la qualité de l'air intérieur et le climat) (ISIAQ) comme des matières particulaires de tailles variables pouvant être dans l'atmosphère ou déposées sur une surface⁹. Le terme sédimenté réfère ici aux poussières déposées au sol. Enfin, les eaux grises représentent une matrice permettant d'évaluer la part des rejets domestiques dans la pollution des eaux usées en micropolluants, pouvant être aussi importante que les rejets industriels [Bergé, 2014]. Elles correspondent à toutes les eaux usées domestiques à l'exception des eaux de toilettes [Deshayes, 2016].

4.1 Contamination de l'air intérieur domestique

Le prélèvement des substances biocides priorisées dans l'air intérieur domestique est majoritairement réalisé à l'aide de préleur actif. Un article recensé utilise la technique de prélèvement passif. Cela consiste à laisser un matériau adsorbant en contact avec l'air à un endroit donné. L'étude recensée est française et s'intéresse à la contamination des logements en pyréthrinoïdes, en azoles et en phenoxy acide entre autres [Al-Alam, 2022]. Les autres études utilisent le prélèvement actif qui consiste à aspirer un volume d'air et à le faire passer à travers un matériau adsorbant. Le prélèvement actif donne la possibilité de séparer les fractions particulaire et gazeuse à l'aide d'un filtre placé avant le matériau adsorbant. Le Tableau II.8 présente les articles évoquant les substances biocides priorisées avec les concentrations (minimum, moyenne, médiane, maximum) ainsi que les volumes de prélèvement (uniquement prélèvement actif) et le contexte de chacune des études. La majorité des études trouvées dans la littérature se penche sur la question de la contamination à travers le prisme de l'exposition aux phytopharmaceutiques (neuf études sur treize). De surcroît, les substances visées par les études sur le sujet relèvent quasiment exclusivement de la famille des pyréthrinoïdes. Dix-neuf substances biocides priorisées n'ont jamais été étudiées. À notre connaissance, seule une étude s'est penchée sur des substances biocides appartenant à d'autres familles en prélèvement actif. Il s'agit du TEB, de l'ACE, de la CBZ et de la TBZ [Figueiredo, 2021]. Concernant les concentrations mesurées dans les environnements intérieurs domestiques, cela dépend de plusieurs paramètres. Tout d'abord la saison à laquelle les prélèvements ont eu lieu. En effet, plusieurs études ont montré un lien entre la période d'application de produits phytopharmaceutiques dans les cultures et la contamination dans les logements en intérieur [Lee, 2018]. Cette tendance s'accentue plus le logement est proche de la zone d'épandage [Figueiredo, 2021]. Des concentrations atteignant quasiment 1 mg/m³ ont été observées après application dans une étude en Corée pour la CPMT [Lee, 2018]. Mais les phytopharmaceutiques n'ont pas été les seules motivations des études sur l'air intérieur. Des chercheurs allemands se sont intéressés à la corrélation entre présence de moquettes et la concentration en pyréthrinoïdes [Berger-Preiß, 2002]. Les moquettes étant traitées avec de la PMT pour le transport et le stockage, cela peut avoir une influence sur les concentrations mesurées. Toujours en Allemagne, d'autres chercheurs ont voulu vérifier les liens entre utilisation d'insecticides en intérieur et contamination de l'air. Ils ont mesuré une corrélation positive entre usage et fortes concentrations dans l'air, bien que celles-ci soient plus faibles que les teneurs dans les poussières [Leng, 2005]. Les produits de traitement du bois peuvent aussi avoir un impact sur la qualité de l'air intérieur avec des concentrations mesurées jusqu'à 18 ng/m³ pour la PMT [Schenk, 1997]. Les émissions de ces substances sont toujours présentes 10 ans après le traitement, ce qui indique une émission continue. En dehors de période d'épandage, la concentration maximale en pyréthrinoïdes est de 380 ng/m³ pour la CPMT [Bradman, 2007], et les médianes sont globalement à 1 ng/m³ [Berger-Preiß, 2002 ; Morgan, 2014 ; López, 2021]. Les études ayant comparées les fractions particulaire et gazeuse ont remarqué que la fraction particulaire est modérément plus concentrée

9. https://www.isiaq.org/docs/Vocab_of_the_Indoor_Air_Sciences.pdf (consulté le 28 août 2024)

[Blanchard, 2014b ; Laborie, 2016]. Une comparaison entre air intérieur et extérieur a pu montrer que la concentration dans l'air intérieur est d'autant plus corrélée à celle de l'extérieur lorsque la volatilité de la substance est élevée. De plus, les substances sont généralement du même ordre de grandeur voir légèrement supérieure dans l'air intérieur [Figueiredo, 2021]. Enfin, les articles s'accordent sur la nécessité d'utiliser ces données de contamination pour évaluer les risques dans la sphère domestique par inhalation.

TABLE II.8 – Concentrations (minimum, moyenne, médiane, maximum) des substances biocides dans l'air intérieur domestique (en ng/m³) ainsi que les fractions et les volumes de prélèvement issus de la bibliographie. P95 signifie le 95^{ème} percentile.

Continent (pays)	Volume de prélèvement (m ³)	Fraction	Substances	Min (ng/m ³)	Moyenne (ng/m ³)	Médiane (ng/m ³)	Max (ng/m ³)	Contexte	Référence
Amérique (USA)	10 – 14	Gaz & Part	CPMT PMTc PMTt	<7 <1 <2	- - -	- <1 <2	<7 3,7 5,4	Étude de la contamination des logements américains par des pesticides	[Rudel, 2003]
Amérique (USA)	3,6	Gaz	BFT CPMT DMT PMTc PMTt	<0,28 <28 <14 <0,56 <0,56	- - - - -	- - - - -	<3,1 380 <14 8,2 11	Étude de la contamination des logements d'agriculteurs américains par des pesticides et exposition des enfants	[Bradman, 2007]
Amérique (USA)	11,5	Gaz & Part	PMTc PMTt	<0,09 <0,09	- -	0,58 0,36	34,4 40,9	Étude de la contamination des logements américains par des pesticides et exposition des enfants	[Morgan, 2014]
Asie (Corée du Sud)	0,06	Gaz	CPMT	-	22 000	-	934 000	Étude de la contamination des logements sud-coréens par des pesticides après épandage et comparaison rural/urbain	[Lee, 2018]

4. Occurrence des substances biocides dans l'environnement intérieur

Continent (pays)	Volume de prélèvement (m ³)	Fraction	Substances	Min (ng/m ³)	Moyenne (ng/m ³)	Médiane (ng/m ³)	Max (ng/m ³)	Contexte	Référence
Europe (Allemagne)	10	Part	PMT	<1	-	1,95	85	Étude de la contamination des logements allemands contenant des sols textiles par des pyréthrinoïdes et évaluation de l'exposition	[Berger-Preiß, 2002]
Europe (Allemagne)	10	Part	CPMT	<3	-	<3	5,5 (P95)	Étude de la contamination des logements allemands après une opération de lutte contre les nuisibles par des pyréthrinoïdes	[Leng, 2005]
Europe (Espagne)	3,6	Gaz	BFT	<0,02	-	<0,02	6,72	Étude de la contamination des logements de femmes allaitantes espagnoles par des pesticides et évaluation de l'exposition	[López, 2021]
Europe (France)	20	Gaz	CPMT	<0,6	-	-	<0,6	Étude de la contamination des logements français par des composés organiques semi-volatils dont des pesticides	[Blanchard, 2014b]
Europe (France)	252	Part	CPMT	-	7,3	-	-	Étude de la contamination des logements français par des perturbateurs endocriniens	[Laborie, 2016]
		Gaz	CPMT	-	4,7	-	-		

Continent (pays)	Volume de prélèvement (m ³)	Fraction	Substances	Min (ng/m ³)	Moyenne (ng/m ³)	Médiane (ng/m ³)	Max (ng/m ³)	Contexte	Référence
Europe (France)	12,6	Part	PMT	<0,0209	-	0,0559	1,836 (P95)	Étude de la contamination des logements français par des composés organiques semi-volatils dont des pesticides	[Mandin, 2016]
Europe (Pays-Bas)	36	Gaz & Part	TEB ACE DMT CBZ TBZ	<0,003 <0,003 <0,003 <0,003 <0,003	- - - - -	- - - - -	0,08 - - - -	Étude de la contamination des logements néerlandais proches des cultures durant et hors périodes de traitement par des pesticides et comparaison avec l'air extérieur	[Figueiredo, 2021]
Europe (Suisse)	4,5 – 9	Gaz	PMT	<2	4,7	-	18	Étude de la contamination des logements suisses par des substances contenues dans les produits de traitements du bois	[Schenk, 1997]
Océanie (Australie)	150 – 225	Gaz	PMT CPMT DMT	<0,023 <0,0089 <7.9e-5	0,26 - 0,0042	0,084 - 0,0011	- - -	Étude de la contamination des logements australiens par des pesticides et évaluation de l'exposition	[Wang, 2019b]

4.2 Contamination des poussières sédimentées domestiques

Les substances biocides dans les poussières sont beaucoup plus étudiées, probablement en raison de la facilité de prélèvement en comparaison de l'air intérieur qui demande plus de matériels. Parmi les 49 études trouvées sur les substances biocides priorisées dans les poussières, deux réalisent leur prélèvement uniquement à l'aide d'une surface de référence. Les teneurs sont donc en ng/m², ce qui n'est pas comparable avec le reste des études en ng/g. La première étude américaine a mesuré le **MCPP** jusqu'à 400 ng/m². La deuxième étude française a mesuré cinq substances biocides, avec les plus faibles valeurs observées pour le **TEB** (12 ng/m²) et les plus fortes pour la **PMT** (4 805 ng/m²). Les autres méthodes de prélèvements se basent la plupart du temps sur un aspirateur dédié avec sac [Mahler, 2009 ; Quirós-Alcalá, 2011 ; Gunier, 2016 ; Yang, 2022] ou non dédié [Julien, 2008 ; Deziel, 2015 ; Bennett, 2019 ; Belova, 2023] suivi d'un tamisage avec une porosité variable entre 100 µm [Blanchard, 2014b ; Glorennec, 2017] et 2 mm [Seifert, 2000 ; Chen, 2022], voir sans tamisage [Schenk, 1997 ; Hung, 2018]. Le **Tableau II.9** présente les teneurs des substances biocides dans les poussières (minimum, médiane, maximum) avec des informations sur le type de prélèvement et le contexte des recherches. De nombreuses études proviennent des États-Unis (18 sur les 47) et s'intéressent spécifiquement à la contamination en pyréthrinoïdes. Comme pour l'air, la majorité des recherches s'effectuent dans le cadre du suivi des phytopharmaceutiques de manière générale sans être focalisé sur une famille chimique (29 sur les 47). Au total, cinq substances biocides priorisées n'ont jamais été étudiées à notre connaissance (**MIT**, **CMIT**, **DCOIT**, **BIT**, **CBY**). Trois substances biocides ont été étudiées une seule fois (**DFB**, **HFU**, **OIT**) et cinq substances deux fois (**BAC-C12**, **BAC-C14**, **BAC-C16**, **BAC-C18**, **IPBC**). Les poussières intérieures sont souvent plus concentrées que les poussières extérieures [Hung, 2018 ; Mu, 2024], ce qui indiquerait que les poussières en environnement intérieur accumulent plus les micropolluants. Cela peut s'expliquer par les caractéristiques des logements qui permettent de réduire la dégradation des micropolluants (moins de photolyse, d'ozonation, etc.), mais aussi par des usages exclusifs domestiques comme les traitements vétérinaires pour le cas du fipronil [Mahler, 2009]. Une corrélation a été mise en évidence entre les quantités de phytopharmaceutiques utilisées et les teneurs mesurées dans les poussières sédimentées domestiques [Bennett, 2019]. Les variations spatio-temporelles ont également été étudiées à de multiples reprises, mettant en avant des teneurs plus fortes à proximité des zones agricoles pour certaines substances [Obendorf, 2006 ; Béranger, 2019] et pendant l'été [Obendorf, 2006 ; Shi, 2020]. Cependant, il se peut que la zone urbaine soit plus polluée en fonction du pays et des substances sélectionnées. C'est le cas pour les néonicotinoïdes comme l'**ACE** qui sont plus concentrés dans les villes en Chine [Wang, 2019a], ou encore le fipronil toujours en Chine [Shi, 2020]. Les activités à l'intérieur des logements ont également un impact sur la contamination en substances biocides dans les poussières. La crise sanitaire liée au Covid-19 a entraîné une hausse de la teneur en chlorures de benzalkoniums en raison de pratiques de désinfection accrues [Zheng, 2020 ; Belova, 2023]. Des teneurs médianes élevées de **DDAC** aux USA partagent ces résultats [Shin, 2020]. Certaines catégories de produits ont été plus étudiées que d'autres comme les produits de traitement du bois et de la moquette. La perméthrine a été ainsi mesurée à une teneur médiane de 8 500 ng/g, allant jusqu'à 320 000 ng/g [Schenk, 1997]. La teneur maximale toutes substances confondues atteint 10⁶ ng/g pour la perméthrine dans un logement en France [Mandin, 2013]. Certaines études ayant mené des évaluations d'exposition établissent un lien entre la présence de phytopharmaceutiques dans les poussières et l'augmentation du risque de leucémie pour les enfants [Metayer, 2013], tandis que d'autres n'établissent pas de lien [Madrigal, 2021]. Certaines substances maintenant interdites sont toujours quantifiées dans les échantillons de poussières sédimentées intérieures [Béranger, 2019]. Les voies d'exposition sont diverses et les proportions de chacune varient selon la substance [Morgan, 2014], tout comme les évolutions temporelles des teneurs en substances biocides [Gunier, 2016 ; Bennett, 2019 ; Kim, 2021].

TABLE II.9 – Teneurs (minimum, médiane, maximum) des substances biocides dans les poussières sédimentées intérieures (en ng/g) ainsi que les types de prélèvement issus de la bibliographie. P90 et P95 signifient les 90^{ième} et 95^{ième} centiles.

Continent (pays)	Type de prélèvement	Substances	Min (ng/g)	Médiane (ng/g)	Max (ng/g)	Contexte	Référence
Afrique (Afrique du Sud)	Aspirateur + filtre, Tamis 1 mm	CBZ DIU IPU PPC TEB TBZ	0,14 - - - 0,19 0,05	7,02 - - - 4,38 4,54	257 26,8 - 12,5 99,0 90,8	Étude de la contamination des logements sud-africains proches des cultures durant des périodes de traitement par des pesticides	[Degrendele, 2022]
Amérique (USA)	Aspirateur + cartouche, Tamis 150 µm	CPMT PMTc PMTt	<1 000 <300 <400	<1 000 <300 387	172 000 61 900 98 000	Étude de la contamination des logements américains par des pesticides	[Rudel, 2003]
Amérique (USA)	Aspirateur HVS3, Tamis 150 µm	BFT CPMT DMT PMTc PMTt	<1 <200 <200 13 22	- 100 - 150 230	30 1 500 560 2 900 5 800	Étude de la contamination des logements d'agriculteurs américains par des pesticides et exposition des enfants	[Bradman, 2007]

Continent (pays)	Type de prélèvement	Substances	Min (ng/g)	Médiane (ng/g)	Max (ng/g)	Contexte	Référence
Amérique (USA)	Aspirateur + sac, Pas de tamis	CPMT BFT PMT DMT	<15 <4 130 <500	300 <4 920 <500	5 200 10 13 100 7 000	Étude de la contamination des logements américains par des pyréthrinoïdes	[Julien, 2008]
Amérique (USA)	Aspirateur + sac, Tamis 100 µm	PMTc PMTt CPMT	- - -	- - -	864 2 160 4 370	Étude de la contamination des logements américains par des perturbateurs endocriniens dont les pyréthrinoïdes	[Hwang, 2008]
Amérique (USA)	Aspirateur + sac, Tamis 150 µm	CPMT DMT PMTc PMTt	<27 <60 <1 <2	<27 <60 666 711	6 492 2 503 30 553 30 420	Étude de la contamination des logements américains par des pyréthrinoïdes	[Starr, 2008]
Amérique (USA)	Aspirateur HVS3, Tamis 500 µm	FIP	<0,5	89	9 800	Étude de la contamination des logements américains par le fipronil et comparaison avec l'extérieur	[Mahler, 2009]
Amérique (USA)	Aspirateur HVS3, Tamis 150 µm	PMTt PMTc	<5 <5	467 344	265 000 168 000	Étude de la contamination des logements ruraux de femmes enceintes américaines par des pesticides et lien avec les quantités de pesticides appliquées	[Harnly, 2009]

Continent (pays)	Type de prélèvement	Substances	Min (ng/g)	Médiane (ng/g)	Max (ng/g)	Contexte	Référence
Amérique (USA)	Aspirateur + sac, Tamis 150 µm	PMTc PMTt CPMT BFT DMT	11,6 18,4 <20 <10 <250	291 504 587 <10 <250	26 700 46 800 13 100 2 120 16 300	Étude de la contamination des logements américains par des pesticides et comparaison entre milieux urbains et ruraux	[Quirós-Alcalá, 2011]
Amérique (USA)	Aspirateur HVS3 , Tamis 150 µm	MCPP	<2,2	-	-	Étude de la contamination des logements américains par des pesticides et exposition en lien avec le cancer des enfants	[Metayer, 2013]
Amérique (USA)	Aspirateur + cartouche, Tamis 150 µm	PMTc PMTt CPMT DMT	- - - -	244 172 186 -	1 410 1 737 15 059 701	Étude de la contamination des logements d'agriculteurs américains par des pyréthrinoïdes et lien avec les produits utilisés	[Trunnelle, 2013]
Amérique (USA)	Aspirateur HVS3 , Pas de tamis	PMTc PMTt	67,1 51,3	804 629	311 000 32 000	Étude de la contamination des logements américains par des pesticides et exposition des enfants	[Morgan, 2014]
Amérique (USA)	Aspirateur + sac, Tamis 150 µm	CPMT PMT MCPP	<80 - <5	<80 1 062 26,1	- - -	Étude de la contamination des logements américains par des pesticides et lien avec les produits utilisés	[Deziel, 2015]
Amérique (USA)	Aspirateur HVS3 , Tamis 150 µm	CPMT PMT	<1 <1	<1 920	1 986 (P90) 11 621 (P90)	Étude de la contamination des logements américains par des pesticides et évolution temporelle des teneurs	[Gunier, 2016]

Continent (pays)	Type de prélèvement	Substances	Min (ng/g)	Médiane (ng/g)	Max (ng/g)	Contexte	Référence
Amérique (USA)	Aspirateur + sac, Tamis 150 µm	ACE PMT PPC TEB DIU MCPP	- - - - - -	2 244 2 2 38 -	62 (P95) 14 619 (P95) 76 (P95) 52 (P95) 387 (P95) -	Étude de la contamination des logements américains par des pesticides et évolutions spatiales et temporelles des teneurs	[Bennett, 2019]
Amérique (USA)	Aspirateur HVS3, Tamis (porosité inconnue)	FIP PMT BFT DMT CPMT DDAC CBZ OIT PPC THB IPBC DIU	<1 <50 <5 <500 <500 <100 <100 <100 <100 <100 <50 <15	62 1 922 140 <500 <500 2 859 <100 5 34 54 <50 <15	5 718 (P95) 8 151 (P95) 3 336 (P95) 6 658 (P95) 24 222 (P95) 10 579 (P95) 2 568 (P95) 44 (P95) 194 (P95) 713 (P95) 385 (P95) 1 116 (P95)	Étude de la contamination des logements américains par des pesticides	[Shin, 2020]

Continent (pays)	Type de prélèvement	Substances	Min (ng/g)	Médiane (ng/g)	Max (ng/g)	Contexte	Référence
Amérique (USA)	Aspirateur + sac, Tamis 500 µm	BAC-C12 BAC-C14 BAC-C16 BAC-C18 DDAC	244 760 181 39,3 21,9	- - - - -	181 000 154 000 75 600 34 800 32 800	Étude de la contamination des logements américains par des ammoniums quaternaires et comparaison avant/après Covid-19	[Zheng, 2020]
Amérique (USA)	Aspirateur + cartouche, Tamis 150 µm	BFT CPMT DMT PMT	<50 <1 000 <500 <100	27 <1 000 <500 1 377	262 (P95) 15 018 (P95) 1 831 (P95) 26 719 (P95)	Étude de la contamination des logements américains par des composés organiques semi-volatils dont des pesticides et évolution temporelle des teneurs	[Kim, 2021]
Amérique (USA)	Aspirateur + sac, Tamis 150 µm	PMT CPMT DMT	<2 <20 <50	1 182,1 548,6 463,8	- - -	Étude de la contamination des logements américains par des pesticides et exposition en lien avec le cancer des enfants	[Madrigal, 2021]
Asie (Chine)	Balais puis sac, Tamis 150 µm	ACE CBZ	<0,1 <0,1	- -	177 26 347	Étude de la contamination des logements chinois par des pesticides et évolutions spatiales et temporelles des teneurs	[Wang, 2019a]
Asie (Chine)	Balais puis sac, Tamis 150 µm	FIP	<0,2	-	31 133	Étude de la contamination des logements chinois par le fipronil, évolutions spatiales et temporelles des teneurs et évaluation de l'exposition	[Shi, 2020]
Asie (Chine)	Aspirateur + sac, Pas de tamis	ACE	<0,03	0,53	6,97	Étude de la contamination des logements chinois par des néonicotinoïdes et évaluation de l'exposition	[Zhang, 2021]

4. Occurrence des substances biocides dans l'environnement intérieur

Continent (pays)	Type de prélèvement	Substances	Min (ng/g)	Médiane (ng/g)	Max (ng/g)	Contexte	Référence
Asie (Chine)	Balai puis sac, Tamis 150 µm	TEB	<0,1	1,78	341	Étude de la contamination des logements chinois par des azoles, évolutions spatiales et temporelles des teneurs et évaluation de l'exposition	[Liu, 2022]
		THB	<0,05	<0,05	2 495		
Asie (Chine)	Aspirateur sans sac, Tamis 2 mm	ACE	3,58	5,44	7,82	Étude de la contamination des logements chinois par des néonicotinoïdes et évaluation de l'exposition	[Chen, 2022]
Asie (Chine)	Aspirateur sans sac, Tamis 150 µm	ACE	<10	-	293 122	Étude de la contamination des logements ruraux chinois par des pesticides, évaluation de l'exposition et comparaison avec l'extérieur	[Mu, 2024]
		CBZ	<10	-	61 928		
		FIP	<10	-	2 020,3		
		TEB	<10	-	20 513,5		
Asie (Corée du Sud)	Aspirateur + filtre, Pas de tamis	CPMT	-	-	75	Étude de la contamination des logements sud-coréens par des pesticides après épandage et comparaison rural/urbain	[Lee, 2018]
Asie (Malaisie)	Aspirateur HVS3 , Tamis 106 µm	DFB	<2	41,14	181,8	Étude de la contamination des logements malaisiens par des micropolluants organiques et évaluation de l'exposition	[Yang, 2022]
		CBZ	1 374,09	2 727,14	6 045,73		
		FIP	<2	282,22	1 473,12		
		DIU	62,78	189,08	1 765,91		
		TB	<1	78,67	375,12		
		THB	65,25	1 945,88	44 704,79		
		PPC	<0,4	<0,4	42,42		
		TEB	<0,4	<0,4	32		
		IPU	<1	<1	<1		
		TBZ	<0,76	<0,76	<0,76		
		HFU	<10	<10	<10		

Continent (pays)	Type de prélèvement	Substances	Min (ng/g)	Médiane (ng/g)	Max (ng/g)	Contexte	Référence
Asie (Taïwan)	Aspirateur + sac, Pas de tamis	CPMT DMT PMT	- - -	370 - -	343 000 - 315 000	Étude de la contamination des logements ruraux de femmes enceintes taïwanaises par des pesticides et comparaison avec l'extérieur	[Hung, 2018]
Asie (Taïwan)	Aspirateur + sac, Pas de tamis	FIP CPMT	<0,17 <0,17	19,25 17,96	143,36 388,65	Étude de la contamination des logements ruraux taïwanais par des pesticides et lien avec la proximité des cultures	[Simaremare, 2021]
Europe (Allemagne)	Aspirateur + sac, Tamis 2 mm	PMT	<20	200	267 000	Étude de la contamination des logements allemands par des substances dont les pesticides	[Seifert, 2000]
Europe (Allemagne)	Aspirateur + sac, Tamis 2 mm	PMT	<1 000	9 650	659 150	Étude de la contamination des logements allemands contenant des sols textiles par des pyréthrinoïdes et évaluation de l'exposition	[Berger-Preiß, 2002]
Europe (Allemagne)	Aspirateur + cartouche, Pas de tamis	PMT CPMT DMT	<500 <500 <500	1 200 <500 <500	5 900 (P95) 3 000 (P95) 2 300 (P95)	Étude de la contamination des logements allemands après une opération de lutte contre les nuisibles par des pyréthrinoïdes	[Leng, 2005]
Europe (Allemagne)	Aspirateur + sac, Tamis 2 mm	CPMT DMT PMT	<100 <100 <20	- - 90	3 500 200 187 000	Étude de la contamination des logements allemands par des pyréthrinoïdes et exposition des enfants	[Becker, 2006]
Europe (Belgique)	Aspirateur + sac, Tamis 500 µm	BAC-C12 BAC-C14 BAC-C16 BAC-C18 DDAC	541 265 21,1 59,3 187	2 990 1 640 290 440 1 860	28 410 20 440 18 750 13 610 9 520	Étude de la contamination des logements belges par des ammoniums quaternaires et évaluation de l'exposition	[Belova, 2023]

Continent (pays)	Type de prélèvement	Substances	Min (ng/g)	Médiane (ng/g)	Max (ng/g)	Contexte	Référence
Europe (Belgique)	Aspirateur + sac, Tamis 500 µm	CBZ PPC	- 40	- 200	- 6 700	Étude de la contamination des logements belges par des polluants émergents et évaluation de l'exposition	[Belova, 2024]
Europe (Espagne)	Aspirateur sans sac, Tamis 2 mm	PMT FIP CPMT TB	34 - - -	245 6 90 9	17 274 72 416 33	Étude de la contamination des logements espagnols par des composés organiques semi-volatils dont des pesticides et évaluation de l'exposition	[Fuentes-Ferragud, 2023]
Europe (France)	Aspirateur + sac, Tamis 100 µm	PMT	-	-	1 000 000	Étude de la contamination des logements français par des composés organiques semi-volatils dont des pesticides et évaluation de l'exposition	[Mandin, 2013]
Europe (France)	Aspirateur + cartouche, Tamis 100 µm	CPMT PMT	<60 <90	180 550	6 900 36 700	Étude de la contamination des logements français par des composés organiques semi-volatils dont des pesticides	[Blanchard, 2014b]
Europe (France)	Aspirateur + sac, Tamis 100 µm	PMT CPMT DMT	200 <26,3 <26,3	- - -	14 000 7 160 310	Étude de la contamination des logements français par des composés organiques semi-volatils dont des pesticides et évaluation de l'exposition	[Mercier, 2014]
Europe (France)	Aspirateur + sac, Tamis 100 µm	PMT CPMT DMT	- <26,5 <26,5	770 138 <26,5	26 333 (P95) 3 079 (P95) 74,5 (P95)	Étude de la contamination des logements français par des pyréthrinoïdes et exposition des enfants	[Glorenne, 2017]

Continent (pays)	Type de prélèvement	Substances	Min (ng/g)	Médiane (ng/g)	Max (ng/g)	Contexte	Référence
Europe (France)	Aspirateur avec mousse SiC®, Pas de tamis	CPMTa BFT TEB PMT MCPP PPC DMT	- - - - - - -	- - - - - - -	150 200 1 000 1 300 - - -	Étude de la contamination des logements français par des pesticides et évolution temporelle des teneurs	[Al-Alam, 2022]
Europe (Italie)	Aspirateur + sac, Tamis 200 µm	CBZ PPC THB TEB ACE	- - - - -	- - - - -	5 000 2 000 12 000 400 -	Étude de la contamination des logements italiens par des pesticides et exposition des enfants	[Salis, 2017]
Europe (Pays-Bas)	Aspirateur + cartouche, Pas de tamis	TEB DMT ACE CBZ TBZ	<1 <50 <1 <1 <1	5 - - 3 -	100 - - 100 -	Étude de la contamination des logements néerlandais proches des cultures durant et hors périodes de traitement par des pesticides	[M Figueiredo, 2022]

Continent (pays)	Type de prélèvement	Substances	Min (ng/g)	Médiane (ng/g)	Max (ng/g)	Contexte	Référence
Europe (Suisse)	Aspirateur + filtre, Pas de tamis	PMT	<1 000	8 500	320 000	Étude de la contamination des logements suisses par des substances contenues dans les produits de traitements du bois	[Schenk, 1997]
10 pays européens	Aspirateur + sac, Pas de tamis	ACE, DMT, MCPP, TBZ, THB, CPMT, TEB, BFT, CBZ, DIU, FIP, IPU, PMT, PPC, TB	Données	non	disponibles	Étude de la contamination des logements d'agriculteurs européens par des pesticides et évolutions spatiales des teneurs	[Silva, 2023]
10 pays européens et l'Argentine	Aspirateur + sac, Tamis 500 µm	ACE BFT CBZ CPMT DMT DIU FIP IPU MCPP PMT PPC TEB TBZ	0,1 1,1 0,4 29 2,5 0,4 0,1 0,1 0,5 18,3 0,4 1,1 0,2	3 5,6 24,3 403 17,3 3,8 4,9 0,4 4,8 616 10,7 15 1	492 147 1 267 129 404 1 305 4 789 5 176 482 805 205 508 413 1 183 26		[Navarro, 2023]

4. Occurrence des substances biocides dans l'environnement intérieur

Continent (pays)	Type de prélèvement	Substances	Min (ng/g)	Médiane (ng/g)	Max (ng/g)	Contexte	Référence
		TB	0,5	2,3	794		
		THB	0,1	6,9	1 275		
Océanie (Australie)	Aspirateur + cartouche, Tamis 1 mm	PMT	<0,51	5 100	-	Étude de la contamination des logements australiens par des substances dont des pesticides et évaluation de l'exposition	[Wang, 2019b]
		CPMT	<17	<17	-		
		DMT	<0,67	82	-		

4.3 Contamination des eaux grises domestiques

Récemment, du fait d'un intérêt croissant pour la réutilisation des eaux grises et pour étudier les activités domestiques, les contaminants organiques ont été recherchés dans les eaux grises [Donner, 2010 ; Deshayes, 2017 ; Oteng-Peprah, 2018]. Les études se sont principalement intéressées à des substances priorisées par la directive cadre sur l'eau (2000/60/CE) et à des produits pharmaceutiques ou de soins personnels. Elles ont montré que la contamination des eaux grises est liée aux activités domestiques [Deshayes, 2017 ; Oteng-Peprah, 2018].

En focalisant la recherche d'articles sur la contamination des eaux grises en substances biocides priorisées, le nombre d'articles obtenus est faible et les dates de publication sont récentes (parmi les six publications, la plus ancienne date de 2010). Dans l'optique d'utiliser les eaux grises pour l'irrigation, une recherche australienne a voulu vérifier la qualité des eaux de douche, de lave-linge et de cuisine concernant la présence de micropolluants. Parmi les composés d'intérêt, le diuron a été quantifié à 50 ng/L dans des échantillons mélangés d'eaux grises [Turner, 2019]. L'étude suédoise de [Gros, 2017] a quantifié dix substances biocides priorisées dans les eaux grises mélangées (**CBZ**, **DIU**, **TB**, **THB**, **ACE**, **CBY**, **IPU**, **PPC**, **TBZ** et **MCPP**). Parmi elles, deux substances ont été quantifiées (**CBZ** à 27 ng/L et **TB** à 32 ng/L). L'objectif de cette recherche visait à prioriser des substances et à quantifier l'abattement en stations d'épuration. Une étude ghanéenne qui s'est intéressée à la réutilisation des eaux grises a quantifié les **Chlorures de benzalkonium (BAC)** en fonction de l'origine des eaux grises. Les **BAC** dans les eaux provenant d'un salon de coiffure ont été mesurés jusqu'à 6 300 µg/L, dans les eaux de cuisine domestique entre 5 400 et 6 800 µg/L, dans les eaux de douche domestique entre 1 500 et 6 300 µg/L, et enfin dans les eaux de lave-linge domestique entre 1 200 et 1 900 µg/L [Dwumfour-Asare, 2017]. Les **BAC** ont été ubiquistes dans les échantillons et à de très fortes concentrations. Ils ont également été étudiés aux Pays-Bas dans un mélange d'eaux grises. Les concentrations mesurées étaient comprises entre 3 730 et 19 320 ng/L [Butkovskyi, 2016]. Une deuxième étude aux Pays-Bas a quantifié les **BAC** dans des échantillons d'eaux grises mélangées à des concentrations entre 2 100 et 20 700 ng/L [Hernández Leal, 2010]. Les chercheurs ont insisté sur le besoin d'améliorer les traitements en stations d'épuration pour les micropolluants. Les isothiazolinones, présents dans la composition de certains produits de soin corporel, ont été analysés dans des eaux de douche après application de shampoings [Speksnijder, 2010]. Les concentrations après application dans un bain de 250 L ont été de 200 ng/L pour le **MIT** et <30 ng/L pour la **CMIT**. Après 4 L d'eau utilisés pour rincer le shampooing, les concentrations étaient nettement plus importante avec des valeurs entre 80 000 et 1 300 000 ng/L pour la **MIT** et entre <30 et 1 700 000 ng/L pour la **CMIT** selon la marque du shampooing. Au final, treize substances biocides ont été étudiées au moins une fois dans les eaux grises, mais pas systématiquement dans chaque type d'eaux grises. Seize substances n'ont pas encore été étudiées dans les eaux grises. Pour les composés étudiés, les données sont assez faibles en nombre, avec un maximum de trois articles sur les **BAC**. Les articles mettent en avant dans leurs conclusions la possibilité de réutiliser les eaux grises dans le but d'économiser la ressource en eaux, tout en rappelant que la qualité de cette ressource doit être pleinement évaluée au préalable et que les domaines de réutilisation dépendent du type d'eaux grises [Butkovskyi, 2016 ; Dwumfour-Asare, 2017]. Malgré la diversité de types d'eaux grises, cette matrice est la moins documentée parmi les trois sélectionnées.

5 Risques associés à la contamination de l'environnement intérieur domestique et devenir environnemental des substances biocides sélectionnées

La contamination des matrices dans la sphère domestique soulève deux questions majeures. Premièrement, celle des risques sanitaires associés et des différents risques pour la santé humaine en lien avec les niveaux d'exposition. Deuxièmement, celle du transfert des micropolluants depuis les logements vers le milieu récepteur, en particulier via les eaux grises, et de l'impact de ce transfert sur le milieu récepteur.

5.1 Transfert vers le corps humain et risques sanitaires

5.1.1 Toxicité des substances biocides priorisées

La toxicité des substances biocides est une question cruciale étant donnée leur utilisation répandue pour lutter contre les organismes nuisibles (bactéries, virus, plantes, champignons...) dans divers secteurs aussi bien professionnels que domestiques (agriculture, soin corporel, entretien, médicament, construction, etc.). Alors qu'elles sont conçues pour être toxiques pour les organismes ciblés, ces substances peuvent également avoir un impact sur la santé humaine. Les effets toxiques varient considérablement selon les familles de substances et se manifestent de différentes manières. En ce qui concerne la toxicité aiguë (ou à court terme), les isothiazolinones peuvent provoquer des réactions cutanées telles que des irritations, de l'eczéma et des dermatites de contact allergiques. Ces composés se trouvent fréquemment dans les produits de soins, les peintures et les textiles en tant qu'agents antimicrobiens [Aerts, 2017; Hahn, 2010]. En Belgique, une augmentation marquée des allergies de contact dues à la présence de méthylisothiazolinone dans les cosmétiques a été observée [Aerts, 2014]. Une revue de la littérature conclut de manière identique sur le sujet des allergies causées par les isothiazolinones en Europe, et évoque les problèmes liés à l'[OIT](#) et au [BIT](#) qui sont bien plus utilisés dans l'industrie chimique [Herman, 2019]. Les pyréthrinoïdes, couramment utilisés comme phytopharmaceutiques, sont connus pour leurs effets nocifs sur les systèmes nerveux et respiratoire. L'exposition à ces substances peut provoquer des dyspnées, une constriction de la gorge ou des réactions anaphylactoïdes. Les effets neurologiques incluent des maux de tête, une sensibilité accrue aux stimuli externes, une faiblesse musculaire, de l'agitation et des paresthésies [Walters, 2009]. La cyperméthrine peut endommager l'[Acide DésoxyriboNucléique \(ADN\)](#) des lymphocytes chez le rat [Gabbianelli, 2004], et la perméthrine peut induire des effets génotoxiques en fonction de la concentration dans les cellules primaires de la muqueuse nasale humaine [Tisch, 2002]. Le diuron, une autre substance biocide utilisée dans le secteur agricole peut induire des risques pour le développement du fœtus. Cette molécule possède probablement des effets cytotoxiques et génotoxiques [Huovinen, 2015]. Les azoles ont également des effets sur les organismes vivants autres que les nuisibles visés, à commencer par des effets cancérogène chez la souris [Murphy, 2012]. D'autres substances biocides ont elles des effets néfastes prouvés sur la santé humaine comme les ammoniums quaternaires. Ils sont associés à des problèmes respiratoires comme des obstructions ou de l'asthme en raison d'exposition par des produits d'entretien contenant notamment du [DDAC](#) et des [BAC](#) [Arnold, 2023].

5.1.2 Présence des substances biocides priorisées dans le corps humain

Afin de mesurer la présence des substances biocides priorisées dans le corps humain, plusieurs matrices peuvent être étudiées : l'urine, les cheveux, le lait maternel ou encore le sang. La cohorte ELFE en France a permis d'étudier la présence de phytopharmaceutiques dans les cheveux de femmes ayant donné naissance récemment [Béranger, 2020]. Onze substances biocides priorisées ont été mesurées dans cette étude ([PMT](#), [CPMT](#), [CBZ](#), [FIP](#), [MCPP](#), [THB](#), [PPC](#), [TEB](#), [TB](#), [DIU](#) et [IPU](#)). Les fréquences de quantification vont

de 33 % pour l'**IPU** à 100 % pour la **CBZ**. Le 75^{ème} percentile le plus élevé parmi toutes les substances étudiées est celui de la **PMT** avec 91,61 ng/g. Certaines substances avaient un lien avec le poids du nouveau-né, sa taille et la circonférence de sa tête. Une étude menée en Afrique du Sud s'est quant à elle intéressée aux résidus de pyréthrinoïdes dans le lait maternel humain dans une zone touchée par la malaria [Bouwman, 2006]. Les moyennes les plus hautes mesurées sont de 14,51 µg/L pour la **PMT**, 4,24 µg/L pour la **CPMT** et 8,39 µg/L pour la **DMT**. Pris individuellement pour l'exposition, aucun pyréthrinoïde ne représente une menace. Les auteurs évoquent les potentielles interactions entre des micropolluants de la même famille. Des chercheurs chinois ont voulu mesurés la contamination en néonicotinoïde dans des échantillons d'urine de jeunes adultes [Zhang, 2021]. L'**ACE** a été détecté dans 93 % des échantillons et quantifié jusqu'à 2,68 ng/mL. Enfin, une équipe de chercheurs américains a étudié la présence des ammoniums quaternaires dans le sang humain en lien avec la pandémie de Covid-19 [Zheng, 2021]. En comparant les concentrations avant et pendant la pandémie, les concentrations en **BAC-C12**, **BAC-C14** et **BAC-C16** ont toutes augmenté. Les substances biocides priorisées sont donc présentes dans toutes les matrices humaines, validant l'importance d'établir des études sur l'exposition à ces mêmes substances.

5.2 Transfert vers le milieu récepteur et risques environnementaux

5.2.1 Écotoxicologie des substances biocides priorisées

Une revue systématique a démontré que le **BAC** pénètre dans l'environnement via les rejets de stations d'épuration **STEP**, où il persiste en raison de son caractère difficile à dégrader [Barber, 2022]. Cela conduit à son accumulation dans les écosystèmes aquatiques, affectant négativement divers organismes. Les études montrent que le **BAC** impacte sévèrement les algues et les cyanobactéries. Par exemple, une recherche sur l'algue *Pseudokirchneriella subcapitata* a révélé que la toxicité du **BAC** augmente lorsqu'il est combiné avec des médicaments antinéoplasiques comme le 5-fluorouracile [Elserk, 2018]. Les effets du **BAC** ne se limitent pas aux micro-organismes. Des tests de toxicité et de génotoxicité sur les organismes aquatiques tels que *Daphnia magna* et *Ceriodaphnia dubia* ont démontré des effets délétères, incluant des anomalies de reproduction et des dommages à l'**ADN** [Lavorgna, 2016]. Les pyréthrinoïdes représentent également un risque pour les différents organismes aquatiques de manière non ciblée [Ranatunga, 2023]. Ces substances sont dangereuses en exposition aigüe pour les organismes, mais également à des expositions plus faibles et répétées [Betz-Koch, 2024]. La famille des azoles est aussi une source de risques pour l'environnement avec des effets transgénérationnels sur le métabolisme et une toxicité sur le développement des poissons zèbres, même à des concentrations environnementales [Teng, 2022]. Enfin, les isothiazolinones ont des effets nocifs sur les communautés de daphnies [Kim, 2023] ainsi que des effets d'inhibition des activités des sols, effets pouvant perdurer même après disparition de la substance [Fernández-Calviño, 2023].

5.2.2 Transfert depuis la sphère domestique vers l'environnement

Les substances biocides sont mesurées dans l'environnement à travers les eaux usées, les eaux pluviales, les eaux de surface et les eaux souterraines [Burkhardt, 2007; Bollmann, 2014b; Paijens, 2021; Wicke, 2021]. Les études concernant les substances biocides s'intéressent principalement au ruissellement des eaux pluviales urbaines [Burkhardt, 2011; Bollmann, 2014a; Gallé, 2020] ou aux utilisations phytopharmaceutiques [Davies, 2024; Fernández-García, 2024; Phelipin, 2024]. Or comme vu précédemment (3.3), les usages de substances biocides dans la sphère domestique sont nombreux, et en conséquence les sources domestiques pourraient être sous-estimées. L'influence des usages domestiques sur la contamination des eaux usées domestiques est encore assez mal connu [Wieck, 2016]. Pourtant, les **STEP** ne sont pas efficaces pour éliminer toutes les substances biocides sélectionnées [Li, 2018; Paijens, 2021].

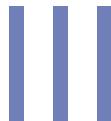
6 Conclusion sur l'état de l'art

L'analyse de la littérature scientifique a permis de mettre en avant la diversité des usages concernant les 29 substances biocides priorisées. Cette diversité s'illustre par l'existence de cinq règlements européens régissant leur utilisation. Chaque règlement a ses spécificités, et trois d'entre eux établissent des listes de substances autorisées. Ces dernières changent radicalement selon les usages, une substance pouvant être interdite dans un règlement et autorisée dans un autre. Les recherches sur les utilisations des substances montrent que les études abordent souvent la question de la contamination en substances biocides à travers le prisme des matériaux du bâtiment et des produits phytopharmaceutiques (ou pesticides). Pourtant, les usages domestiques existent et s'avèrent nombreux. Trois études se sont intéressées spécifiquement aux usages des substances biocides dans la sphère domestique [Auburtin, 2005 ; Tessier, 2023 ; Nunez, 2024], mais les données restent parcellaires à l'heure actuelle.

Les substances biocides sont utilisées dans l'environnement intérieur domestique et peuvent donc le contaminer. La recherche bibliographique a montré que la matrice intérieure la plus étudiée est celle des poussières sédimentées avec une cinquantaine d'articles recensés. Les données de teneurs sont très fréquentes pour les pyréthrinoïdes, substances biocides les plus étudiées parmi les 29 substances suivies. En revanche, les teneurs les plus fortes sont mesurées pour les ammoniums quaternaires. Cinq substances n'ont jamais été étudiées dans les poussières sédimentées ([MIT](#), [CMIT](#), [DCOIT](#), [BIT](#), [CBY](#)). Certains déterminants ont été mis en avant comme celui de la localisation du logement (urbain vs. rural) et celui de l'application de produits (en général phytopharmaceutiques) en extérieur avant le prélèvement, et de la saison. La matrice poussiére est très utile pour ensuite réaliser une estimation de l'exposition par ingestion. La deuxième matrice concerne l'air intérieur et est nettement moins étudiée que la précédente. Treize études ont été recensées, avec une grande majorité portant uniquement sur les pyréthrinoïdes. Dix-neuf substances n'ont jamais été étudiées dans l'air intérieur, et les concentrations les plus élevées sont mesurées pour la [CPMT](#). Les déterminants évoqués sont ceux de la distance à la zone de culture, de l'utilisation de produits (phytopharmaceutiques et traitement du bois) et de la présence de matériaux textiles. L'évaluation de l'exposition par inhalation est moins abordée. Enfin, la dernière matrice, les eaux grises, est la moins documentée dans la bibliographie avec seulement six articles et seize substances jamais étudiées. Parmi les treize substances étudiées au moins une fois, tous les types d'eaux grises ne sont pas forcément disponibles. Aucun déterminant n'est évoqué pour expliquer les niveaux mesurés, mais les isothiazolinones sont mesurés après application de shampooing contenant les substances. Les concentrations les plus élevées sont observées pour les ammoniums quaternaires suivis des isothiazolinones. La fraction particulaire n'est pas mesurée séparément dans les études sur les eaux grises. Globalement, il existe un déficit d'information sur les 29 substances biocides suivies dans chaque matrice, à des degrés variables.

De nombreuses études montrent que les substances biocides priorisées présentent pourtant des dangers pour la santé humaine et l'environnement. Les effets néfastes pour la santé humaine sont divers : allergies, asthmes, effets génotoxiques, effets reprotoxiques, cancérogènes, etc. Les substances ont été quantifiées dans quatre matrices humaines différentes (sang, urine, cheveux et lait maternel), soulignant l'ubiquité de celles-ci. Les effets sur l'environnement sont également très variés en raison de la diversité des substances étudiées : activités des sols perturbées, génotoxicité, mortalité, dommages à l'[ADN](#), etc. La sphère domestique est une voie d'introduction dans l'environnement non négligeable pour ces substances [Wieck, 2016 ; Kresmann, 2018 ; Merel, 2018 ; Paijens, 2021], mais la contamination de l'environnement domestique souffre encore aujourd'hui d'un manque de connaissances, à la fois en termes de concentrations et de teneurs dans les particules dans l'air et les matières en suspension dans les eaux grises, sur les substances biocides priorisées.

Chapitre



Usages et consommations des substances biocides dans l'espace domestique

Sommaire

1	Bases de données réglementaires de mise sur le marché de substances biocides	45
1.1	Données concernant la mise sur le marché français de produits biocides	45
1.2	Données concernant les quantités de substances biocides vendues en tant que phytopharmaceutique	50
1.3	Données sur l'usage pharmaceutique	54
1.4	Données de ventes des médicaments vétérinaires contenant les substances biocides	55
1.5	Comparaison des tonnages de substances actives en fonction des usages	56
2	Élaboration d'une base de données sur la composition des produits à usages domestiques dans leurs lieux de vente	57
2.1	Présentation de l'étude sur la composition des produits du quotidien	57
2.2	Composition des produits présents en magasins	58
2.3	Limites de l'étude sur la composition des produits à destination des particuliers	60
3	Enquête par questionnaire sur les pratiques d'usage des substances biocides chez les particuliers	61
3.1	Construction du questionnaire	61
3.2	Réponses au questionnaire	62
4	Conclusions sur les usages et consommations	73

La revue de la littérature et l'étude des réglementations menées au chapitre précédent ont montré que les usages des substances biocides sont multiples dans l'espace domestique : protection et traitement des matériaux, produits nettoyants, constituants de produits pharmaceutiques, phytopharmaceutiques et vétérinaires, lutte contre les nuisibles, etc. L'objectif de ce chapitre est de caractériser finement ces usages, pour les substances priorisées, à plusieurs échelles et de pouvoir les comparer quantitativement.

Pour cela nous avons tout d'abord recherché et exploité des bases de données réglementaires de mise sur le marché à l'échelle nationale. En effet, en fonction des réglementations qui régissent chacun des usages en France, il existe une obligation de déclaration des quantités achetées, vendues ou mises sur le marché. Ainsi, plusieurs bases de données nationales ont été consultées pour la liste des 29 substances priorisées : la base de données nationale **SIMMBAD** (maintenant BioCID) qui liste les quantités de produits biocides mis sur le marché en France ; la base de données de vente des phytopharmaceutiques par la **BNV-D** qui liste les achats et ventes de substances actives phytopharmaceutiques en France ; la base de données de l'**ANSM** qui liste des quantités de substances vendues par les laboratoires aux officines et établissements de santé ; et la base de données de l'**ANMV** portant sur les ventes de médicaments vétérinaires autorisés en France. Dans ce chapitre et pour la suite de ce travail, les familles chimiques seront identifiées à l'aide d'un code couleur sur les graphiques d'usages et de concentrations/teneurs.

Ces données étant difficiles à comparer entre elles et à relier aux usages domestiques réels, une enquête sur les formulations des produits vendus en magasins (grandes surfaces et magasins de bricolage) a été menée. Enfin, à l'échelle micro-sociale, un questionnaire a été diffusé largement pour obtenir des informations sur les pratiques des usagers et leur perception des risques.

1 Bases de données réglementaires de mise sur le marché de substances biocides

1.1 Données concernant la mise sur le marché français de produits biocides

Créé en 2010, **SIMMBAD** était un portail de télédéclaration permettant le suivi de la mise sur le marché des produits concernés par le règlement biocide dont le but est d'inciter les industriels à déclarer les quantités de chaque produit commercialisé par leur compagnie, et de permettre aux particuliers de consulter les autorisations de mise sur le marché de chaque produit biocide. **SIMMBAD** a été remplacé en janvier 2023 par un nouveau système informatique, la plateforme BioCID, pour moderniser les démarches et faciliter la mise en conformité de la France avec le règlement européen sur les produits biocides.

1.1.1 Base de données SIMMBAD entre 2010 et 2020

Une prise de contact a été opérée en octobre 2021 avec le bureau des produits chimiques du **Service des Risques Sanitaires liés à l'Environnement, des Déchets et des Pollutions Diffuses (SRSEDPD)** au sein de la **Direction Générale de la Prévention des Risques (DGPR)** du **Ministère de la Transition Écologique, et de la Cohésion des Territoires (MTECT)**. Cela a permis d'obtenir les quantités de produits biocides mis sur le marché en France entre 2010 et 2020 concernant 35 numéros **CAS** décrivant les 29 substances priorisées et leurs mélanges (douze autres substances et mélanges n'avaient pas encore été identifiés à l'époque). Les résultats sont présentés dans le **Tableau III.1**. Huit numéros **CAS** n'étaient pas présents dans la base de données : **CMIT** (26172-55-4), **PMTc** (61949-76-6), **BAC-C16** (122-18-9), **BAC-C18** (122-19-0), **MCPP** (93-65-2), **TBZ** (5915-41-3), **BAC-C16-C18** (68607-20-5), **MCPP-P** (16484-77-8). Le **BAC-C12-C16** est le mélange le plus mis sur le marché parmi les substances et mélanges suivis. Il représentait 31 % de la quantité totale des substances et mélanges en 2011, et a atteint 62 % en 2020. C'est d'ailleurs pour

ce même mélange que l'on observe la plus forte augmentation entre 2019 et 2020 (+ 42 092 tonnes soit 85 % d'augmentation). Cette augmentation s'explique par l'usage comme désinfectant de ce mélange, très utilisé durant la pandémie du covid-19 [Zheng, 2020]. Certaines substances utilisées au début de la période 2010-2020 ne le sont désormais plus (IPU, BAC-C12 seul, BAC-C14 seul, DDAB, CBY). À noter que les BAC-C12, BAC-C14 et BAC-C16 sont consommés quasiment uniquement sous la forme de mélange. Au contraire, l'acétamipride non utilisée entre 2010 et 2017 atteint 313 tonnes en 2020. Les usages associés aux produits contenant l'acétamipride correspondent à la lutte contre les insectes (TP18). Sur la période 2017-2020, une hausse des infestations en punaises de lit a été observée, et par conséquent une hausse des interventions des professionnels de la désinsectisation¹. Plusieurs produits à destination des particuliers et des professionnels contiennent de l'acétamipride pour lutter contre les punaises de lit. La bifenthrine a fortement diminué entre 2010 et 2020 (passant de 926 tonnes à 1 tonne) tout comme le fipronil (de 429 à 98 tonnes) en raison de l'expiration de leur autorisation de mise sur le marché. L'évolution temporelle des substances et mélanges regroupés par famille chimique est présentée Figure III.1. Les azoles, pyréthrinoïdes et carbamates augmentent nettement entre 2010 et 2011 pour ensuite diminuer progressivement jusqu'en 2020. Les quantités de substances et mélanges entre 2010 et 2020 pour les isothiazolinones et les triazines sont stables. Pour la famille des urées, les quantités augmentent nettement pour les années 2011 à 2014, augmentation due à l'utilisation de produits contenant du diuron pour le traitement des matériaux du bâtiment. Dans l'ordre et concernant les 29 substances sélectionnées, la famille des ammoniums quaternaires est la plus consommée en s'appuyant sur les données de produits mis sur le marché français (entre 40 000 et 110 000 tonnes). Les azoles, isothiazolinones et pyréthrinoïdes sont également très utilisés avec des quantités de produits mis sur le marché oscillant entre 5 000 et 20 000 tonnes. La famille des carbamates est consommée entre 1 000 (2010) et 8 000 tonnes (2011) sur cette même décennie. Les quatre familles chimiques restantes sont consommées à moins de 1 000 tonnes par an (urées, triazines, phénylpyrazole, néonicotinoïde).

1. <https://www.ouest-france.fr/sante/punaises-de-lit-les-interventions-de-desinsectisation-ont-bondi-de-76-en-2020-7095518> (consulté le 7 décembre 2024)

TABLE III.1 – Quantités de produits biocides contenant les substances mis sur le marché français entre 2010 et 2020 (kg). Extraction des données en octobre 2021.

Substance	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
ACE	0	0	0	0	0	0	0	0	284	12 760	313 372
BAC-C12-C14	1 233 750	1 730 799	1 087 159	765 462	530 538	639 782	494 494	786 584	1 186 854	1 273 288	3 655 801
BAC-C12-C16	32 505 977	32 251 279	49 474 057	36 527 948	37 762 574	39 660 839	52 081 530	46 691 334	53 398 377	49 792 067	91 884 115
BAC-C12-C18	7 791 959	7 288 413	9 541 236	7 226 299	22 314 802	10 131 694	11 486 279	8 592 754	12 228 976	3 374 821	13 148 661
BAC-C12	360	90	110	50	0	135	4 565	0	0	0	0
BAC-C14	294 629	512 664	2 029 635	147 875	139 394	23 559 694	134 709	100 889	0	0	0
BFT	926 512	1 313 288	949 639	186 044	50	1 365	4 244	535	1 155	1 536	1 060
BIT	1 946 014	2 644 683	2 716 544	2 625 570	2 809 306	2 639 084	2 930 525	3 030 478	3 005 461	2 895 477	2 991 009
CBY	68 608	92 439	50 174	41 017	24 451	26 683	44 950	10 444	172	1 031	0
CBZ	46 525	615 995	633 662	718 014	727 025	45 660	85 845	101 396	94 180	52 860	37 840
CMIT/MIT	3 473 143	4 698 047	3 999 045	4 100 167	4 919 547	3 705 543	4 281 817	4 612 586	4 448 235	4 876 777	4 455 922
CPMT	4 984 938	13 581 364	13 151 594	11 703 868	11 557 205	10 753 664	12 690 994	8 907 770	7 759 016	8 251 945	8 735 922
DCOIT	170 234	210 576	170 630	119 813	162 473	219 991	180 666	207 053	278 498	400 997	323 628
DDAB	0	36	0	0	850	0	0	0	0	0	0
DFB	475	2 715	1 920	34 577	7 143	3 943	1 246	4 834	2 891	50 169	1 907
DIU	152 540	1 002 229	1 058 725	1 105 180	975 275	121 045	201 440	227 825	262 220	288 395	240 515
DMT	4 471 278	5 860 075	6 752 549	369 861	602 439	409 197	477 412	490 462	265 928	619 713	315 866
FIP	429 126	375 455	457 034	339 161	147 205	166 554	105 574	115 999	121 268	108 038	97 903
HFU	2 178	2 409	2 555	2 285	2 697	819	22 930	14 223	13 711	14 004	14 629
IPBC	1 305 082	7 043 975	7 014 239	5 828 219	5 322 220	4 923 069	4 060 477	4 294 011	3 616 569	3 559 852	3 805 207
IPU	9 000	0	0	0	0	1 100	0	0	0	0	0
MIT	1 645 847	1 937 443	1 977 721	2 053 663	2 261 541	2 244 183	2 441 922	2 594 116	2 645 445	2 417 115	931 316
OIT	2 231 716	1 988 175	2 355 196	4 272 974	5 204 044	3 355 415	4 526 688	3 349 407	3 418 549	3 035 733	3 025 126
PPC	3 299 507	10 720 946	10 049 400	8 589 528	8 636 910	5 568 307	5 268 135	7 364 446	5 040 904	6 380 204	7 390 782
TB	307 403	310 846	391 454	287 815	403 970	336 077	385 535	430 234	438 373	513 128	452 236
TEB	3 321 215	8 913 593	8 941 340	7 840 414	7 371 161	5 135 033	4 140 140	6 116 069	3 493 975	5 362 768	6 353 490
THB	2 118	5 900	990	18 605	16 275	14 370	16 520	16 375	19 115	11 590	8 685

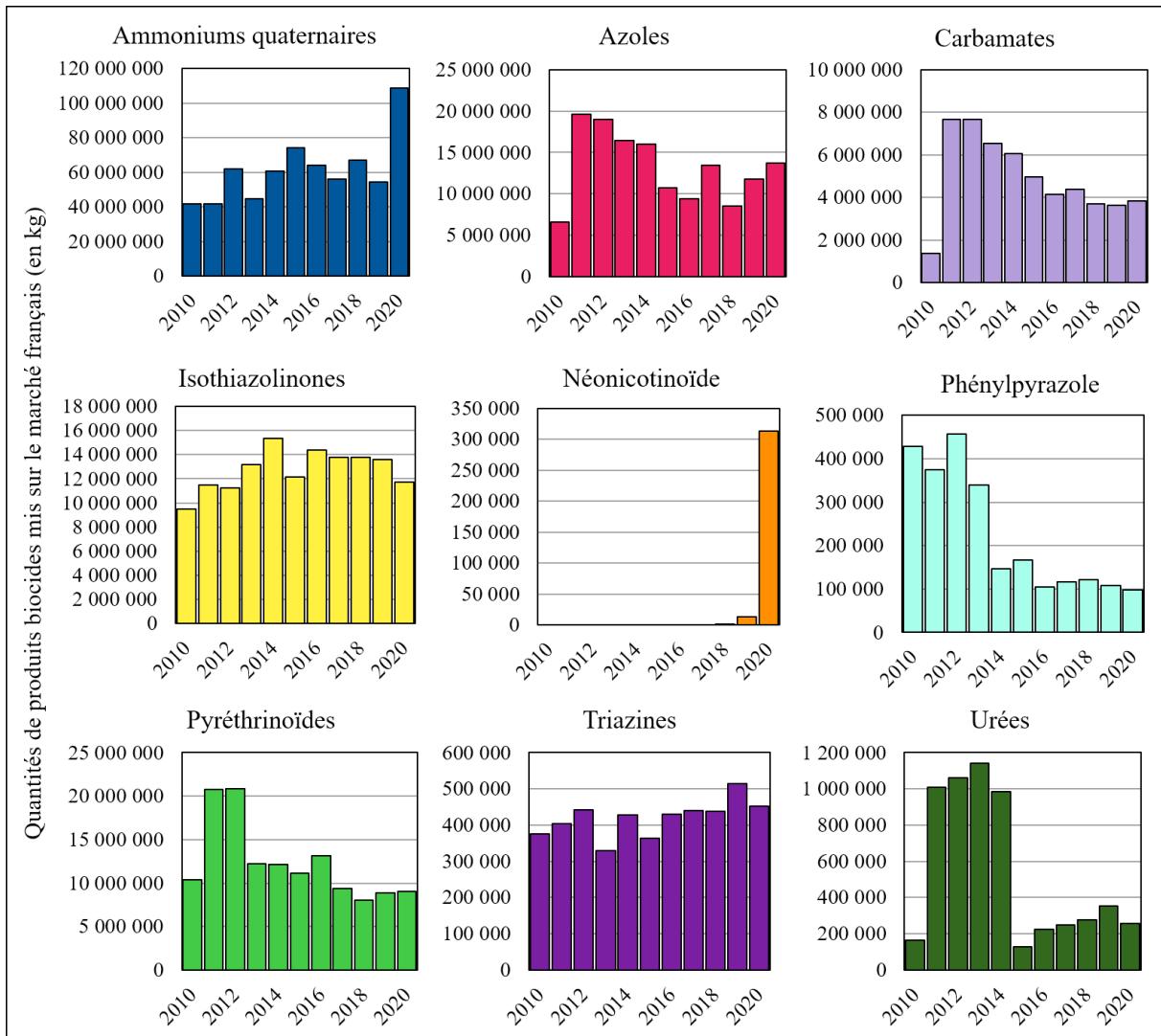


FIGURE III.1 – Évolution entre 2010 et 2020 des quantités de produits biocides contenant les substances et mélanges mis sur le marché français regroupés par famille chimique (en kg).

1.1.2 Limites de la base de données SIMMBAD

Il existe de nombreuses limites à la base de données **SIMMBAD**, évoquées dans la saisine n°2020-SA-0008 de l'[ANSES](#) concernant l'interdiction de vente en libre-service de certaines catégories de produits biocides 2022. Tout d'abord, les quantités renseignées sur la plateforme sont fournies par les industriels, et peuvent contenir des erreurs dues la plupart du temps à des problèmes d'unités. Ce cas de figure a été observé pour une substance (cyperméthrine) avec deux produits en 2016. Les valeurs ont été corrigées (tronquées par la droite) d'un facteur 10 et 100 pour correspondre à la puissance de 10 maximale, tout autre produit confondu. Les valeurs étaient ainsi plus proches de celles des autres années concernant ces produits. Un autre produit, le **BAC-C14**, possède une valeur extrême comparée aux autres, mais ce produit ayant été mis sur le marché uniquement en 2015, aucune valeur de référence n'est disponible. La donnée relative à ce produit a donc été conservée. Ensuite, certains produits sont sous forme solide et d'autres sous forme liquide. Cela implique que les unités pour indiquer les quantités mises sur le marché ne sont pas homogènes. Pour résoudre ce problème, l'hypothèse selon laquelle un litre est équivalent à un kilogramme a été posée (densité des produits liquides égale à 1). Pour toutes les données compilées dans des fichiers

Excel (chaque fichier correspondant à un numéro [CAS](#)), des doublons étaient présents. Ce problème a été résolu à l'aide de l'outil de suppression des doublons dans le logiciel Excel en sélectionnant l'année, le numéro d'[AMM](#) et la quantité. Il arrive également que des industriels déclarent des tonnages de produits biocides mis sur le marché, et que les distributeurs déclarent aussi un tonnage pour ces mêmes produits. L'impact de cette double déclaration n'est pas quantifiable en raison de la structure de la plateforme qui ne fait pas la différence entre les deux déclarations. Enfin, la limite principale de ces données réside dans le mélange des produits à destination du grand public (particuliers) et ceux à destination des professionnels. Cette nuance n'a pas pu être traitée car la structure des données contenues dans les fichiers Excel issus de [SIMMBAD](#) ne le permettait pas. La base de données est donc davantage un outil pour comprendre les évolutions pluriannuelles de la consommation à l'échelle française plus qu'une information précise et exhaustive de ce que les Français consomment en particulier dans le milieu domestique.

1.1.3 Base de données BioCID en 2023 : résultats et limites

Après avoir entamé une collaboration avec l'[ANSES](#), il a été possible de réaliser une extraction de données sur la plateforme BioCID, plateforme remplaçante de [SIMMBAD](#). Cette extraction a permis de recueillir des tonnages de produits biocides concernant toutes les substances et tous les mélanges mis sur le marché français pour l'année 2023. Les avantages par rapport à la banque de données [SIMMBAD](#) réside dans les informations supplémentaires associées aux quantités. Ainsi les produits destinés au grand public peuvent être désormais différenciés des produits professionnels. Cependant, une variable supplémentaire permet de séparer les produits professionnels de ceux à destination du grand public. De plus, la nouvelle structure de la plateforme BioCID permet d'éviter les doublons de déclarations entre industriels et distributeurs. Enfin, la concentration en substance active pour chaque produit est renseignée, permettant de calculer un tonnage de substances biocides ou mélange mis sur le marché, et non un tonnage de quantité de produit.

Les quantités de substances actives mises sur le marché biocide français pour le grand public en 2023 sont présentées dans le [Tableau III.2](#). Les produits à destination du grand public et des professionnels à la fois sont pris en compte dans les quantités présentées dans ce tableau. Vingt-et-une substances et mélanges ont des quantités non nulles dans la base de données BioCID pour l'année 2023 (26 substances et mélanges possèdent des déclarations nulles et ne sont donc pas présentes dans le [Tableau III.2](#)). Les trois substances et mélanges dépassant les 100 000 kg font partie de la famille des désinfectants ([BAC-C12-C16](#), [BAC-C12-C18](#), [DDAC](#)). Quatre substances et mélanges sont compris entre 10 000 et 100 000 kg ([BAC-C12-C14](#), [CPMT](#), [DDAC-C8-C10](#), [PMT](#)). À part l'[ACE](#), le [DCOIT](#) et le [PPC](#), tous les autres substances et mélanges sont inférieurs à 1 000 kg.

TABLE III.2 – Quantités de substances actives mises sur le marché biocide français pour le grand public en 2023 issues de la plateforme BioCID. Les quantités pour les produits à destination du grand public et des professionnels à la fois sont pris en compte dans les quantités présentées. Vingt-six substances et mélanges possèdent des déclarations nulles et ne sont donc pas listées. Extraction des données en juillet 2024.

Substance	Quantité de substances actives (kg)
ACE	1 038
BAC-C12-C14	13 024
BAC-C12-C16	733 774
BAC-C12-C18	119 876
BFT	0,05130
BIT	13

Substance	Quantité de substances actives (kg)
CMIT/MIT	176
CPMT	15 186
CPMTa	4
DCOIT	1 445
DDAC	323 322
DDAC-C8-C10	12 655
DMT	264
FIP	21
IPBC	376
MIT	0,27120
OIT	400
PMT	16 596
PPC	1 357
TB	19
TEB	837

1.2 Données concernant les quantités de substances biocides vendues en tant que phytopharmaceutique

1.2.1 Données de la banque nationale des ventes de produits phytopharmaceutiques en France entre 2008 et 2022

Les distributeurs de produits phytopharmaceutiques doivent déclarer chaque année les quantités de produits utilisés (obligation due à la Loi sur l'eau et les milieux aquatiques de 2006). Ces quantités de produits sont converties en quantités de substances actives grâce à un référentiel de données sur la composition de chaque produit phytopharmaceutique. La [BNV-D](#) référence toutes ces données. Une extraction en octobre 2024 a permis de récolter des données de ventes de substances actives contenant les substances et mélanges biocides entre 2008 et 2022 en France. Ces quantités sont exprimées en kg et présentées dans le [Tableau III.3](#). Seize substances ou mélanges voient leurs tonnages de ventes diminuer entre 2008 et 2022 ([ACE](#), [BAC-C12-C16](#), [BFT](#), [CBZ](#), [CPMTa](#), [DDAC](#), [DDAC-C8-C10](#), [DFB](#), [DIU](#), [FIP](#), [IPU](#), [MCPP](#), [MCPP-P](#), [PMT](#), [PPC](#), [THB](#)). Parmi les seize, trois ne sont plus vendues en 2022 ([CBZ](#), [DDAC-C8-C10](#), [PMT](#)). L'acétamipride est un cas particulier puisque la substance est autorisée à l'échelle de l'UE, mais interdite en France depuis 2018². Cela explique la chute brutale des ventes en France pour l'[ACE](#) entre 2018 et 2019. Des dérogations étaient possibles jusqu'en 2020, date à laquelle une deuxième diminution est observée. Les diminutions constatées permettent de visualiser l'effet des réglementations à propos de l'interdiction d'utilisation de substances ou mélanges. Seize substances ou mélanges priorisés sont désormais interdits dans le cadre de l'usage phytopharmaceutique ([Tableau II.6](#)). L'interdiction a pour effet une diminution drastique des ventes en France, effet très prononcé pour l'isoproturon, substance ayant eu le plus grand tonnage observé (2 146 752 kg en 2015). L'[IPU](#) a été interdit en 2016, induisant une diminution de 1 210 593 kg entre 2016 et 2017. D'autres exemples montrent l'effet de l'interdiction sur les ventes des substances et mélanges dans les produits phytopharmaceutiques, à l'image du [DFB](#) (interdit en 2020), le [MCPP](#) (interdit en 2017) ou encore le [PPC](#) (interdit en 2018). *A contrario*, quatre substances ou mélanges sont en augmentation sur cette même période ([CPMT](#), [DMT](#), [TBZ](#), [TEB](#)). Le

2. Décret n° 2018-675 du 30 juillet 2018 relatif à la définition des substances actives de la famille des néonicotinoïdes présentes dans les produits phytopharmaceutiques

CPMT a atteint 191 547 kg en 2022 (+348 %), la **DMT** 12 559 kg (+59 %), la **TBZ** est passée de 0 à 162 418 kg entre 2008 et 2022, et le **TEB** avoisine les 599 436 kg (+35 %). Le mélange **CMIT/MIT** a quant à lui été utilisé uniquement en 2011 et 2012.

Les ventes sont regroupées par famille chimique dans la [Figure III.2](#) afin d'observer les dynamiques temporelles de chaque famille. Trois familles possèdent un tonnage supérieur pour l'année 2022 comparé à 2008 : les azoles, les pyréthrinoïdes et les triazines. L'augmentation la plus importante est observée pour les triazines (**CBY**, **TB**, **TBZ**), elles n'étaient pas utilisées en 2008 et ont été vendues à hauteur de 162 418 kg en 2022. Les azoles (**PPC**, **TEB**, **THB**) augmentent très légèrement, passant de 581 241 à 610 189 kg (+5 %). Enfin, 71 568 kg de pyréthrinoïdes ont été vendus en 2008 en France, contre 204 754 kg en 2022 (+186 %). Six familles chimiques diminuent sur cette même période : les ammoniums quaternaires (-99,16 %), les carbamates (-100 %), les phénoxy acides (-97,83 %), les phénylpyrazoles (-99,98 %), les néonicotinoïdes (-98,13 %) et les urées (-99,97 %).

TABLE III.3 – Évolutions pluriannuelles de la quantité de substances actives vendues en France en kg entre 2008 et 2022 pour les produits phytopharmaceutiques.

Substance	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022
ACE	2 413	5 864	6 167	6 719	6 904	6 712	7 639	8 400	9 298	10 445	9 128	1 008	758	56	45
BAC-C12-C16	55 003	127	884	5 458	8 554	8 602	6 342	5 916	137	90	853	439	326	60	57
BFT	6 439	14 410	13 442	2 661	20	12	11	6	5	9	43	10	14	16	0,311411
CBZ	50 736	775	233	39	21	2	2	0	0	0	45	4	0	0	0
CMIT/MIT	0	0	0	617	1 667	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CPMT	42 712	67 918	106 398	116 463	137 182	141 542	194 744	203 527	178 248	146 216	199 949	179 919	197 755	185 241	191 547
CPMTa	9 909	9 938	10 397	11 685	10 153	9 750	9 110	8 743	7 505	6 299	6 823	3 810	5 420	4 100	648
DDAC	2 311	1 324	2 117	15 237	18 747	12 960	8 824	4 914	365	588	511	390	763	397	422
DDAC-C8-C10	11	5	0,7884	0,5256	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
DFB	2 813	2 323	4 874	8 661	7 717	7 262	5 326	4 899	4 581	4 716	2 506	11	3	5	0,75
DIU	142 869	411	111	59	58	28	90	23	14	0,6932	164	123	13	0,6256	32
DMT	12 500	11 817	13 774	14 778	14 753	12 102	12 915	12 861	12 583	12 747	12 732	7 822	10 251	9 528	12 559
FIP	3	2	1	2	0,06595	0,00875	0,00485	0,0035	0,004625	0,0015	0,00075	0,0006	0	0	0,0005
IPU	1 472 858	1 670 238	1 231 323	1 733 490	947 119	1 264 038	1 748 336	2 146 752	1 236 287	25 694	2 100	325	405	400	338
MCPP	98 511	54 407	42 585	33 828	18 905	18 964	15 178	23 504	41 472	43 272	2 842	17	24	12	26
MCPP-P	375 169	351 573	283 517	293 199	200 638	214 337	175 952	98 556	27 428	26 809	23 400	10 137	10 262	7 693	10 251
PMT	6	0	3	31	1	0	1	22	46	0,175	0	0	0	0	0
PPC	120 356	179 631	157 142	158 460	154 863	170 702	203 258	223 878	247 098	211 934	208 161	31 681	399	106	311
TBZ	0	0	0	0	0	0	0	0	13	1 188	115 257	125 045	178 389	164 869	162 418
TEB	443 786	387 208	357 800	350 413	418 722	496 580	565 568	593 600	700 067	635 461	832 214	438 170	513 254	575 582	599 436
THB	17 099	15 936	16 603	14 909	12 570	13 475	12 421	12 014	10 875	10 562	12 075	11 305	12 080	12 875	10 442

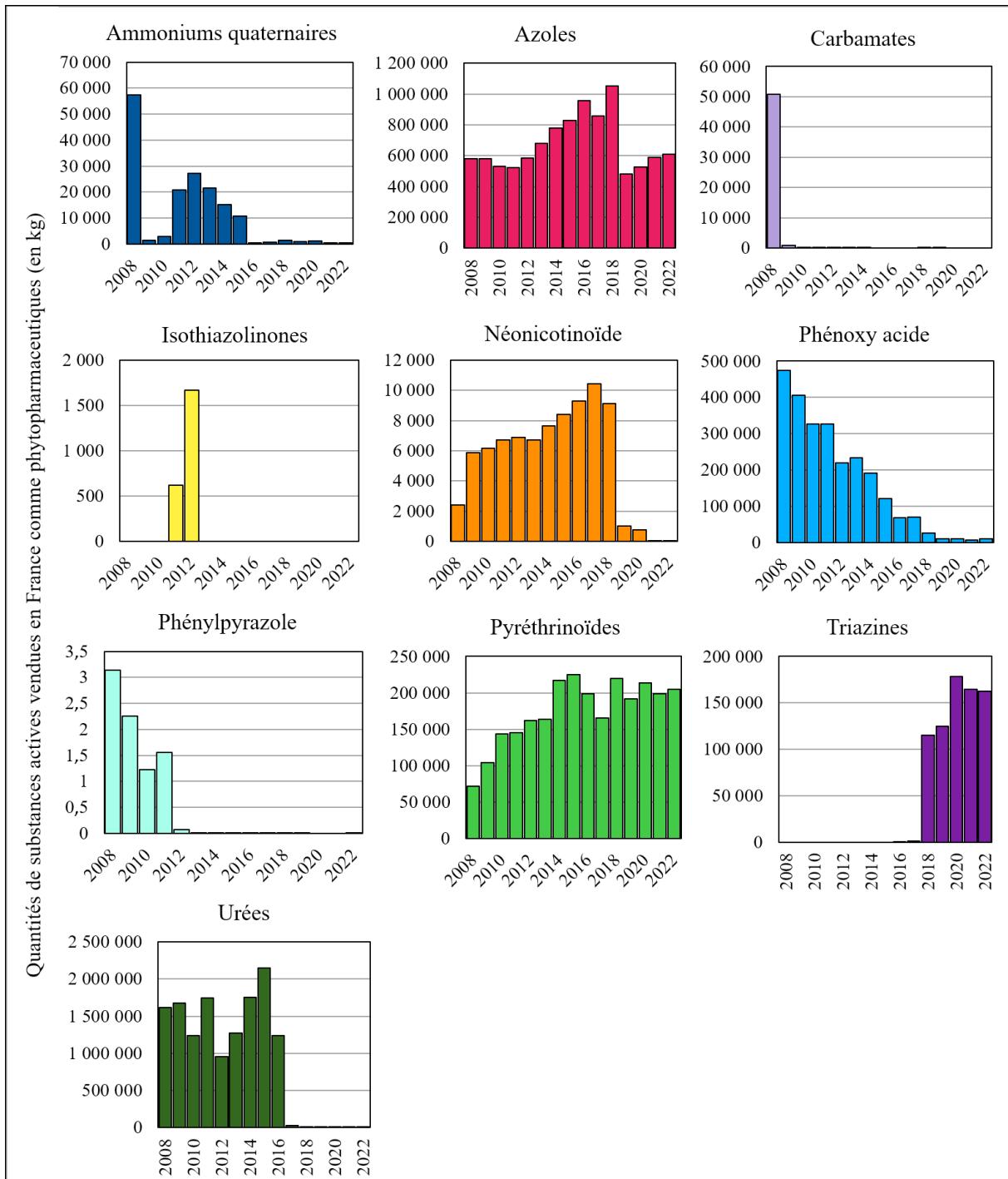


FIGURE III.2 – Évolutions entre 2008 et 2022 des quantités de substances actives (kg) concernant les substances et mélanges priorisés vendus en France comme phytopharmaceutiques.

1.2.2 Limites de la BNV-D

Les informations et précautions concernant la banque de données sont listées sur le site Eau France³. Les données des bilans de ventes de produits phytopharmaceutiques se basent sur les déclarations des distributeurs, enregistrées depuis 2009. Elles concernent des ventes réalisées par les distributeurs établis

3. <https://ventes-produits-phytopharmaceutiques.eaufrance.fr/about> (consulté le 13 octobre 2024)

en France ou des achats effectués auprès de distributeurs établis à l'étranger et non redevables. Il n'est pas possible de différencier les ventes en France des achats effectués à l'étranger. Les données de ventes sont un indicateur de la consommation à l'échelle nationale. Cependant, il est possible que les produits phytopharmaceutiques vendus en France ne soient pas systématiquement appliqués sur le territoire de la vente, ni durant l'année de vente (certaines « entreprises » réalisant des stocks en prévision). Enfin, les contrôles opérés sur la **BNV-D** sont réalisés prioritairement sur les produits contenant des substances qui entrent dans le calcul de la **Redevance pour Pollutions Diffuses (RPD)**. Les déclarations pour les substances non soumises à cette redevance peuvent être anormalement élevées en raison d'erreurs d'unités.

1.3 Données sur l'usage pharmaceutique

L'**ANSM** en France est chargée de mettre en place un suivi de l'usage des médicaments. Pour cela, l'**ANSM** récupère des informations sur les ventes des médicaments par les laboratoires aux officines et aux établissements de santé. Ce sont donc des données d'approvisionnement. Les ventes annuelles à l'échelle de la France sont exprimées en kg de substances actives. Une extraction de cette base de données réalisée en septembre 2022 a permis de recueillir les ventes de médicaments de 2010 à 2021. Cinq substances ont été recensées dans la base de données de l'**ANSM** : le chlorure de benzalkonium (**BAC**), le chlorure de cétalkonium (**BAC-C16**), la perméthrine (**PMT**), le kathon CG (**CMIT/MIT**) et le chlorure de miristalkonium (**BAC-C14**). La recherche a été opérée via les appellations des substances et mélanges et non par numéro **CAS** en raison de la structure de la base de l'**ANSM**. Les résultats sont présentés sur la **Figure III.3** selon les familles chimiques. La famille la plus vendue en France parmi les substances et mélanges étudiés est celle des ammoniums quaternaires. Ces substances et mélanges sont utilisés comme désinfectants dans des médicaments dédiés aux yeux, à la peau, ou encore comme contraceptif. La quantité vendue par an est globalement stable entre 2010 et 2021 avec 1 000 kg de substances actives. Les pyréthrinoïdes avec la perméthrine sont également consommés en France, avec une augmentation notable entre 2014 et 2015 (+859 %), puis une autre en 2016 pour atteindre le maximum de ventes avec 434 kg. Les ventes diminuent ensuite progressivement jusqu'en 2021 avec une quantité vendue divisée par 2 par rapport au maximum. Cette hausse en 2015 est due à l'avis adopté par la commission de transparence de la haute autorité de santé (janvier 2015) qui désigne une crème à base de perméthrine comme traitement de première intention pour la gale sarcoptique humaine⁴. Enfin, les isothiazolinones sont utilisés occasionnellement en 2010 et 2011 puis disparaissent à partir de 2012. Cette disparition peut s'expliquer par les études scientifiques de la même période qui tendaient à prouver que les isothiazolinones possédaient un fort potentiel allergène (le mélange **CMIT/MIT** étant élus allergène de l'année 2013⁵). La remise en question et l'interdiction pour les isothiazolinones dans les produits cosmétiques sans rinçage date de la même période⁶.

Les données de ventes sont déclarées par les laboratoires auprès des officines et des établissements de santé en France. Même si ces données correspondent à un approvisionnement plutôt qu'à des quantités de substances actives achetées et consommées, elles représentent un bon proxy des médicaments consommés au niveau annuel car les officines ne constituent pas beaucoup de stock de médicaments.

4. https://www.has-sante.fr/upload/docs/evamed/CT-13688_TOPISCAB_PIC_INS_Avis2_CT13688.pdf (consulté le 15 octobre 2024)

5. <https://francais.medscape.com/voirarticle/3600555?form=fpf> (consulté le 6 décembre 2024)

6. <https://www.quechoisir.org/actualite-mit-un-allergene-majeur-enfin-encadre-n24353/> (consulté le 6 décembre 2024)

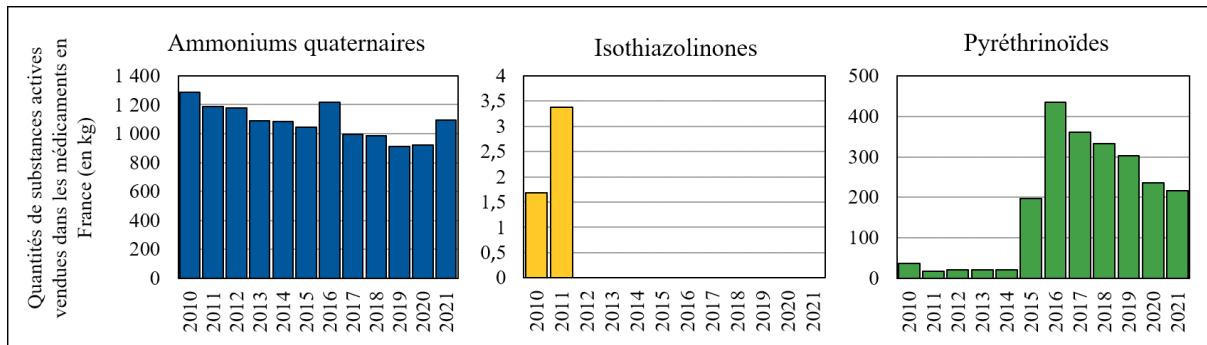


FIGURE III.3 – Évolution entre 2010 et 2021 des quantités de substances actives contenues dans les médicaments vendus aux officines et établissements de santé français (kg).

1.4 Données de ventes des médicaments vétérinaires contenant les substances biocides

La même base de données de l'[ANMV](#) évoquée dans le paragraphe 3.1.5 recense le nombre de médicaments contenant chacune des substances biocides utilisées dans les médicaments vétérinaires. Le fipronil est la substance priorisée possédant le plus de médicaments vétérinaires avec 245 médicaments, suivi par la perméthrine (93 médicaments), la deltaméthrine (26 médicaments), la cyperméthrine (2 médicaments) et le thiabendazole (1 médicament). Pour avoir une idée des évolutions de consommation des médicaments vétérinaires à l'échelle nationale, une demande a été faite auprès de l'[ANMV](#) à travers la collaboration entamée avec l'[ANSES](#) afin d'obtenir des informations sur les ventes de médicaments vétérinaires. Les données détenues par l'[ANMV](#) décrivent les évolutions entre 2015 et 2022 du chiffre d'affaires de chaque médicament vétérinaire. Les informations concernant les substances biocides priorisées sont présentés sur la Figure III.4. Le **THB** n'est pas présenté car un seul médicament en contient et son chiffre d'affaires est nul pour la période étudiée. Comme un médicament vétérinaire peut être composé de plusieurs substances priorisées et que les prix des médicaments vétérinaires sont variables, seules les évolutions propres à chaque substance seront discutées ici. Les quatre substances ayant une évolution temporelle de leur chiffre d'affaires entre 2015 et 2022 sont en diminution sur cette même période. Le chiffre d'affaires le plus élevé est pour le **FIP**, ce qui est en cohérence avec le nombre élevé de médicaments en contenant. Il est divisé par deux sur la période 2015-2022. La plus grande diminution est observée pour la cyperméthrine entre 2020 et 2021.

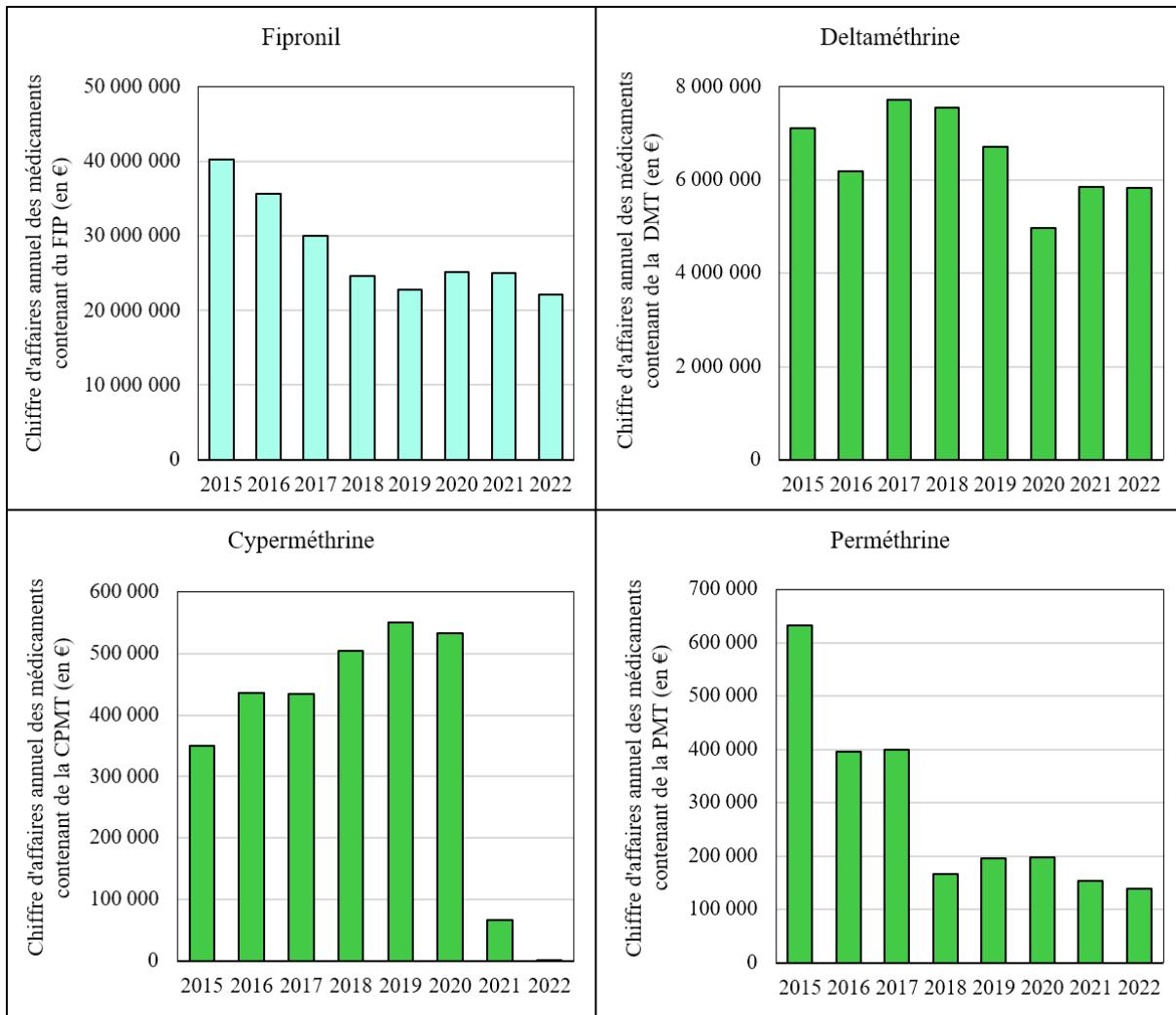


FIGURE III.4 – Évolutions entre 2015 et 2022 du chiffre d'affaires (en euros) pour les médicaments vétérinaires comprenant au moins une substance biocide priorisée. Le THB n'est pas affiché car un seul médicament en contient et son chiffre d'affaires est nul sur la période 2015-2022.

1.5 Comparaison des tonnages de substances actives en fonction des usages

Les trois bases de données évoquées précédemment fournissent des quantités de substances actives en kg (pour les usages biocides, seulement depuis 2023 puisqu'avant la base de données SIMMBAD était renseignée en quantité de produit fini et pas de substance active). Elles correspondent à des ventes annuelles en France (BNV-D, ANSM) ou des quantités mises sur le marché en France (BioCID). En admettant l'hypothèse que les ventes et les mises sur le marché représentent un bon proxy de la consommation, il est possible de comparer les apports de trois types d'usage (biocide, phytopharmaceutique, médicament) à la consommation totale (somme des trois usages). Cela permet de déterminer l'usage principal des substances ou mélanges priorisés. Comme la base issue de la plateforme BioCID est uniquement extraite pour l'année 2023, l'objectif est de comparer cette année à deux années les plus proches dans les bases de la BNV-D et de l'ANSM. Cette comparaison est détaillée dans la Figure III.5 en fonction des familles chimiques, avec l'année 2021 de l'ANSM et l'année 2022 de la BNV-D. Elle suppose donc une hypothèse supplémentaire sur la stabilité de la consommation entre les années 2021, 2022 et 2023. Les résultats indiquent que les usages principaux sont les usages biocides et phytopharmaceutiques. Les

2. Élaboration d'une base de données sur la composition des produits à usages domestiques dans leurs lieux de vente

usages pharmaceutiques sont négligeables pour chacune des dix familles chimiques (<1 %). Concernant les substances et mélanges priorisés, les familles des ammoniums quaternaires, des carbamates, des isothiazolinones, des néonicotinoïdes et des phénylpyrazoles sont majoritairement utilisées dans le secteur des produits biocides. Les cinq autres familles chimiques sont principalement consommées à travers l'usage phytopharmaceutique.

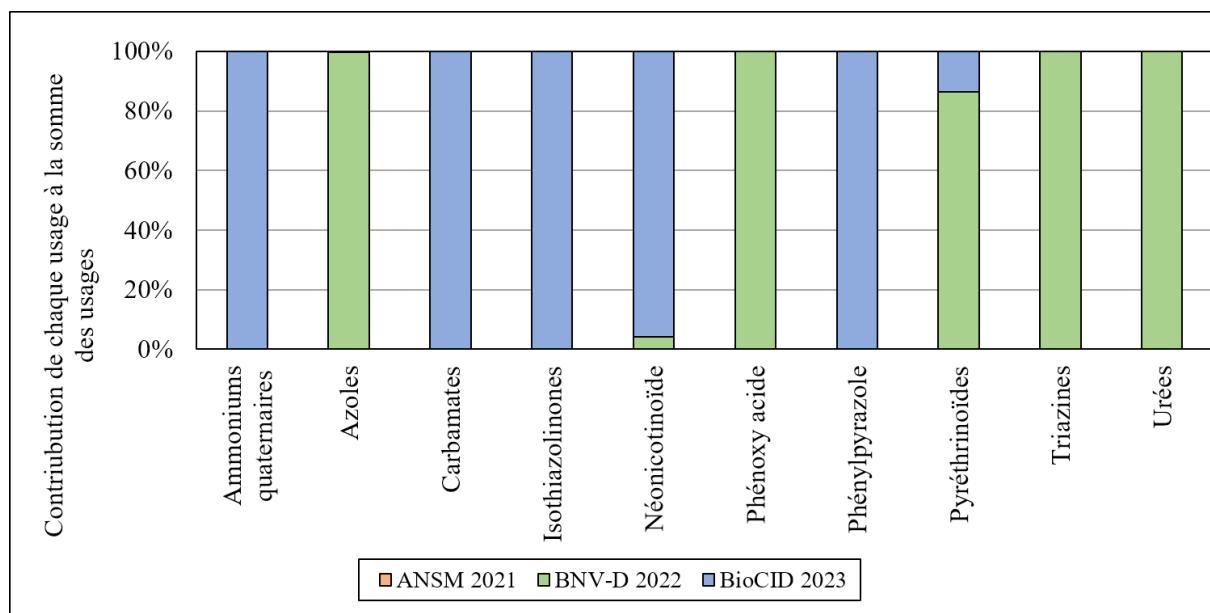


FIGURE III.5 – Contributions respectives des usages pharmaceutiques, phytopharmaceutiques et biocides pour chaque substance avec les données de l'ANSM 2021, de la BNV-D 2022 et de BioCID 2023.

2 Élaboration d'une base de données sur la composition des produits à usages domestiques dans leurs lieux de vente

Les bases de données quantitatives de mise sur le marché permettent de comparer les types d'usages entre eux. Toutefois, ces dernières ne sont pas suffisamment détaillées pour relier les quantités à un usage particulier au sein de la sphère domestique, en particulier pour les usages biocides qui intègrent des usages variés à l'intérieur de la maison. Cette information permettrait de mieux corrélérer les utilisations de produits ou certaines pratiques avec des contaminations éventuellement mesurées en milieu domestique pour une matrice donnée. Des bases de données sur la formulation des produits du quotidien existent, comme celle de l'entreprise Mintel⁷, ou celle du site internet le Flacon⁸, mais les méthodes de construction des données ne sont pas communiquées et les bases ne sont pas forcément facilement accessibles (la banque de données de Mintel est payante). Pour pallier ce manque de données, une étude sur la composition en substances et mélanges biocides des produits du quotidien a été menée dans différentes enseignes de grande distribution et de bricolage.

2.1 Présentation de l'étude sur la composition des produits du quotidien

L'étude a porté sur l'analyse des compositions de l'ensemble des types de produits commercialisés en magasin et susceptibles de contenir les substances priorisées, en se basant sur les informations fournies par

7. <https://www.mintel.com/>

8. <http://leflacon.free.fr/>

les étiquettes ou les fiches de sécurité. Cette étude a été réalisée en plusieurs phases dans l'agglomération parisienne : tout d'abord, dans le rayon des produits ménagers d'un supermarché situé en centre-ville (560 produits en 2021), puis dans les rayons des produits ménagers et cosmétiques d'un supermarché en zone périurbaine (455 produits en 2022), ainsi que dans deux enseignes de bricolage (2 475 produits en 2022 et 2 500 en 2024). Au total, 5 990 produits ont été recensés. Pour chacun d'eux, les informations suivantes ont été récupérées : catégorie, marque, description, état du produit (liquide, solide, etc.), substances biocides priorisées présentes, concentration de la substance si disponible. Les catégories de produits examinées incluent : des produits d'entretien (n=432), de soin corporel (n=337), pour la lessive (n=248), des insecticides (n=128), des produits pour la vaisselle (n=104), des phytopharmaceutiques (n=45), des désinfectants (n=42), des lingettes (n=37) et du matériel de bricolage tels que des peintures (n=3 034), des produits de traitement (n=1 285), des colorants (n=122), des sous-couches (n=81), des enduits (n=76) et autres (n=19).

2.2 Composition des produits présents en magasins

Une synthèse des résultats de l'étude sur les 5 990 produits est présentée [Figure III.6](#) par catégorie de produits. Pour sept catégories, plus de la moitié des produits contiennent au moins une des substances priorisées. Ces catégories sont les colorants et les peintures (82 %), les enduits (78 %), les sous-couches (65 %), et enfin les lingettes, les produits de traitement et les désinfectants (62 %). Les sept autres catégories ont moins de 30 % de leurs produits qui contiennent au moins une substance : les produits pour lessive (30 %), les insecticides (24 %), les produits d'entretien (18 %), les produits pour la vaisselle (17 %), les phytopharmaceutiques (11 %), les produits de soin corporel (4 %) et enfin les autres produits (0 %).

La [Figure III.7](#) représente le nombre de produits de chaque catégorie contenant chacune des quinze substances recensées au moins une fois dans les produits (échelle logarithmique). Pour simplifier la représentation, les catégories correspondant aux peintures, aux sous-couches, aux enduits et aux autres produits ont été regroupées. En prenant en compte le fait qu'un produit peut contenir plus d'une substance, il y a quasiment deux tiers des produits (63 %) qui contiennent au moins une substance sélectionnée. La famille des isothiazolinones est la plus présente (dans 58 % des 5 990 produits). Elle est très fréquemment observée dans toutes les catégories de produits. Les quatre substances les plus trouvées dans les produits font partie de cette famille, avec le [MIT](#), le [BIT](#) et le [CMIT](#) présents dans plus de 3 000 produits, et l'[OIT](#) dans 328 produits. Le [DCOIT](#) est uniquement présent dans 32 produits de traitements ou peintures. L'[IPBC](#) est la cinquième substance la plus recensée dans les produits (163 sur les 5 990), majoritairement présente dans les peintures, sous-couches, enduits et les produits de traitement. La [TB](#) a été recensée dans 45 produits de traitements ou peintures. Les ammoniums quaternaires avec les [BAC](#) et le [DDAC](#) sont peu observés, avec une présence répartie entre les catégories désinfectants, produits de traitement et lingettes. Les pyréthrinoïdes sont principalement trouvés dans la composition des insecticides. La [CPMT](#) et la [PMT](#) ont également été observées dans des produits de traitement. Enfin, les azoles ([PPC](#), [TEB](#)) sont très peu présents dans les produits étudiés (deux produits chacun) et uniquement dans les produits de traitement.

2. Élaboration d'une base de données sur la composition des produits à usages domestiques dans leurs lieux de vente

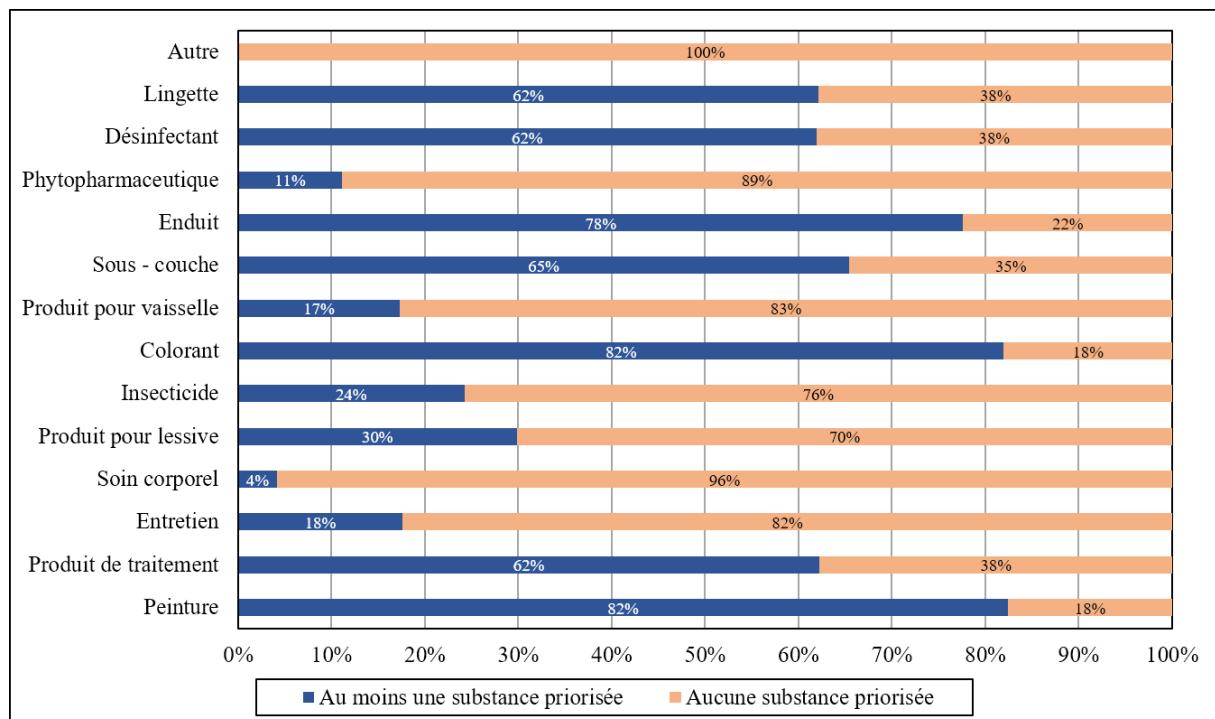


FIGURE III.6 – Pourcentage de produits contenant au moins une des substances biocides priorisés selon la catégorie.

La Figure III.8 fait un focus sur trois catégories de produits recensées lors de l'étude (insecticides, désinfectants, lingettes). Les autres catégories sont fournies en [Annexe 1](#) car elles présentent toutes le même profil avec essentiellement une forte présence des isothiazolinones. Concernant les insecticides, les substances priorisées les plus présentes sont les pyréthrinoïdes, suivis par les isothiazolinones et l'acétamiprid. Les désinfectants et les lingettes partagent quant à eux une forte présence d'ammoniums quaternaires. En effet, le **DDAC** est la substance la plus fréquemment observée, suivie par les **BAC** et les isothiazolinones. Ces résultats démontrent qu'en fonction de la catégorie de produits achetés, les particuliers ne seront pas systématiquement exposés aux mêmes substances biocides.

2. Élaboration d'une base de données sur la composition des produits à usages domestiques dans leurs lieux de vente

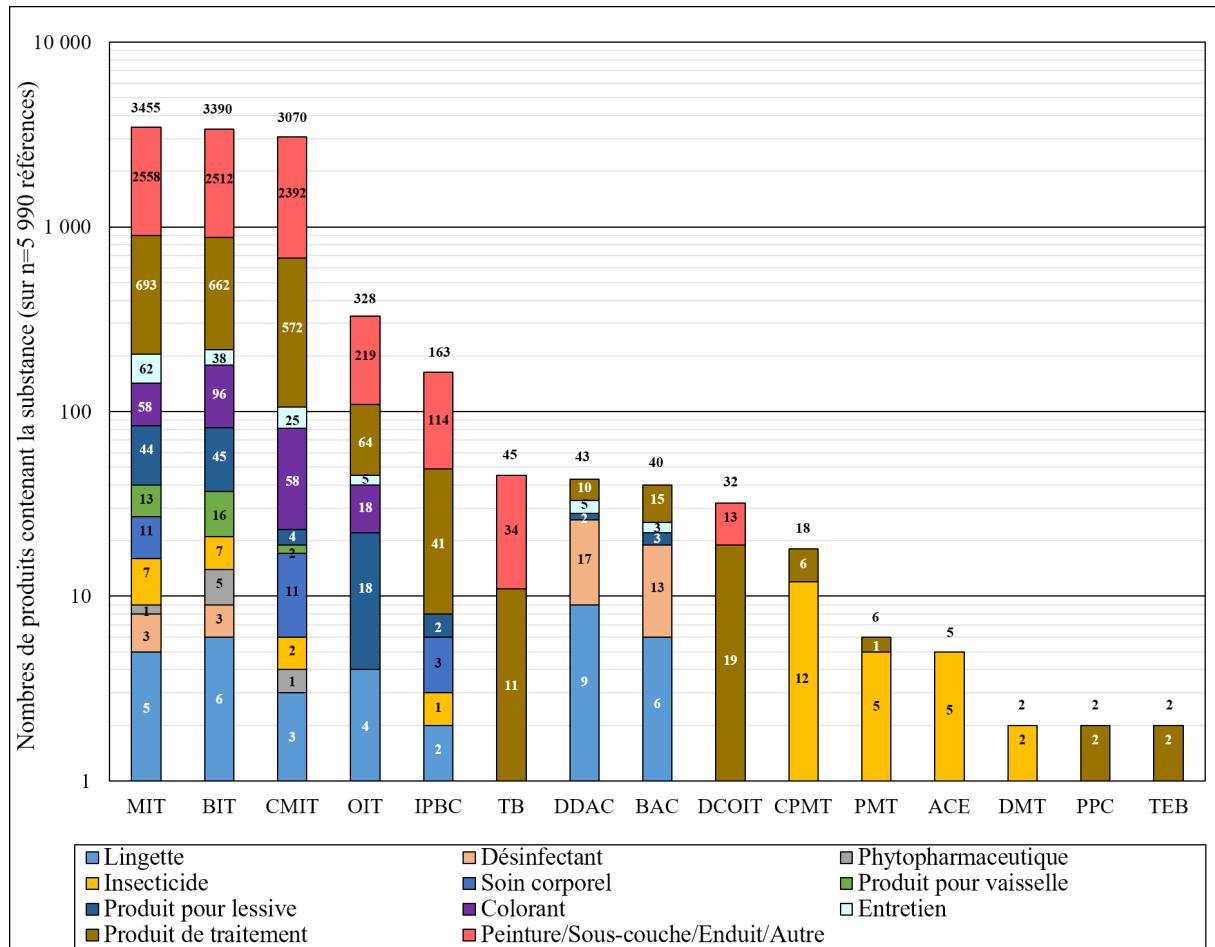


FIGURE III.7 – Nombre de produits contenant la substance en fonction de la catégorie des produits pour les 5 990 références. Les résultats sont présentés à l'aide d'une échelle logarithmique.

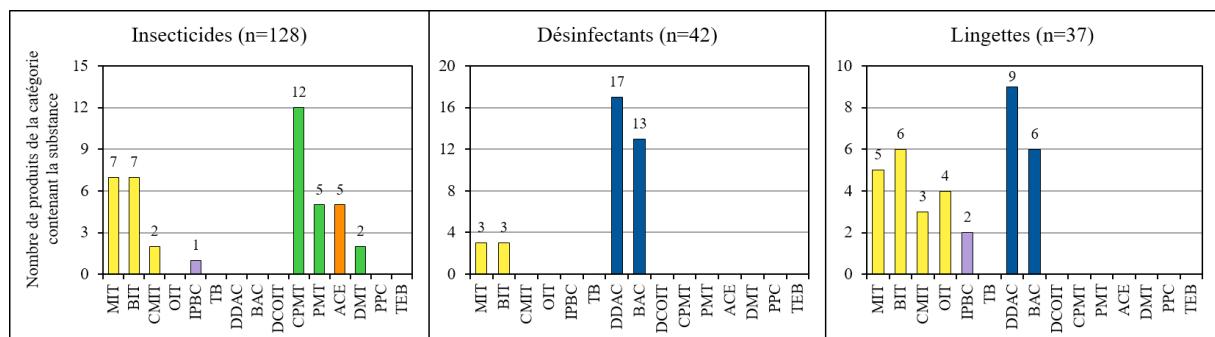


FIGURE III.8 – Nombre de produits contenant chaque substance pour trois catégories de produits (insecticides, désinfectants, lingettes).

2.3 Limites de l'étude sur la composition des produits à destination des particuliers

L'étude réalisée sur les produits du quotidien disponibles en grandes surfaces et magasins de bricolage possède plusieurs limites. Tout d'abord, l'étude a été réalisée dans seulement deux enseignes différentes de grandes surfaces et deux magasins de bricolage. D'autres produits vendus dans des enseignes différentes

3. Enquête par questionnaire sur les pratiques d'usage des substances biocides chez les particuliers

pourraient avoir des formulations différentes. De surcroît, les quatre grandes surfaces étudiées sont localisées en Île-de-France alors qu'une variabilité spatiale des formulations est possible, avec des produits adaptés aux besoins des habitants d'un territoire, par exemple pour les produits de protection des matériaux ou de lutte contre les nuisibles en fonction du climat. L'offre des industriels est également fluctuante dans le temps. Elle s'adapte aux évolutions des réglementations et du marché, aux avancées de la science, ou encore aux polémiques concernant certaines substances. Un exemple marquant est celui des parabènes qui ont été présentés comme cancérogènes probables lors d'une émission télévision, Envoyé spécial sur France 2, en 2005. Suite à cette alerte, les compositions des produits cosmétiques ont été rapidement modifiées par les fabricants comme l'a mis en avant le projet Cosmet'eau [Bressy, 2019]. Enfin, une dernière précaution à prendre lors de l'utilisation des données sur la composition des produits à destination des particuliers réside dans l'absence d'informations sur les quantités vendues. Si un seul produit de traitement contient du tébuconazole mais que celui-ci est le plus vendu, alors la conclusion de la faible présence sur le marché de celui-ci se transforme en substance la plus vendue, et par voie de conséquence consommée pour cet usage.

3 Enquête par questionnaire sur les pratiques d'usage des substances biocides chez les particuliers

Comme évoqué précédemment, l'étude sur les substances biocides présentes dans les produits de grandes surfaces possède une limite majeure liée à l'absence d'informations sur les produits achetés et les pratiques d'usages de ces produits. Une manière d'avoir cette information est d'interroger directement les usagers et de regarder chez les habitants les produits en leur possession.

Un questionnaire sur les pratiques d'usages de produits pouvant contenir des substances biocides a d'abord été diffusé largement sur divers réseaux sociaux. Il a permis d'obtenir des informations sur les usages et la perception des risques des usagers. Il a également permis de recruter un certain nombre de volontaires, en région parisienne, pour réaliser des prélèvements d'air, de poussières ou d'eaux grises chez eux.

3.1 Construction du questionnaire

Ce questionnaire a été développé en s'appuyant sur des questionnaires préexistants [Auburtin, 2005 ; Tessier, 2023], mais également sur la base d'un travail de co-construction avec deux chercheurs et un post-doctorant en sciences humaines et sociales du [LEESU](#), José-Frédéric Deroubaix, Julie Gobert et Alessandro Arbarotti. Ce travail interdisciplinaire a permis de formuler les questions et de les positionner dans un ordre particulier pour minimiser l'orientation des résultats.

3.1.1 Les différentes composantes du questionnaire

Le questionnaire est divisé en huit rubriques ayant chacune des objectifs spécifiques. La première rubrique vise à présenter le projet Biocid@Home et cette thèse, à souligner l'importance de l'enquête auprès des répondants et à fournir des contacts mail pour apporter des éléments d'information complémentaires si besoin. La deuxième rubrique permet de recueillir l'accord des répondants pour leur participation à cette enquête et le traitement de leurs données par les contacts mails. Cette rubrique est enrichie d'une présentation du [Règlement Général sur la Protection des Données \(RGPD\)](#) et des droits des répondants. La troisième rubrique rassemble des questions axées sur les caractéristiques du logement (type de logement, revêtement de sol, année de construction, localisation, pièces du logement, type de chauffage, présence d'animaux domestiques et nature du mobilier). La quatrième rubrique est centrée sur le mode de vie des répondants, c'est-à-dire s'ils ont observé des nuisibles dans leur logement (et s'il

3. Enquête par questionnaire sur les pratiques d'usage des substances biocides chez les particuliers

y a eu un traitement), s'ils embauchent des professionnels pour l'entretien du logement ou du jardin, la fréquence de nettoyage des poussières et d'application d'un produit sur le sol, les critères d'achats des produits, si les chaussures sont enlevées en entrant dans le logement et s'il y a des fumeurs, le nombre de jours de télétravail ainsi que la fréquence d'utilisation des produits selon leur catégorie. La cinquième rubrique a comme objectif d'évaluer la perception des risques des répondants à propos des produits contenant des substances biocides, pour la santé humaine et pour l'environnement. Deux autres questions sont posées sur les protections utilisées durant l'application des produits et sur la connaissance des pictogrammes de danger. La sixième rubrique récupère des informations pour établir le profil socio-économique des répondants (sexe et âge du répondant, adresse, composition du foyer, diplôme obtenu, revenus nets, situation professionnelle). La septième rubrique présente les différents types d'échantillonnages et demande aux répondants localisés en Île-de-France s'ils accepteraient de réaliser des prélèvements chez eux. La huitième et dernière rubrique remercie les volontaires pour leur participation. Les rubriques et toutes les questions associées sont présentées en [Annexe 2](#).

3.1.2 Modalité de diffusion du questionnaire

L'objectif du questionnaire était de récolter des informations à l'échelle de la France, puis de recruter des volontaires en Île-de-France qui acceptent la réalisation de prélèvements chez eux. Le lien du questionnaire réalisé sur Google forms a été diffusé le plus largement possible via les réseaux sociaux et des listes de diffusion. Ces canaux de diffusion visaient à recruter des profils de participants le plus large possible en termes de profils socio-économiques. Le questionnaire a d'abord été diffusé largement via Facebook et LinkedIn sur les profils des membres du projet et de l'[UPEC](#). Il a également été diffusé sur la liste de diffusion de l'[École Supérieure d'Ingénieurs des Travaux de la Construction \(ESITC\)](#) et via une liste d'[Ingénieur des Travaux Publics de l'État \(ITPE\)](#) possédant une adresse mail du [MTECT](#). La Mairie de Paris a également diffusé le lien sur une liste de diffusion d'administrés inscrits sur sa newsletter. Enfin, le lien a été transmis au sein d'un club de sport du 13^{ème} arrondissement de Paris pour diversifier les profils des répondants.

3.2 Réponses au questionnaire

Au total, 237 réponses ont été recueillies. Ces réponses concernent des logements dans toute la France, mais également à l'étranger avec deux réponses provenant de la Belgique et de l'Allemagne. Ces deux dernières ont été retirées pour se concentrer sur la France. Seize répondants n'ont pas accepté que leurs données soient utilisées dans le cadre de cette thèse. Le nombre final de répondants traité dans la suite est donc de 219. Les participants habitent pour la plupart dans la région Île-de-France, puis dans la région Auvergne Rhône-Alpes ([Figure III.9](#)).

3. Enquête par questionnaire sur les pratiques d'usage des substances biocides chez les particuliers

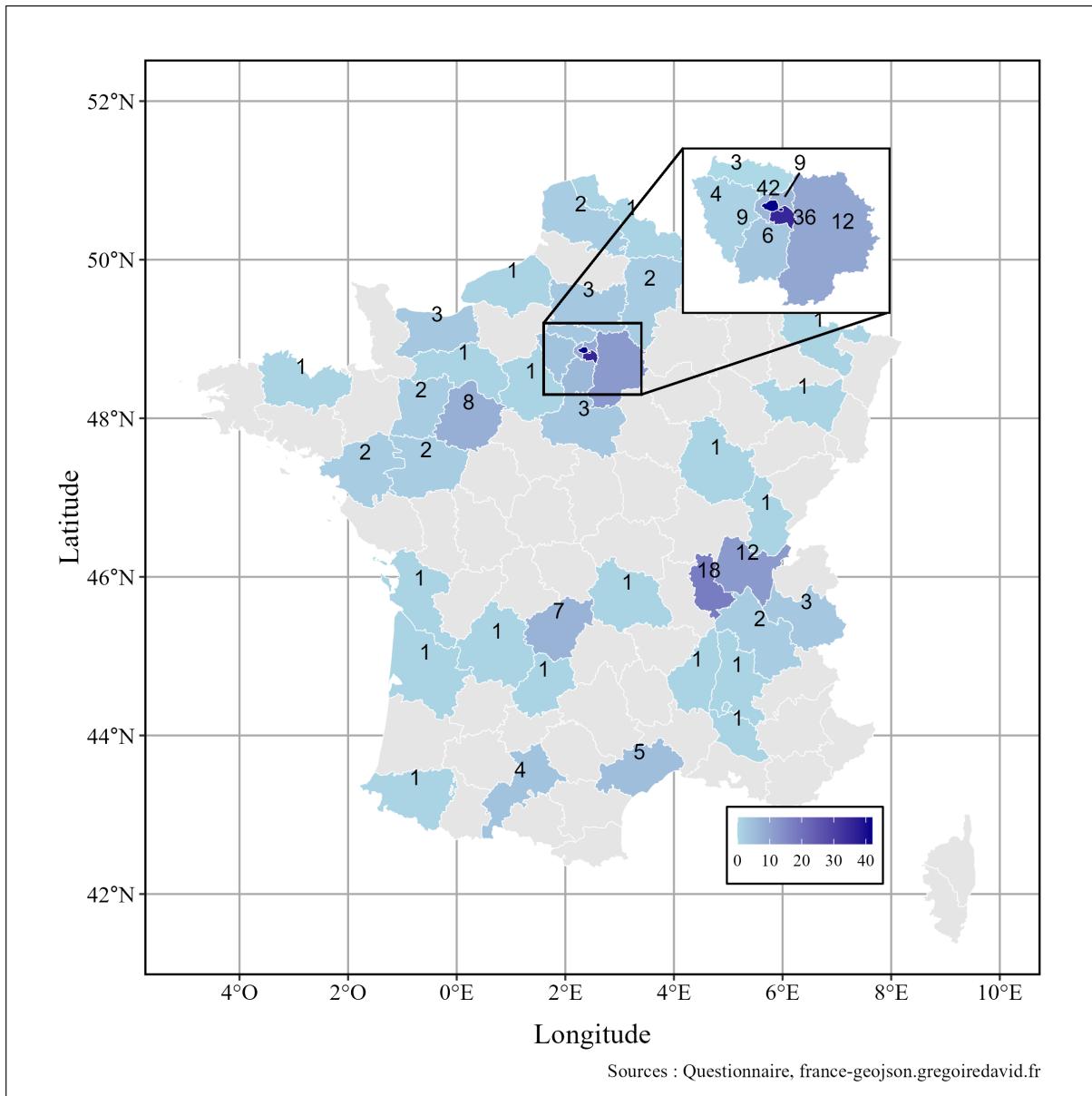


FIGURE III.9 – Carte de la France représentant le nombre de répondants au questionnaire selon les départements.

3.2.1 Profils socio-économiques des répondants

Les caractéristiques des profils socio-économiques des répondants sont résumées dans le [Tableau III.4](#). Environ 60 % des répondants sont des femmes, ce qui concorde avec la majorité des enquêtes qui notent un pourcentage de femmes répondant supérieur à celui des hommes [Becker, 2022]. Les âges des répondants suivent une distribution bimodale, répartis entre 24 et 52 ans ([Figure III.10](#)). La tranche d'âge la plus représentée parmi les foyers est celle des 19 – 30 ans, suivie des 31 – 50 et des 52 – 69 ans ([Figure III.11](#)). De plus, 20 % des répondants sont des étudiants (donc généralement jeunes), 20 % sont des employés et plus de 40 % sont des cadres. Parmi ces cadres et employés sont présents des jeunes diplômés (52 % des répondants possèdent un BAC +5 ou plus). Les revenus nets mensuels des foyers fiscaux étudiés sont distribués autour de la tranche 2 173 – 6 212 euros (environ 60 %). Plus de 70 % des répondants sont au moment de répondre au questionnaire en poste. En moyenne, les logements étudiés sont habités par 2,75

3. Enquête par questionnaire sur les pratiques d'usage des substances biocides chez les particuliers

personnes. Les profils socio-économiques des répondants du questionnaire sont biaisés en comparaison avec les profils à l'échelle nationale [INSEE, 2022]. Une surreprésentation est observée pour les cadres (21,6 % à l'échelle nationale) au détriment des ouvriers (19,1 %) et des professions intermédiaires (24,7 %). Les ménages possèdent plus d'habitants en moyenne dans cette étude (2,75) comparée à la moyenne nationale de 2019 qui atteignait 2,2. Malgré ce biais, il a été décidé de ne faire aucun redressement sur les résultats en raison du nombre de répondants faibles à l'échelle de la France et de l'Île-de-France. Même si les informations obtenues ne sont pas parfaitement représentatives de la population française, elles nous donnent des informations sur les pratiques à l'échelle de l'Île-de-France et en particulier pour les foyers échantillonnés.

TABLE III.4 – Profil socio-économique des répondants.

Caractéristiques	Proportion de la population totale (%)
Genre (n=219)	
Femme	59,4 %
Homme	39,7 %
Autre	0,5 %
NA	0,5 %
Plus haut diplôme obtenu (n=219)	
Aucun diplôme	0 %
Baccalauréat	12,8 %
CAP, BEP ou équivalent	5,5 %
BAC +2	11,4 %
BAC +3 ou +4	17,8 %
BAC +5 ou plus	52,1 %
NA	0,5 %
Revenus nets mensuels du foyer fiscal (n=219)	
Moins de 852 euros	5,0 %
853 – 2 172 euros	15,5 %
2 173 – 6 212 euros	58,4 %
6 213 – 13 361 euros	14,2 %
13 362 euros et plus	0 %
NA	6,8 %
Situation professionnelle (n=219)	
Étudiant	20,1 %
À la recherche d'un emploi	2,3 %
En poste	70,3 %
À la retraite	3,2 %
Autre	4,1 %
Statut professionnel (n=219)	
Agriculteur	0,5 %
Artisan, commerçant, chef d'entreprise	2,7 %
Cadre	43,4 %
Employé	19,6 %
Étudiant	20,5 %
Ouvrier	1,8 %
Profession intermédiaire	5,0 %
Autre	6,4 %

3. Enquête par questionnaire sur les pratiques d'usage des substances biocides chez les particuliers

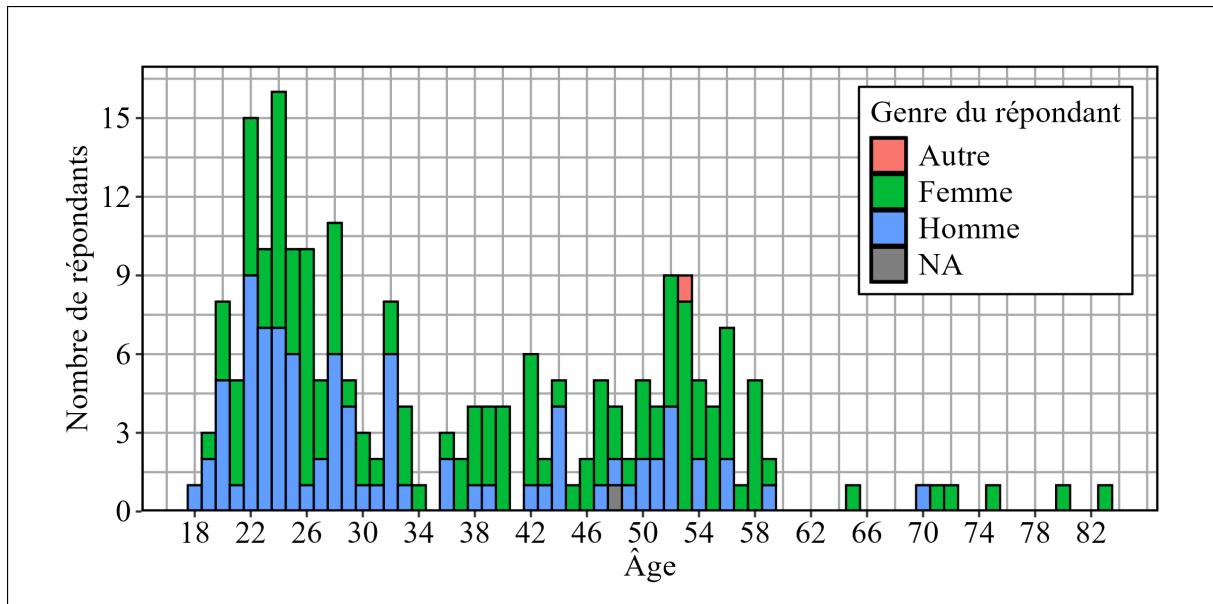


FIGURE III.10 – Répartition de l'âge des répondants au questionnaire (n=219).

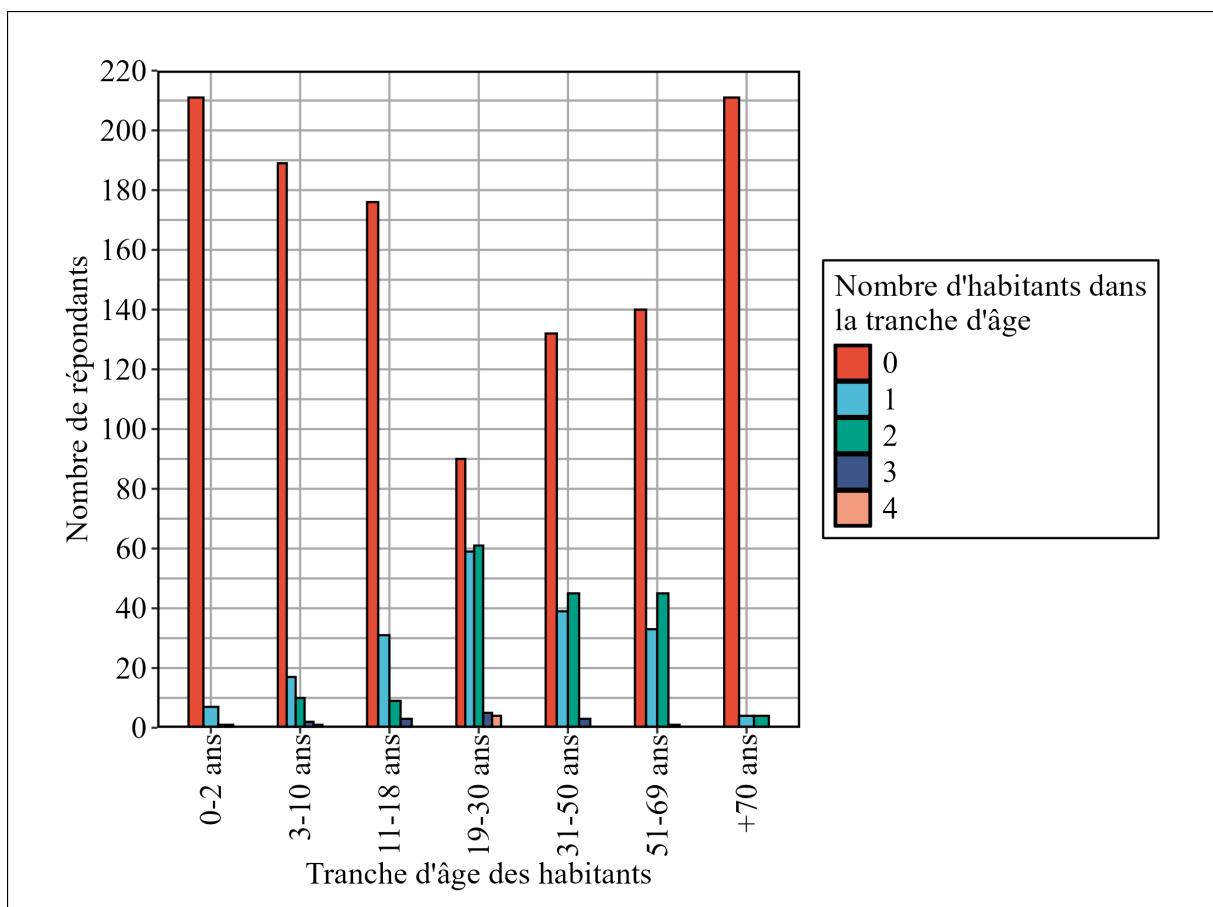


FIGURE III.11 – Répartition des habitants dans les logements selon la tranche d'âge (n=219).

3.2.2 Caractéristiques des logements étudiés

Les résultats sur les caractéristiques des logements sont synthétisés dans le Tableau III.5. Les logements concernés par cette étude sont quasiment à 61 % des appartements. Les logements sont pour la moitié localisés en centre-ville et pour 30 % dans la périphérie d'une ville. Ils sont également pour moitié à proximité de travaux, pour 20 % à proximité d'une zone agricole et d'une usine. Les revêtements principaux sont le parquet et le carrelage, avec 6 % des logements qui possèdent de la moquette au sol. Environ 40 % des logements comprennent une zone de jardinage, 60 % possèdent des plantes extérieures et un quart détiennent un potager. Deux tiers des logements possèdent une [Ventilation Mécanique Contrôlée \(VMC\)](#) pour la circulation de l'air, mais la majorité ne possèdent pas d'air conditionné ni de filtration de l'air. Enfin, ils ont pour la majorité été construits autour des années 1970 (Figure III.12).

TABLE III.5 – Proportions de plusieurs caractéristiques des logements des répondants.

Caractéristiques	Proportion de la population totale (%)
Type de logement (n=219)	
Appartement	61 %
Maison	39 %
Localisation du logement (n=219)	
Centre-ville	52 %
Périphérie de ville	31 %
Zone rurale	17 %
Travaux à proximité (n=219)	
Oui	51 %
Non	42 %
Ne sais pas	6,8 %
Zone agricole à proximité (n=219)	
Oui	22 %
Non	75 %
Ne sais pas	2,7 %
Usine à proximité (n=219)	
Oui	21 %
Non	73 %
Ne sais pas	5,5 %
Revêtement principal des sols (n=219)	
Autre	1,8 %
Carrelage	37 %
Moquette	0,5 %
Parquet	47 %
Type lino	14 %
Moquette au sol (n=219)	
Oui	5,9 %
Non	94 %
Parquet (n=219)	
Oui	68 %
Non	32 %

3. Enquête par questionnaire sur les pratiques d'usage des substances biocides chez les particuliers

Caractéristiques	Proportion de la population totale (%)
Cour extérieure (n=219)	
Oui	40 %
Non	60 %
Terrasse (n=219)	
Oui	29 %
Non	71 %
Balcon (n=219)	
Oui	32 %
Non	68 %
Jardin (n=219)	
Oui	40 %
Non	60 %
Plantes intérieures (n=219)	
Oui	79 %
Non	21 %
Plantes extérieures (n=219)	
Oui	62 %
Non	38 %
Potager (n=219)	
Oui	25 %
Non	75 %
Travaux dans le logement (n=219)	
Oui	13 %
Non	87 %
VMC (n=219)	
Oui	67 %
Non	33 %
Air conditionné (n=219)	
Oui	7,3 %
Non	93 %
Filtreur d'air (n=219)	
Oui	3,7 %
Non	96 %

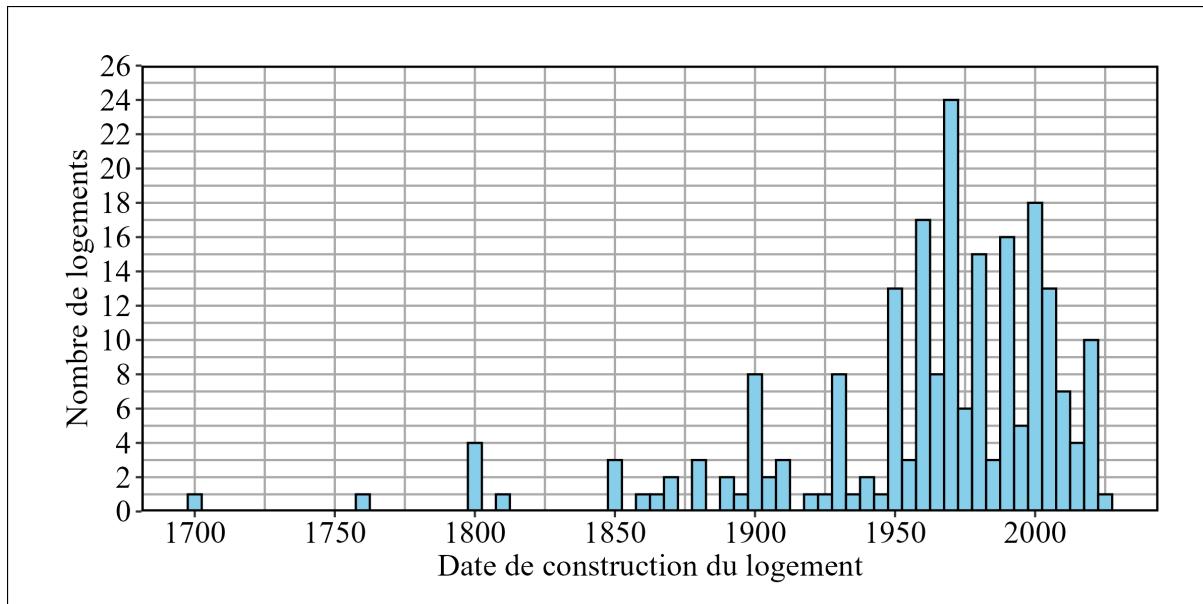


FIGURE III.12 – Dates de construction des logements des répondants (représentées par tranche de cinq années).

3.2.3 Pratiques des habitants

Les pratiques de ménage ne sont pas identiques selon les logements. La plupart des répondants (plus de 70 %) ramassent les poussières entre une et plusieurs fois par semaine (Figure III.13). L'application de produit sur les sols est moins fréquente et est réalisée entre plusieurs fois par semaine et une fois par mois. Au sein de leur logement, les habitants appliquent des produits à des fréquences plus ou moins élevées selon la catégorie du produit concerné. La Figure III.14 présente les résultats du questionnaire concernant les fréquences d'utilisation de huit catégories de produits. Les produits cosmétiques sont les plus fréquemment utilisés avec 135 répondants les utilisant une fois par jour. Les lessives et produits ménagers sont aussi régulièrement utilisés (en général plusieurs fois par semaine). Les autres catégories sont utilisées de façon plus épisodique, en raison de la structure des logements (certains ne possédant pas de jardin et donc pas de nécessité de traiter des plantes extérieures), ou encore en raison des pratiques des habitants (présence d'animaux de compagnie, de plantes intérieures, etc.). Certaines pratiques peuvent avoir un impact sur les usages de produits domestiques, notamment l'appel à des professionnels de l'entretien pour le logement ou pour le jardin. La majorité des particuliers du questionnaire n'emploient pas de professionnels pour l'entretien de leur logement ou pour leur jardin (entre 5 et 10 %, Tableau III.6). Un dixième des répondants n'enlèvent pas leurs chaussures dans leur logement, et plus de 17 % des logements sont concernés par le tabagisme d'au moins un de leurs habitants. Plus de 40 % des répondants possèdent des animaux de compagnie et 80 % possèdent des meubles en bois sans appliquer de traitement particulier (10 % appliquent un traitement et 10 % n'ont pas de meubles en bois).

3. Enquête par questionnaire sur les pratiques d'usage des substances biocides chez les particuliers

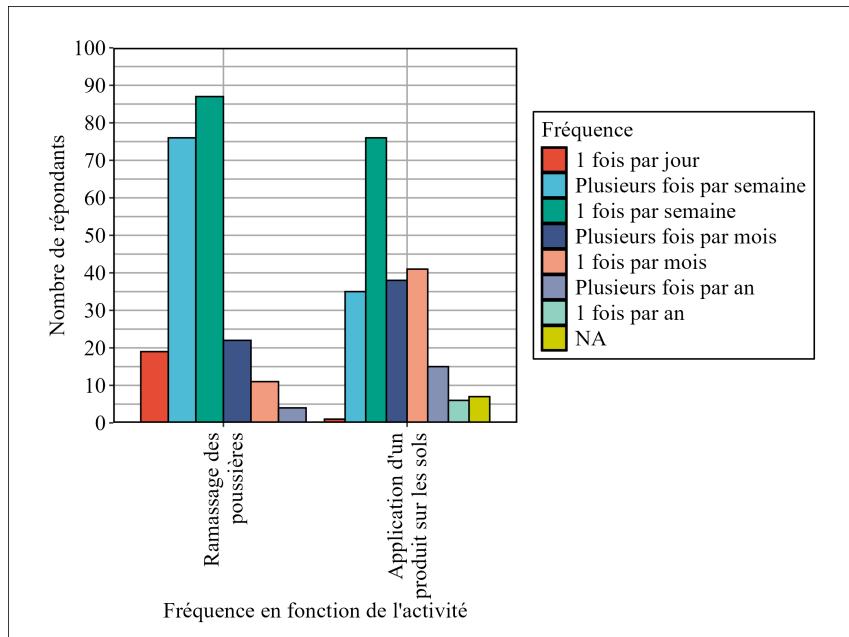


FIGURE III.13 – Fréquence de ramassage des poussières et de l'application d'un produit sur les sols (n=219 répondants).

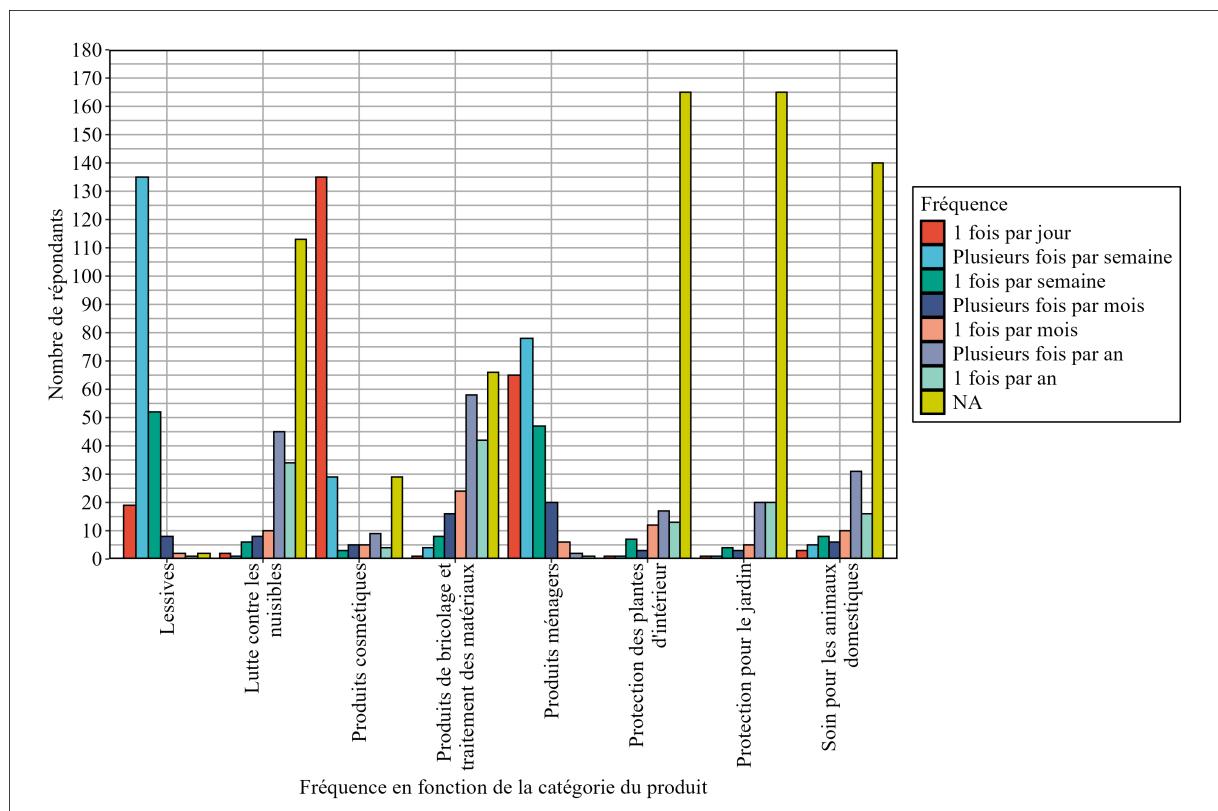


FIGURE III.14 – Fréquence d'utilisation de différentes catégories de produits (n=219 répondants).

3. Enquête par questionnaire sur les pratiques d'usage des substances biocides chez les particuliers

TABLE III.6 – Caractéristiques des pratiques des répondants.

Caractéristiques	Proportion de la population totale (%)
Traitement mobilier en bois (n=219)	
Pas de meubles en bois	10 %
Pas de traitements des meubles	80 %
Traitement des meubles	9,6 %
Professionnel pour l'entretien du logement (n=219)	
Oui	9,6 %
Non	90 %
Professionnel pour l'entretien du jardin (n=219)	
Oui	5,0 %
Non	49 %
Pas de jardin	46 %
Chaussures enlevées en entrant (n=219)	
Oui	90 %
Non	10 %
Au moins un fumeur dans le logement (n=219)	
Oui	18 %
Non	82 %
Animaux dans le logement (n=219)	
Oui	42 %
Non	58 %

Comme les substances biocides présentes dans les produits diffèrent selon les marques, les pratiques et critères d'achats des produits pourraient avoir une influence sur la contamination des logements. Les participants ont été questionnés sur leurs critères d'achat de produits ménagers parmi une liste de quatorze critères (Figure III.15). Chaque critère a été évalué à l'aide d'un chiffre allant de 1 (important) à 5 (pas important). Le critère ayant la moyenne la plus élevée (2,56) est celui de l'efficacité. C'est également ce critère qui possède le plus d'évaluation égale à 1 (en rouge sur le graphique). Les critères de labels écologiques (2,59), de composition (2,59) et d'impacts sur l'environnement (2,61) sont également importants pour les consommateurs lorsqu'il s'agit de sélectionner les produits. Au contraire, le critère à qui il est attribué la plus faible importance est celui de la publicité avec une moyenne de 3,35. La nouveauté (3,32) et l'aspect de l'emballage (3,30) sont également très peu pris en compte dans la procédure de sélection.

3. Enquête par questionnaire sur les pratiques d'usage des substances biocides chez les particuliers

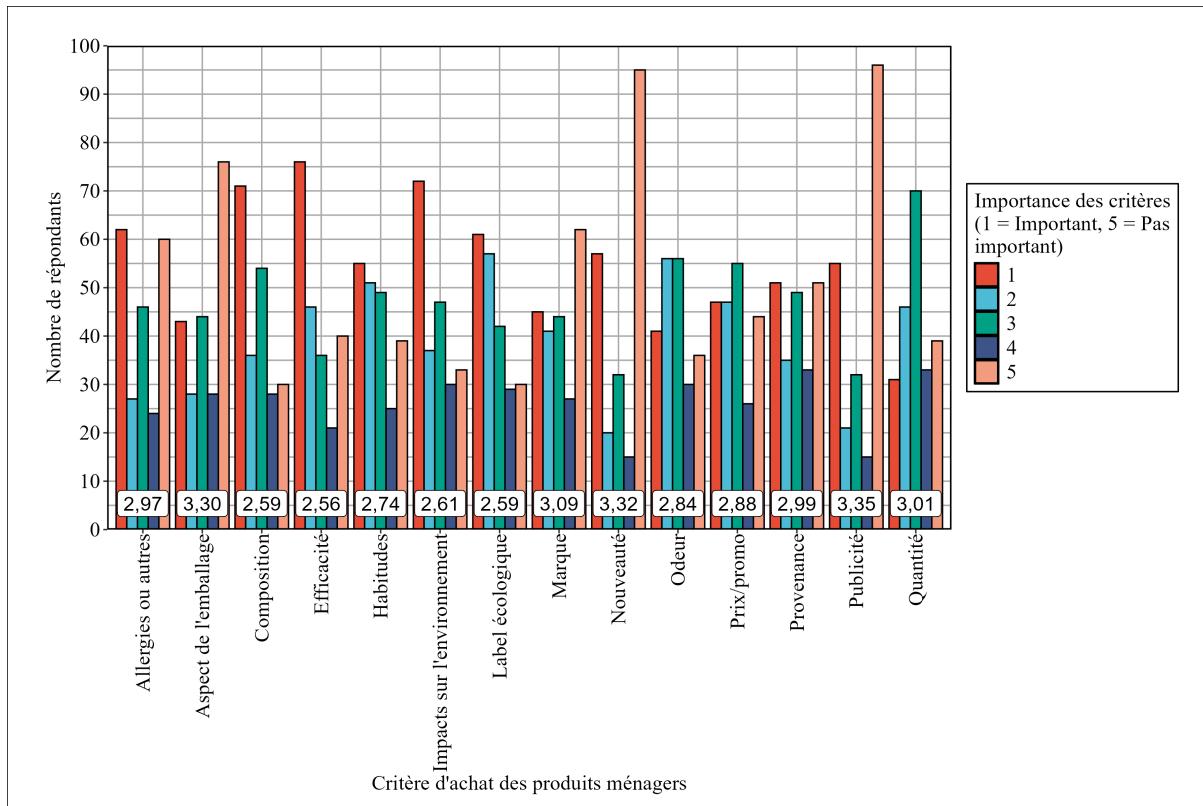


FIGURE III.15 – Critères d'achat des produits ménagers notés sur une échelle allant de 1 (important) à 5 (pas important). Les moyennes sont indiquées pour chaque critère au-dessus de l'axe des abscisses.

3.2.4 Perception des risques sanitaires et environnementaux associés aux substances biocides

Les utilisateurs finaux des produits contenant des substances biocides (les habitants) sont plus ou moins sensibilisés aux enjeux liés à ces produits. Leurs connaissances sur les pictogrammes de dangers présents sur les produits commercialisés ne sont pas complètes. 22 % des répondants estiment connaître tous les pictogrammes de danger, 75 % en connaissent quelques-uns et 2,3 % n'ont aucune idée de leurs significations. À propos de leur perception des risques vis-à-vis de l'environnement, les répondants ont évalué huit catégories de produits sur une échelle allant de « Pas d'effet » à « Très dangereux » (Figure III.16). Les huit catégories de produits sont globalement perçues comme étant dangereuses voire très dangereuses pour l'environnement. Les cosmétiques sont les produits qui sont les moins dangereux selon les répondants, et les produits de lutte contre les nuisibles sont à l'inverse les plus dangereux. Les mêmes catégories ont été évaluées pour la perception des risques liés à la santé humaine (Figure III.17). Les perceptions oscillent entre « Peu d'effet » et « Très dangereux ». Les produits perçus comme étant les moins dangereux sont les produits cosmétiques et les lessives. Au contraire, les produits de lutte contre les nuisibles sont perçus comme très nocifs pour la santé humaine. En comparant les perceptions des risques pour l'environnement et la santé humaine, les risques sont toujours perçus comme plus dangereux sur l'environnement.

3. Enquête par questionnaire sur les pratiques d'usage des substances biocides chez les particuliers

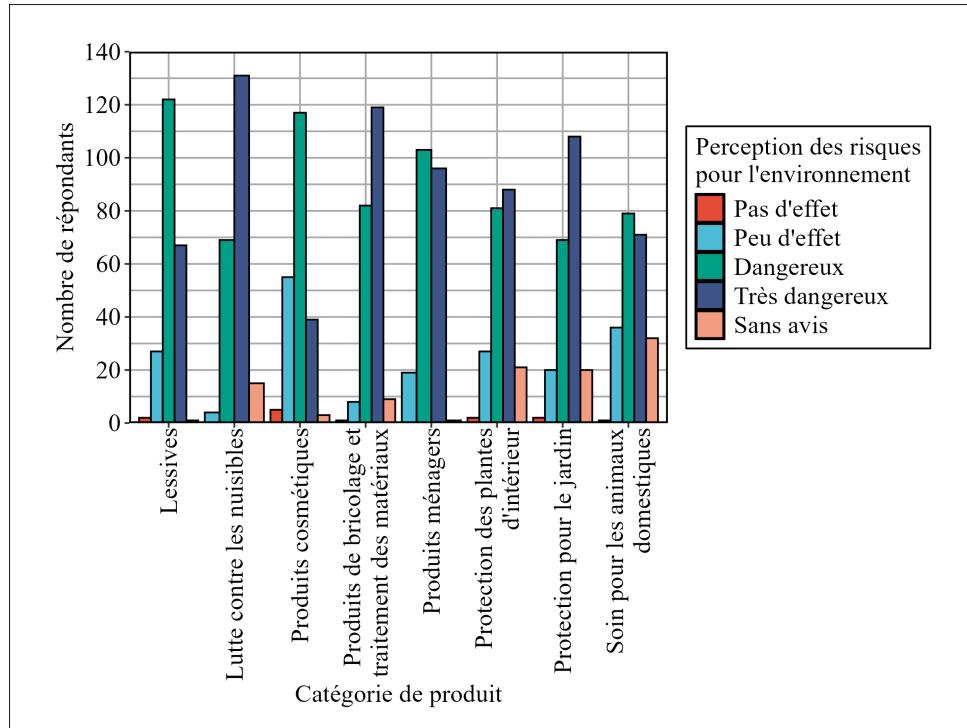


FIGURE III.16 – Perception des risques liés à l'utilisation de huit catégories de produits sur l'environnement. Les perceptions sont évaluées selon quatre niveaux allant de « Pas d'effet » à « Très dangereux ».

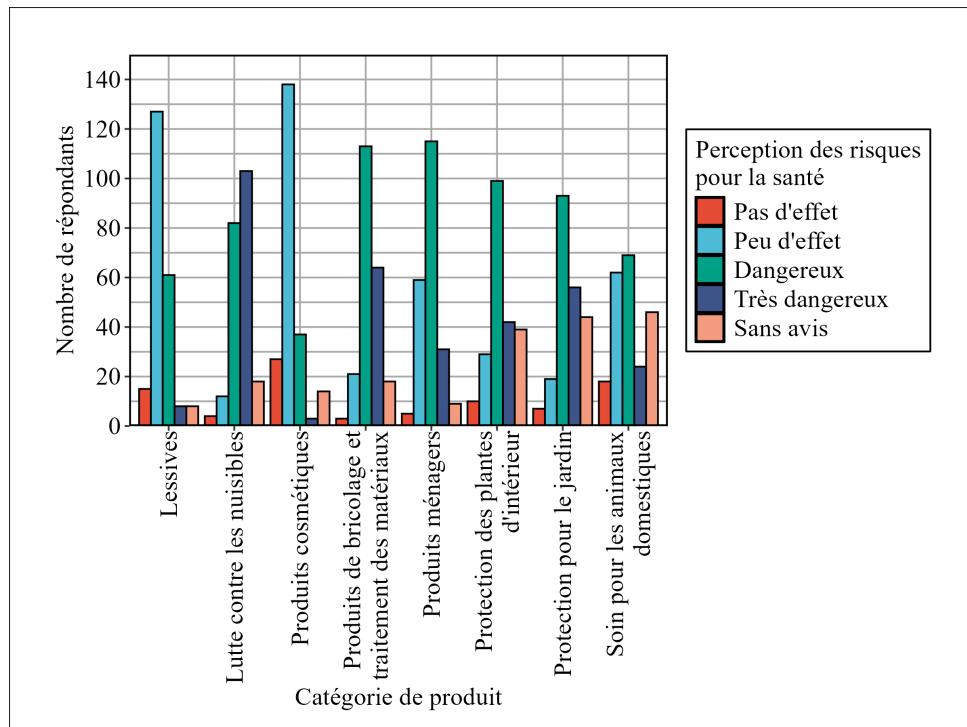


FIGURE III.17 – Perception des risques liés à l'utilisation de huit catégories de produits sur la santé humaine. Les perceptions sont évaluées selon quatre niveaux allant de « Pas d'effet » à « Très dangereux ».

4 Conclusions sur les usages et consommations

En s'appuyant sur les informations disponibles dans différentes bases de données, il a été montré qu'il était possible d'appréhender des ordres de grandeur de la consommation en substances biocides pour différents usages. Les ammoniums quaternaires sont les substances priorisées les plus mises sur le marché biocide français, avec une augmentation visible en 2020 correspondant à l'utilisation massive de produits désinfectants pour lutter contre la pandémie de Covid-19 [Zheng, 2020]. Les produits phytopharmaceutiques contenant les substances biocides sélectionnées sont quant à eux très influencés par la mise en application de la loi Labbé qui vise à interdire la vente de phytopharmaceutiques de synthèse aux particuliers. Parmi les substances biocides priorisées, les ventes de six familles chimiques ont fortement diminué en France récemment pour cet usage. Il s'agit des ammoniums quaternaires, des carbamates, du phénolpyrazole, du néonicotinoïde et des urées. En revanche, les azoles, les pyréthrinoïdes et les triazines ont augmenté sur la période 2008-2022. Enfin, peu de substances biocides priorisées sont utilisées dans les produits pharmaceutiques. Seules les familles des ammoniums quaternaires, des isothiazolinones et des pyréthrinoïdes sont présentes, avec une disparition des isothiazolinones observées après 2011 (surement en raison du caractère allergisant de ces derniers) et une augmentation des pyréthrinoïdes à partir de 2015 pour traiter la gale sarcoptique. Il est à noter que certaines substances possèdent des tendances opposées selon les usages pris en compte, à l'image de l'acétamiprid qui est en nette augmentation pour les biocides et qui a quasiment disparu des phytopharmaceutiques après une diminution débutée en 2018. En regardant les tonnages de substances actives et en comparant les usages biocides, phytopharmaceutiques et pharmaceutiques, il a été observé que chaque famille chimique possède un usage principal spécifique, qui n'est jamais l'usage pharmaceutique. Les ammoniums quaternaires, les carbamates, les isothiazolinones, le néonicotinoïde et le phénolpyrazole sont principalement utilisés dans les produits biocides. Les cinq autres familles (azoles, phénolpyrazole, pyréthrinoïdes, triazines et urées) sont plutôt utilisées comme phytopharmaceutiques.

L'étude des formulations de produits dans des enseignes de distribution a permis de construire une base de données originale décrivant les compositions des produits à usage domestique vendus en grandes surfaces et dans les magasins de bricolage pour les substances priorisées. Elle a mis en évidence pour la première fois à notre connaissance que les isothiazolinones sont les substances biocides priorisées les plus souvent observées dans les produits du quotidien, probablement en raison de leur effet conservateur. De plus, il a été montré que les désinfectants et les lingettes contiennent majoritairement des ammoniums quaternaires comme cela avait déjà pu être observé [Nunez, 2024] tandis que les insecticides sont principalement composés de pyréthrinoïdes.

Enfin, un questionnaire sur les pratiques des français en termes d'utilisation des substances biocides a été renseigné par 219 répondants avec une surreprésentation des étudiants et des cadres, et une concentration des réponses en Île-de-France. Les fréquences d'utilisation de chaque catégorie de produits se sont révélées très variables, avec les produits cosmétiques en tant que produits les plus souvent utilisés. Les critères d'achat des produits sont multiples, avec en premier lieu l'efficacité du produit et en dernier la publicité (parmi les critères proposés). Les huit catégories de produits étudiées sont perçues comme plus dangereuses pour l'environnement que pour la santé humaine en règle générale. Il semblerait donc qu'il existe une sensibilisation plus forte pour les questions environnementales comparées aux questions sanitaires. Les produits de lutte contre les nuisibles apparaissent aux yeux des répondants comme la catégorie la plus dangereuse.

Après avoir montré que les données d'usages qualitatives et quantitatives en substances biocides étaient très sectorisées, il est apparu important de dresser un état des lieux de la contamination pour chaque substance priorisée dans la sphère domestique en étudiant les matrices air intérieur, poussières sédimentées

et eaux grises. Cela permettra d'avoir une vision d'ensemble de la présence des substances, de leurs concentrations/teneurs, ainsi qu'une estimation de l'exposition globale dans la sphère domestique.

Chapitre **IV**

Du prélèvement à l'analyse des matrices de l'environnement domestique : optimisations et validation de la quantification des substances biocides

Sommaire

1	Consommables, préparation de solutions et précautions de manipulation	76
1.1	Produits utilisés, étalons référence et préparation de solutions	76
1.2	Précautions de manipulation	78
2	Quantification des substances biocides par UPLC-MS/MS	78
2.1	Paramètres de séparation par chromatographie liquide	78
2.2	Paramètres de détection par spectrométrie de masse en tandem	79
2.3	Méthode de quantification des substances biocides	82
3	Échantillonnage et analyse des substances biocides dans l'air intérieur	83
3.1	Méthode de prélèvement des fractions gazeuses et particulières de l'air	84
3.2	Extraction des substances biocides des fractions gazeuses et particulières de l'air	85
3.3	Validation de la méthode	89
3.4	Limites de quantification et détection pour la matrice air intérieur	90
4	Échantillonnage et analyse des substances biocides dans les poussières sédimentées	91
4.1	Prélèvement des poussières sédimentées domestiques	91
4.2	Préparation des échantillons de poussière par tamisage	92
4.3	Extraction des substances biocides des poussières sédimentées	93
4.4	Validation de la méthode	95
4.5	Limites de quantification et de détection pour la matrice poussières sédimentées	99
5	Échantillonnage et analyse des substances biocides dans les eaux grises	100
5.1	Prélèvement des eaux grises domestiques	100
5.2	Préparation des échantillons d'eau grise par filtration	101
5.3	Extraction des substances biocides dans les fractions dissoutes et particulières	101
5.4	Validation de la méthode	104
5.5	Limites de quantification et de détection pour la matrice eaux grises	105
6	Conclusions sur la méthode d'analyse	107

Un des objectifs de la thèse était d'évaluer la contamination en substances biocides (29 substances priorisées, cf. paragraphe 1) des environnements intérieurs domestiques. Trois matrices ont été choisies : l'air intérieur, les poussières sédimentées et les eaux grises. Au début de la thèse, le [LEESU](#) possédait l'expertise sur l'échantillonnage des eaux grises, grâce à la thèse de [Deshayes, 2016] mais pas sur l'échantillonnage de l'air ou des poussières. Concernant l'analyse, le [LEESU](#) avait développé une méthode de quantification des 29 substances par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem durant le post-doctorat de Bertille Bonnaud sur la base de la méthode développée pour 18 substances par [Paijens, 2020c]. De plus, des protocoles d'extraction des substances de diverses matrices environnementales sont utilisés au [LEESU](#) (extraction par micro-ondes, extraction sur phase solide, etc.) mais n'avaient pas été optimisés pour les substances et les matrices concernées par cette thèse. Les paragraphes suivants présentent donc le travail de développement, d'optimisation et de validation des méthodes d'échantillonnage et d'analyse des 29 substances biocides dans les trois matrices.

1 Consommables, préparation de solutions et précautions de manipulation

1.1 Produits utilisés, étalons référence et préparation de solutions

La liste des consommables et produits utilisés durant cette thèse est donnée dans le [Tableau IV.1](#). L'Eau Ultra Pure (EUP) est fournie par un appareil Milli-Q® IQ 7000 (Merck). Chaque substance biocide nécessite un étalon commercial ultra-pur pour l'analyse par [UPLC-MS/MS](#) avec étalonnage interne. La liste des références pour les 29 étalons commerciaux ainsi que les huit étalons internes deutérés est présentée dans le [Tableau IV.2](#).

TABLE IV.1 – Consommables utilisés dans le cadre de cette thèse.

Usage	Produits/Consommables	Producteur
Solvants	Acide formique 98 % (HCOOH) Acide orthophosphorique 85 % (H ₃ PO ₄) Acétate d'éthyle (AcEt) , SupraSolv® Dichlorométhane (DCM) , SupraSolv® Méthanol (MeOH) , ≥ 99,9 %, LC-MS grade Acétone technique, min 99 %	Fisher Scientific VWR Merck Supelco Fisher chemical VWR chemicals
Filtration	Filtre en fibre de verre GF/F (0,7 µm), 47 et 90 mm Filtre en fibre de verre GF/D (2,7 µm), 47 et 90 mm Filtre plissé (5–8 µm, 150 mm) Filtre en fibre de quartz QM-A (2,2 µm, 25 mm)	Whatman Whatman VWR Whatman
UPLC-MS/MS	Colonne LC Kinetex® C8 100 Å (1,7 µm, 100 x 2,1 mm) Pré-colonne UHPLC C8 (2,1 mm) Pipette eVol® Vial borosilicaté LC (12 x 32 mm) Seringue Omnifix®-F (1 mL) Filtre seringue (0,2 µm, 13 mm)	Phenomenex Phenomenex SGE Analytical Science Waters Corporation B. Braun VWR
SPE	Cartouche SPE Chromabond HR-X (6 mL, 200 mg)	Macherey-Nagel
Autres	Boîte de Petri (50 et 90 mm) Tétrapotassium éthylénediaminetétraacétate (TFD4) Azote liquide Acétate d'ammonium	VWR Franklab Linde Gas Merck

1. Consommables, préparation de solutions et précautions de manipulation

Usage	Produits/Consommables	Producteur
	Papier Kimtech (20,5 x 20 cm) Cône de pipette Finntip® Gant Dermagel® coated Aluminium (0,030 x 600 mm x 100 m)	Kimberly-Clark Professional Thermo Fisher Scientific Mercator Labor
Tamisage	Tamis inox (100 µm, 300 mm)	Endecotts
Prélèvement	Filtre en mousse polyuréthane (PUF) cylindrique (L 7,6 cm de 22 mm) Cartouche URG-2000-25AB	Restek URG Corporation

TABLE IV.2 – Références des étalons commerciaux utilisés pour la quantification par UPLC-MS/MS.

Substance	CAS	État (à 20°C)	Pureté	Fournisseur
ACE	135410-20-7	Solide	98,0 ± 1 %	A2S
BAC-C12	139-07-1	Solide	99,0 %	Sigma Aldrich
BAC-C14	139-08-2	Solide	90,6 ± 2 %	Dr. Ehrenstorfer
BAC-C16	122-18-9	Solide	99,0 %	A2S
BAC-C18	122-19-0	Solide	97,0 ± 2 %	Dr. Ehrenstorfer
BFT	82657-04-3	Solide	97,0 ± 1 %	A2S
BIT	2634-33-5	Solide	99,9 ± 1 %	A2S
CBY	28159-98-0	Solide	97,9 ± 1 %	Dr. Ehrenstorfer
CBZ	10605-21-7	Solide	98,69 ± 0,3 %	Dr. Ehrenstorfer
CMIT	26172-55-4	Solide	99,33 ± 0,7 %	Dr. Ehrenstorfer
CPMT	52315-07-8	Solide	95,0 ± 1 %	A2S
DCOIT	64359-81-5	Solide	99,8 ± 1 %	A2S
DDAB	2390-68-3	Solide	98,0 ± 1 %	A2S
DFB	35367-38-5	Solide	97,0 ± 1 %	A2S
DIU	330-54-1	Solide	97,0 ± 1 %	A2S
DMT	52918-63-5	Solide	99,5 ± 1 %	A2S
FIP	120068-37-3	Solide	98,0 ± 1 %	A2S
HFU	86479-06-3	Solide	98,0 %	A2S
IPBC	55406-53-6	Solide	97,0 ± 1 %	A2S
IPU	34123-59-6	Solide	99,0 ± 1 %	Dr. Ehrenstorfer
MCPP	93-65-2	Solide	99,5 ± 0,5 %	Dr. Ehrenstorfer
MIT	2682-20-4	Solide	98,65 ± 0,91 %	Dr. Ehrenstorfer
OIT	26530-20-1	Solide	98,96 ± 0,3 %	Dr. Ehrenstorfer
PMT	52645-53-1	Solide	99,73 ± 0,3 %	Dr. Ehrenstorfer
PPC	60207-90-1	Solide	95,0 ± 1 %	A2S
TB	886-50-0	Solide	98,0 ± 1 %	A2S
TBZ	5915-41-3	Solide	99,28 ± 0,3 %	Dr. Ehrenstorfer
TEB	107534-96-3	Solide	99,5 ± 1 %	A2S
THB	148-79-8	Solide	98,0 %	A2S
CBZ-D4	291765-95-2	Solide	97,9 ± 1,45 %	Dr. Ehrenstorfer
DIU-D6	1007536-67-5	Solide	99,45 ± 0,42 %	Dr. Ehrenstorfer
IPU-D6	1007461-76-8	Solide	98,33 ± 0,52 %	Dr. Ehrenstorfer
MCPP-D6	1705649-54-2	Solide	96,7 ± 1 %	Dr. Ehrenstorfer

Substance	CAS	État (à 20°C)	Pureté	Fournisseur
PMT-D5	1794760-19-2	Liquide	99,9 %	A2S
TB-D5	1219804-47-3	Solide	97,01 ± 2,29 %	Dr. Ehrenstorfer
TBZ-D5	222986-60-9	Solide	98,8 %	CDN Isotopes
TEB-D6	NA	Liquide	94,0 %	Dr. Ehrenstorfer

1.2 Précautions de manipulation

Les molécules étudiées pouvant être à l'état de traces et susceptibles de s'adsorber facilement sur les parois des contenants, la vaisselle utilisée est principalement en verre. Les actions suivantes ont comme objectif de limiter le risque de contamination en composés organiques dans les échantillons analysés en laboratoire. Dès que cela est possible, la verrerie utilisée est grillée au four à 500°C pendant 2h (Gero 30 – 3 000°C, *Carbolite*) après avoir été nettoyée au détergent (24h avec du **TFD4** dilué entre 3 et 10 %), rincée à l'eau osmosée et séchée à l'air libre. La verrerie de précision, les verres frités et ceux non borosilicatés ne pouvant aller au four, un second rinçage à l'**EUP** est opéré et au solvant de qualité chromatographique pour les fioles de solutions étalons. Des morceaux de papier aluminium grillés à 500°C sont utilisés pour couvrir les ouvertures de chaque élément de verrerie pour leur stockage.

Les filtres en verre (GF/F et GF/D) et en quartz (QM-A) sont grillés au four à 500°C pour éliminer la contamination. Les filtres plissés, ne pouvant aller dans le four, sont nettoyés dans du solvant de qualité chromatographique (**DCM** puis **MeOH**). Le bécher est placé dans un bain à ultrasons (USC200T, **VWRTM**) pendant 10 min par solvant.

2 Quantification des substances biocides par UPLC-MS/MS

Après extraction de leur matrice, les substances biocides sont analysées et quantifiées par chromatographie haute performance (ACQUITYTM **UPLC** *Waters*) couplée à un spectromètre de masse en tandem (ACQUITYTM **TQD** *Waters*).

Les échantillons extraits (quelques mL) sont évaporés sous flux d'azote après ajout de 500 µL de phase mobile A (**EUP** avec 0,1 % d'acide formique et 5 mM d'acétate d'ammonium). Une fois le volume à approximativement 500 µL, l'échantillon est transféré dans un vial de chromatographie liquide à l'aide d'un filtre seringue. Le vial est alors rincé avec deux fois 100 µL de phase mobile B (**MeOH** avec 0,1 % d'acide formique et 5 mM d'acétate d'ammonium). Les étalons internes d'injection sont alors ajoutés et le volume est ensuite complété jusqu'à 1 mL pour obtenir un échantillon avec un rapport 80/20 de phases mobiles A/B (v/v).

2.1 Paramètres de séparation par chromatographie liquide

La séparation des substances biocides avant détection est réalisée sur une colonne Kinetex C8 (1,7 µm, 100 x 2,1 mm, Phenomenex[®]). La température de la colonne durant l'analyse est fixée à 40°C. Les phases mobiles utilisées pour l'analyse sont constituées (A) d'**EUP** avec 0,1 % d'acide formique et 5 mM d'acétate d'ammonium, (B) de **MeOH** avec 0,1 % d'acide formique et 5 mM d'acétate d'ammonium. Les deux phases mobiles sont filtrées après mélange avec un filtre de porosité 0,2 µm afin d'éliminer les poussières résiduelles dans le mélange de solvants. Le débit d'analyse des phases mobiles est de 0,4 mL/min avec un gradient de phases mobiles comme décrit dans la **Figure IV.1**. La boucle d'injection de l'appareil prélève un volume d'échantillon de 10 µL.

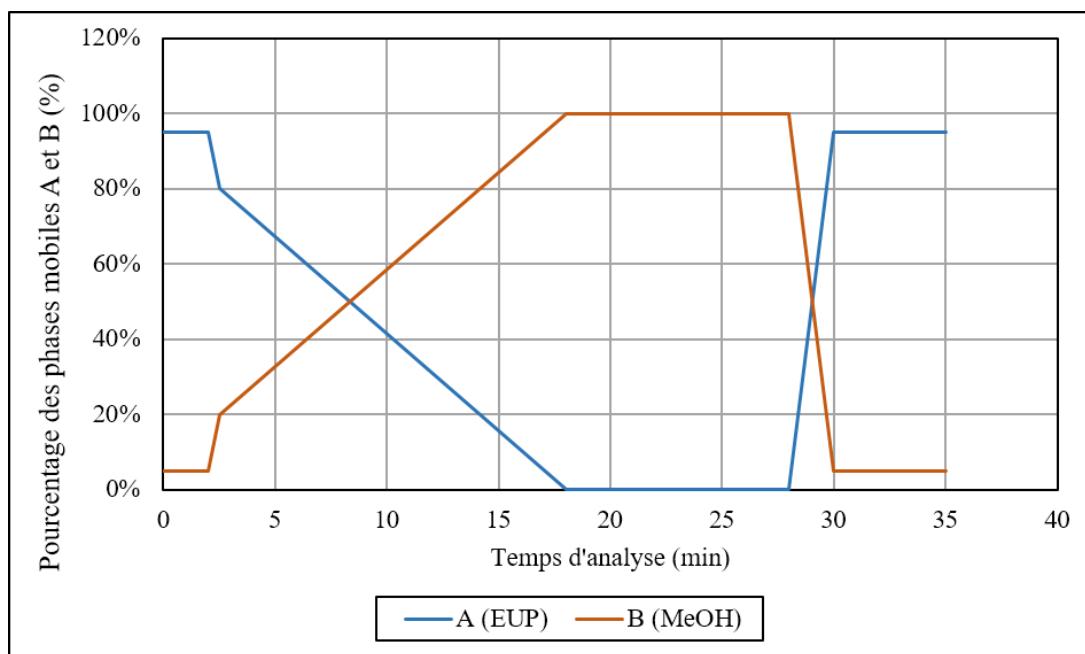


FIGURE IV.1 – Gradient des phases mobiles A et B durant les 35 minutes d'analyse chromatographique avec un débit constant de 0,4 mL/min.

2.2 Paramètres de détection par spectrométrie de masse en tandem

Les substances biocides sont détectées par un spectromètre de masse en tandem avec un [Triple QuaDrupôle \(TQD\)](#) comme analyseur. La référence de l'appareil est Acquity Ultra Performance LC® de la marque *Waters*. Les substances biocides sont ionisées par une source [electrospray \(ESI\)](#) avec les paramètres de source indiqués dans le [Tableau IV.3](#). L'ionisation des substances biocides se fait majoritairement en mode positif, mais trois composés sont analysés en mode négatif ([MCPP](#), [FIP](#), [HFU](#)). La détermination des transitions [MS/MS](#) permettant la détection et la quantification a été réalisée à l'aide d'infusion pour chaque substance biocide par Claudia Paijens au cours de sa thèse et par Bertille Bonnaud au cours de son post-doctorat. Les composés biocides sont identifiés à l'aide de trois critères : le temps de rétention propre à chaque substance ainsi que leurs transitions de quantification et de confirmation. Les temps de rétention ainsi que les tensions du capillaire et de cône optimales, les rapports masse sur charge ([m/z](#)) et l'énergie de collision ([EC](#)) pour chaque ion de quantification et de confirmation sont donnés dans le [Tableau IV.4](#), de même que le [m/z](#) de l'ion précurseur.

TABLE IV.3 – Paramètres de la source d'ionisation électrospray du spectromètre de masse.

Paramètre	Valeur
Température de la source	120°C
Température de désolvatation	450°C
Tension du capillaire	0,80 kV
Tension de l'extracteur	4 V
Tension des lentilles radio-fréquences	0,1 V
Polarité	Positive de 0 à 35 min Négative de 11,8 à 12,7 min

TABLE IV.4 – Paramètres MS/MS des transitions de quantification et confirmation, TR et tensions du capillaire (en kV) et du cône (en V) pour chaque substance biocide et chaque étalon deutéré (EC en eV, m/z).

Substance	Formule brute	TR (min)	Tension capillaire (kV)	Tension cône (V)	Précureur m/z	Quantification		Confirmation	
						m/z	EC (eV)	m/z	EC (eV)
BAC-C12	C ₂₁ H ₃₈ N ⁺	12,5	0,8	50	304,3042	90,9924	28	58,0197	26
BAC-C14	C ₂₃ H ₄₂ N ⁺	13,65	0,8	50	332,3403	90,9961	28	58,0216	28
BAC-C16	C ₂₅ H ₄₆ N ⁺	14,55	0,8	56	360,3293	90,9877	32	58,0181	26
BAC-C18	C ₂₇ H ₅₀ N ⁺	15,304	0,8	40	388,4058	90,9882	32	58,0174	30
DDAB	C ₂₂ H ₄₈ N ⁺	14,35	0,8	40	326,4743	186,2895	30	57,1682	34
PPC	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	12,05	0,8	42	342,1042	69,0349	22	158,9501	30
TEB	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	11,791	0,8	34	308,19	70	22	124,98	32
THB	C ₁₀ H ₇ N ₃ S	4,35	0,8	45	202,068	175,0498	24	131,0096	32
CBZ	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	3,63	0,8	32	192,09	160,05	18	132,04	30
IPBC	C ₈ H ₁₂ INO ₂	8,89	0,8	26	281,9681	57,0442	10	164,8797	22
BIT	C ₇ H ₅ NOS	4,73	0,8	44	151,922	105,0393	20	77,0096	30
CMIT	C ₄ H ₄ ClNOS	3,63	0,8	40	149,97	57,9	24	114,96	20
DCOIT	C ₁₁ H ₁₇ Cl ₂ NOS	13,4	0,8	32	282,0866	169,8883	14	71,053	18
MIT	C ₄ H ₅ NOS	1,29	0,8	44	115,9772	100,9127	22	58,0226	20
OIT	C ₁₁ H ₁₉ NOS	11,14	0,8	32	214,0868	101,8151	14	42,9667	24
ACE	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄	5,22	0,8	36	223,0241	125,9379	20	56,0078	16
MCPP	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	9,77	0,5	28	213,0716	140,9203	12	104,9462	34
FIP	C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ OS	11,74	0,5	34	435,0903	329,9721	14	249,9673	26
BFT	C ₂₃ H ₂₂ ClF ₃ O ₂	15,66	0,8	20	440,3	181,02	12	165,9002	50
CPMT	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃	14,705	0,8	28	433,3	190,95	14	126,9581	32
DMT	C ₂₂ H ₁₉ Br ₂ NO ₃	14,735	0,8	30	523,16	280,8988	16	478,7	12
PMT	C ₂₁ H ₂₀ Cl ₂ O ₃	15,22	0,8	22	408,1874	183,0989	24	355,1032	10
CBY	C ₁₁ H ₁₉ N ₅ S	10,48	0,8	38	254,168	198,0714	18	82,9744	30
TB	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	10,09	0,8	18	242,1014	186,1054	18	71,0534	30
TBZ	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	10,345	0,8	36	230,1413	174,0596	16	96,0123	28
DFB	C ₁₄ H ₉ ClF ₂ N ₂ O ₂	11,295	0,8	30	311,1181	158,0187	16	140,9559	36
DIU	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	8,91	0,8	28	232,9681	71,9754	16	46,0324	16

Substance	Formule brute	TR (min)	Tension capillaire (kV)	Tension cône (V)	Précuseur	Quantification		Confirmation	
						m/z	EC (eV)	m/z	EC (eV)
HFU	C ₁₆ H ₈ Cl ₂ F ₆ N ₂ O ₃	13,03	0,5	32	459,33	438,9	8	276,0083	18
IPU	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	8,82	0,8	32	207,1738	71,9637	18	165,0622	16
CBZ-D4	C ₉ D ₄ H ₅ N ₃ O ₂	3,6	0,8	30	195,9681	136,0827	30	164,0266	18
DIU-D6	C ₉ H ₄ Cl ₂ N ₂ OD ₆	8,86	0,8	35	239,15	77,965	18	52,0256	18
IPU-D6	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ OD ₆	8,79	0,8	30	213,1237	78,0331	20	52,0924	18
MCPP-D6	C ₁₀ D ₆ H ₅ ClO ₃	9,72	0,5	30	218,9319	146,9959	16	70,9258	10
PMT-D5	C ₂₁ D ₅ H ₁₅ Cl ₂ O ₃	15,21	0,8	36	413,36	188,13	20	360,4	16
TB-D5	C ₁₀ H ₁₄ N ₅ SD ₅	10,05	0,8	36	247,0958	191,0829	18	76,0735	32
TBZ-D5	C ₉ D ₅ H ₁₁ ClN ₅	10,31	0,8	38	235,1003	179,086	16	101,0377	28
TEB-D6	C ₁₆ D ₆ H ₁₆ ClN ₃ O	11,76	0,8	32	314,1474	71,9719	22	56,9887	24

2.3 Méthode de quantification des substances biocides

Dans le but de réaliser des solutions étalons à 10 µg/L, 50 µg/L, 500 µg/L, 5 000 µg/L contenant les 29 composés biocides, une solution mère de chaque substance a été préparée comme décrit dans le Tableau IV.5. Les quatre solutions étalons ont ensuite été utilisées à la fois pour préparer les points de gamme des courbes d'étalonnage et pour doper les échantillons.

TABLE IV.5 – Détails de la préparation des solutions mères de substances biocides et d'étalons deutérés.

Substance	Solvant utilisé	Concentration (mg/mL)
ACE	MeOH	0,98
BAC-C12	MeOH	1,00
BAC-C14	MeOH	1,00
BAC-C16	MeOH	1,00
BAC-C18	MeOH	1,00
BFT	MeOH	1,00
BIT	MeOH	1,00
CBY	MeOH	1,00
CBZ	Acétone	0,10
CMIT	MeOH	1,00
CPMT	MeOH	1,00
DCOIT	MeOH	1,00
DDAB	MeOH	1,00
DFB	MeOH	0,10
DIU	MeOH	1,00
DMT	MeOH	1,00
FIP	MeOH	1,00
HFU	MeOH	1,00
IPBC	MeOH	1,00
IPU	MeOH	1,00
MCPP	MeOH	1,00
MIT	MeOH	1,00
OIT	MeOH	1,00
PMT	MeOH	1,00
PPC	MeOH	0,95
TB	MeOH	1,00
TBZ	MeOH	1,00
TEB	MeOH	1,00
THB	MeOH	1,00
CBZ-D4	MeOH	0,10
DIU-D6	MeOH	1,00
IPU-D6	MeOH	1,00
MCPP-D6	MeOH	1,00
PMT-D5	Acétone	0,10
TB-D5	MeOH	1,00
TBZ-D5	MeOH	1,00
TEB-D6	Acétone	0,10

La méthode de quantification pour les 29 substances biocides repose sur l'étalonnage interne. Pour cela,

trois étalons internes deutérés d'injection ont été introduits dans les échantillons (IPU-D6, TBZ-D5, PMT-D5) juste avant l'analyse. 10 µL d'une solution à 5 mg/L des trois étalons permettent d'avoir une concentration constante de 50 µg/L dans chaque échantillon. Pour chacun des 29 composés, un étalon a été attribué dans l'optique de viser la meilleure linéarité possible. L'IPU-D6 a permis de quantifier le thiabendazole, le propiconazole, le tébuconazole, l'acétamipride, le diflubenzuron, le diuron, l'hexaflumuron, l'isoproturon et le fipronil. La TBZ-D5 a été utilisée pour les chlorures de benzalkoniums C12/C14/C16/C18, le bromure de didécyldiméthylammonium, le mécoprop, la carbendazime, l'iodopropynyl butylcarbamate, la méthylisothiazolinone, la chlorométhylisothiazolinone, la benzisothiazolinone, l'octylisothiazolinone, la dichloroctylisothiazolinone, la cybutryne, la terbutryne et la terbutylazine. Enfin, la PMT-D5 a permis de quantifier la deltaméthrine, la perméthrine, la cyperméthrine et la bifenthrine.

Cinq étalons internes d'extraction (le MCPP-D6, le TEB-D6, la CBZ-D4, la TB-D5 et le DIU-D6) ont été introduits dans les échantillons avant extraction pour suivre les processus d'extraction et d'analyse.

À chaque séquence d'analyse, une gamme d'étalonnage est constituée d'échantillons de 1 mL de phase mobile (A/B, 80/20, v/v) dopés à 0,05 ; 0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1 ; 2,5 ; 5 ; 10 ; 25 ; 50 ; 75 ; 100 ; 125 ; 150 et 200 µg/L en substances biocides. Chaque point de cette gamme est également dopé avec 10 µL d'étalons d'injection (5 mg/L).

Lorsque c'était nécessaire, deux gammes d'étalonnage (une gamme basse et une gamme haute) ont été constituées. Pour la construction des gammes d'étalonnage, plusieurs critères ont été respectés. Tout d'abord, chaque gamme contient au minimum cinq points. Le coefficient de corrélation de la modélisation linéaire doit être strictement supérieur à 0,95 et pour la grande majorité des composés supérieur à 0,98. Le pourcentage d'erreur du recalculation des concentrations pour les points de la gamme doit être à 30 % ou moins. Si le composé possède une gamme basse et une gamme haute, le dernier point de la gamme basse doit correspondre au premier point de la gamme haute. Chaque injection de la séquence d'analyse fournit une aire (via le chromatogramme) qui est utilisée pour calculer la quantité en substances biocides avec l'Équation IV.1. La quantité d'étalon interne est toujours égale à 50 ng. Les constantes a et b sont déterminées grâce aux gammes d'étalonnage pour chaque substance.

$$\frac{Q_{composé(ng)}}{Q_{étaloninterne(ng)}} = a \times \frac{Aire_{composé}}{Aire_{étaloninterne}} + b \quad (\text{IV.1})$$

Durant l'analyse, un blanc solvant (mélange des phases mobiles) et un blanc étalon (mélange de phases mobiles et des trois étalons d'injection) a été analysé tous les 10 échantillons pour s'assurer de l'absence de contamination durant le processus de quantification. Ces blancs n'ont pas révélé de contamination. Des contrôles qualités à 5 et 100 µg/L ont aussi été injectés durant la séquence avec la même fréquence que les blancs afin de vérifier qu'il n'y a pas de dérive de l'appareil.

3 Échantillonnage et analyse des substances biocides dans l'air intérieur

L'échantillonnage et l'analyse des substances biocides dans l'air intérieur n'avaient jamais été menés au LEESU. Une méthode a donc été développée en s'inspirant de la littérature [Blanchard, 2014b] pour quantifier les substances biocides dans les fractions gazeuses (< 2,2 µm) et particulaires (> 2,2 µm et < 10 µm).

3.1 Méthode de prélèvement des fractions gazeuses et particulaires de l'air

Concernant le prélèvement d'échantillons d'air, deux types de prélèvement sont possibles : passif ou actif. Un prélèvement passif repose sur le phénomène de diffusion et est adapté pour les mesures sur le long voire très long terme [Al-Alam, 2022]. Un prélèvement actif est plus adapté pour des mesures de polluants en faible concentration et permet de séparer les fractions particulaire et gazeuse en introduisant un seuil de coupure [Rudel, 2003 ; Blanchard, 2014b ; Laborie, 2016]. Nous avons choisi le prélèvement actif pour distinguer les deux fractions, s'affranchir de la calibration des échantillonneurs passifs et abaisser les limites de quantification.

Une pompe programmable (RB19, *RHX*) prélève activement pendant exactement sept jours l'air à un débit d'environ $4 \pm 0,01$ L/min. L'air est filtré au travers d'une cartouche (URG-2000-25AB, *URG Corporation*) contenant un impacteur de $10 \mu\text{m}$, un filtre en fibres de quartz de porosité $2,2 \mu\text{m}$ (QM-A, *WhatmanTM*) et un tube de mousse PUF (*Restek*). La cartouche est placée à 1m50 du sol à l'aide du bras télescopique et de scotch. Le détail du montage de prélèvement actif est présenté dans la Figure IV.2.

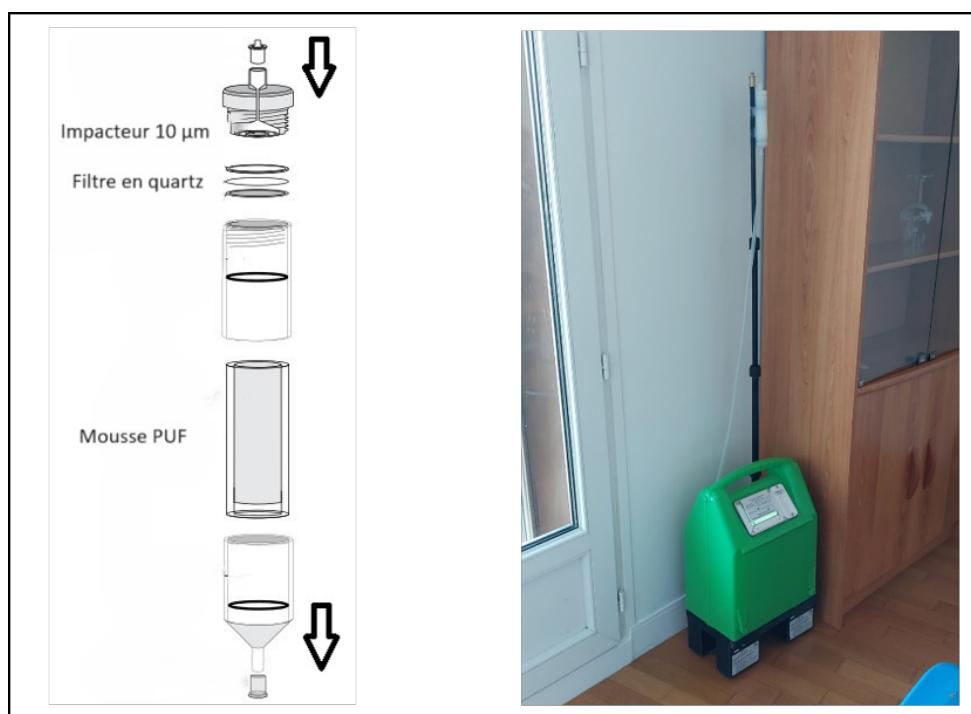


FIGURE IV.2 – Vue explosée de la cartouche de prélèvement adaptée du schéma disponible sur le site d'*URG* (Gauche). Photographie du montage de prélèvement actif de l'air dans un logement échantillonné (Droite ; Crédits : Pierre Martinache).

Avant le prélèvement, les mousses PUF et les filtres en quartz sont décontaminés. Les filtres en quartz sont grillés au four à 500°C et les mousses PUF sont nettoyées 30 min avec du **DCM** puis 30 min avec du **MeOH** dans un **Bain à Ultra-Sons (BUS)**. Les filtres décontaminés et les mousses PUF propres sont stockées dans une étuve (*Memmert[®]*) à 60°C . Les différentes parties de la cartouche sont nettoyées avec du papier Kimtech et des solvants de qualité chromatographique (**DCM** puis **MeOH**). Le tube en verre borosilicaté de la cartouche et la grille en acier inoxydable sont passés au four à 500°C . Quand tous les constituants de la cartouche ainsi que les consommables sont décontaminés, la cartouche est assemblée puis stockée dans un sac de congélation à température ambiante (20°C).

La pompe est calibrée la veille du début du prélèvement à l'aide d'un débitmètre massique (4140, *TSI*)

pour vérifier que le débit affiché correspond au débit aspiré. Le débitmètre est connecté à la pompe puis une séquence de 3 min à un débit de 4 L/min (débit du prélèvement) est lancée. Les valeurs mesurées de débit doivent être comprises entre 3,8 et 4,2 L/min. Si ce n'est pas le cas, une autre pompe est sélectionnée et le fournisseur est contacté.

Le jour de début de l'échantillonnage, la pompe est branchée sur secteur pour assurer son alimentation électrique. L'emplacement choisi pour le prélèvement est majoritairement le salon car c'est un lieu de vie et que cela ne gêne pas les volontaires durant leur sommeil. La cartouche est branchée à la pompe et fixée à 1m50 du sol. Le prélèvement est lancé pendant 1 semaine à un débit de 4 L/min (débit imposé par la cartouche). Il est supposé que l'échantillonnage sur sept jours permet d'avoir un échantillon représentatif de toutes les activités et pratiques des habitants. Au total, environ 40 320 L d'air sont échantillonnés pour chaque logement.

À la fin du prélèvement, la cartouche est fermée aux deux extrémités puis transportée dans une glacière à 5°C. Arrivée au laboratoire, elle est placée au congélateur à -18°C en attendant l'extraction.

Un capteur CP11 (*Rotronic*) est placé dans le logement à côté de la pompe dans le but de mesurer le CO₂, l'humidité relative et la température toutes les 10 minutes. L'évolution de la concentration en CO₂ permet de calculer (sous certaines hypothèses) le taux de renouvellement de l'air dans la pièce [Ramalho, 2013]. Ce taux de renouvellement n'a pas été calculé dans cette thèse par manque de temps et méconnaissance du logiciel **SAS**.

3.2 Extraction des substances biocides des fractions gazeuses et particulaires de l'air

Le prélèvement d'air domestique donne lieu à deux échantillons : celui de la fraction gazeuse avec la mousse **PUF** et celui de la fraction particulaire avec le filtre en quartz. Dans le but d'extraire les substances biocides de chacune de ces deux matrices, des méthodes d'extraction ont dû être optimisées puis validées.

3.2.1 Fraction particulaire de l'air

L'extraction assistée par micro-ondes (**MAE**) était déjà utilisée au sein du **LEESU** pour extraire les substances biocides des filtres en fibres de verre (GF/F). De plus, une équipe de recherche espagnole étudiant les **PM10** (particules inférieures à 10 µm) a développé une méthode de **MAE** pour extraire des substances biocides de notre liste depuis un filtre en quartz [Coscollà, 2011]. Un test a donc été réalisé pour vérifier que cette extraction est adaptée à des filtres en fibres de quartz.

Les filtres sont déposés dans un matras avec 20 mL de mélange **MeOH/DCM** (60/40, v/v). 10 µL d'un mélange d'étalons internes d'extraction à 5 mg/L sont ajoutés. Un premier cycle de **MAE** est lancé (cycle de 30 min : 0-5 min montée en température de 20 à 100°C, 5-15 min palier à 100°C, 15-30 min refroidissement). Le solvant d'extraction est ensuite filtré sur un filtre plissé préalablement nettoyé. Plusieurs cycles d'extraction peuvent être réalisés sur le même filtre en quartz, en filtrant chaque extrait sur le même filtre plissé et en mélangeant les extraits. À la fin du dernier cycle, le filtre et le filtre plissé sont rincés trois fois avec 1 mL du mélange de solvant. L'extrait est récupéré dans un ballon puis évaporé à l'évaporateur rotatif avec un bain-marie à 35°C et une pression de vide à 150 mPa. Quand le mélange a atteint 2-3 mL, l'échantillon est versé dans un vial ambré de 15 mL et le ballon est rincé avec du **MeOH** trois fois (3x1 mL), chaque rinçage rejoignant l'échantillon. La conservation se fait au congélateur à -18°C jusqu'à l'analyse.

Ce protocole a été testé sur les filtres en fibres de quartz. Trois filtres en quartz ont été dopés avec 100 ng

de substances biocides dans des boîtes de Petri puis déposés sous une hotte durant 24h. Les filtres ont ensuite été extraits quatre fois et chaque extrait a été analysé séparément pour évaluer combien de cycles sont nécessaires pour extraire le maximum de substances. Le pourcentage de récupération présenté dans la Figure IV.3 correspond à la somme des quantités des deux premiers extraits, divisée par la somme des quantités extraites par les quatre cycles. Les pourcentages de récupération moyens varient entre 94 et 100 % ce qui permet de conclure que deux cycles d'extraction suffisent pour extraire les substances biocides présentes dans les filtres de quartz. Le **BIT** n'est pas disponible en raison d'un problème de linéarité de la gamme haute durant cette analyse.

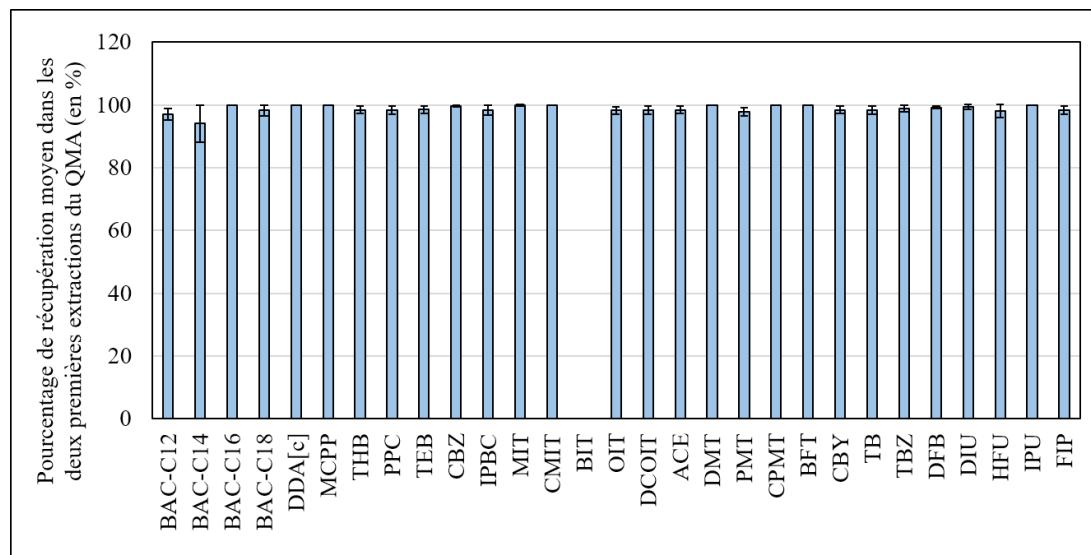


FIGURE IV.3 – Pourcentage de récupération moyen de substances biocides après extraction de filtres en fibres de quartz dopés à 100 ng. Ce pourcentage correspond à la somme des deux premiers extraits, divisée par la somme des quatre extraits. Les barres d'erreur représentent l'écart-type lorsqu'il y a au moins deux valeurs différentes.

Afin de calculer des rendements d'extraction, des filtres en quartz ont été dopés à 50 ng par filtre en triplicat selon le même protocole. Les substances biocides ont été extraites avec deux cycles d'extraction **MAE** dont les extraits ont été mélangés. Les résultats sont présentés Figure IV.4. Le **BIT** est quantifié avec un rendement de 24 %. Le **BAC-C18** possède un rendement proche du **BIT** avec 33 %. Vingt-quatre substances biocides ont un rendement compris entre 58 % et 94 %. Le **HFU** a un rendement de 210 %. En raison de leurs rendements trop élevés (>250 %), le **BAC-C16** et le **DDA[c]** n'ont pas été étudiés dans la fraction d'air particulaire. Pour la suite du manuscrit, les concentrations mesurées pour l'air particulaire seront corrigées par les rendements d'extraction.

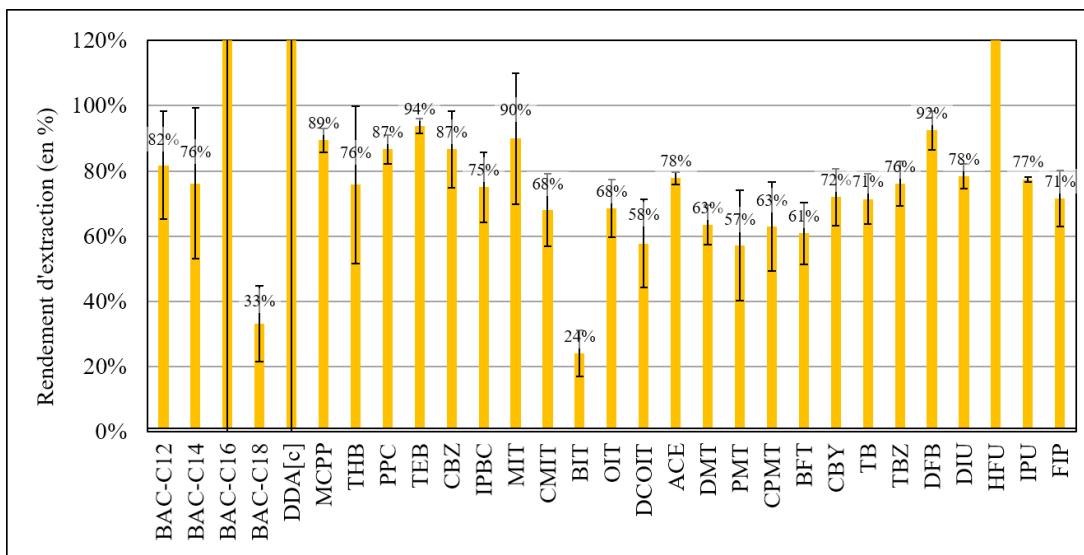


FIGURE IV.4 – Rendements d'extraction moyens des substances biocides dans les filtres en fibres de quartz dopés à 50 ng (triplicat). Les barres d'erreur représentent l'écart-type.

3.2.2 Fraction gazeuse de l'air

Initialement, l'objectif était de conserver la méthode d'extraction de l'air particulaire pour l'appliquer aux échantillons de mousse pour la fraction gazeuse. Cependant, la première tentative a révélé que les mousses **PUF** gonflent au contact du mélange de solvants **MeOH/DCM**. La mousse ne peut donc pas être totalement immergée dans le matras qui est limité à 20 mL de solvant pour des raisons de sécurité et d'évaporation de solvants. La **MAE** a donc été écartée pour l'extraction de la fraction gazeuse dans la mousse **PUF**.

Une technique d'extraction des substances biocides par liquide pressurisé est rapportée dans la littérature pour les mousses **PUF** [Blanchard, 2014b ; Wang, 2019b], tout comme l'extraction accélérée par solvant [Laborie, 2016]. Mais l'appareillage de ce genre de technique est onéreux. Des techniques d'extraction par solvant accessibles au **LEESU** ont donc été préférées : le bain à ultrasons (**BUS**) et la table d'agitation (**TA**).

Pour les deux méthodes, la mousse est placée à l'aide de pinces nettoyées (four puis solvants) dans un flacon ambré avec 250 mL de mélange **MeOH/DCM** (60/40, v/v). 10 μ L d'étalons internes d'extraction sont ajoutés depuis une solution à 5 mg/L. L'échantillon est alors soit positionné dans le bain à ultra-sons, soit sur la table d'agitation. Pour le premier test, trois extractions successives de 30 minutes analysées séparément ont été menées. Comme la grande majorité des troisièmes extractions (**BUS** et **TA** confondues) représentait moins de 2 % des rendements d'extraction globaux, l'analyse qui suit se focalise sur les deux premières extractions. La deuxième extraction permet d'améliorer le rendement de 5 à 10 % pour toutes les substances.

Les résultats pour les deux premières extractions cumulées sont présentés Figure IV.5. Les rendements sont relativement proches. Néanmoins, de meilleurs rendements sont observés avec le **BUS** après deux extractions pour les isothiazolinones, les pyréthrinoïdes et l'**IPBC**, substances qui possèdent les rendements les plus faibles des 29 composés sélectionnés. Le **BUS** a de fait été retenu pour l'extraction des substances biocides dans les mousses **PUF**. Pour des raisons pratiques, un dernier test a été effectué pour vérifier si une unique extraction au **BUS** durant 1h était aussi efficace qu'une double extraction de 30 min. Un dopage de 100 ng en triplicat de mousse **PUF** a permis de déterminer les rendements de

l'extraction sur 1h (Figure IV.6). Les rendements sont aussi bons que ceux obtenus pour 2 x 30 minutes, voire meilleurs pour les isothiazolinones et l'**IPBC**. L'extraction sur 1h par **BUS** a donc été choisie. Il est à noter que la **BFT** n'a pas de résultat pour le test sur 1h en raison de problèmes de manipulations. Le rendement du test sur 2 x 30 minutes a été donc utilisé pour la **BFT**. Dans la suite du manuscrit, les concentrations de substances biocides dans la fraction gazeuse de l'air sont corrigées par le rendement associé à chaque substance.

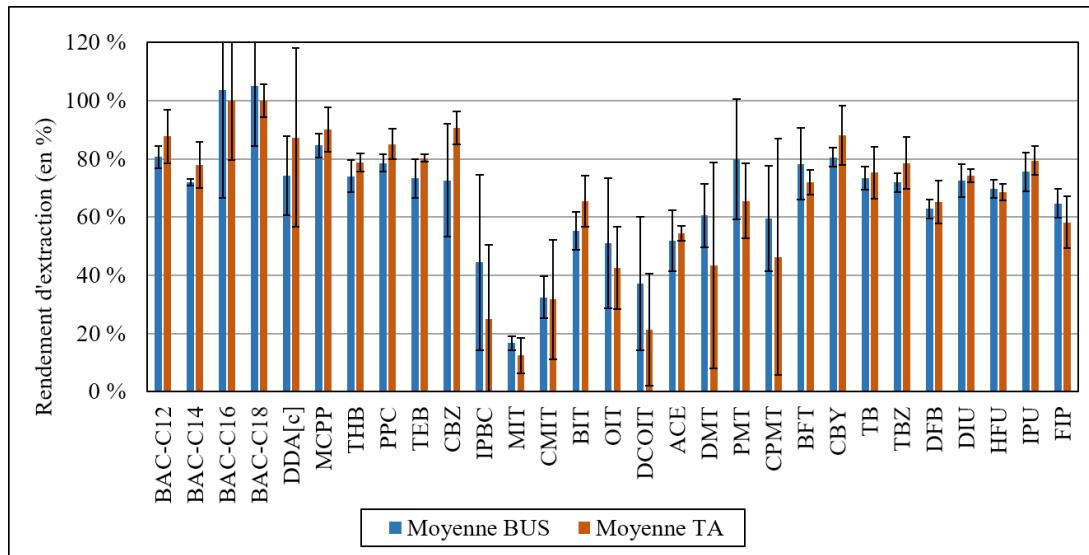


FIGURE IV.5 – Rendements d'extraction des substances biocides dans les mousses **PUF** dopées à 100 ng après 2 x 30 minutes d'extraction soit par **BUS** soit par **TA** (triplicat, moyennes et écarts-types).

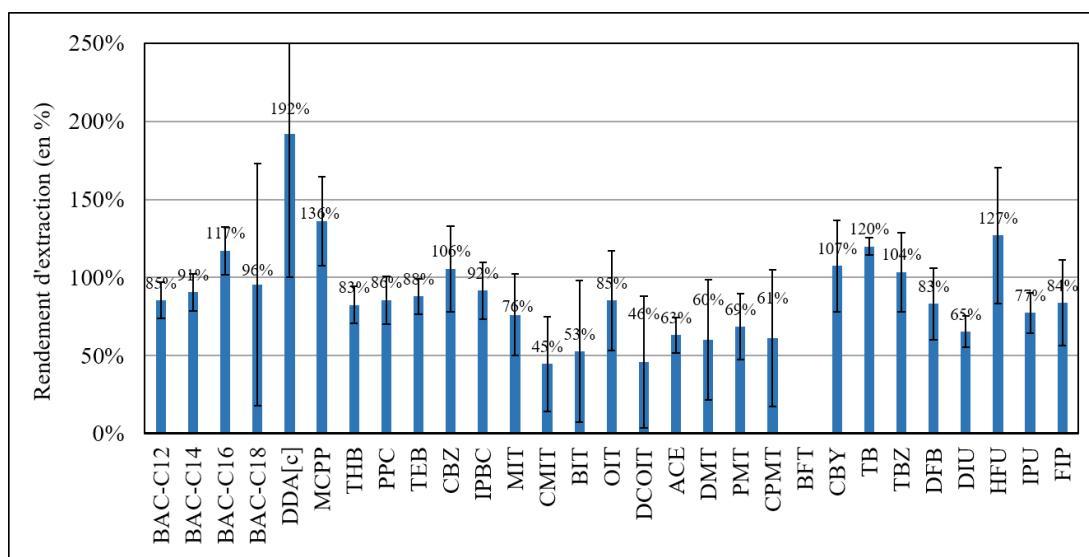


FIGURE IV.6 – Rendements d'extraction des substances biocides dans les mousses **PUF** dopées à 100 ng après 1h d'extraction par **BUS** (triplicat, moyennes et écarts-types). Le rendement pour la **BFT** sera issu du test d'extraction avec 2 x 30 min par **BUS** en raison d'un problème de dilutions.

3.3 Validation de la méthode

3.3.1 Contamination lors de l'échantillonnage et de l'extraction

La contamination lors de l'échantillonnage, du transport et de l'extraction a été estimée à l'aide de blancs terrains. Des cartouches montées ont été amenées sur le terrain lors de l'installation du matériel de prélèvement d'air d'un logement, puis ramenées directement après la fin de l'installation pour être analysées. La procédure est donc identique à l'exception que cette cartouche n'a pas été traversée par de l'air.

Au total, trois blancs terrains ont été effectués. Concernant la fraction gazeuse (mousse PUF), sept substances biocides ont été quantifiées au moins une fois dans les blancs. Les quantités ont été divisées par le volume standard aspiré lors d'un prélèvement (40 320 L) pour pouvoir retrancher aux échantillons les valeurs maximales des blancs. Pour les blancs terrains de la fraction particulaire, onze substances ont été quantifiées au moins une fois. Le Tableau IV.6 présente les concentrations maximales observées dans les blancs pour les deux fractions. À chaque fois qu'une substance est quantifiée dans au moins un blanc terrain, la quantité maximale mesurée dans les blancs est retranchée aux échantillons de la matrice correspondante. Si le résultat de cette soustraction est négatif, alors la substance est considérée comme non détectée car il n'est pas possible de savoir si le pic observé est dû à la contamination de l'environnement domestique ou à la méthode de prélèvement.

TABLE IV.6 – Quantités maximales de substances biocides, mesurées dans la fraction particulaire et gazeuse parmi les trois blancs terrains, divisées par le volume standard aspiré (40,320 m³). ND signifie « Non détecté ».

Substance	Concentration maximale des blancs terrain, fraction gazeuse (ng/m ³)	Concentration maximale des blancs terrain, fraction particulaire (ng/m ³)
BAC-C12	0,0262	0,1767
BAC-C14	0,0316	0,1833
BAC-C16	ND	0,0654
DDA[c]	0,0871	0,1379
PPC	ND	0,0080
CBZ	ND	0,0021
IPBC	0,0356	0,0534
MIT	0,1144	0,0600
OIT	0,0063	0,0082
DCOIT	ND	0,0052
DIU	0,0030	0,0021

3.3.2 Répétabilité de l'analyse de substances biocides dans l'air intérieur

La répétabilité des échantillons est mesurée en réalisant un prélèvement en triplicat dans un salon de logement. Les préleveurs sont placés côte-à-côte dans le salon et le protocole suivi est celui décrit précédemment. Cela permet de vérifier que les analyses sont répétables et de justifier l'utilisation d'un seul réplicat par échantillon. En raison d'une erreur de commande, la fraction particulaire lors du prélèvement en triplicat n'est pas analysable. Cependant, la fraction gazeuse est valide. La suite de ce test vise donc à montrer la répétabilité pour la fraction gazeuse uniquement. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.7. Treize substances ont été quantifiées dans le logement avec des concentrations variables entre 10⁻³ et 100 ng/m³. Les concentrations observées pour la fraction gazeuse montrent que les échantillons sont pour chaque substance quantifiée dans le même ordre de grandeur.

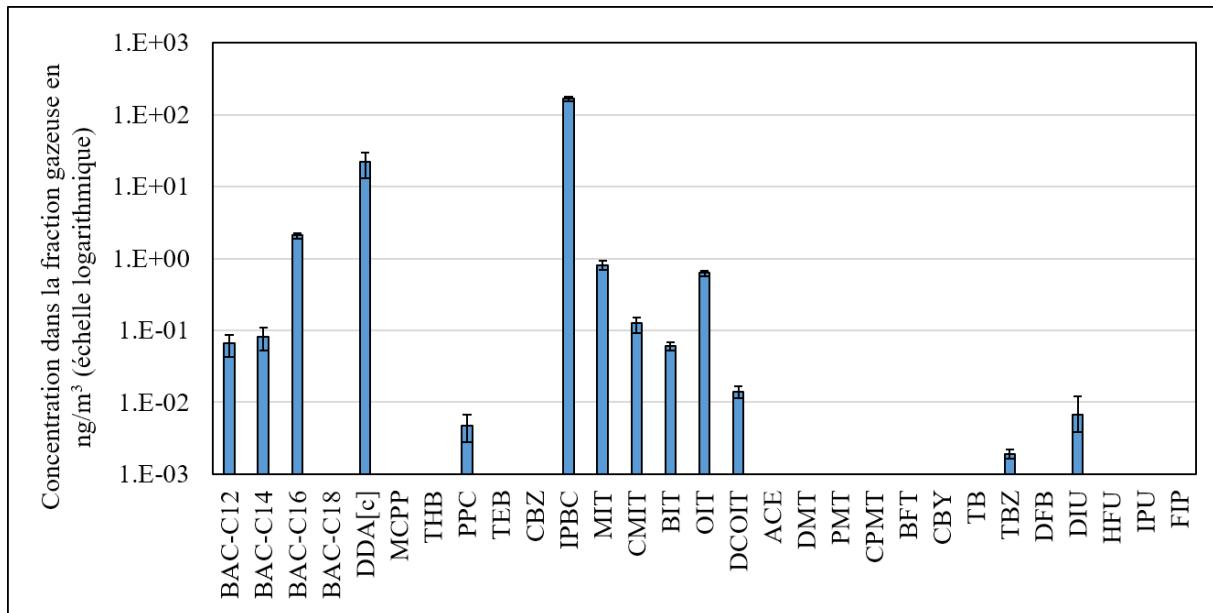


FIGURE IV.7 – Concentrations moyennes (n=3) en ng/m³ des substances biocides dans la fraction gazeuse de l'air intérieur. Les barres d'erreur signifient le minimum et le maximum. L'échelle est logarithmique.

3.4 Limites de quantification et détection pour la matrice air intérieur

Les limites de quantification (LQ) sont déterminées à l'aide du premier point de chaque gamme d'étalonnage validée en UPLC-MS/MS (Équation IV.2). C'est ce point (appelé limite de quantification instrumentale, LQi) qui indique la limite en-dessous de laquelle il est impossible de donner avec assurance une concentration pour une substance. Le volume dans les vials utilisé pour la quantification est toujours égal à 1 mL. Le volume d'échantillon correspond au volume total qui a traversé la cartouche, soit 40 320 L. La limite de détection (LD) de chaque substance biocide est par convention égale à la limite de quantification divisée par 3,3 (Équation IV.3).

$$LQ_{air intérieur (ng/m^3)} = \frac{LQ_i(\mu g/L) \times 1\,000}{V_{échantillon}(L)} \times V_{vial}(mL) \times \frac{100}{Rdt\%} \quad (IV.2)$$

$$LD = \frac{LQ}{3,3} \quad (IV.3)$$

Les limites de détection et de quantification sont indiquées dans le Tableau IV.7. Les LQ varient de l'ordre du pg/m³ à quelques ng/m³. Les valeurs les plus basses de LQ sont obtenues pour la CBZ et la CBY dans la fraction gazeuse, pour le TEB dans la fraction particulaire. Les LQ les plus hautes et dépassant le ng/m³ sont quant à elles obtenues pour le BAC-C16, le CMIT et la DMT dans la fraction gazeuse, et le CMIT dans la fraction particulaire. Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs observées dans la littérature (cf. Tableau II.8) et permettent de conclure sur la pertinence de ces limites dans le cadre de ce travail.

TABLE IV.7 – Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) pour les fractions particulières et gazeuses de l'air intérieur en ng/m³.

Substance	Fraction particulaire (ng/m ³)		Fraction gazeuse (ng/m ³)	
	LD	LQ	LD	LQ
BAC-C12	0,0046	0,015	0,00044	0,0015
BAC-C14	0,0049	0,016	0,0041	0,014
BAC-C16	NA	NA	0,32	1,1
BAC-C18	0,017	0,056	0,0059	0,019
DDA[c]	NA	NA	0,0098	0,032
MCPP	0,0042	0,014	0,0028	0,0091
THB	0,00050	0,0016	0,00045	0,0015
PPC	0,00087	0,0029	0,00088	0,0029
TEB	0,00040	0,0013	0,00043	0,0014
CBZ	0,00043	0,0014	0,00036	0,0012
IPBC	0,0025	0,0083	0,0041	0,014
MIT	0,00084	0,0028	0,00049	0,0016
CMIT	0,55	1,8	0,42	1,4
BIT	0,0016	0,0052	0,014	0,047
OIT	0,00055	0,0018	0,00044	0,0015
DCOIT	0,00065	0,0021	0,00082	0,0027
ACE	0,00048	0,0016	0,00060	0,0020
DMT	0,12	0,39	0,31	1,0
PMT	0,0066	0,022	0,0055	0,018
CPMT	0,060	0,20	0,061	0,20
BFT	0,0031	0,010	0,0024	0,0079
CBY	0,00052	0,0017	0,00035	0,0012
TB	0,00053	0,0017	0,0031	0,010
TBZ	0,00049	0,0016	0,0018	0,0060
DFB	0,00081	0,0027	0,0068	0,022
DIU	0,00096	0,0032	0,00057	0,0019
HFU	0,00090	0,0030	0,0015	0,0049
IPU	0,00049	0,0016	0,00049	0,0016
FIP	0,00053	0,0017	0,0022	0,0074

4 Échantillonnage et analyse des substances biocides dans les poussières sédimentées

Les poussières sédimentées domestiques sont les poussières domestiques qui se déposent à l'intérieur des lieux d'habitation. Cette matrice n'avait encore jamais été étudiée au [LEESU](#), un protocole de prélèvement puis d'analyse des substances biocides a donc été mis au point.

4.1 Prélèvement des poussières sédimentées domestiques

Dans la littérature scientifique, plusieurs techniques sont employées pour prélever les poussières sédimentées intérieures (cf. paragraphe 4.2). La technique la plus répandue consiste à utiliser un aspirateur commercial avec sac [Julien, 2008 ; Belova, 2023]. Elle permet de récolter facilement et à bas coût les

échantillons de poussières dans les logements. Un aspirateur (HVS3) a été développé et est utilisé pour standardiser les prélèvements de poussières [Mahler, 2009 ; Gunier, 2016], mais son utilisation est moins pratique et le coût augmente, surtout si plusieurs prélèvements en parallèle sont prévus. Les poussières sédimentées sont aussi récupérables avec des lingettes contenant des solvants comme de l'isopropanol [Béranger, 2019]. Enfin, certains chercheurs utilisent un balai pour prélever les poussières [Liu, 2022].

Dans cette recherche, il a été décidé de prélever les poussières avec des aspirateurs possédant un sac directement par le volontaire. Cela permet d'avoir des échantillons facilement, en utilisant les aspirateurs des volontaires, et de rester comparable avec la littérature. Cette méthode permet de réaliser des prélèvements sur plusieurs semaines. Les échantillons sont strictement réalisés en intérieur (exclusion des zones comme les terrasses, balcons, etc.).

4.2 Préparation des échantillons de poussière par tamisage

Afin de vérifier que les poussières obtenues ne sont pas humides ce qui perturberait la pesée avant extraction, un test au dessiccateur et au lyophilisateur a permis de confirmer que les poussières étaient sèches. Dans 73 % des études trouvées, une étape de tamisage est ajoutée après le prélèvement et avant le stockage au congélateur. Cela permet d'obtenir un échantillon homogène. En effet, la poussière est une matrice très complexe, constituée d'une multitude de composants différents (cheveux, matériaux, fibres synthétiques, etc.). Cependant, aucune étude ne s'est intéressée à l'influence de l'étape du tamisage sur les teneurs mesurées pour les substances biocides.

Dans nos recherches, nous avons décidé d'utiliser un tamis, rincé entre chaque échantillon avec de l'acétone technique. Pour étudier l'influence de la porosité du tamisage, deux sacs de poussières sédimentées ont été successivement tamisés à 1 000, 500 et 100 µm. Un triplicat de chaque porosité de tamis et de chaque sac a été extrait (selon le protocole du paragraphe 4.3).

La Figure IV.8 présente les résultats de ce test. Les teneurs sont quasiment toutes identiques indépendamment de la porosité. Le CMIT et l'ACE sont deux substances qui se démarquent des autres. Pour le CMIT, le tamis à 500 µm n'a pas permis d'extraire cette substance. Pour l'ACE, c'est la porosité de 100 µm qui n'a pas permis son extraction. Cependant, ces deux substances sont proches de leurs limites de quantification et l'incertitude est donc plus grande concernant leur quantification.

Le choix s'est porté sur la porosité de 100 µm pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les résultats sont quasiment identiques pour les trois porosités, et le tamis à 100 µm est celui qui fournit l'échantillon le plus homogène des trois. De plus, cela correspond à la porosité communément admise pour définir la fraction inhalable (NF EN 13205-1). Comme notre étude s'intéresse à l'exposition, ce choix est plus pertinent.

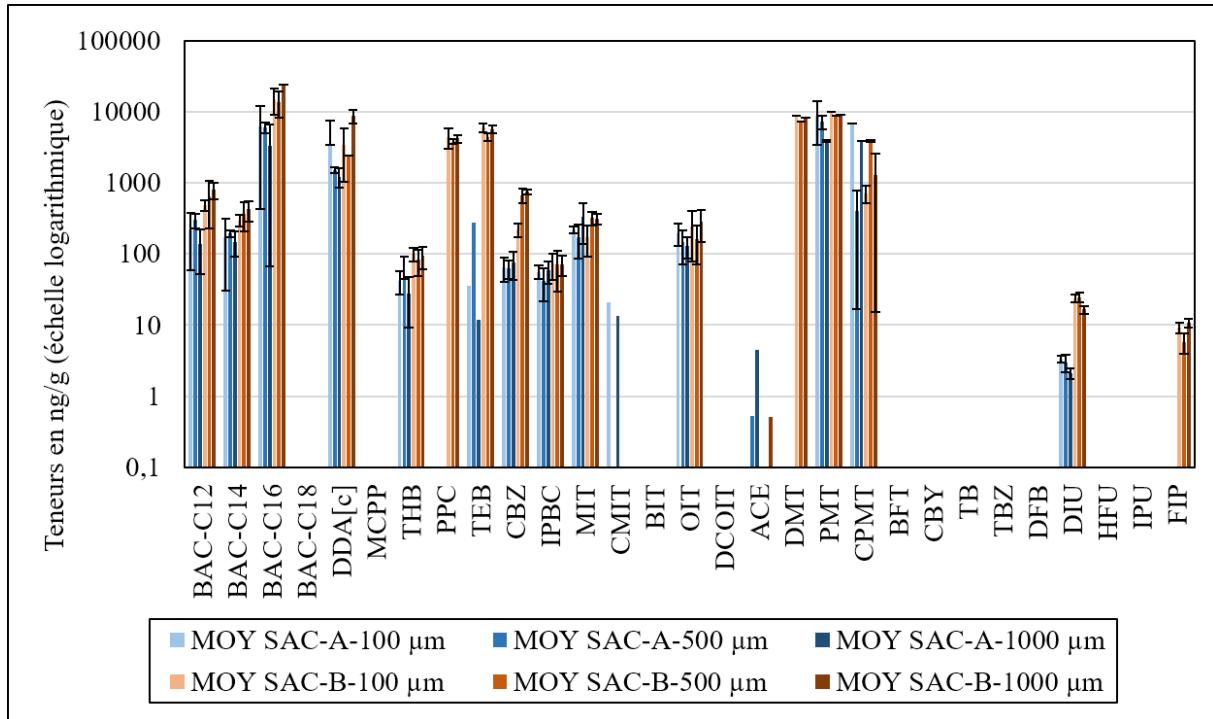


FIGURE IV.8 – Moyenne des teneurs mesurées dans les deux sacs de poussières sédimentées domestiques en fonction de la porosité du tamis (ng/g). L'échelle est logarithmique. Les substances biocides non quantifiées ne sont pas représentées. Les barres d'erreur représentent l'écart-type lorsqu'il y a au moins deux valeurs différentes.

Au final, les échantillons de chaque sac sont tamisés dans les 24h suivant la récupération du sac. Les échantillons sont pesés avant et après tamisage pour obtenir la masse totale de poussières, ainsi que les masses de poussières inférieures à 100 µm et supérieures à 100 µm. Ces indications donnent des informations sur l'empoussièvement surfacique des logements, c'est-à-dire la vitesse de déposition des particules de poussières en fonction de la surface. Avant extraction, les poussières tamisées sont stockées au congélateur.

4.3 Extraction des substances biocides des poussières sédimentées

Les poussières sédimentées étant une matrice particulaire, le choix a été fait de tester le protocole d'extraction **MAE** pour cette matrice. Le protocole est identique à celui présenté précédemment pour les filtres en fibres de quartz, à l'exception du début. Au lieu de déposer les filtres, une quantité spécifique de poussières sédimentées mesurée à l'aide d'une balance de précision est introduite dans le matras. L'optimisation de la méthode a porté sur la masse extraite et le nombre de cycles d'extraction.

4.3.1 Optimisation de la masse d'extraction

Plusieurs masses d'extraction sont utilisées dans la bibliographie, le plus souvent : 100, 250 et 500 mg. L'objectif de ce test est de sélectionner la masse optimale à extraire. Pour cela, un échantillon de poussière tamisé à 100 µm a été extrait pour les trois masses en triplicat. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.9. Le **CMIT** n'est quantifié que dans le triplicat 250 mg, le **MCPP** et le **FIP** dans les triplicats 250 et 500 mg, et la **CPMT** dans les triplicats 250 et 100 mg. Pour déterminer la masse à extraire dans le protocole final, les effets matricés ont aussi été étudiés. Ces derniers sont calculés en soustrayant 1 avec le

rapport de l'aire des étalons internes d'injection dans les échantillons en fonction de la moyenne de celle dans la gamme d'étalonnage. La Figure IV.10 montre que plus la masse extraite est grande, plus l'effet matrice est important (et donc le signal des étalons d'injection faible). Par exemple, l'IPU-D6 subit des effets matricés à hauteur de 4 % pour une masse de 100 mg contre 62 % pour 500 mg. Le choix s'est donc porté sur la masse de 100 mg en raison d'effets matricés plus faibles.

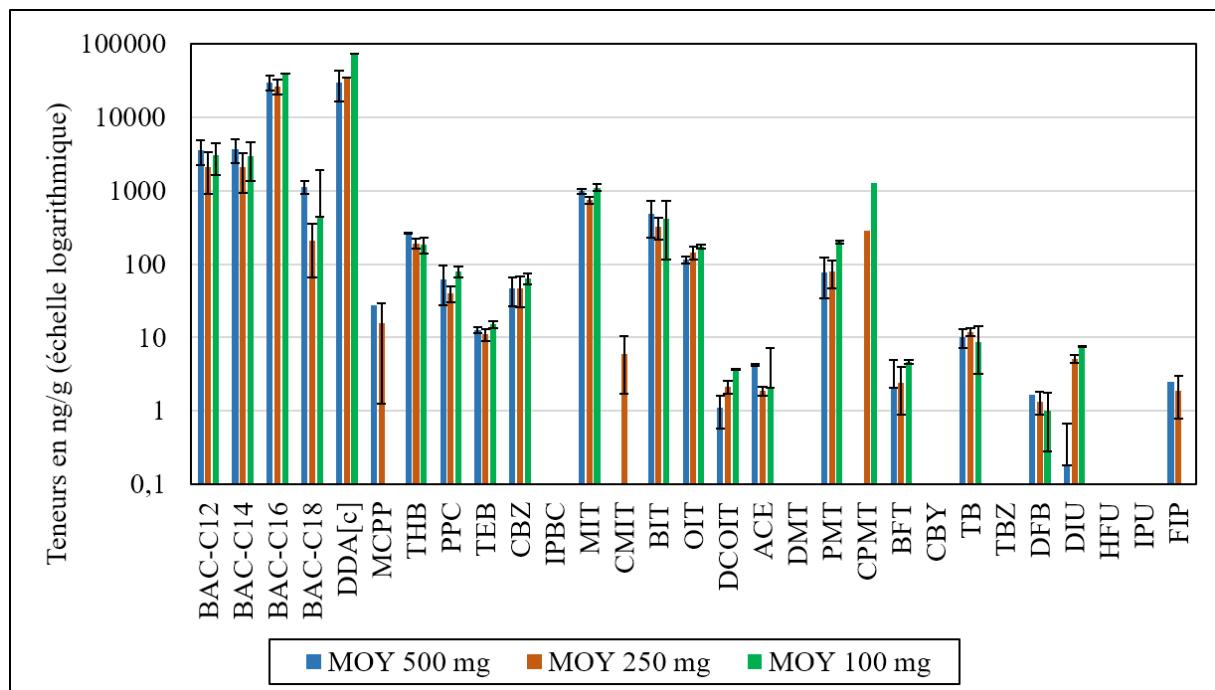


FIGURE IV.9 – Moyenne des teneurs mesurées (ng/g) dans un sac de poussières sédimentées domestiques en fonction de la masse extraite. L'échelle est logarithmique. Les substances biocides non quantifiées ne sont pas représentées. Les barres d'erreur représentent l'écart-type lorsqu'il y a au moins deux valeurs différentes.

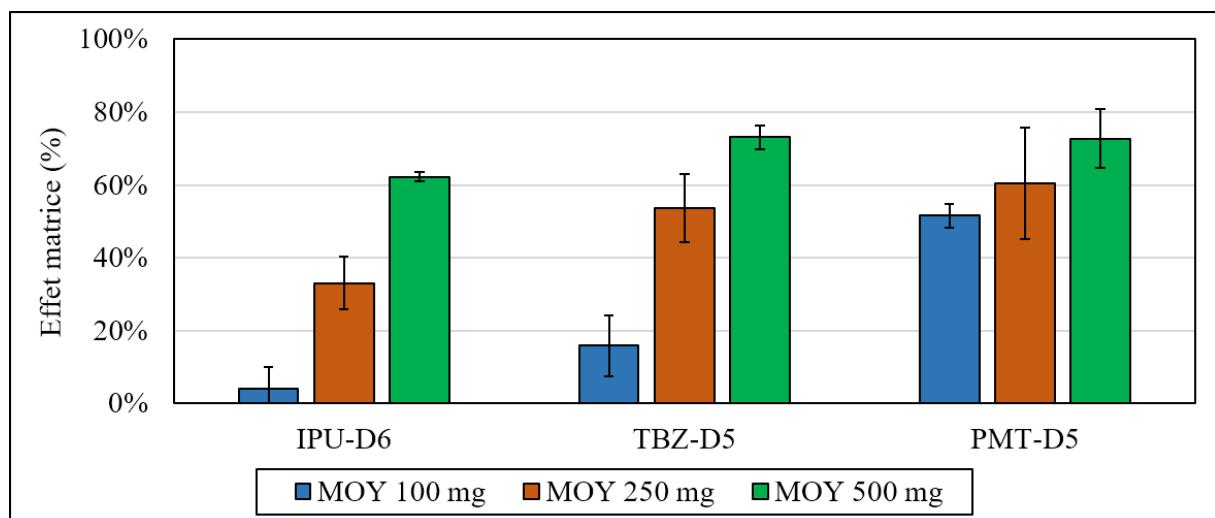


FIGURE IV.10 – Moyenne des effets matricés pour les trois étalons d'injection en fonction de la masse extraite. Les barres d'erreur représentent l'écart-type.

4.3.2 Optimisation du nombre de cycles d'extraction

Un échantillon (100 mg) de poussière tamisée à 100 µm a été extrait en triplicat avec quatre cycles d'extraction analysés séparément. Les quantités de substances biocides extraites dans les deux premiers cycles ont été comparées à la somme des quantités extraites par les quatre cycles (Figure IV.11). Deux substances ont un pourcentage de récupération inférieur à 75 % après deux cycles (IPBC 72 % et DIU 56 %) et les autres substances sont toutes extraites à plus de 90 % du total sur quatre cycles. Le DIU possède une variabilité plus forte qui peut être expliquée par la proximité des teneurs avec la limite de quantification.

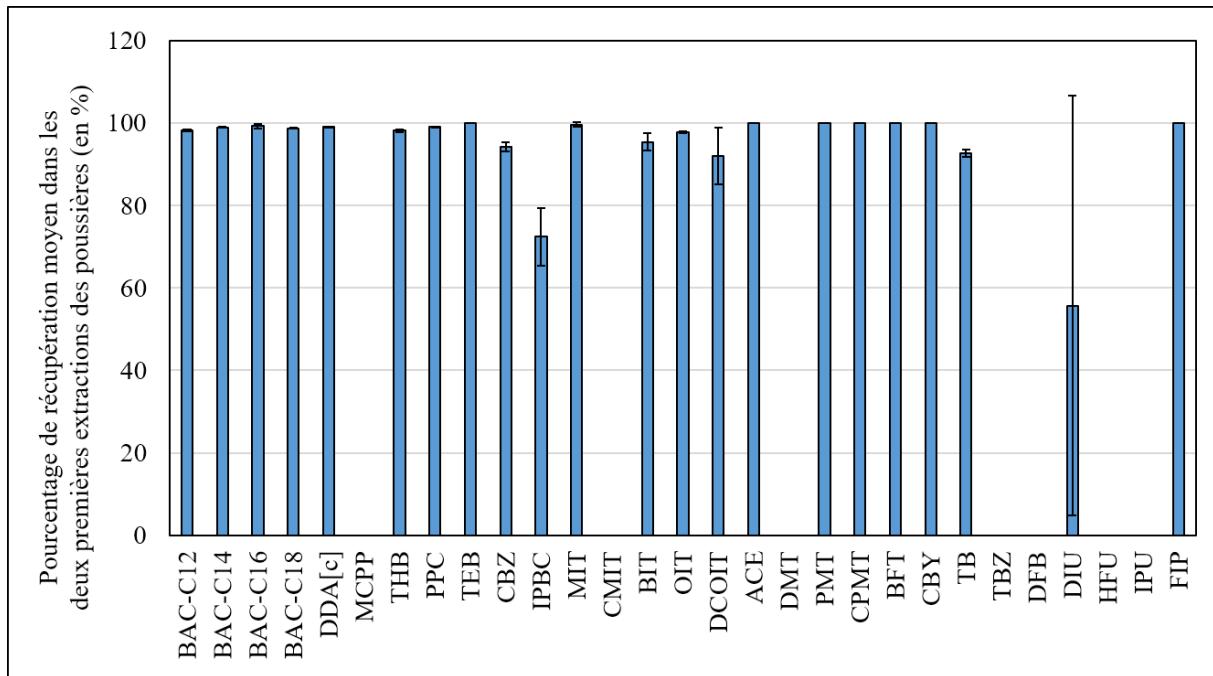


FIGURE IV.11 – Pourcentage moyen de récupération des substances biocides extraites des poussières par deux cycles par rapport à quatre cycles d'extraction. Les barres d'erreur représentent l'écart-type lorsqu'il y a au moins deux valeurs différentes.

4.4 Validation de la méthode

4.4.1 Contaminations lors du prélèvement ou de l'analyse des poussières

Le prélèvement des poussières est fait dans les sacs d'aspirateurs des volontaires. Pour vérifier que les sacs ne contaminent pas l'échantillon en substances biocides, un panel de trois sacs de marques différentes a été choisi au hasard dans un supermarché et analysé. Les sacs ont été découpés et 100 mg de chaque sac ont été extraits en triplicat. Les résultats montrent que les substances quantifiées sont toutes inférieures aux limites de quantification après avoir retranché le blanc d'extraction. La possibilité d'un transfert contaminant de substances biocides depuis le sac vers l'échantillon est donc écartée.

Pour vérifier si l'extraction MAE des poussières est source de contamination en substances biocides, des blancs d'extraction ont été réalisés à chaque extraction. Ils consistent à suivre le même protocole d'extraction mais sans ajouter de poussière dans le matras avec le mélange de solvants. Les teneurs maximales mesurées pour les substances biocides dans les 74 blancs d'extraction réalisés sont résumées dans le Tableau IV.8. Le BAC-C16 et le DDA[c] sont quantifiés dans les blancs avec une teneur supérieure à 1 000 ng/g. Les blancs sont aussi contaminés par le BAC-C12, le BAC-C14, la DMT et la CPMT dans

des teneurs comprises entre 100 et 1 000 ng/g. Seize autres substances biocides sont quantifiées en-dessous de 100 ng/g. Chaque teneur présentée dans la suite de ces travaux prend en compte cette contamination. La valeur du maximum de contamination est retranchée à chaque échantillon. Si jamais la soustraction est négative, alors la substance est considérée comme non détectée.

TABLE IV.8 – Teneurs maximales mesurées dans les blancs d'extraction en ng/g. Les quantités sont divisées par 100 mg (masse extraite choisie). Les substances jamais quantifiées ne sont pas présentes dans le tableau.

Substance	Teneurs maximales dans les blancs d'extraction MAE (ng/g)
BAC-C12	140
BAC-C14	230
BAC-C16	1 900
BAC-C18	8,5
DDA[c]	2 100
THB	2,1
PPC	11
TEB	6,5
IPBC	29
MIT	64
CMIT	30
BIT	7,1
OIT	4,2
DCOIT	22
DMT	200
CPMT	370
BFT	8,2
TB	0,79
DFB	15
DIU	33
HFU	1,7
IPU	0,76

4.4.2 Répétabilité de l'analyse des substances biocides dans les poussières

Le test de répétabilité consiste à analyser dix sous-échantillons de poussières issus d'un même sac d'aspirateur en suivant le protocole d'extraction décrit précédemment. Cela permet de vérifier que les analyses sont répétables et de justifier l'utilisation d'un seul réplicat par échantillon. Les teneurs moyennes ainsi que les coefficients de variation sont résumés dans le Tableau IV.9. Les coefficients de variation sont élevés pour le **BAC-C18** (54 %), le **CBZ** (81 %), le **CMIT** (75 %) et le **DFB** (53 %). Tous les autres coefficients sont inférieurs à 36 %. Ces coefficients élevés peuvent s'expliquer pour le **CBZ**, le **CMIT** et le **DFB** en raison de la proximité des teneurs mesurées avec la limite de quantification. La limite basse de quantification est souvent source d'incertitudes plus élevées en raison des gammes d'étalonnage qui sont plus influencées par les fortes concentrations. Les résultats correspondent à nos exigences de répétabilité pour la majorité des substances.

TABLE IV.9 – Teneurs moyennes (ng/g) et coefficient de variation (%) sur le test de répétabilité (n=10).

Substance	Teneur moyenne (ng/g)	Coefficient de variation (%)
BAC-C12	3 100	27 %
BAC-C14	3 100	26 %
BAC-C16	31 000	35 %
BAC-C18	380	54 %
DDA[c]	48 000	36 %
MCPP	NA	NA
THB	250	25 %
PPC	61	16 %
TEB	17	33 %
CBZ	53	81 %
IPBC	NA	NA
MIT	1 200	9 %
CMIT	15	75 %
BIT	390	8 %
OIT	190	9 %
DCOIT	3,9	16 %
ACE	2,0	26 %
DMT	NA	NA
PMT	160	22 %
CPMT	960	32 %
BFT	4,6	24 %
CBY	NA	NA
TB	8,4	23 %
TBZ	NA	NA
DFB	1,5	53 %
DIU	7,6	9 %
HFU	NA	NA
IPU	NA	NA
FIP	NA	NA

4.4.3 Validation du mode de conservation des échantillons

Pour finir, la question du stockage des échantillons tamisés s'est également posée. En effet, une étude de 2013 s'est intéressée au stockage des composés organiques semi-volatils (**COSV**) dans les poussières sédimentées [Blanchard, 2014a]. Plusieurs paramètres ont été testés par ces auteurs, notamment la température, le type de sac de conservation et la durée de conservation. Une différence de teneur dans cette étude est considérée comme résultant du stockage si elle est supérieure à trois fois l'écart-type calculé à l'aide de réplicats à T0. Pour les échantillons conservés dans un vial ambré pendant 36 mois à 20°C, aucun effet sur les teneurs n'a été observé. À température ambiante, des pertes ont été mises en évidence pour les composés les plus volatils. Le type de sac de conservation n'avait pas d'influence notable sur les teneurs. Les substances biocides sélectionnées dans notre travail n'ayant pas toutes été étudiées par [Blanchard, 2014a], nous avons conduit un test de conservation sur un échantillon suffisamment grand pour réaliser des cinétiques.

Deux paramètres ont été évalués : la durée de stockage et la température. Le premier test a été réalisé à température ambiante sur 30 jours (dix réplicats à T0, un triplicat à six jours, à quatorze jours puis à 30 jours). Ce choix est lié à la technique de prélèvement. En effet, l'objectif est de vérifier s'il y a une dégradation des échantillons dans le sac d'aspirateur pendant le prélèvement qui dure un mois. Le second test est réalisé avec un stockage au congélateur sur un an. Dix réplicats sont réalisés à T0, puis des triplicats à un mois, trois mois et douze mois. Pour les deux tests, les échantillons ont été conservés dans un vial ambré.

Lors du test à température ambiante, neuf substances biocides n'ont pas été quantifiées (MCPP, IPBC, CMIT, DMT, CBY, TBZ, HFU, IPU et FIP). Parmi les 20 autres substances, seize sont bien conservées à température ambiante après 30 jours (différence de teneurs inférieure à trois fois l'écart-type). Le Tableau IV.10 présente les évolutions des teneurs pour les quatre substances ayant une différence supérieure à trois fois la valeur de l'écart-type. Les teneurs pour le **BIT** et le **DIU** diminuent significativement entre le premier et le 30^{ème} jour, mettant en avant une dégradation. Le **BIT** perd 50 % de sa teneur, perte qui se stabilise après quatorze jours. Le **DIU** passe quant à lui de 7,6 ng/g à une teneur inférieure à 1 ng/g. Étant donné que la teneur est proche de la limite de quantification, une autre étude avec des teneurs plus fortes serait nécessaire pour pouvoir conclure. Il en va de même pour la **BFT** qui est en très nette augmentation après six jours, sans avoir d'informations disponibles sur J14 et J30. Enfin, la **PMT** augmente de 160 à 300 ng/g entre J0 et J30. Les teneurs fluctuent d'un temps à l'autre pour la **PMT** (augmentent puis diminuent et augmentent à nouveau). La proximité elle aussi avec sa limite de quantification peut être source d'erreurs ou d'incertitudes plus fortes.

Le Tableau IV.11 présente les résultats du test de conservation au congélateur sur une année. Cinq substances biocides n'ont pas été quantifiées (CMIT, DMT, CBY, DFB et IPU). Vingt-et-une substances se conservent bien au congélateur (comprises entre la moyenne et trois fois l'écart-type). La **PMT** et le **FIP** augmentent par rapport à M0, et la **CPMT** diminue après douze mois. Pour la **PMT**, les teneurs sont encore valides après trois mois. Le **FIP** est quant à lui proche de ses limites de quantification. La **CPMT** est supérieure à M0 à l'issu des 1^{er} et 3^{ème} mois puis elle devient inférieure. En somme, une dégradation de la qualité des échantillons légèrement plus marquée est observée pour les échantillons conservés à température ambiante sur un temps pourtant plus court. La conservation recommandée et utilisée dans ce travail est donc le congélateur après tamisage. Une hypothèse pouvant expliquer les variations pour les quelques substances concernées pourrait être que les échantillons ne sont pas parfaitement homogènes. D'autres tests sont conseillés afin de vérifier cette hypothèse.

TABLE IV.10 – Évolution de la conservation des substances biocides à température ambiante qui dépassent l'intervalle de l'écart-type fois trois. Moyennes en ng/g des échantillons aux jours 0, 6, 14 et 30. **NA** signifie non disponible.

Substance	Moyenne J0	Écart-type J0 (x3)	Moyenne J6	Moyenne J14	Moyenne J30
BIT	390	90	210	190	190
PMT	160	110	360	280	300
BFT	4,6	3,3	200	NA	NA
DIU	7,6	2,1	<1	<1	<1

TABLE IV.11 – Évolution de la conservation des substances biocides au congélateur qui dépassent l'intervalle de l'écart-type fois trois. Les moyennes en ng/g des échantillons aux mois 0, 1, 3 et 12. NA signifie non disponible.

Substance	Moyenne M0	Écart-type M0 (x3)	Moyenne M1	Moyenne M3	Moyenne M12
PMT	210	250	170	140	520
CPMT	530	140	1 100	750	170
FIP	3,3	2,1	1,6	NA	7,8

4.5 Limites de quantification et de détection pour la matrice poussières sédimentées

Les limites de quantification concernant la matrice poussières sédimentées sont obtenues à l'aide de l'Équation IV.4. Les limites sont présentées dans le Tableau IV.12. Les limites de quantification les plus hautes sont pour le BAC-C16 et le BIT (500 ng/g), les plus faibles pour le DCOIT, l'ACE, le CBY, le DFB, le DIU et l'IPU (0,5 ng/g).

$$LQ_{poussi\grave{e}re(ng/g)} = \frac{LQ_i(\mu g/L) \times 1\ 000}{m_{\text{échantillon}}(mg)} \times V_{vial(mL)} \times \frac{100}{Rdt\%} \quad (\text{IV.4})$$

TABLE IV.12 – Limites de détection et de quantification pour la matrice poussières sédimentées intérieures en ng/g.

Substance	LD (ng/g)	LQ (ng/g)
BAC-C12	15	50
BAC-C14	30	100
BAC-C16	150	500
BAC-C18	76	250
DDA[c]	76	250
MCPP	1,5	5
THB	1,5	5
PPC	30	100
TEB	3,0	10
CBZ	7,6	25
IPBC	7,6	25
MIT	1,5	5
CMIT	7,6	25
BIT	150	500
OIT	3,0	10
DCOIT	0,15	0,5
ACE	0,15	0,5
DMT	7,6	25
PMT	7,6	25
CPMT	7,6	25
BFT	0,76	2,5
CBY	0,15	0,5

Substance	LD (ng/g)	LQ (ng/g)
TB	1,5	5
TBZ	0,76	2,5
DFB	0,15	0,5
DIU	0,15	0,5
HFU	0,30	1
IPU	0,15	0,5
FIP	0,76	2,5

5 Échantillonnage et analyse des substances biocides dans les eaux grises

La contamination des eaux grises en micropolluants avait été préalablement étudiée au LEESU pour les alkylphénols et phthalates [Deshayes, 2016] et les parabènes [Zedek, 2016]. Dans cette thèse, nous avons repris le protocole de prélèvement des différents types d'eaux grises (douche, lave-vaisselle, lave-linge, vaisselle manuelle, lavage de sols) développé par Deshayes et validé le protocole d'extraction des substances biocides dans les fractions dissoutes et particulaires de ces échantillons.

5.1 Prélèvement des eaux grises domestiques

Les prélèvements des eaux grises ont été réalisés par les volontaires eux-mêmes, conformément à un protocole standardisé (Annexe 3) qui leur a été expliqué à l'oral et remis au format papier simultanément avec le matériel de prélèvement, préalablement conditionné au LEESU (cf. paragraphe 1.2). Ce protocole, tiré de Deshayes (2016), fournit la description détaillée du matériel utilisé, de la procédure à suivre, ainsi que les identifiants anonymes attribués aux logements et les contacts en cas de questions. Il a été demandé aux volontaires de conserver leurs habitudes lors des prélèvements pour avoir des échantillons représentatifs de la vie quotidienne.

Pour le prélèvement des eaux de douche (D), les volontaires doivent obligatoirement posséder une baignoire. L'évacuation de l'eau dans la douche est obstruée à l'aide du bouchon approprié avant de commencer à se laver. Une fois la douche terminée, les volontaires doivent remuer l'eau à l'aide d'un gant jetable fourni, pour l'homogénéiser, puis réaliser un sous-échantillonnage d'au moins un litre (dans une bouteille en verre ambrée), permettant de recueillir un échantillon représentatif.

Concernant les lave-linge (LL), il est demandé de recueillir l'intégralité de l'eau du cycle de lavage, soit dans une baignoire si le lave-linge est à proximité, soit dans deux bonbonnes de 20 L fournies, en l'absence de baignoire ou si celle-ci est trop éloignée. Un cycle de lavage standard doit être lancé, avec le tuyau d'évacuation successivement placé dans les deux bonbonnes. Le contenu recueilli est ensuite homogénéisé dans une baignoire (à l'aide d'un gant) et transvasé dans une bouteille ambrée (un litre minimum). En l'absence de baignoire, les bonbonnes sont agitées manuellement.

Pour les eaux de vaisselle manuelle (VM), le protocole suit celui des prélèvements en baignoire. Après avoir bouché l'évier et effectué la vaisselle normalement, un sous-échantillon d'un litre est prélevé après homogénéisation à l'aide d'un gant. Deux méthodes de vaisselle existent : utilisation de deux bacs distincts pour le lavage et le rinçage, ou d'un seul bac. Cependant, seule la méthode du bac unique a été utilisée par les volontaires.

Pour le prélèvement des eaux de nettoyage des sols (NS), les participants doivent procéder au nettoyage

de leur sol avec un seau, homogénéiser puis transvaser une partie de l'eau utilisée dans une bouteille ambrée.

Les bouteilles ambrées sont ensuite placées dans une glacière avec des pains de glace pour maintenir les échantillons à basse température. La récupération des échantillons a lieu le jour même ou dans un délai maximum de 48 heures après échantillonnage. Au laboratoire, les échantillons sont stockés à 4°C en chambre froide, puis filtrés et extraits dans les 24 heures suivant leur réception.

5.2 Préparation des échantillons d'eau grise par filtration

Plusieurs paramètres physicochimiques sont mesurés avant la filtration : le pH (évalué à l'aide de la sonde SENTIX 41-3), la température et la conductivité (sonde TETRACON 325). Les deux sondes sont connectées à un multimètre (Multi 3320). La turbidité est mesurée à l'aide d'un turbidimètre *HACH*. Ces paramètres permettront d'évaluer la représentativité des échantillons des différents types d'eaux grises par comparaison aux résultats de Deshayes (2016), qui avait analysé près de 25 échantillons par type d'eau grise.

Les échantillons d'eaux grises sont ensuite filtrés avec une pompe à vide sur des filtres GF/D et GF/F de 90 mm (préalablement pesés) pour l'analyse des substances biocides. Un volume de 150 mL est filtré pour obtenir un volume suffisant pour l'extraction (100 mL). Une deuxième filtration de 50 mL sur GF/D et GF/F de 45 mm permet d'obtenir la quantité de **Matières en suspension (MES)** et 38 mL du filtrat sont utilisés pour l'analyse du carbone organique dissous (**COD**, NF EN 1484).

Le filtrat de 100 mL est placé dans un flacon ambré de 150 mL dans la chambre froide avec 10 µL d'étalons externes (équivalent à 50 ng) avant extraction. Les filtres GF/D et GF/F de 90 mm pour l'analyse de substances biocides sont placés dans des boîtes de Petri pour stockage au congélateur. Ils sont ensuite lyophilisés (*LABCONCO*) durant 24h puis pesés avant extraction. Les filtres GF/D et GF/F de 45 mm sont placés dans des boîtes de Petri et stockés dans une étuve dédiée (*Memmert UF55*) à 60°C. Après au moins 24h, les filtres sont pesés et les **MES** déterminées. Enfin, le filtrat de 38 mL de la deuxième filtration est placé dans un tube de 40 mL avec 2 mL d'acide orthophosphorique à 85 %.

5.3 Extraction des substances biocides dans les fractions dissoutes et particulaires

5.3.1 Fraction particulaire des eaux grises

Le protocole d'extraction des filtres GF/D et GF/F est identique à celui des filtres en fibres de quartz (cf. paragraphe 3.2.1). Les filtres sont coupés avec des ciseaux nettoyés (**MeOH** puis **DCM**) et sont ensuite introduits dans un matras avec un mélange **MeOH/DCM** (60/40, v/v). Deux cycles d'extraction sont effectués avec 10 µL d'étalons d'extraction (5 mg/L). L'extrait est filtré sur filtre plissé puis les solvants évaporés avec un évaporateur rotatif pour atteindre un volume de l'ordre de 2-3 mL. L'échantillon est ensuite stocké au congélateur avant analyse.

Pour valider l'extraction pour les 29 substances sélectionnées, un dopage de trois filtres GF/F a été réalisé avec 50 ng de chaque substance pour calculer des rendements. Chaque filtre une fois dopé est placé dans une boîte de Petri au congélateur pendant 24h, puis au lyophilisateur pendant 24h. Ils sont ensuite extraits par **MAE**. Les résultats de cette expérience sont présentés sur la **Figure IV.12**. Les rendements moyens varient de 27 % à 155 %, sauf pour le **BAC-C16** qui a un rendement très faible non quantifié. Ces rendements ont donc été appliqués aux concentrations présentées dans la suite de cette thèse. Le **BAC-C16** n'a pas été pris en compte dans les résultats de la fraction particulaire des eaux grises.

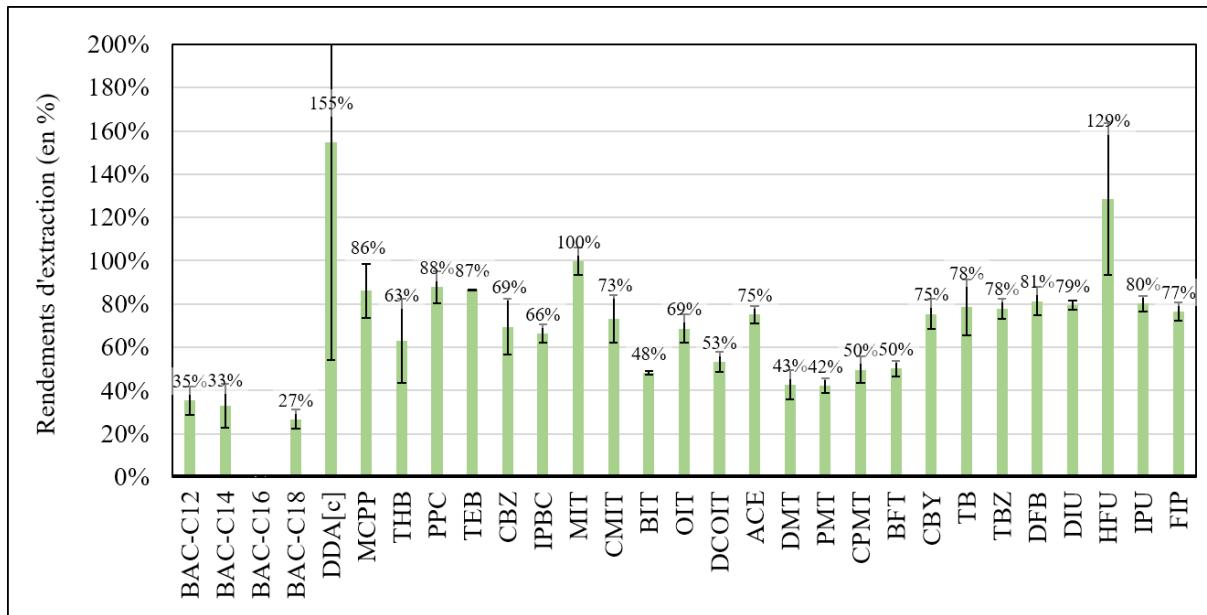


FIGURE IV.12 – Rendements d'extraction des filtres GF/F dopés à 50 ng. Les moyennes des rendements sont présentées avec l'écart-type en barres d'erreur.

5.3.2 Fraction dissoute des eaux grises

Le protocole utilisé pour extraire les substances biocides de la fraction dissoute des eaux grises est l'extraction sur phase solide (SPE) sur la base des précédents travaux sur les eaux urbaines [Paijens, 2019]. L'échantillon est d'abord acidifié avec 0,1 % d'acide formique, suivi de l'ajout d'étalons d'extraction (10 µL d'une solution à 5 mg/L). Une cartouche Chromabond HR-X (200 mg, 6 mL) est conditionnée avec successivement du DCM (5 mL), de l'AcEt (10 mL), du MeOH (10 mL) et de l'EUP acidifiée à 0,1 % avec de l'acide formique (10 mL). L'échantillon est ensuite chargé à un débit de 10 mL/min pour permettre l'adsorption des analytes. Après un lavage à l'eau acidifiée (2 mL), la cartouche est séchée sous flux d'azote durant 30 minutes puis les analytes sont élusés avec successivement du MeOH (6 mL), de l'AcEt (3 mL) et du DCM (2 mL). L'extrait est ensuite stocké au congélateur avant analyse.

Comme la liste des substances biocides analysées a été étendue par rapport à la thèse de Claudia Paijens (2019), les rendements ont été évalués pour cette méthode d'extraction. Pour cela, un triplicat de 100 mL de chaque type d'eau grise a été dopé à 500 ng/L, puis un autre à 50 000 ng/L. Ces échantillons ont été extraits par SPE comme expliqué ci-dessus. La concentration déjà présente dans l'échantillon non dopé a été retranchée aux résultats (Figure IV.13, Figure IV.14, Figure IV.15, Figure IV.16). Les rendements sont très variables en fonction des substances et des types d'eaux grises. Les isothiazolinones avec de faibles rendements dans les eaux de lave-linge et de vaisselle manuelle sont mieux extraits dans les eaux de douche et de nettoyage des sols. La terbutryne a souvent un rendement bien supérieur à 100 %, sauf pour les eaux de vaisselle manuelle. Au sein d'une même famille, les rendements sont parfois très différents. Les chlorures de benzalkoniums en sont l'exemple avec pour chaque type d'eaux grises des rendements qui varient d'un facteur trois à un facteur dix. La perméthrine en est aussi l'exemple avec un rendement de 71 % dans les eaux de nettoyage des sols, contre 8 et 9 % pour les autres pyréthrinoïdes.

Les rendements inférieurs à 5 % sont considérés comme trop faibles pour que la méthode soit adaptée à l'extraction de ces substances. Il a donc été décidé de ne pas quantifier le MIT et le DCOIT dans les eaux de lave-linge et de vaisselle manuelle. Dans la suite de cette recherche, chaque concentration présentée est corrigée par les rendements.

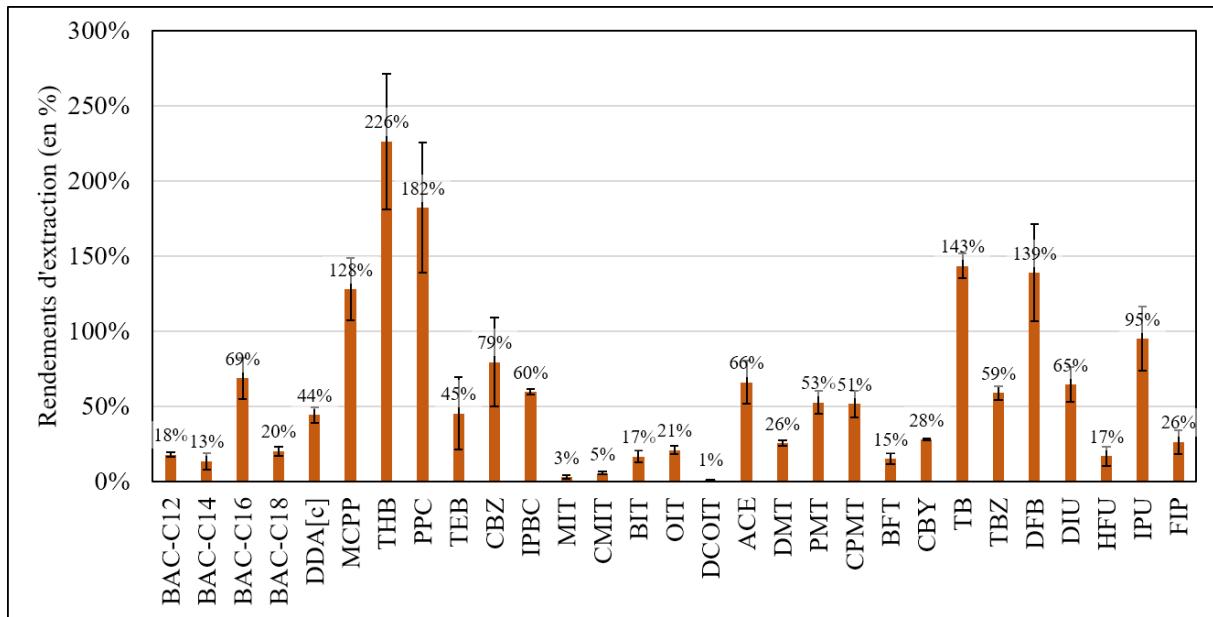


FIGURE IV.13 – Moyenne des rendements d'extraction des substances biocides dans la fraction dissoute des eaux grises du lave-linge. Les barres d'erreur représentent l'écart-type sur le triplicat du dopage.

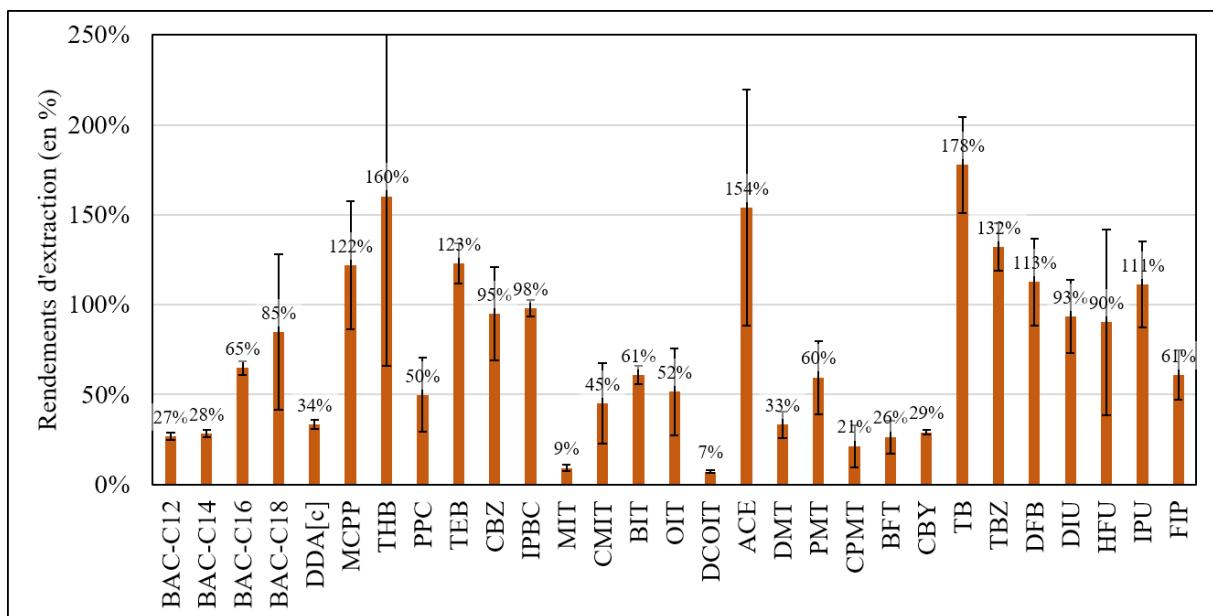


FIGURE IV.14 – Moyenne des rendements d'extraction des substances biocides dans la fraction dissoute des eaux grises de douche. Les barres d'erreur représentent l'écart-type sur le triplicat du dopage.

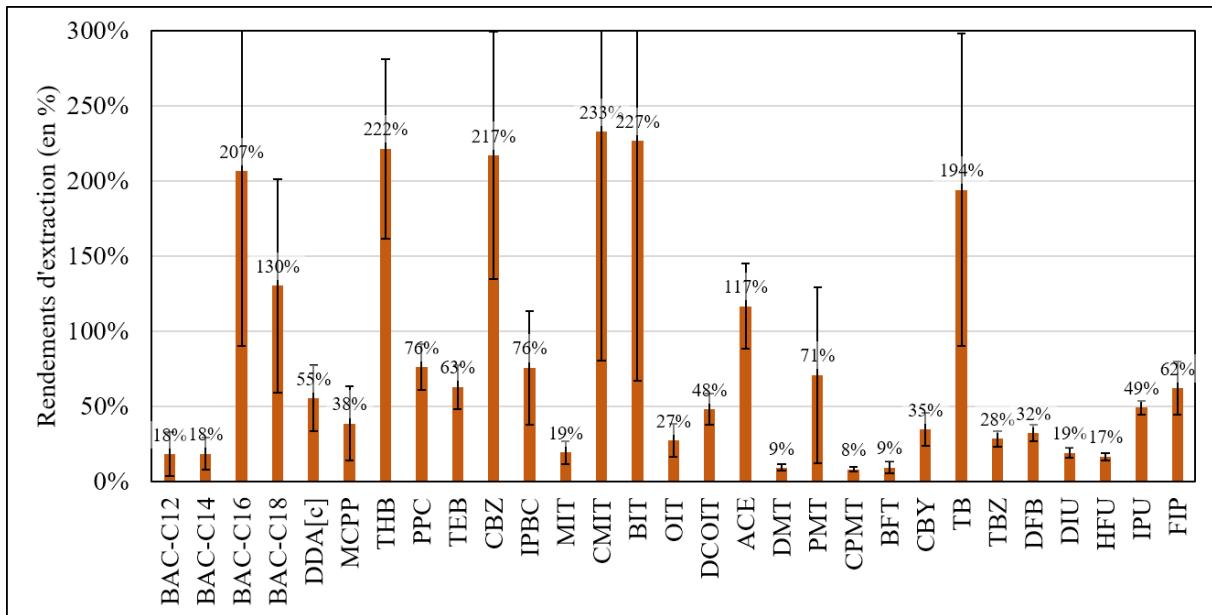


FIGURE IV.15 – Moyenne des rendements d'extraction des substances biocides dans la fraction dissoute des eaux grises du nettoyage des sols. Les barres d'erreur représentent l'écart-type sur le triplicat du dopage.

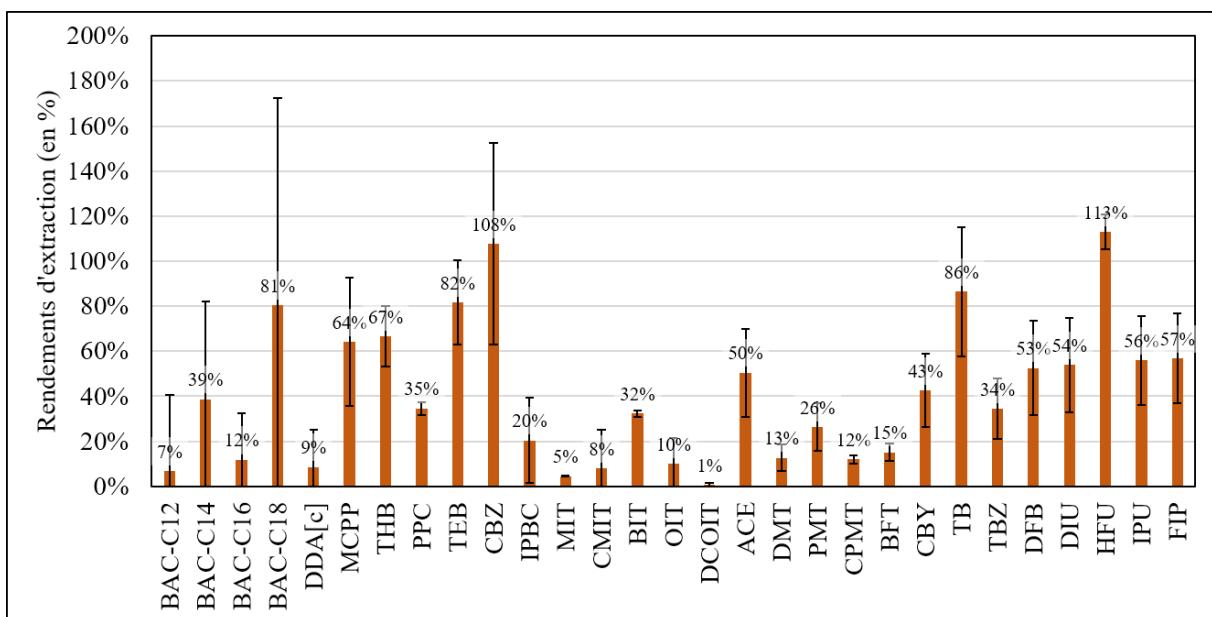


FIGURE IV.16 – Moyenne des rendements d'extraction des substances biocides dans la fraction dissoute des eaux grises de vaisselle manuelle. Les barres d'erreur représentent l'écart-type sur le triplicat du dopage.

5.4 Validation de la méthode

5.4.1 Fraction dissoute

Pour vérifier la contamination en bruit de fond de la qualité de la ressource en eaux fournie aux habitants, deux échantillons de 100 mL d'eau du robinet ont été extraits par **SPE** (sans filtration). Ces deux blancs

permettent de s'assurer que la contamination potentielle mesurée dans les échantillons est due aux usages et pratiques domestiques et non d'une contamination en amont du réseau d'approvisionnement. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV.13 avec les concentrations dans l'eau du robinet corrigées des rendements d'extraction pour chaque type d'eaux grises. Seules des traces de BAC-C12, BAC-C14, IPBC et MIT ont été détectées. Les blancs ont été pris en compte de la même manière que les autres matrices précédemment présentées, c'est-à-dire retranchés à chaque concentration mesurée.

TABLE IV.13 – Concentrations maximales mesurées dans l'eau du robinet en ng/L en prenant en compte les rendements pour chaque type d'eaux grises. Les substances jamais quantifiées ne sont pas présentées dans le tableau.

Substance	Concentration maximale mesurée dans l'eau du robinet (ng/L)	Blanc LL (ng/L)	Blanc D (ng/L)	Blanc NS (ng/L)	Blanc VM (ng/L)
BAC-C12	5,1	29	19	28	74
BAC-C14	6,5	48	23	35	17
IPBC	8,7	15	8,9	12	43
MIT	2,4	86	26	12	52

5.4.2 Fraction particulaire

Comme l'extraction est identique, les blancs d'extraction décrits dans la validation de la méthode des poussières sédimentées ont été utilisés ici pour évaluer la contamination de la fraction particulaire des eaux grises. Les quantités de substances biocides ont été divisées par 150 mL (volume filtré). Le traitement des blancs est identique à celui des autres matrices (blancs retranchés à chaque échantillon, non détecté si la soustraction est négative).

5.5 Limites de quantification et de détection pour la matrice eaux grises

L'Équation IV.5 a été utilisée pour calculer les limites de quantification des eaux grises dans les fractions dissoute et particulaire. Les valeurs sont présentées dans le Tableau IV.14 et le Tableau IV.15. Concernant la fraction dissoute, les LQ sont élevées (>1 000 ng/L) pour la BFT dans les échantillons de lave-linge ; la CPMT et la BFT dans les échantillons de nettoyage des sols ; le BAC-C16, le DDA[c] et la BFT dans les échantillons de vaisselle manuelle ; la BFT dans les échantillons de douche. Le MIT et le DCOIT ne sont pas quantifiables dans les échantillons de lave-linge et de vaisselle manuelle. Pour la fraction particulaire, quatre substances ont une LQ supérieure à 10 ng/L : DDA[c] (22 ng/L), DMT (170 ng/L), PMT (12 ng/L), et CPMT (67 ng/L). Le BAC-C16 n'est pas quantifiable dans la fraction particulaire et n'a donc pas de LQ associée.

$$LQ_{(ng/L)} = \frac{LQ_{i(\mu g/L)} \times 1\ 000}{V_{échantillon(mL)}} \times V_{vial(mL)} \times \frac{100}{Rdt\%} \quad (IV.5)$$

TABLE IV.14 – Limites de quantification pour la fraction dissoute des eaux grises en ng/L.

Substance	Eaux grises fraction dissoute (ng/L)			
	LQ _{LL}	LQ _{NS}	LQ _{VM}	LQ _D
BAC-C12	2,8	2,8	7,3	1,9
BAC-C14	37	27	13	18
BAC-C16	730	240	4 200	770
BAC-C18	12	1,9	3,1	2,9
DDA[c]	570	450	2 900	750
MCPP	3,9	13	7,8	4,1
THB	2,2	2,3	7,5	3,1
PPC	2,7	6,6	14	10
TEB	5,5	4,0	3,1	2,0
CBZ	0,63	0,23	0,46	0,53
IPBC	8,4	6,6	25	4,4
MIT	NA	5,2	NA	11
CMIT	460	11	320	55
BIT	150	11	77	41
OIT	12	9,2	25	4,9
DCOIT	NA	2,1	NA	14
ACE	0,76	0,43	0,99	0,32
DMT	98	270	200	75
PMT	48	35	95	42
CPMT	190	1 200	830	470
BFT	3 300	5 400	3 300	1 900
CBY	1,8	1,4	1,2	1,7
TB	0,35	0,26	0,58	0,28
TBZ	4,2	8,8	7,3	1,9
DFB	0,36	1,6	0,95	0,44
DIU	0,77	2,6	0,93	0,53
HFU	6,0	6,0	0,88	1,1
IPU	0,53	1,0	0,89	0,45
FIP	19	8,0	8,8	8,2

TABLE IV.15 – Limites de détection pour la fraction particulaire des eaux grises en ng/L.

Substance	Eaux grises fraction particulaire (ng/L)	
	LD	LQ
BAC-C12	1,4	4,7
BAC-C14	1,5	5,1
BAC-C16	NA	NA
BAC-C18	0,76	2,5
DDA[c]	6,5	22
MCPP	0,23	0,77
THB	0,21	0,69
PPC	0,25	0,84
TEB	0,13	0,44

Substance	Eaux grises fraction particulaire (ng/L)	
	LD	LQ
CBZ	0,19	0,63
IPBC	0,76	2,5
MIT	0,10	0,33
CMIT	2,8	9,1
BIT	0,21	0,69
OIT	0,15	0,49
DCOIT	0,38	1,3
ACE	0,18	0,58
DMT	52	170
PMT	3,6	12
CPMT	20	67
BFT	1,1	3,7
CBY	0,15	0,51
TB	0,17	0,55
TBZ	0,14	0,47
DFB	0,62	2,0
DIU	0,29	0,97
HFU	0,45	1,5
IPU	0,16	0,54
FIP	0,66	2,2

6 Conclusions sur la méthode d'analyse

Une méthode d'analyse des 29 substances biocides priorisées a été mise en place, optimisée et validée pour des échantillons d'air intérieur (fractions gazeuse et particulaire), de poussières sédimentées et d'eaux grises (fractions dissoute et particulaire). La gamme de propriétés physico-chimiques couverte par les 29 substances et la diversité des matrices a nécessité des compromis et certaines substances n'ont pas pu être quantifiées dans toutes les matrices. Le **BAC-C16** n'est pas analysé dans la matrice air particulaire et dans les eaux grises particulières. Le **DDA[c]** n'est pas analysé dans l'air particulaire. Le **MIT** et le **DCOIT** ne sont pas analysés dans les eaux grises dissoutes de lave-linge et de vaisselle manuelle.

Des rendements ont été estimés pour toutes les matrices et pour chacune des fractions. Les résultats présentés dans la suite de ce travail prennent en compte les rendements obtenus pour chacune des matrices. Pour valider les méthodes, différents blancs ont été analysés pour vérifier les niveaux de contamination liés à celles-ci. Quatre substances ont été systématiquement quantifiées dans les blancs : le **BAC-C12**, le **BAC-C14**, l'**IPBC** et le **MIT**. Les plus fortes contaminations ont été observées pour le **BAC-C16** et le **DDA[c]**. Pour prendre en compte ces contaminations, le maximum des blancs a été retranché aux résultats. Si le résultat de cette soustraction est négatif, alors la valeur est considérée comme étant inférieure à la limite de quantification. Les limites de détection et de quantification ont été obtenues à l'aide des gammes d'étalonnage, et les plus élevées sont observées pour les ammoniums quaternaires et les pyréthrinoïdes.

Les protocoles finaux concernant la méthode d'analyse des 29 substances biocides dans les matrices air, poussières et eaux grises sont synthétisés sur la Figure IV.17.

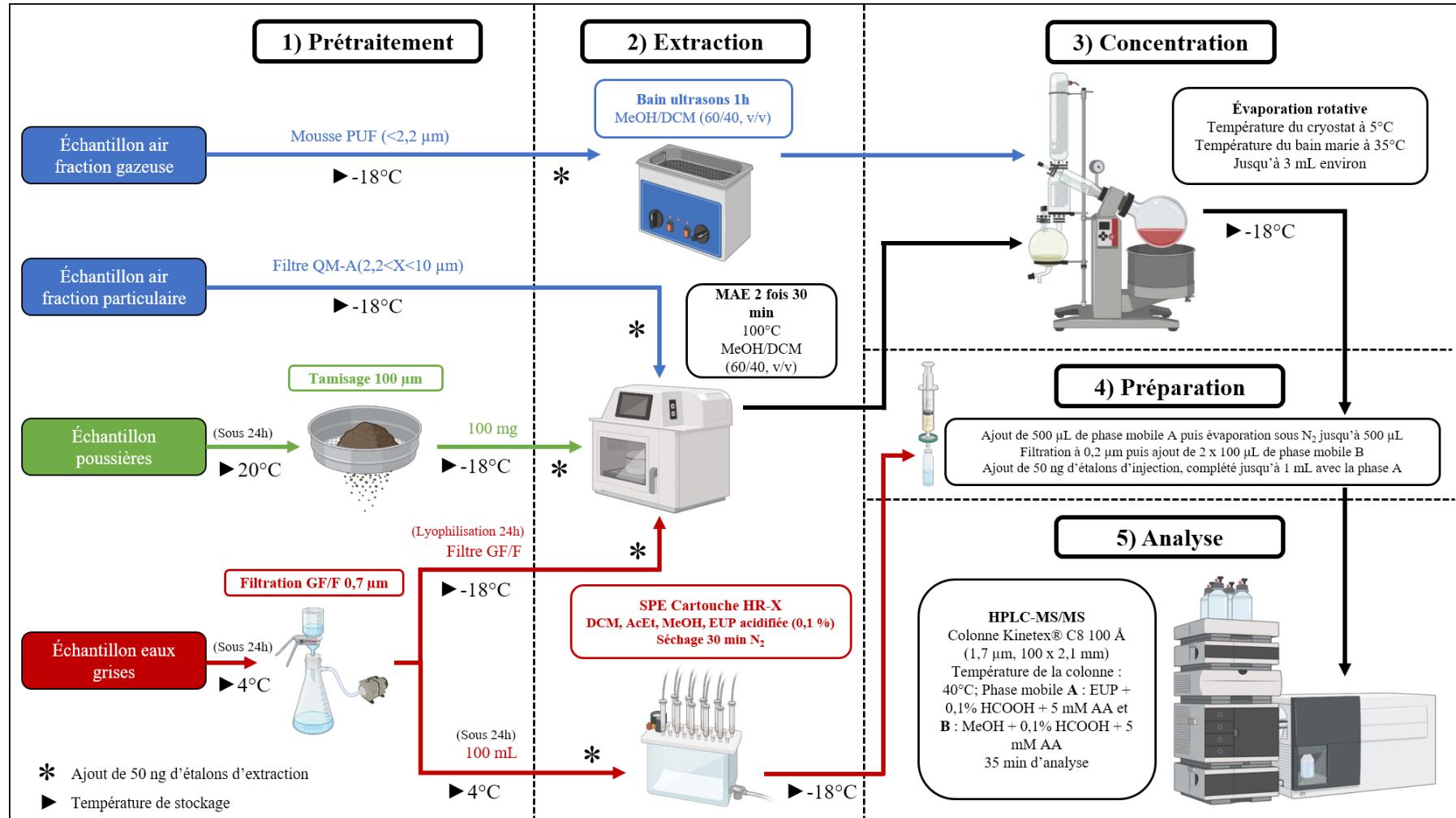


FIGURE IV.17 – Protocole final d'analyse des 29 substances biocides dans les échantillons d'air, de poussières et d'eaux grises.

Chapitre V

Contamination de l'environnement intérieur en substances biocides

Sommaire

1	Métadonnées, traitement des données et tests statistiques	110
1.1	Structure des métadonnées et gestion de la base de données	110
1.2	Méthode de traitement des données de concentrations	111
1.3	Méthode de sommation des fractions particulières - dissoutes et particulières - gazeuses	112
1.4	Tests statistiques pour étudier le lien entre les différentes variables	112
2	Contamination de l'air intérieur domestique	113
2.1	Description des échantillons d'air intérieur	113
2.2	Fréquence de détection et de quantification des substances biocides dans l'air intérieur	114
2.3	Répartition des substances biocides dans les fractions particulaire et gazeuse de l'air intérieur	117
2.4	Concentrations des substances biocides dans l'air intérieur	118
2.5	Déterminants des concentrations mesurées dans l'air	121
3	Contamination des poussières sédimentées intérieures domestiques	122
3.1	Description des échantillons de poussières sédimentées	122
3.2	Fréquence de détection et de quantification des substances biocides dans les poussières sédimentées	124
3.3	Teneurs des substances biocides dans les poussières sédimentées	125
3.4	Déterminants des teneurs mesurées dans les poussières	129
4	Contamination des eaux grises domestiques	131
4.1	Description des échantillons d'eaux grises	131
4.2	Fréquence de détection et de quantification des substances biocides dans les eaux grises	133
4.3	Répartition des substances biocides dans les fractions particulaire et dissoute des eaux grises	134
4.4	Concentrations des substances biocides dans les eaux grises	135
4.5	Déterminants des concentrations mesurées dans les eaux grises	144
5	Conclusions sur la contamination de la sphère domestique	146

Ce chapitre présente les résultats obtenus sur la contamination en substances biocides dans des logements franciliens. Les objectifs associés à ce chapitre étaient de (i) dresser un premier état des lieux de la contamination en substances biocides dans l'air intérieur domestique, les poussières et les eaux grises ; (ii) d'étudier leur distribution dans les différentes matrices et fractions des matrices ; et (iii) de comprendre quels sont les déterminants des niveaux de concentrations et d'étudier leurs liens avec les usages de produits et habitudes des habitants. Pour répondre à ces objectifs, 39 logements ont été prélevés pour récolter 14 échantillons d'air intérieur (14 gazeux et 7 particulaires), 26 échantillons de poussières intérieures sédimentées et 35 échantillons d'eaux grises. Les échantillons ont été analysés à partir des protocoles détaillés dans le **Chapitre IV**. Les niveaux de concentrations mesurés ont été discutés et comparés à la littérature scientifique. Les résultats des prélèvements ont également été mis en regard des résultats des chapitres précédents sur les bases de données de consommation à l'échelle nationale et sur la composition des produits en supermarché (**Chapitre III**). Enfin, des tests de corrélation ont été réalisés entre les concentrations et des variables principalement issues du questionnaire : catégorie socio-économique, structure du logement, pratiques liées aux produits, et perception des risques.

1 Métadonnées, traitement des données et tests statistiques

1.1 Structure des métadonnées et gestion de la base de données

1.1.1 Métadonnées issues du questionnaire

Les 39 volontaires chez qui un ou plusieurs échantillons ont été récoltés, ont été recrutés parmi les répondants au questionnaire décrit au paragraphe 3. Chaque logement prélevé s'est vu attribué un identifiant pour garantir son anonymisation. Cela a permis de mettre en place un traitement des données personnelles et, par la suite, des résultats, en respect du Règlement Général sur la Protection des Données (**RGPD**). Cela a aussi facilité les connexions entre métadonnées et données de concentrations, étant toutes associées à un identifiant de logement. Au total, les données du questionnaire ont permis d'élaborer 97 variables différentes utilisables pour les trois matrices.

1.1.2 Métadonnées d'occupation des sols

Pour augmenter la quantité de métadonnées et tester des variables potentiellement intéressantes, la localisation des logements a été utilisée pour calculer le pourcentage d'occupation des sols dans un rayon de 500 mètres autour des logements. Les données des communes d'Île-de-France¹ ainsi que des modes d'occupation du sol (**MOS**) en onze postes pour l'Île-de-France² ont été récupérées sur le site data.gouv. Les onze postes sont dans l'ordre : forêts, milieux semi-naturels, espaces agricoles, eau, espaces ouverts artificialisés, habitat individuel, habitat collectif, activités, équipements, transports, carrières-décharges-chantiers. Les données spatialisées ont été rentrées sur le logiciel QGIS, puis ont été traitées. Les étapes de traitement ont été :

- Importer les données sur QGIS (communes, MOS, localisation des logements via la latitude et la longitude).
- Reprojecter les données dans un même référentiel adapté (EPSG :32631 – WGS 84 / UTM zone 31N).
- Réaliser une zone tampon de 500 m autour des logements.

1. <https://www.data.gouv.fr/fr/datasets/les-communes-d-ile-de-france-idf/> (consulté en septembre 2023)

2. <https://www.data.gouv.fr/fr/datasets/mode-doccupation-du-sol-mos-en-11-postes-en-2017/> (consulté en septembre 2023)

- Calculer la surface de la zone tampon.
- Réparer la couche d'occupation des sols avant l'intersection.
- Délimiter l'intersection entre les MOS reprojetés corrigés et la zone tampon.
- Calculer la surface de chaque polygone dans l'intersection, puis le pourcentage par rapport à la surface totale du tampon.
- Exporter les données et vérifier la validité des pourcentages.

Les MOS ont donc permis l'ajout de onze métadonnées, portant le total à 108.

1.1.3 Métadonnées acquises lors des prélèvements

Pour la matrice poussières, quatre autres métadonnées ont été ajoutées : la date de récupération du sac d'aspirateur, la masse de poussières non tamisée, la durée d'aspiration et la surface totale du logement. Pour les eaux grises, les métadonnées propres aux paramètres généraux ont été ajoutées : pH, turbidité, conductivité, COD. Aucune métadonnée n'a été ajoutée pour l'air. Lors de la récupération des échantillons, un recensement des produits utilisés au sein du logement a été mené. Les catégories suivantes ont été étudiées : produits de soin corporel, produits d'entretien du sol, produits pour le linge et la vaisselle, produits de traitement des plantes, produits vétérinaires, produits de bricolage, médicaments et produits de lutte contre les nuisibles. Pour chacune des catégories, les informations récoltées concernaient la marque, le mode d'utilisation, la présence des substances priorisées, la concentration si disponible, la fréquence d'utilisation et la dernière utilisation. En plus de ces informations, les répondants devaient indiquer la fréquence de production de chacune des eaux grises prélevées et leur métier pour vérifier si ce dernier avait un lien avec des substances biocides. Enfin, un encart dans le fichier de recensement avait pour vocation de recueillir des informations diverses sur le logement ou l'environnement alentour pouvant influencer la contamination du logement, comme des travaux en cours ou la présence de moquette dans l'immeuble. Les informations recueillies lors du recensement seront présentées et utilisées dans la suite du manuscrit.

1.2 Méthode de traitement des données de concentrations

Les données fournies par l'appareil de UPLC-MS/MS sont limitées par les capacités analytiques de la méthode, propres à chaque substance. Les limites de détection et de quantification impliquent systématiquement qu'une substance peut ne pas être détectée ou quantifiée. Dans ces cas, l'unique information détenue est une valeur maximale que pourrait prendre la concentration de la substance. Très souvent dans l'optique de comparer des groupes ou de tester des corrélations, les données de concentrations inférieures aux limites, autrement appelées « données censurées à gauche », sont substituées par la valeur de la moitié de la limite de quantification. Ces substitutions peuvent engendrer des problèmes dans l'interprétation des données lors de comparaisons statistiques, avec notamment une mauvaise interprétation des signaux [Helsel, 2012]. L'approche utilisée dans cette étude est d'utiliser la technique de substitution pour les représentations graphiques uniquement (ici, la substitution sera avec la valeur de limite de quantification lorsque la concentration est <LQ, puis une substitution avec 0 lorsque la substance n'est pas détectée). Des tableaux complètent les graphiques des concentrations pour éclaircir les données détectées, quantifiées, non disponibles et non détectées. Lorsque la censure est dite « à droite » (c'est-à-dire que la concentration est supérieure à une valeur donnée, souvent après des dilutions infructueuses), alors la concentration est substituée par la valeur de la concentration censurée à droite. Cela permet d'exploiter les résultats, même si cela peut conduire à une sous-estimation de la contamination des logements franciliens.

1.3 Méthode de sommation des fractions particulaires - dissoutes et particulaires - gazeuses

Pour reprendre la même réflexion que développée précédemment, il a été décidé d'utiliser la substitution pour la représentation visuelle des données censurées des deux matrices. Afin d'obtenir des concentrations pour l'air intérieur et les eaux grises, il a fallu sommer respectivement les fractions gazeuse/particulaire et dissous/particulaire. La méthode de calcul suivie pour déterminer la valeur de concentration dépend des deux valeurs (une pour chaque fraction). Celles-ci peuvent prendre quatre types de valeurs : quantifiée, détectée non quantifiée ($<\text{LQ}$), non détectée et non disponible (NA). Au total, dix cas différents d'association de paires existent. La description de la méthode de sommation pour chacun de ces cas est présentée ci-dessous :

- Quantifiée + quantifiée → somme des valeurs quantifiées.
- Quantifiée + NA → seulement la valeur quantifiée.
- Quantifiée + $<\text{LQ}$ → somme de la valeur quantifiée et de la valeur de la LQ .
- Quantifiée + non détectée → seulement la valeur quantifiée.
- $\text{NA} + <\text{LQ}$ → valeur non disponible (NA).
- $\text{NA} + \text{non détectée}$ → valeur non disponible (NA).
- Non détectée + $<\text{LQ}$ → seulement la valeur de la LQ .
- $\text{NA} + \text{NA}$ → valeur non disponible NA .
- Non détectée + non détectée → non détectée.
- $<\text{LQ} + <\text{LQ}$ → somme des deux valeurs de LQ .

1.4 Tests statistiques pour étudier le lien entre les différentes variables

1.4.1 Cas de deux variables quantitatives

Étudier les différences et la corrélation entre deux variables quantitatives s'avère plus difficile lorsque les données censurées à gauche sont prises en compte. Dans le but de conserver les informations des données de concentrations censurées, le choix des traitements statistiques pour les variables quantitatives s'est porté sur l'utilisation du package NADA sur le logiciel R [Lee, 2005]. Ce package permet de réaliser plusieurs traitements de données en prenant en compte les censures à gauche. La première approche avec ce package consiste à faire une matrice de corrélation. Les données ne suivant pas de distribution normale, le choix d'un test de corrélation non paramétrique a été fait. Le test de Spearman ne prend pas en compte les données censurées. Le test de Kendall a donc été utilisé pour mettre en place cette matrice en appliquant un seuil de significativité de 95 %. L'avantage d'un test non paramétrique réside dans l'utilisation des rangs plutôt que des valeurs, pour tester des relations monotones et non uniquement linéaire comme le fait Pearson (test paramétrique). Il faut cependant garder en tête que les relations non monotones ne peuvent pas être détectées à l'aide de ce test. La fonction cenken du package NADA a été utilisée pour réaliser le test de Kendall sur les données quantitatives. La visualisation graphique a été réalisée à l'aide du package ggcorrplot et de la fonction ggcorrplot. Sur les matrices de corrélation, uniquement les p_value significatives ($< 0,05$) ont été affichées. Après avoir identifié les potentielles corrélations significatives, les paires de variables quantitatives concernées ont été étudiées en détails à l'aide de modélisation et de graphique représentant une variable en fonction de l'autre. Pour des raisons de représentativité et des problématiques de nombre d'échantillons, seules les substances dépassant un seuil donné de fréquence de quantification ont été étudiées jusqu'à l'interprétation graphique. Ce seuil dépend de la matrice comme le nombre d'échantillon est différent d'une matrice à une autre. Il vaut 75 %

pour les poussières et 50 % pour les eaux grises. Les échantillons d'air étant trop peu nombreux, le choix de ne pas les traiter par la voie de corrélation statistique a été fait.

1.4.2 Cas d'une variable quantitative avec une qualitative

Dans ce cas, comme les distributions ne sont pas normales, un test de Kruskall-Wallis non apparié a été conduit dans un premier temps. Au préalable, seules les substances dépassant un certain seuil de quantification ont été sélectionnées (les mêmes qu'expliqué précédemment). Suite à cette sélection, les valeurs inférieures à la limite de quantification pour chaque substance ont été remplacées à l'aide de la méthode de l'estimateur du maximum de vraisemblance. Cette méthode permet, en maximisant la fonction de vraisemblance, d'estimer les paramètres d'une loi de probabilité. Cela permet par la suite de remplacer les valeurs inférieures aux limites de quantification par une valeur modélisée par la loi de probabilité estimée. Après avoir remplacé les valeurs par leur estimation, le test de Kruskall-Wallis est réalisé sur les métadonnées contenant au minimum deux classes différentes. La p_value du test est récupérée et une matrice de corrélation avec les p_value est réalisée pour visualiser les données. Le test de Kruskall-Wallis permet de vérifier si la tendance d'un groupe diffère des autres. Les résultats significatifs à 95 % ont été conservés pour la suite du traitement de données. Celle-ci consistait en un test de Wilcoxon par paire pour tester chaque groupe deux à deux. Les résultats de Wilcoxon sont représentés graphiquement à l'aide de boxplot. Selon la valeur de la significativité, une ou plusieurs étoiles sont représentées sur le graphique entre les deux groupes concernés. Une étoile correspond à une confiance de 95 %, deux étoiles à 99 % et trois étoiles à 99,9 %.

2 Contamination de l'air intérieur domestique

2.1 Description des échantillons d'air intérieur

Les échantillonnages d'air ont été retardés en raison de délais de livraison du matériel de prélèvement, et de la mise en place du protocole d'analyse. La première campagne de prélèvement d'échantillons d'air entre juillet et août 2023 comprend sept logements et uniquement la fraction gazeuse. La seconde campagne entre avril et mai 2024 comprend également sept logements, pour les fractions particulaire et gazeuse (Tableau V.1). La localisation des logements est présentée sur la Figure V.1. Près de la moitié des prélèvements d'air ont eu lieu dans la ville de Paris, le reste étant situé dans les départements du Val-de-Marne et des Hauts-de-Seine.

TABLE V.1 – Informations sur les quatorze échantillons d'air intérieur.

Date de début du prélèvement	Identifiant logement	Particulaire	Gazeux	Lieu de prélèvement
05/07/2023	ID_24	non	oui	couloir entre cuisine et salon
05/07/2023	ID_27	non	oui	studio
18/07/2023	ID_23	non	oui	salon
18/07/2023	ID_31	non	oui	salon
09/08/2023	ID_32	non	oui	salon
10/08/2023	ID_33	non	oui	salon
16/08/2023	ID_25	non	oui	salon
27/03/2024	ID_34	oui	oui	salon
27/03/2024	ID_35	oui	oui	studio

Date de début du prélèvement	Identifiant logement	Particulaire	Gazeux	Lieu de prélèvement
04/04/2024	ID_36	oui	oui	salon/cuisine
25/04/2024	ID_37	oui	oui	studio
25/04/2024	ID_38	oui	oui	chambre
03/05/2024	ID_22	oui	oui	salon
22/05/2024	ID_39	oui	oui	salon

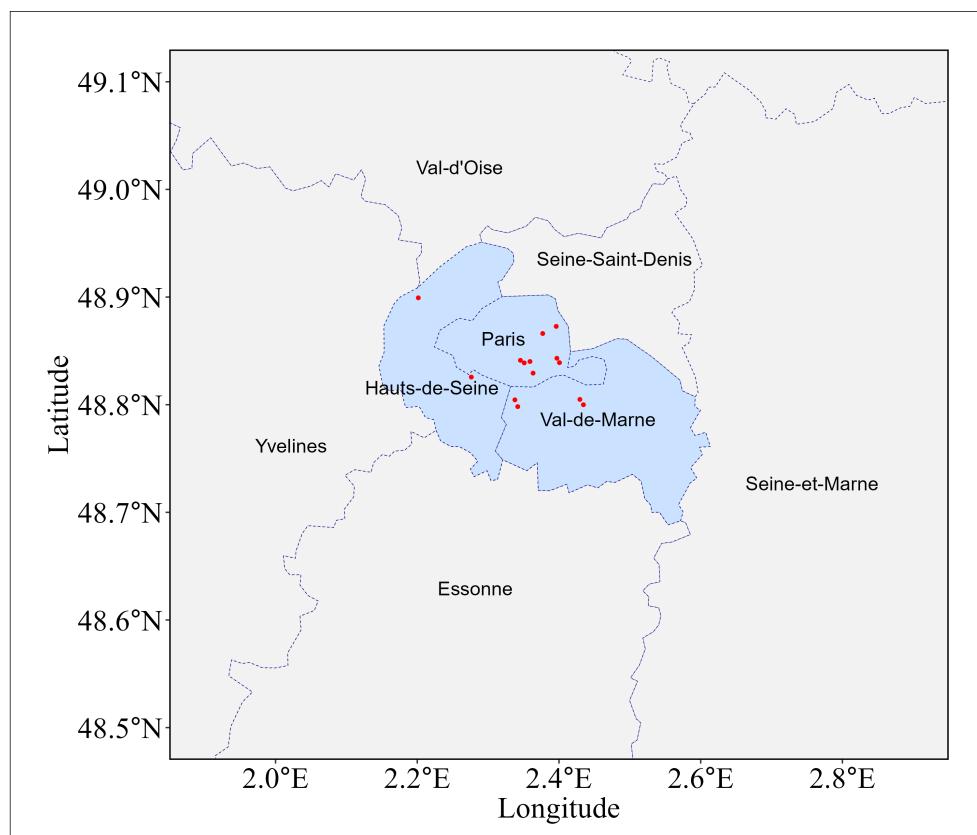


FIGURE V.1 – Carte des logements prélevés pour les échantillons d'air intérieur et d'eaux grises.

2.2 Fréquence de détection et de quantification des substances biocides dans l'air intérieur

La Figure V.2 présente la fréquence de quantification de 27 substances biocides priorisées en fonction de leur fréquence de détection pour les fractions particulières des sept échantillons d'air (le BAC-C16 et le DDA[c] ne sont pas représentés). Trois groupes sont observés :

- Les substances fréquemment détectées et quantifiées (> 50 %) : BIT, DCOIT, IPBC, OIT, PMT, PPC, TB, TEB et THB. Parmi elles, l'OIT, la PMT et le TEB sont quantifiées dans tous les échantillons.
- Les substances fréquemment détectées (> 50 %) et peu quantifiées (< 50 %) : ACE, BAC-C12, BAC-C14, BAC-C18, CMIT, CBY, CBZ, DFB, DIU, FIP, IPU, MCPP, MIT et TBZ.

- Les substances peu fréquemment détectées et quantifiées (< 50 %) : **BFT**, **CPMT**, **DMT** et **HFU**. La **DMT** n'a pas été détectée dans les sept échantillons d'air particulaire.

Les azoles priorisés sont présents en intégralité dans le groupe des substances les plus quantifiées dans la fraction particulaire, tout comme trois isothiazolinones (**BIT**, **DCOIT** et **OIT**). À l'inverse, trois pyréthrinoïdes sont présents parmi les substances les moins quantifiées dans la fraction particulaire. Trois urées parmi les quatre priorisées (**DFB**, **DIU** et **IPU**) ont des résultats similaires, c'est-à-dire fréquemment détectées et pas quantifiées. Neuf substances (**ACE**, **CMIT**, **CPMT**, **DFB**, **DIU**, **DMT**, **HFU**, **IPU** et **MCPP**) n'ont jamais été quantifiées dans les fractions particulières des échantillons d'air.

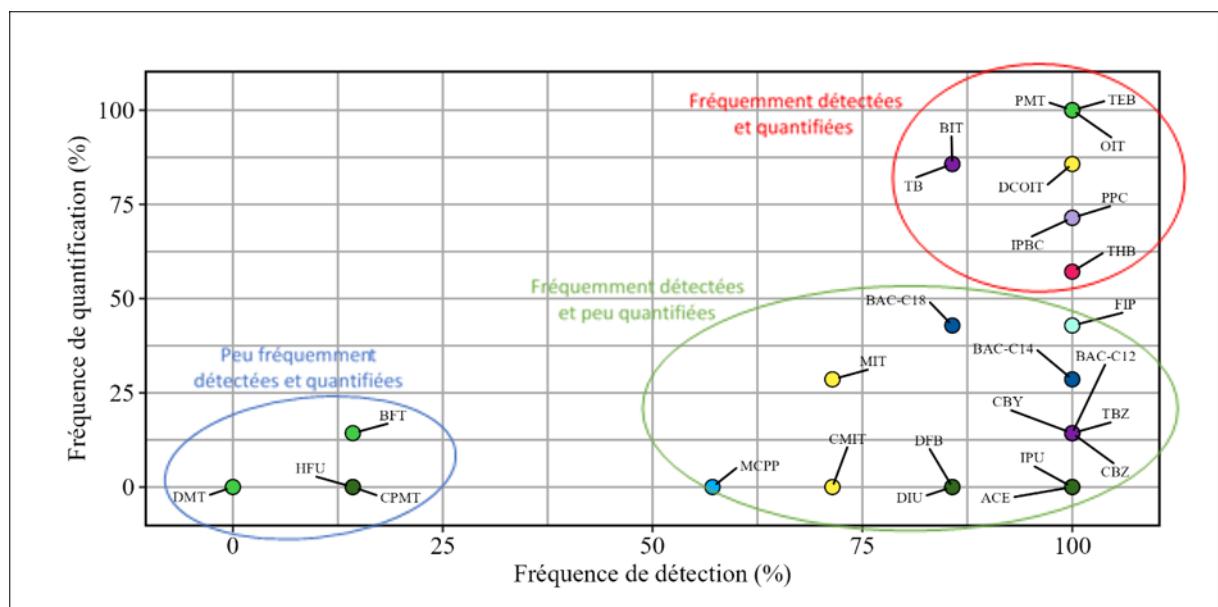


FIGURE V.2 – Fréquence de quantification des substances biocides dans la fraction particulaire des échantillons d'air (n=7) en fonction de leur fréquence de détection (%).

La Figure V.3 présente la fréquence de quantification des 29 substances biocides priorisées en fonction de leur fréquence de détection pour les fractions gazeuses des échantillons d'air (n=14). De la même façon que précédemment, trois groupes se distinguent :

- Les substances fréquemment détectées et quantifiées : **BAC-C12**, **BAC-C14**, **DCOIT**, **DDA[c]**, **IPBC**, **MIT** et **OIT**. Le **DCOIT**, l'**IPBC** et l'**OIT** sont quantifiées dans les quatorze échantillons.
- Les substances fréquemment détectées et peu quantifiées : **ACE**, **BAC-C16**, **BFT**, **CBY**, **CBZ**, **CMIT**, **DIU**, **DMT**, **IPU**, **MCPP**, **TB**, **TEB** et le **THB**. L'**IPU** est détecté dans tous les échantillons mais jamais quantifié.
- Les substances peu fréquemment détectées et quantifiées : **BAC-C18**, **CPMT**, **DFB**, **FIP**, **HFU**, **PMT**, **PPC** et **TBZ**. La **CPMT** n'a été détectée dans aucun échantillon.

Trois isothiazolinones (**DCOIT**, **MIT** et **OIT**) sont présentes dans le groupe des substances les plus quantifiées dans la fraction gazeuse, tout comme trois ammoniums quaternaires (**BAC-C12**, **BAC-C14** et **DDA[c]**). À l'inverse, trois pyréthrinoïdes (**BFT**, **CPMT** et **PMT**) sont peu fréquemment détectés et quantifiés dans la fraction gazeuse. Quatre ammoniums quaternaires (**BAC-C12**, **BAC-C14**, **BAC-C16** et **DDA[c]**) et les trois azoles (**PPC**, **TEB** et **THB**) ont des résultats similaires. Neuf substances (**ACE**, **CBY**,

CBZ, CPMT, DFB, FIP, HFU, IPU et MCPP) n'ont jamais été quantifiées dans la fraction gazeuse des échantillons d'air.

En comparant les fractions particulaire et gazeuse, les pyréthrinoïdes ont une affinité pour la fraction particulaire. Les isothiazolinones sont quant à elles présentes dans les deux fractions, et souvent quantifiées. Six substances ne sont jamais quantifiées dans les deux fractions : **ACE, CPMT, DFB, HFU, IPU et MCPP**. De manière générale, les substances sont moins détectées dans la fraction gazeuse. Cela s'observe dans le groupe des substances fréquemment quantifiées (neuf substances dans la fraction particulaire, sept dans la fraction gazeuse) et dans celui des substances peu détectées (quatre dans la fraction particulaire, neuf dans la fraction gazeuse).

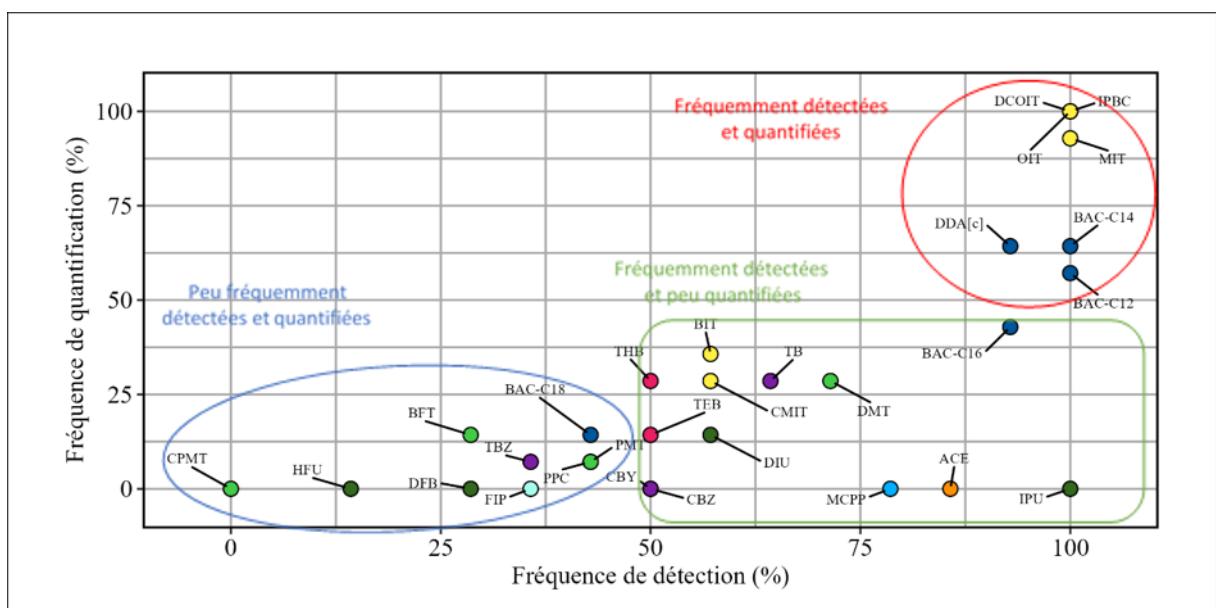


FIGURE V.3 – Fréquence de quantification des substances biocides dans la fraction gazeuse des échantillons d'air (n=14) en fonction de leur fréquence de détection (%).

Les données de la littérature concernant les fréquences de détection et quantification des substances biocides priorisées sont rares en raison d'une absence d'articles sur l'air intérieur. La grande majorité des articles trouvés étudient les pyréthrinoïdes. Dans un article sur l'exposition aux composés organiques semi-volatils dans les logements français, les fréquences de quantification pour la **CPMT** sont de 0 % dans la fraction gazeuse et 3 % dans la fraction particulaire avec les mêmes seuils de coupures. Pour la **PMT**, les fréquences de quantification vont de 0 % pour la fraction gazeuse à 40 % dans la fraction particulaire [Blanchard, 2014b]. Comme pour nos résultats, la **CPMT** n'a été quantifiée dans aucun échantillon particulaire ou gazeux de l'étude de [Blanchard, 2014b], avec des limites de quantification similaires. La **PMT** a été quantifiée dans un échantillon gazeux parmi les quatorze prélevés (limite de quantification dix fois inférieure), et dans la totalité des échantillons particulaires (limite de quantification dix fois supérieure). Dans un autre article français sur le même sujet, la **PMT** a été quantifiée à 54 % et détectées à 76 % pour des échantillons de **PM10** avec une limite de quantification similaire [Mandin, 2016]. Une étude espagnole s'est intéressée à l'exposition aux pesticides dans les logements de femmes allaitantes [López, 2021]. La **BFT** a été quantifiée dans 5 % des échantillons gazeux (n=41) avec une limite de quantification supérieure, contre 14 % dans cette étude. La **CPMT** a été quantifiée dans 80 % des échantillons et la **PMT** dans 32 %. Enfin, l'article sur la présence de micropolluants dans les maisons aux Pays-Bas durant et hors périodes d'épandage de phytopharmaceutiques a étudié l'**ACE**, la **CBZ**,

la **DMT**, la **TBZ** et le **TEB** [Figueiredo, 2021]. L'**ACE** n'a jamais été détectée en dehors des périodes d'épandage, la **CBZ** entre 93 et 100 %, la **DMT** entre 33 et 60 %, la **TBZ** entre 50 et 60 %, et le **TEB** entre 80 et 100 %. Les résultats présentés ici sont concordants pour la **DMT**, la **TBZ**. Pour la **TBZ** et le **TEB**, les fréquences de détection observées sont plus faibles (de l'ordre de 50 %), alors que l'**ACE** est dans cette étude détectée dans plus de 80 % des échantillons contre 0 % dans l'article. Les résultats concernants les pyréthrinoïdes sont donc globalement similaires aux précédentes études pour les fréquences de quantification. Pour l'**ACE**, la fréquence de quantification est nettement plus élevée dans cette thèse.

2.3 Répartition des substances biocides dans les fractions particulaire et gazeuse de l'air intérieur

Les proportions médianes dans la fraction gazeuse sont représentées sur la Figure V.4. Onze substances sont majoritairement ou uniquement quantifiées dans la fraction gazeuse : **DMT**, **BAC-C14**, **THB**, **DIU**, **BFT**, **TB**, **IPBC**, **DCOIT**, **OIT**, **MIT**, **CMIT**. Parmi les quatre ammoniums quaternaires non représentés sur la Figure V.4, les **BAC-C12** et **BAC-C18** sont majoritairement quantifiés dans la fraction gazeuse et n'ont pas de valeur de tension de vapeur dans la littérature. Les **BAC-C16** et **DDA[c]** ne sont pas analysés dans la fraction particulaire, ce qui rend le calcul de la proportion impossible pour ces deux substances. Au sein d'une même famille chimique, les proportions peuvent être similaires (comme la famille des isothiazolinones principalement dans la fraction gazeuse) ou différents (comme la famille des azoles avec 60 % d'écart dans les proportions entre le **PPC** et le **THB**). On n'observe pas d'évolution de la proportion de biocides dans la fraction gazeuse en fonction de la tension de vapeur qui, comme seul paramètre physico-chimique, ne permet donc pas d'expliquer les proportions de substances biocides dans la fraction gazeuse observées. Une hypothèse serait que la source d'usage des substances puisse influencer la fraction dans laquelle elle finit : évaporation depuis les matériaux, vaporisation ou spray de produit, ou émission de poussières (fragments de matériaux) contaminés, etc.

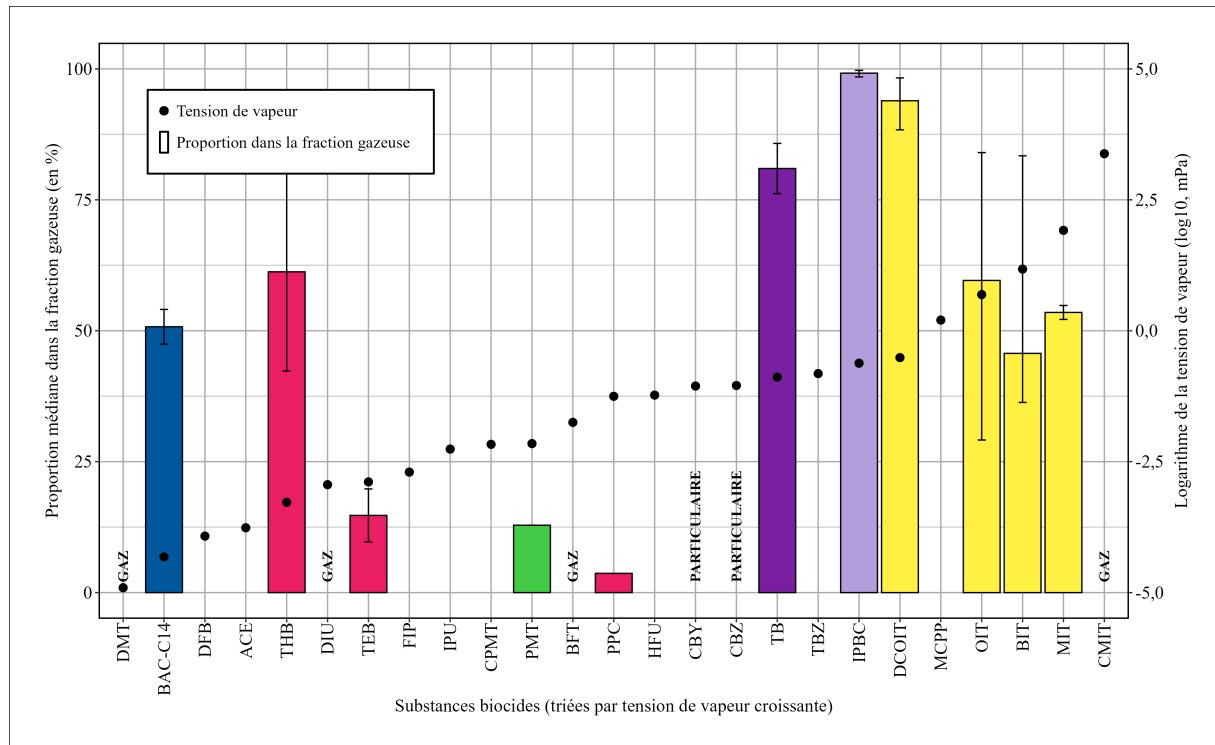


FIGURE V.4 – Proportion médiane (en %) et tension de vapeur (en mPa) des substances biocides dans la fraction gazeuse de l'air intérieur. Les barres d'erreurs représentent le minimum et le maximum de proportion. Le calcul des proportions est réalisé sur les échantillons quantifiés dans les deux fractions. Les substances uniquement quantifiées dans une fraction sont indiquées en texte. Les BAC-C12, BAC-C16, BAC-C18 et DDA[c] ne sont pas représentés.

2.4 Concentrations des substances biocides dans l'air intérieur

2.4.1 Ordres de grandeurs dans les fractions particulières et gazeuses

Les concentrations en substances biocides mesurées dans les quatorze logements franciliens sont présentées dans le Tableau V.2 avec les nombres de quantification, le minimum, la médiane et le maximum. Les ordres de grandeurs des concentrations médiennes dans la fraction particulaire pour les substances quantifiées dans au moins 50 % des échantillons vont de 0,001 ng/m³ (0,0024 pour le THB) à 0,01 ng/m³ (0,080 pour l'IPBC). La concentration minimale la plus haute est observée pour l'OIT avec 0,051 ng/m³ tout comme le maximum le plus haut avec 0,46 ng/m³.

Dans la fraction gazeuse, les fréquences de quantification vont également de 0 à 100 %. Neuf substances n'ont jamais été quantifiées (MCPP, CBZ, ACE, CPMT, CBY, DFB, HFU, IPU et FIP), 20 substances ont été quantifiées au moins une fois, dont trois quantifiées dans tous les échantillons (IPBC, OIT et DCOIT). Les ordres de grandeurs des concentrations médiennes pour les substances quantifiées dans au moins 50 % des échantillons vont de 0,001 ng/m³ (0,0020 ng/m³ pour le THB) à 1 ng/m³ (4,3 ng/m³ pour l'IPBC). La concentration minimale la plus haute est observée pour l'IPBC avec 0,041 ng/m³ tout comme le maximum le plus haut avec 34 ng/m³.

TABLE V.2 – Concentrations minimale, médiane et maximale dans les échantillons d'air particulaire et gazeux (en ng/m³). Quantifié et NA représentent le nombre d'échantillons quantifiés et ceux non disponibles parmi ceux analysés. LD signifie limite de détection, LQ limite de quantification et les tirets signifient que la substance n'est pas analysée dans la fraction.

Substance	Fraction particulaire (ng/m ³ , n=7)				Fraction gazeuse (ng/m ³ , n=14)			
	Quantifiée (NA)	Min	Médiane	Max	Quantifiée (NA)	Min	Médiane	Max
BAC-C12	1 (0)	<LQ	<LQ	0,058	8 (0)	<LQ	0,015	0,066
BAC-C14	2 (0)	<LQ	<LQ	0,035	9 (0)	<LQ	0,015	0,031
BAC-C16	-	-	-	-	6 (1)	<LQ	<LQ	2,3
BAC-C18	3 (1)	<LQ	0,057	0,12	2 (8)	<LQ	<LQ	0,022
DDA[c]	-	-	-	-	9 (1)	<LQ	0,12	1,8
MCPP	0 (1)	<LD	<LQ	<LQ	0 (1)	<LD	<LQ	<LQ
THB	4 (0)	<LQ	0,0024	0,0083	4 (6)	<LD	0,0020	0,045
PPC	5 (0)	<LQ	0,031	0,12	1 (6)	<LD	<LQ	0,0047
TEB	7 (0)	0,0039	0,012	0,014	2 (7)	<LQ	<LQ	0,0015
CBZ	1 (0)	<LQ	<LQ	0,0022	0 (3)	<LD	<LQ	<LQ
IPBC	5 (0)	<LQ	0,080	0,26	14 (0)	0,041	4,3	34
MIT	2 (2)	<LQ	<LQ	0,12	13 (0)	<LQ	0,12	1,1
CMIT	0 (1)	<LD	<LQ	<LQ	4 (5)	<LD	<LQ	4,2
BIT	6 (0)	<LD	0,059	0,19	5 (2)	<LD	<LQ	0,31
OIT	7 (0)	0,051	0,062	0,46	14 (0)	0,020	0,20	6,9
DCOIT	6 (0)	<LQ	0,0067	0,022	14 (0)	0,0034	0,085	0,55
ACE	0 (0)	<LQ	<LQ	<LQ	0 (0)	<LD	<LQ	<LQ
DMT	0 (0)	<LD	<LD	<LD	4 (0)	<LD	<LQ	5,2
PMT	7 (0)	0,030	0,056	0,23	1 (7)	<LD	<LQ	0,030
CPMT	0 (6)	<LQ	<LQ	<LQ	0 (13)	<LD	<LD	<LD
BFT	1 (0)	<LD	<LD	0,016	2 (4)	<LD	<LD	0,017
CBY	1 (0)	<LQ	<LQ	0,0050	0 (7)	<LQ	<LQ	<LQ
TB	6 (1)	0,0028	0,0048	0,012	4 (5)	<LQ	<LQ	0,055
TBZ	1 (0)	<LQ	<LQ	0,0020	1 (9)	<LQ	<LQ	0,038
DFB	0 (0)	<LD	<LQ	<LQ	0 (7)	<LD	<LQ	<LQ
DIU	0 (1)	<LQ	<LQ	<LQ	2 (6)	<LQ	<LQ	0,0041
HFU	0 (0)	<LD	<LD	<LQ	0 (2)	<LD	<LD	<LQ
IPU	0 (0)	<LQ	<LQ	<LQ	0 (0)	<LQ	<LQ	<LQ
FIP	3 (0)	<LQ	<LQ	0,021	0 (7)	<LD	<LQ	<LQ

La Figure V.5 présente les concentrations en substances biocides pour les PM10, c'est-à-dire pour les fractions particulaire et gazeuse sommées. Sept substances sont observées à des concentrations inférieures à 10⁻² ng/m³ (CBZ, ACE, CBY, TBZ, DIU, HFU et IPU). Huit substances atteignent au maximum 10⁻¹ ng/m³ (BAC-C12, BAC-C14, MCPP, THB, TEB, BFT, TB et FIP). Huit substances atteignent au maximum 1 ng/m³ (BAC-C18, PPC, MIT, BIT, OIT, DCOIT, PMT et CPMT). Cinq substances dépassent la concentration de 1 ng/m³ (BAC-C16*, DDA[c]*, IPBC, CMIT et DMT), l'IPBC dépassant même les 10 ng/m³. Les étoiles * indiquent que la substance n'est pas analysée dans la fraction particulaire. La substance la plus concentrée est l'IPBC avec 34 ng/m³. Les plus grands écarts de concentrations au sein d'une même famille chimique sont observés pour la famille des carbamates avec une différence d'un facteur 700 entre la CBZ (substance avec la plus faible concentration quantifiée) et l'IPBC (substance la plus concentrée).

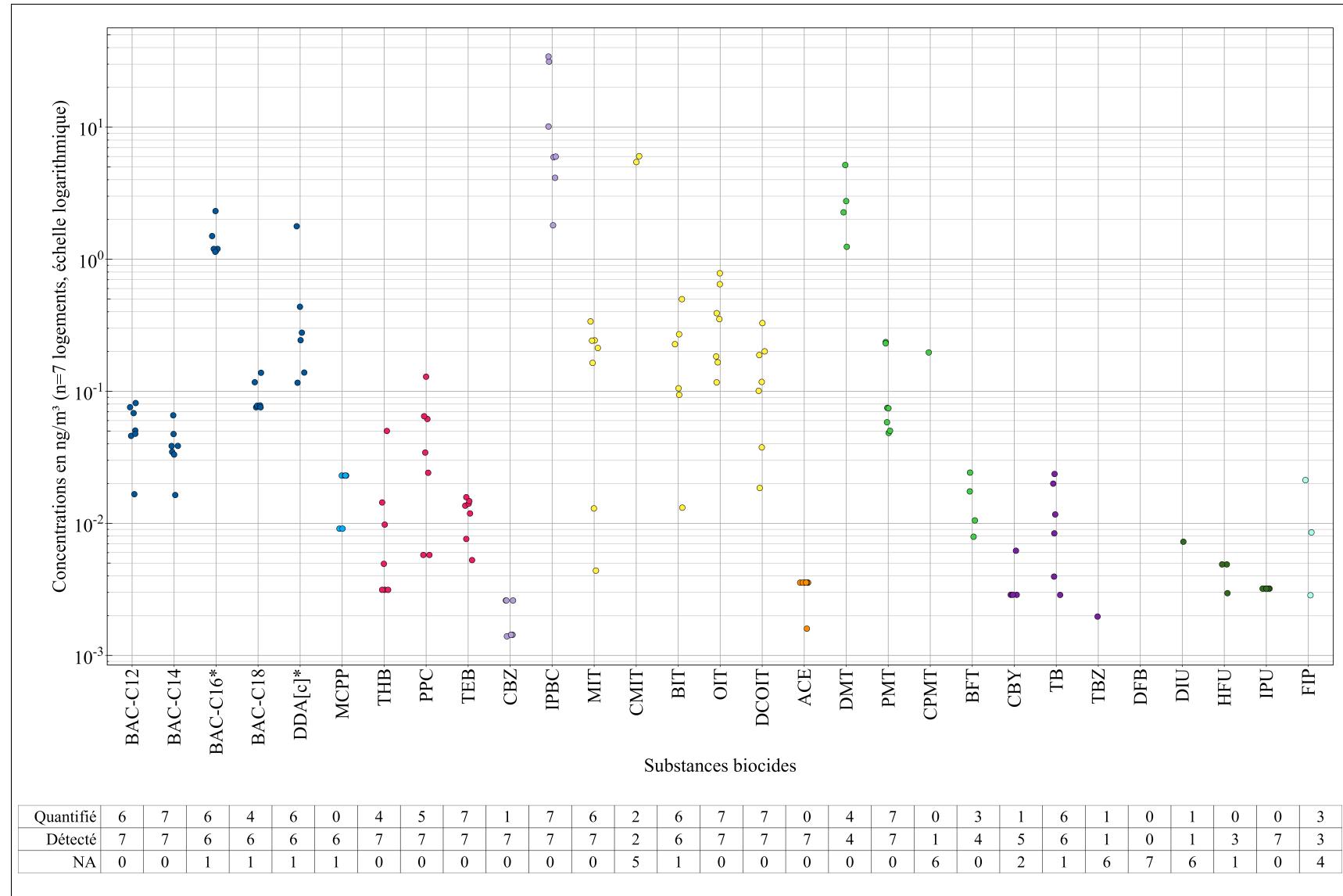


FIGURE V.5 – Concentrations totales (somme des fractions particulaire et gazeuse) en substances biocides dans les échantillons d'air représentées à l'aide de points sur une échelle logarithmique en ng/m³ (n=7). Les couleurs représentent les dix familles chimiques. Les substances avec une étoile ne sont pas quantifiables dans la fraction particulaire. Les nombres de détections, de quantifications et le nombre de valeurs non disponibles (NA) sont indiqués pour chaque substance dans le tableau.

2.4.2 Comparaison des concentrations mesurées dans l'air intérieur avec la littérature

Les concentrations maximales observées dans les fractions particulaire et gazeuse des échantillons sont comparées aux valeurs de la bibliographie sur la Figure V.6 (les données de la littérature sont issues des articles présentés dans le Tableau II.8). Le nombre d'articles sur le sujet de la contamination de l'air intérieur domestique est faible et la majorité des études s'intéresse à la contamination aux pyréthrinoïdes dans un contexte d'usage agricole (4.1). Les concentrations mesurées pour les pyréthrinoïdes sont plus faibles que celles recensées dans la littérature scientifique (Tableau II.8). Cela peut s'expliquer par le contexte des études, la plupart souhaitant évaluer l'impact des épandages de pesticides sur les concentrations dans les logements. La concentration maximale pour la CPMT est mesurée après application de produits pesticides contenant la substance à une distance courte du logement. En recentrant la comparaison avec les études françaises, deux articles traitent de la contamination en pyréthrinoïdes dans les logements français. Les concentrations maximales sont de 0,28 ng/m³ pour la CPMT et 1,5 ng/m³ pour la PMT [Blanchard, 2014b], ainsi que de 1,836 ng/m³ pour la PMT [Mandin, 2016]. Les concentrations de cette étude sont donc plus faibles concernant les pyréthrinoïdes. De manière globale, la Figure V.6 permet de valider le caractère original des données produites à l'échelle internationale avec 21 substances qui n'avaient à notre connaissance jamais été étudiées dans l'air intérieur domestique.

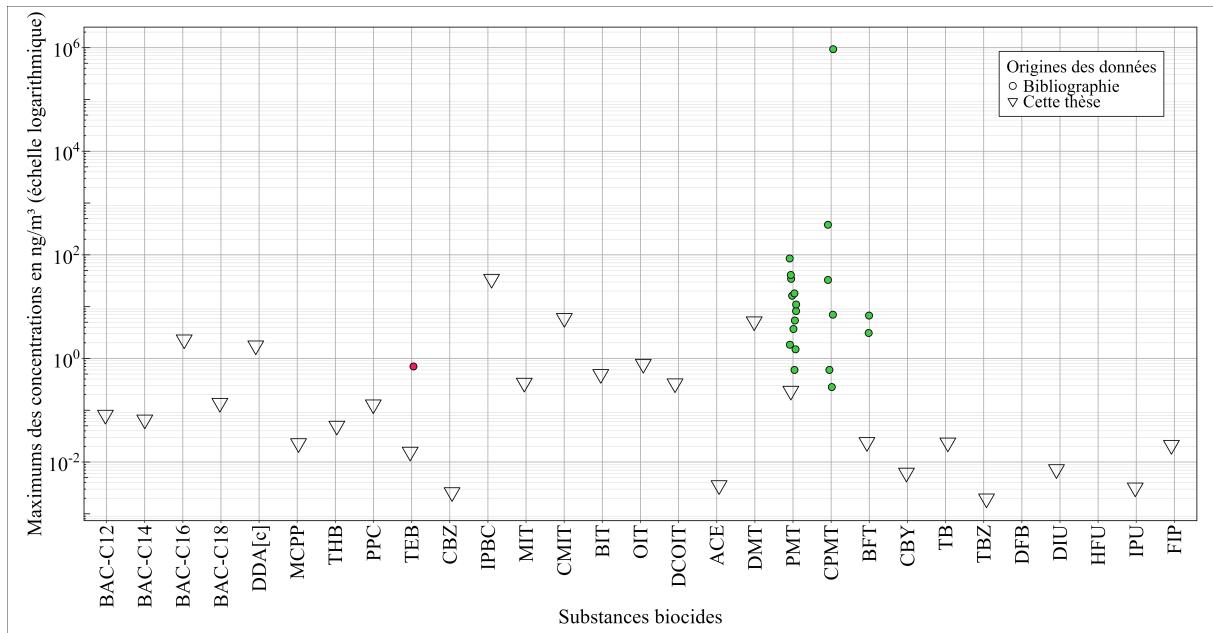


FIGURE V.6 – Comparaison des concentrations maximales dans l'air intérieur domestique de la littérature scientifique (ronds) avec les concentrations de cette étude (triangles inversés). Les concentrations sont représentées avec une échelle logarithmique en ng/m³. Les sources des données bibliographiques sont présentées dans le Tableau II.8.

2.5 Déterminants des concentrations mesurées dans l'air

En raison du faible nombre d'échantillons étudiés dans cette thèse, il est apparu peu judicieux de réaliser des tentatives de corrélations à l'aide des métadonnées recueillies, d'autant plus au regard des nombreux paramètres pouvant rentrer en compte dans la contamination des logements. Les données de concentration ont cependant été mises en regard des recensements chez les volontaires de produits contenant les substances biocides priorisées. La contamination la plus forte en PMT a été observée pour la fraction particulaire du logement ID_39, unique logement ayant un produit anti-moustiques

à base de **PMT**. Malgré son utilisation non récente (le produit n'avait pas été utilisé depuis 4-5 mois avant le prélèvement), la substance demeure présente dans l'air de la pièce principale. La **PMT** peut également trouver sa source d'émission dans les moquettes des couloirs communs de l'appartement, pouvant être traitées aux pyréthrinoïdes comme cela a été démontré auparavant [Berger-Preiß, 2002]. La concentration maximale en **OIT** a été mesurée dans la fraction gazeuse du logement ID_27 qui correspond à un des deux logements recensés utilisant un produit à base d'**OIT**, produit pour nettoyer les sols. Le logement ID_22 possède les concentrations les plus élevées dans les fractions particulaire et gazeuse pour le **BIT**, substance très utilisée dans les peintures (cf. paragraphe 2.2). Or ce logement est le seul à avoir été repeint récemment par rapport à la campagne de prélèvement (moins de trois semaines, en raison de moisissures). La concentration la plus élevée dans la fraction gazeuse pour le **CMIT** est aussi explicable par la peinture, le logement ID_37 ayant eu de la peinture récente dans les parties communes de l'immeuble ainsi qu'un traitement vernis pour le parquet, produit susceptible de contenir du **CMIT**. Il est également possible de faire un parallèle entre les données de concentrations et les résultats de l'étude sur la composition des produits dans les supermarchés. En effet, les cinq substances les plus présentes dans les produits du quotidien (cf. paragraphe 2.2) sont parmi les plus concentrées dans l'air intérieur domestique. Respectivement, le **MIT**, le **BIT**, le **CMIT**, l'**OIT** et l'**IPBC** sont classés 8^{ème}, 7^{ème}, 2^{ème}, 6^{ème} et 1^{er} en fonction de leur maximum de concentration. En définitive, certaines substances ne s'expliquent pas grâce aux usages domestiques (les ammoniums quaternaires n'étant pas exemple pas toujours associés à des produits en contenant), et peuvent donc provenir de l'air extérieur ou des poussières sédimentées extérieures [Khan, 2016]. Quelques substances ont quant à elles un lien direct entre contaminations et usages (**PMT** et **OIT** par exemple).

3 Contamination des poussières sédimentées intérieures domestiques

3.1 Description des échantillons de poussières sédimentées

La première campagne de prélèvement d'échantillons de poussières entre mai et juillet 2021 comprend quatorze logements. La deuxième campagne entre mai et juillet 2022 comprend quatre échantillons. La troisième campagne entre mai et juillet 2023 comprend huit échantillons. Les périodes sur lesquelles se sont déroulées les aspirations pour les 26 sacs d'aspirateur varient entre un jour et un an (Tableau V.3). La Figure V.7 présente la localisation des 26 logements pour les prélèvements de poussières. Il est à noter que six appartements sont situés dans le même immeuble. La plupart des logements sont situés dans Paris et le département du Val-de-Marne. Cinq autres départements sont concernés en Île-de-France (excepté le Val d'Oise), à raison d'un ou deux prélèvements par département.

TABLE V.3 – Informations sur les 26 échantillons de poussières sédimentées. **NA** signifie non disponible.

Date de récupération	Identifiant logement	Durée d'aspiration (en j)
22/06/2021	ID_02	5
24/06/2021	ID_03	NA
25/06/2021	ID_04	NA
27/06/2021	ID_05	9
28/06/2021	ID_06	1
29/06/2021	ID_07	1
30/06/2021	ID_08	8

3. Contamination des poussières sédimentées intérieures domestiques

Date de récupération	Identifiant logement	Durée d'aspiration (en j)
01/07/2021	ID_09	NA
02/07/2021	ID_10	NA
04/07/2021	ID_11	30
05/07/2021	ID_12	NA
06/07/2021	ID_13	NA
13/07/2021	ID_14	30
13/07/2021	ID_15	NA
01/07/2022	ID_17	120
06/07/2022	ID_18	300
08/07/2022	ID_20	NA
08/07/2022	ID_21	360
09/05/2023	ID_22	90
09/05/2023	ID_23	360
10/05/2023	ID_24	60
10/05/2023	ID_25	21
10/05/2023	ID_26	270
15/05/2023	ID_27	60
23/05/2023	ID_28	30
07/07/2023	ID_30	60

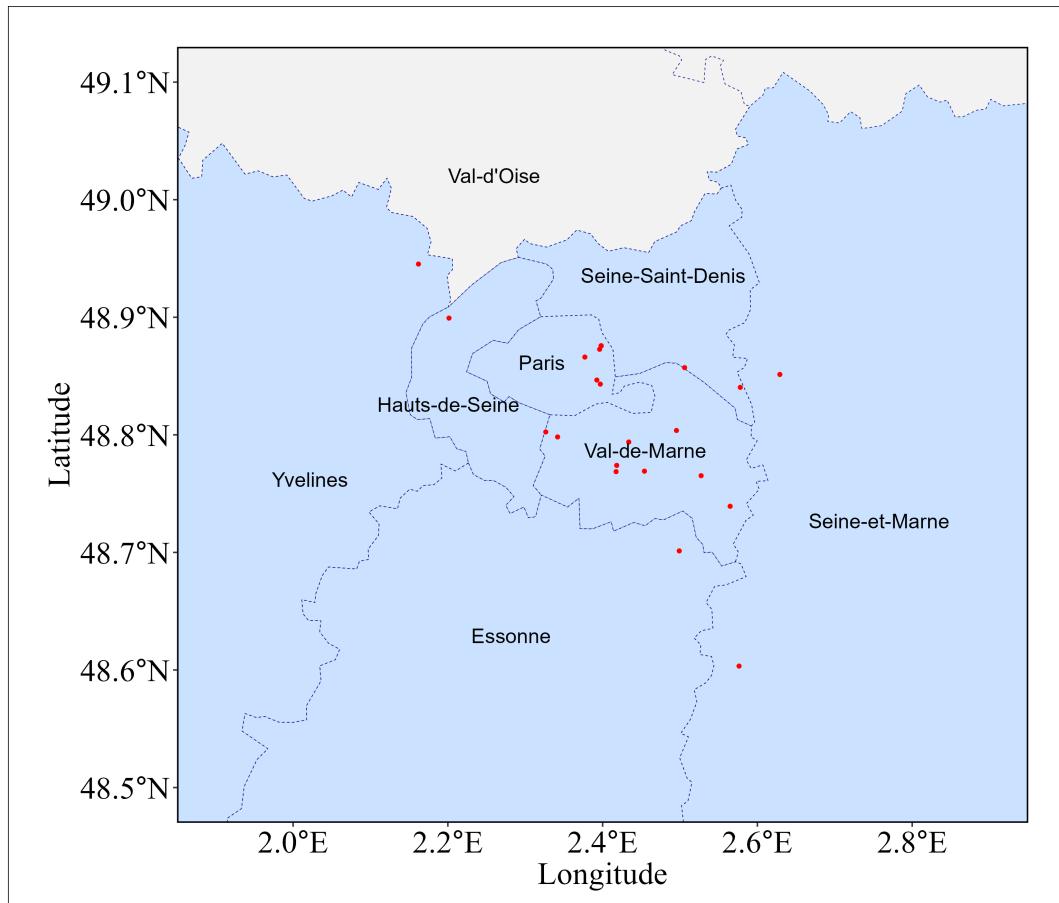


FIGURE V.7 – Carte des logements prélevés pour les échantillons de poussières sédimentées.

3.2 Fréquence de détection et de quantification des substances biocides dans les poussières sédimentées

La Figure V.8 présente la fréquence de quantification des 29 substances biocides priorisées en fonction de leur fréquence de détection pour les 26 échantillons de poussières sédimentées. Comme précédemment, trois groupes se distinguent :

- Les substances fréquemment détectées et quantifiées ($> 50\%$) : ACE, BAC-C12, BAC-C14, BAC-C16, BAC-C18, CBZ, CPMT, DDA[c], FIP, IPBC, MIT, OIT, PMT, TEB et THB. Parmi elles, l'OIT est la seule substance à être quantifiée dans tous les échantillons.
- Les substances fréquemment détectées ($> 50\%$) et peu quantifiées ($< 50\%$) : BIT, DCOIT, DIU, IPU et PPC.
- Les substances peu fréquemment détectées et quantifiées ($< 50\%$) : BFT, CBY, CMIT, DFB, DMT, HFU, MCPP, TB et TBZ.

Toutes les substances sont quantifiées au moins une fois dans un échantillon. Les cinq ammoniums quaternaires sont présents dans le groupe des substances les plus quantifiées, tout comme les deux carbamates (CBZ, IPBC). Les triazines sont toutes dans le groupe des substances les moins détectées. Certaines familles possèdent des fréquences très hétérogènes, comme celle des urées dont le DIU et l'IPU sont détectés dans 100 % des échantillons alors que le DFB et le HFU sont détectés dans moins de 50 % des échantillons. Une observation similaire est possible pour les pyréthrineoïdes avec la PMT et la CPMT.

qui sont dans le groupe des substances les plus quantifiées alors que la **BFT** et la **DMT** sont dans le groupe des substances les moins détectées.

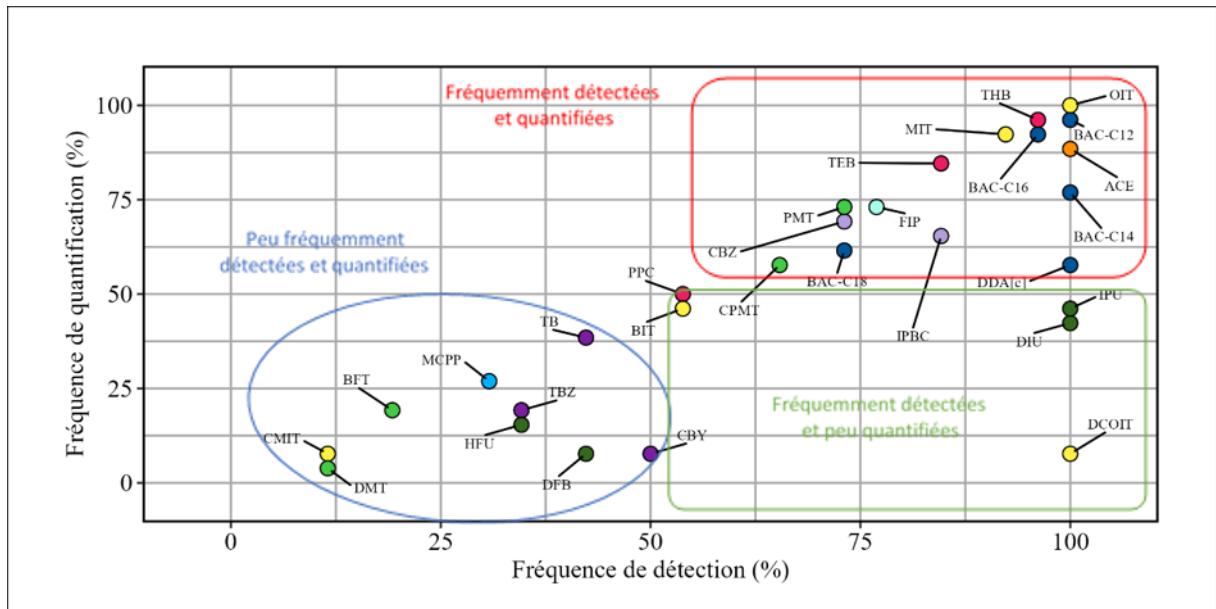


FIGURE V.8 – Fréquence de quantification des substances biocides dans les échantillons de poussières sédimentées ($n=26$) en fonction de leur fréquence de détection (%).

3.3 Teneurs des substances biocides dans les poussières sédimentées

3.3.1 Ordres de grandeurs dans les poussières

Les teneurs en substances biocides mesurées dans les 26 logements franciliens sont présentées dans le Tableau V.4 avec les nombres de quantification, le minimum, la médiane et le maximum. Les ordres de grandeurs des teneurs médianes pour les substances quantifiées dans au moins 50 % des échantillons vont de 1 ng/g (2,6 pour l'**ACE**) à 10 000 ng/g (46 000 pour le **BAC-C16**). La teneur minimale la plus haute est observée pour le **MIT** avec 38 ng/g, et la teneur maximale la plus haute est observée pour le **BAC-C16** avec 190 000 ng/g.

TABLE V.4 – Teneurs minimale, médiane et maximale dans les échantillons de poussières sédimentées (en ng/g). Quantifié et **NA** représentent le nombre d'échantillons quantifiés et ceux non disponibles parmi ceux analysés. **LD** signifie limite de détection, **LQ** limite de quantification.

Substance	Poussières sédimentées (ng/g, $n=26$)			
	Quantifiée (NA)	Min	Médiane	Max
BAC-C12	25 (0)	<LQ	1 600	13 000
BAC-C14	20 (0)	<LQ	690	8 100
BAC-C16	24 (1)	<LQ	46 000	190 000
BAC-C18	16 (7)	<LQ	420	2 500
DDA[c]	15 (0)	<LQ	1 300	58 000
MCPP	7 (16)	<LD	21	110
THB	25 (1)	8,5	91	1 100
PPC	13 (11)	<LD	450	5 700
TEB	22 (3)	<LD	64	8 300

Substance	Fraction particulaire (ng/m ³ , n=7)			
	Quantifiée (NA)	Min	Médiane	Max
CBZ	18 (7)	<LQ	71	470
IPBC	17 (4)	<LQ	49	890
MIT	24 (2)	38	460	1 900
CMIT	2 (2)	<LD	<LD	180
BIT	12 (10)	<LD	920	3 500
OIT	26 (0)	35	230	2 400
DCOIT	2 (0)	<LQ	<LQ	14
ACE	23 (0)	<LQ	2,6	35
DMT	1 (18)	<LD	<LD	180
PMT	19 (7)	28	500	15 000
CPMT	15 (9)	<LQ	1 200	150 000
BFT	5 (19)	<LD	42	710
CBY	2 (0)	<LD	<LQ	5,6
TB	10 (10)	<LD	27	1 100
TBZ	5 (9)	<LD	<LQ	9,2
DFB	2 (4)	<LD	<LQ	17
DIU	11 (0)	<LQ	<LQ	290
HFU	4 (4)	<LD	<LD	160
IPU	12 (0)	<LQ	<LQ	6,3
FIP	19 (5)	<LD	22	5 300

La Figure V.9 présente les teneurs en substances biocides pour les poussières sédimentées dans les 26 logements franciliens sous la forme de boxplot :

- Huit substances présentent des médianes quantifiées inférieures à 10 ng/g (DCOIT, ACE, CBY, TBZ, DFB, DIU, HFU et IPU).
- Neuf substances ont des médianes quantifiées comprises entre 10 et 100 ng/g (MCPP, THB, TEB, CBZ, IPBC, CMIT, DMT, BFT et FIP).
- Sept substances ont des médianes quantifiées comprises entre 100 et 1 000 ng/g (BAC-C14, BAC-C18, PPC, MIT, OIT, PMT et TB).
- Quatre substances montrent des médianes quantifiées comprises entre 1 000 et 10 000 ng/g (BAC-C12, DDA[c], BIT et CPMT).
- Le BAC-C16 est l'unique substance à avoir une médiane quantifiée supérieure à 10 000 ng/g.

Les ammoniums quaternaires représentent la famille chimique la plus fréquemment quantifiée avec une moyenne de 77 % de fréquence de quantification. Elle possède également les teneurs les plus fortes, suivis des isothiazolinones et des pyréthrinoïdes. Le plus grand écart entre teneurs minimale et maximale pour une substance est observé pour la CPMT avec un facteur 6 000. Les plus grandes différences de teneurs au sein d'une même famille sont observées pour les triazines, avec trois ordres de grandeur de différences entre la CBY (0,1 ng/g) et la TB (100 ng/g).

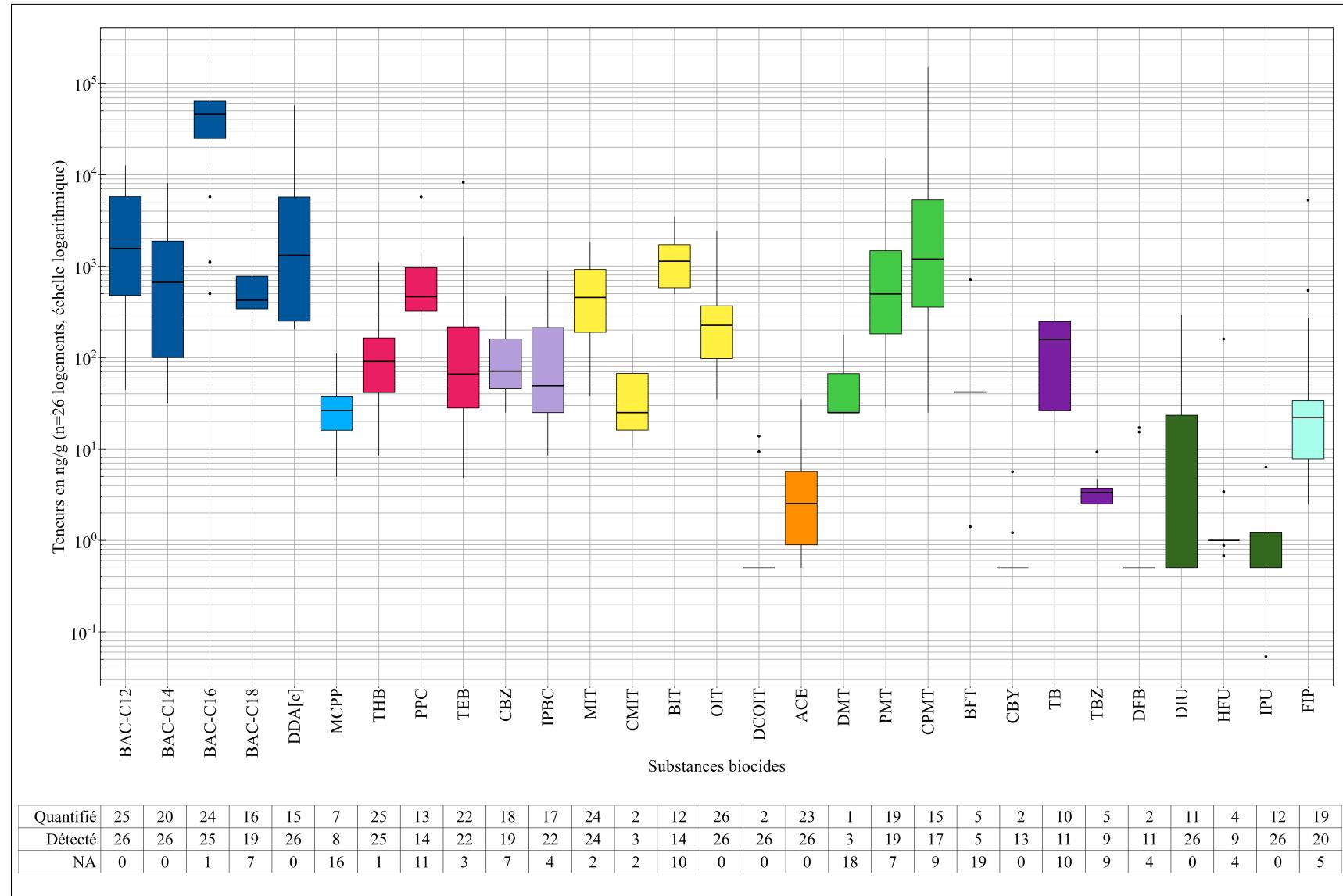


FIGURE V.9 – Teneurs en substances biocides dans les échantillons de poussières sédimentées représentées à l'aide de boxplot sur une échelle logarithmique en ng/g (n=26). Les couleurs représentent les dix familles chimiques. Les boxplot représentent les médianes, les premiers et troisièmes quartiles. Les valeurs dépassant 1,5 fois l'écart interquartile sont considérées comme des outliers et représentées sous la forme de points noirs. Les nombres de détections, de quantifications et le nombre de valeurs non disponibles (NA) sont indiqués pour chaque substance dans le tableau.

3.3.2 Comparaison des concentrations mesurées dans les poussières sédimentées avec la littérature

Les teneurs maximales observées dans les échantillons de poussières sédimentés ont été comparées aux valeurs de la littérature scientifique sur la [Figure V.10](#) (les données de la littérature sont issues des articles présentés dans le [Tableau II.9](#)). Cinq substances n'ont à notre connaissance jamais été étudiées : [MIT](#), [CMIT](#), [BIT](#), [DCOIT](#) et [CBY](#). Quatre substances ont été étudiées à une reprise : [IPBC](#), [OIT](#), [DFB](#) et [HFU](#). Six substances ont été quantifiées dans deux études : [BAC-C12](#), [BAC-C14](#), [BAC-C16](#), [BAC-C18](#), [MCPP](#) et [IPU](#). Quatorze substances ont été recensées dans au moins trois articles scientifiques : [DDA\[c\]](#), [THB](#), [PPC](#), [TEB](#), [CBZ](#), [ACE](#), [DMT](#), [PMT](#), [CPMT](#), [BFT](#), [TB](#), [TBZ](#), [DIU](#) et [FIP](#). Les substances les plus étudiées sont les pyréthrinoïdes, suivis par les azoles. En prenant en compte toutes les études internationales sur les substances biocides priorisées, six substances sont plus concentrées dans cette étude comparée à toutes les autres : [BAC-C16](#), [DDA\[c\]](#), [IPBC](#), [OIT](#), [TB](#) et [HFU](#). La différence la plus forte entre la littérature scientifique et les teneurs de cette étude est observée pour l'[OIT](#). La substance est quantifiée à 2 400 ng/g dans cette étude contre 44 ng/g dans une étude sur l'exposition aux substances biocides commerciales dans les poussières des maisons américaines [Shin, 2020]. En centrant la comparaison avec les études françaises sur les substances biocides dans les poussières, cinq articles émergent. Une étude menée à Strasbourg sur la qualité de l'air, la contamination des poussières domestiques et l'évolution annuelle de la contamination s'est intéressée à sept des substances biocides priorisées : [CPMTa](#), [BFT](#), [TEB](#), [PMT](#), [MCPP](#), [PPC](#) et [DMT](#) [Al-Alam, 2022]. Les teneurs maximales mesurées sont toutes au moins 10 fois inférieures à celles observées dans notre étude. Les quatre autres articles abordent la question de la contamination en substances biocides dans les poussières domestiques par le prisme des pyréthrinoïdes ([Blanchard, 2014b] ; [Mercier, 2014]), avec parfois un lien aux pratiques agricoles [Glorennec, 2017] et des études d'exposition pour les enfants par ingestion de poussières contaminées [Mandin, 2013]. Les teneurs atteignent 7 160 ng/g pour la [CPMT](#) et 310 ng/g pour la [DMT](#) [Mercier, 2014], et 1 000 000 ng/g pour la [PMT](#) [Mandin, 2013]. Dans cette thèse, la teneur médiane de [CPMT](#) est supérieure (1 200 ng/g contre 700 ng/g dans l'article) et la teneur maximale est nettement supérieure, les teneurs en [DMT](#) sont équivalentes et celles en [PMT](#) sont inférieures à la littérature scientifique.

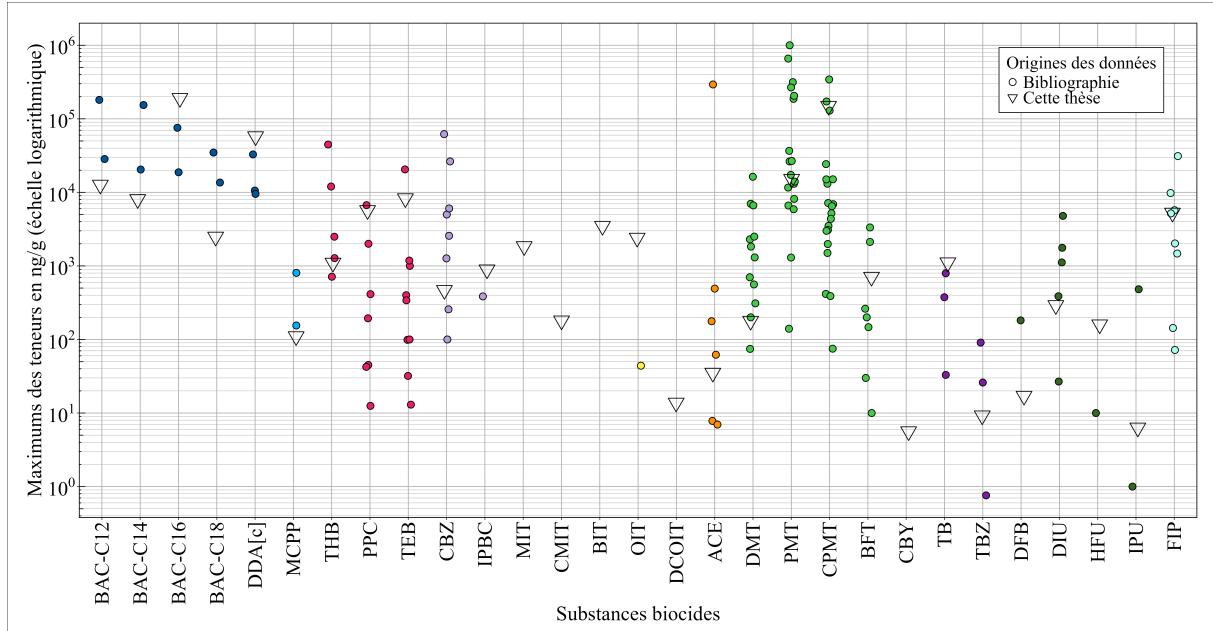


FIGURE V.10 – Comparaison des teneurs maximales dans les poussières sédimentées domestique de la littérature scientifique (ronds) avec les teneurs de cette étude (triangles inversés). Les teneurs sont représentées avec une échelle logarithmique en ng/g. Les sources des données bibliographiques sont présentées dans le Tableau II.9.

3.4 Déterminants des teneurs mesurées dans les poussières

Dans l'objectif de rechercher des paramètres explicatifs des différences de teneurs entre les logements, seules les substances quantifiées dans au moins 75 % des échantillons ont été sélectionnées et croisées avec les métadonnées, et autres informations à disposition. Pour les poussières sédimentées, cela implique que sept substances ont été sélectionnées : ACE, BAC-C12, BAC-C16, MIT, OIT, TEB et THB. Toutes les substances suivaient une distribution de Weibull, distribution choisie pour la méthode d'estimation des données censurées. Les résultats des tests de Kruskall-Wallis avec les variables qualitatives ainsi que ceux des tests de corrélation de Kendall avec les variables quantitatives sont disponibles dans les [Annexe 4](#) et [Annexe 5](#).

3.4.1 Caractéristiques du logement

La [Figure V.11](#) présente la teneur en OIT en fonction de la présence de balcon dans le logement ainsi que la teneur en THB en fonction du type de logement. Le premier graphique à gauche permet de voir que selon les données acquises, la teneur en OIT augmente de manière significative avec la présence d'au moins un balcon dans logement. Il est envisageable de faire la conjecture selon laquelle le balcon faciliterait le transfert de poussières depuis l'extérieur. Comme l'OIT est présent dans de nombreux produits de traitement et de peintures extérieures, cette hypothèse semble plausible. Le THB est quant à lui mesuré à des teneurs plus fortes dans les maisons comparées aux appartements. Comme le THB est un fongicide et un acaricide réputé, la contamination plus importante observée dans les maisons peut être expliquée par la présence de jardin plus fréquente dans les maisons (5/8 comparé aux appartements 2/18).

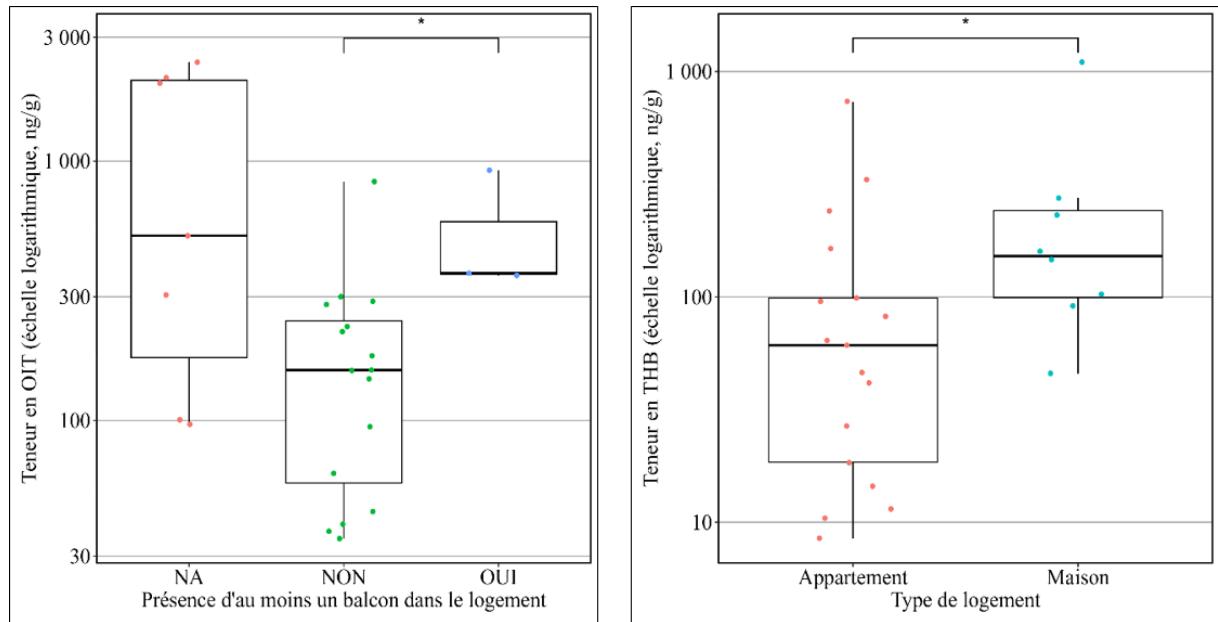


FIGURE V.11 – Teneur en OIT en fonction de la présence de balcon dans le logement (Gauche, NA pour non disponible). Teneur en THB en fonction du type de logement (Droite). Les deux échelles sont logarithmiques et en ng/g.

3.4.2 Composition des produits et pratiques des habitants

La Figure V.12 présente les teneurs en MIT en fonction de la présence de fumeur dans le logement. Lorsqu'il y a au moins un fumeur dans le logement, la teneur en MIT augmente significativement. Une hypothèse pourrait être que les fumeurs utiliseraient davantage de produits odorants pour la maison, produits souvent liquides et susceptibles de contenir des conservateurs comme la MIT. Le logement ID_24 possède la plus forte teneur en FIP parmi les 26 logements (5 300 ng/g). Ce maximum peut s'expliquer par la présence d'un chat, traité quelques mois auparavant contre les puces avec une pipette. Le fipronil est un antipuce fréquemment utilisé chez les chats.

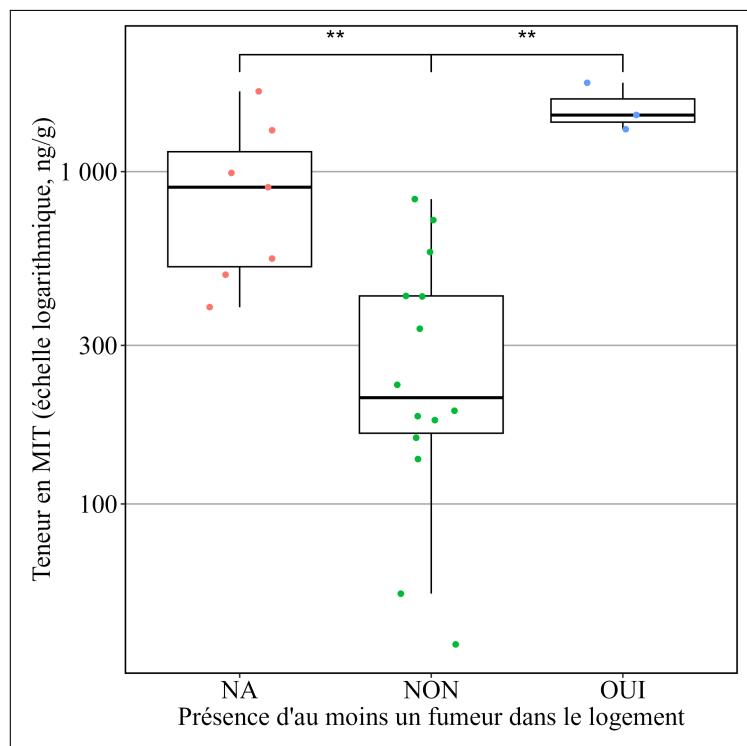


FIGURE V.12 – Teneur en MIT en fonction de la présence de fumeur dans le logement (NA pour non disponible).

3.4.3 Liens avec les bases de données de consommation et de composition des produits

L'étude de la consommation en substances biocides à l'échelle nationale a permis de mettre en avant certaines tendances concernant l'évolution de celle-ci. Les pyréthrinoïdes sont des substances utilisées dans les produits phytosanitaires et ont vu leur consommation augmenter de près de 400 % entre 2008 et 2022. Cette augmentation peut être une piste d'explication sur les teneurs élevées (médianes et maximales) en CPMT mesurées en comparaison de la littérature scientifique française. En mettant en parallèle les résultats de l'étude sur la composition des produits du quotidien avec les teneurs en substances biocides dans les poussières, il est difficile d'observer des liens. En effet, les substances les plus concentrées dans les poussières (les ammoniums quaternaires) sont peu présentes dans les produits du quotidien. Cependant, il est à noter que ces substances sont à des concentrations de l'ordre de 0,5 à 5 % en masse la plupart du temps quand elle représente le principe actif du produit. À l'inverse, les isothiazolinones omniprésentes dans les produits à destination des particuliers sont très peu concentrées car elles sont utilisées comme conservateurs (de l'ordre de 0,01 % ou moins).

4 Contamination des eaux grises domestiques

4.1 Description des échantillons d'eaux grises

La première campagne de prélèvement d'échantillons d'eaux grises entre juillet et août 2023 comprend sept logements pour un total de 19 échantillons. La deuxième campagne entre avril et mai 2024 comprend 17 échantillons dans sept logements différents. Le Tableau V.5 présente le descriptif des types d'eaux grises prélevés pour chaque logement. Au total, 35 échantillons ont été analysés pour la contamination en substances biocides : douze de vaisselle manuelle, onze de nettoyage des sols, huit de douche et quatre de

lave-linge. Les localisations des logements concernés par les prélèvements d'eaux grises sont identiques à celles des échantillons d'air présentées sur la Figure V.1.

TABLE V.5 – Informations sur les 36 échantillons d'eaux grises. NS signifie « nettoyage des sols », VM signifie « vaisselle manuelle », D signifie « douche » et LL signifie « lave-linge ».

Date de récupération	Identifiant logement	NS	VM	D	LL
05/07/2023	ID_27	oui	oui	non	non
12/07/2023	ID_27	non	non	non	oui
12/07/2023	ID_24	oui	oui	oui	oui
25/07/2023	ID_23	oui	oui	non	oui
25/07/2023	ID_31	oui	oui	non	oui
16/08/2023	ID_32	oui	oui	oui	non
17/08/2023	ID_33	non	non	oui	non
23/08/2023	ID_25	non	oui	oui	non
03/04/2023	ID_34	oui	oui	oui	non
03/04/2023	ID_35	oui	oui	oui	non
11/04/2023	ID_36	oui	oui	non	non
02/05/2023	ID_38	oui	oui	oui	non
11/05/2023	ID_22	oui	oui	non	non
13/05/2023	ID_37	oui	non	oui	non
29/05/2023	ID_39	non	oui	non	non

Afin d'évaluer la représentativité de nos échantillons, nous avons comparé les paramètres généraux mesurés dans cette thèse avec ceux des échantillons d'eaux grises de [Deshayes, 2016]. Le Tableau V.6 présente les résultats des paramètres généraux pour les quatre types d'eaux grises étudiées. Pour le pH, les valeurs moyennes sont proches de 7 pour chaque type d'eaux grises. Une étendue plus grande est observée pour les eaux de nettoyage des sols, entre 4 et 9. La conductivité moyenne est égale pour les eaux de vaisselle manuelle, de douche et de lave-linge avec une valeur d'environ 570 µS/cm. Pour les eaux de nettoyage des sols, la valeur est plus élevée avec 861 µS/cm. Les turbidités les plus faibles sont observées pour les eaux de douche et les plus fortes pour les eaux de lave-linge. Enfin, le COD est mesuré à des concentrations plus importantes dans les eaux de nettoyage des sols (jusqu'à 845 mgC/L, 318 mgC/L en moyenne). Les valeurs mesurées de pH et de COD concordent avec celles évoquées dans une précédente étude française sur les eaux grises, à l'exception des valeurs de COD pour les eaux de nettoyage des sols qui sont plus élevées [Deshayes, 2016].

TABLE V.6 – Paramètres généraux des différents types d'eaux grises (valeur moyenne, min-max).

Type d'eaux grises	pH	Conductivité (µS/cm)	Turbidité (NTU)	COD (mgC/L)
VM (n=12)	6,93 (6,23 – 7,50)	595 (478 – 724)	202 (19,3 – 773)	80,7 (11,3 – 207)
NS (n=11)	6,96 (4,02 – 9,01)	861 (562 – 1 350)	252 (40,8 – 677)	318 (20,9 – 845)
D (n=8)	7,11 (6,14 – 7,79)	565 (458 – 657)	133 (18,6 – 426)	36,2 (7,00 – 104)

Type d'eaux grises	pH	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Turbidité (NTU)	COD (mgC/L)
LL (n=4)	7,85 (6,88 – 9,71)	570 (3,14 – 882)	345 (137 – 606)	162 (72,0 – 306)

4.2 Fréquence de détection et de quantification des substances biocides dans les eaux grises

La Figure V.13 présente la fréquence de quantification de 28 substances biocides priorisées en fonction de leur fréquence de détection pour les 35 échantillons d'eaux grises particulières (le BAC-C16 n'est pas représenté). Les trois groupes observés sont :

- Les substances fréquemment détectées et quantifiées ($> 50\%$) : BAC-C18, BIT, OIT et PMT. L'OIT est la substance la plus quantifiée avec plus de 75 % de quantification.
- Les substances fréquemment détectées ($> 50\%$) et peu quantifiées ($< 50\%$) : BAC-C12, BAC-C14, CPMT, DDA[c], FIP, IPBC, MIT et PPC.
- Les substances peu fréquemment détectées et quantifiées ($< 50\%$) : ACE, BFT, CBY, CBZ, CMIT, DCOIT, DFB, DIU, DMT, HFU, IPU, MCPP, TB, TBZ, TEB et THB. La CBY et l'IPU sont les deux substances les moins détectées.

La famille des urées est entièrement présente dans le groupe des substances les moins quantifiées. Les ammoniums quaternaires, azoles et triazines possèdent des fréquences de détection et de quantification relativement proches. La famille des ammoniums quaternaires priorisés est la plus fréquemment détectée avec plus de 90 % pour chacune des substances. Cinq substances ne sont jamais quantifiées : CBY, IPU, DFB, CMIT et DCOIT.

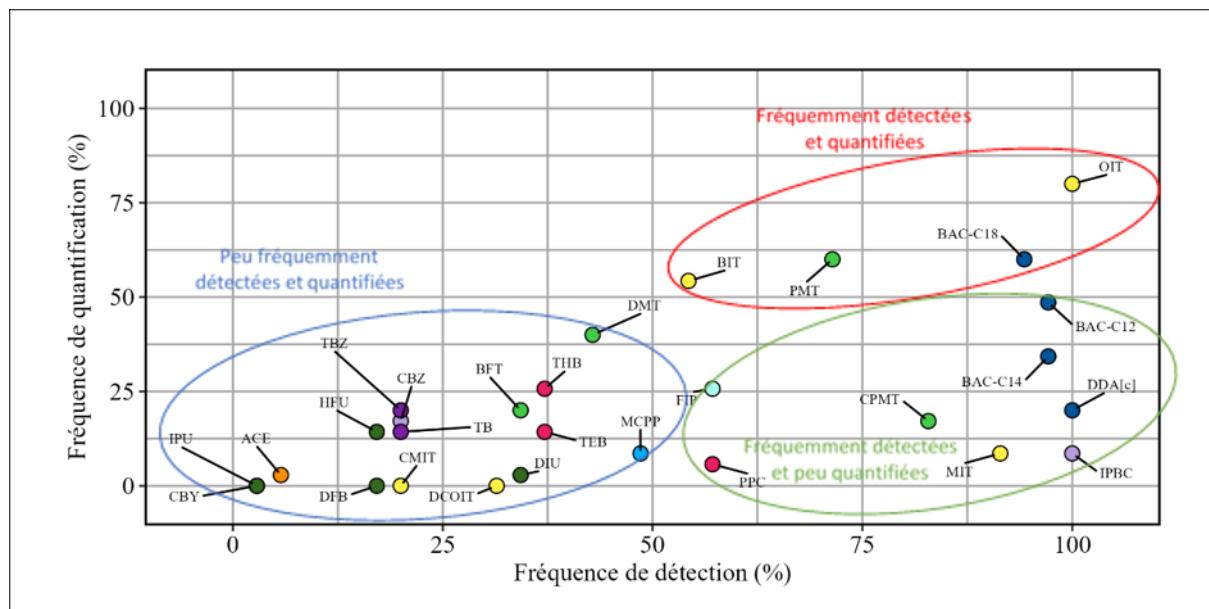


FIGURE V.13 – Fréquence de quantification des substances biocides dans la fraction particulaire des eaux grises (n=35) en fonction de leur fréquence de détection (%).

La Figure V.14 présente la fréquence de quantification des 29 substances biocides priorisées en fonction

de leur fréquence de détection pour les fractions dissoutes des 35 échantillons d'eaux grises. Les trois groupes observés sont :

- Les substances fréquemment détectées et quantifiées ($> 50\%$) : **BAC-C12**, **BAC-C14**, **BAC-C16**, **DDA[c]**, **DIU**, **IPBC** et **OIT**. Les **BAC-C12** et **BAC-C14** sont les deux substances les plus quantifiées, avec plus de 75 % de quantification.
- Les substances fréquemment détectées ($> 50\%$) et peu quantifiées ($< 50\%$) : **ACE**, **BAC-C18**, **CBY**, **CBZ**, **IPU**, **TB**, **TBZ** et **TEB**. La **CBY** est la seule substance parmi les 29 à ne pas être quantifiée dans les 35 échantillons de fraction dissoute.
- Les substances peu fréquemment détectées et quantifiées ($< 50\%$) : **BFT**, **BIT**, **CMIT**, **CPMT**, **DCOIT**, **DFB**, **DMT**, **FIP**, **HFU**, **MCPP**, **MIT**, **PMT**, **PPC** et **THB**. Le **HFU** est la substance la moins détectée.

Quatre ammoniums quaternaires sont présents dans le groupe des substances les plus quantifiées (**BAC-C12**, **BAC-C14**, **BAC-C16** et **DDA[c]**). Les pyréthrinoïdes sont quant à eux tous présents dans le groupe des substances peu quantifiées. L'**OIT** est l'unique isothiazolinone parmi les cinq étudiées qui se trouve dans le groupe des substances les plus quantifiées. Les azoles, les carbamates et les triazines ont des résultats similaires au sein de chaque famille.

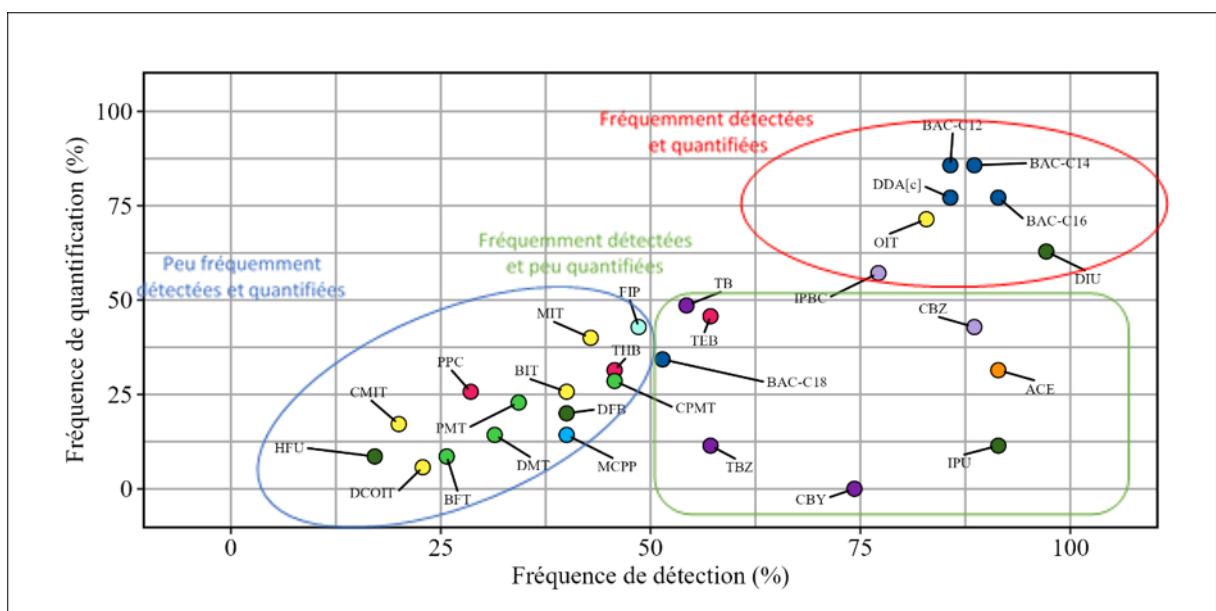


FIGURE V.14 – Fréquence de quantification des substances biocides dans la fraction dissoute des eaux grises ($n=35$) en fonction de leur fréquence de détection (%).

4.3 Répartition des substances biocides dans les fractions particulaire et dissoute des eaux grises

Les proportions médianes de substances biocides dans la fraction particulaire des eaux grises sont représentées sur la Figure V.15. Quatre substances sont majoritairement quantifiées dans la fraction particulaire : **DDAB**, **BIT**, **DIU** et **DMT**. Le **BAC-C16** n'est pas analysé dans la fraction particulaire, ce qui rend le calcul de la proportion impossible. Les quatre ammoniums quaternaires quantifiés dans les deux fractions sont tous répartis entre 40 et 50 % dans la fraction particulaire.

Au sein d'une même famille chimique, les proportions peuvent être similaires (comme la famille des isothiazolinones principalement dans la fraction dissoute à l'exception du **BIT**) ou différents (comme la famille des azoles avec 60 % d'écart dans les proportions entre le **PPC** et le **THB**). Au contraire, certaines substances au sein d'une même famille chimique ne sont pas réparties de la même façon entre les deux fractions, à l'image de la famille des urées (entre 0 et 70 %), des pyréthrinoïdes (entre 1 et 70 %) ou des isothiazolinones (entre 0 et 55 %). Aucune évolution de la proportion particulaire en fonction du log Kow n'est observée. Comme pour la fraction particulaire de l'air intérieur et la tension de vapeur, d'autres paramètres que log Kow influencent la proportion particulaire dans les eaux grises. L'origine de la substance biocide (utilisation sous forme dissoute dans une formulation, émission de particules de matériaux contaminés, adsorption sur une particule avant de se trouver dans l'échantillon, etc.) peuvent certainement influencer la répartition dissous/particulaire.

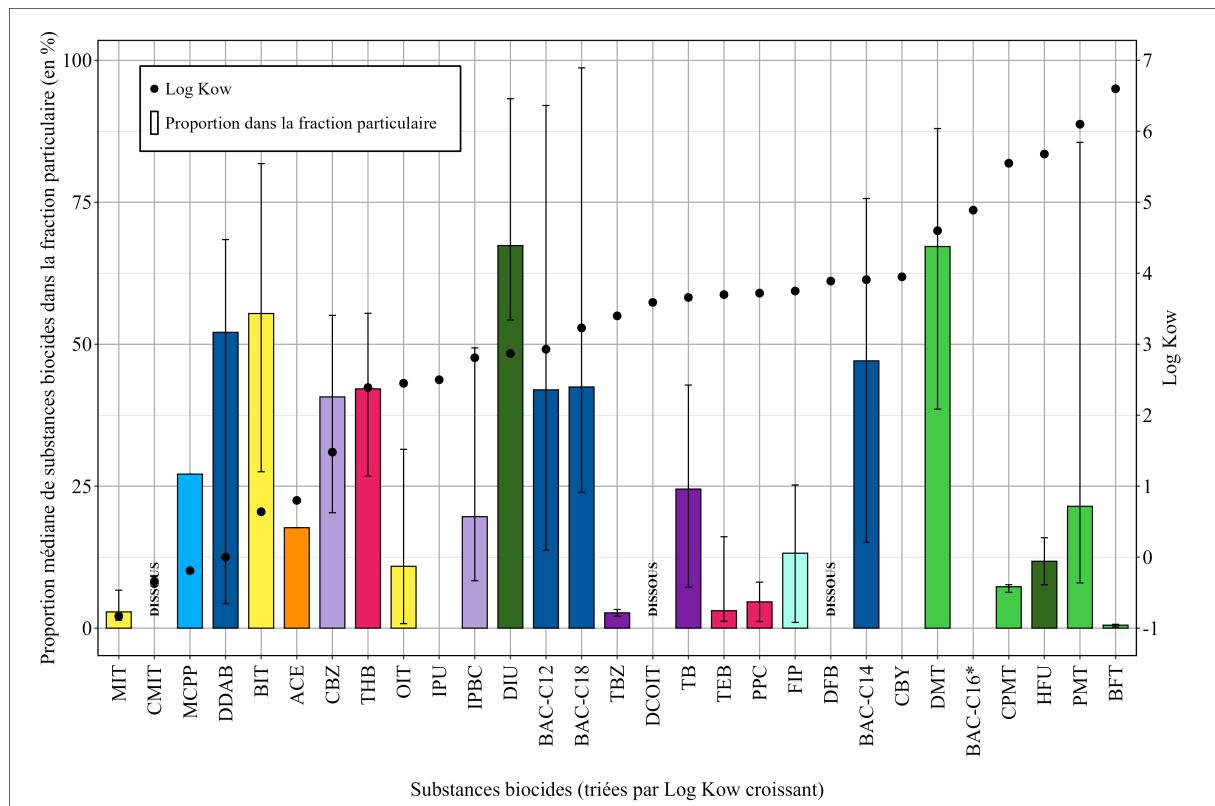


FIGURE V.15 – Proportion médiane (en %) et log Kow des substances biocides dans la fraction particulaire des eaux grises. Les barres d'erreurs représentent le d10 et le d90 de la proportion. Le calcul des proportions est réalisé sur les échantillons quantifiés dans les deux fractions. Les substances notées « DISSOUS » n'ont été quantifiées que dans le dissous. *Le BAC-C16 n'est pas quantifiable dans la fraction particulaire.

4.4 Concentrations des substances biocides dans les eaux grises

Les concentrations en substances biocides mesurées dans les 35 échantillons franciliens sont présentées dans le Tableau V.7 avec les nombres de quantification, le minimum, la médiane et le maximum. La substance la plus quantifiée est l'**OIT**. Les ordres de grandeur des concentrations médianes pour les substances quantifiées dans au moins 50 % des échantillons vont de 0,1 ng/L (0,65 ng/L pour la **TBZ**) à 100 ng/L (99 ng/L pour la **DMT**). La concentration minimale la plus haute est observée pour l'**IPBC** avec 2,3 ng/L, et la teneur maximale la plus haute est observée pour la **DMT** avec 59 000 ng/L dans la

fraction particulaire. Les fréquences de quantification dans la fraction dissoute vont de 0 à 86 %. La **CBY** n'est pas quantifiée dans les échantillons dissous. Les substances les plus quantifiées sont les **BAC-C12** et **BAC-C14**. Les ordres de grandeurs des concentrations médianes pour les substances quantifiées dans au moins 50 % des échantillons vont de 0,1 ng/L (0,78 pour l'**ACE**) à 1 000 ng/L (4 900 pour le **BAC-C16**). Le minimum le plus haut est de 280 ng/L pour le **BAC-C16** et le maximum le plus haut est de 120 000 ng/L pour la **DMT**. De manière générale, la fraction dissoute est plus contaminée que la fraction particulaire en termes de nombre de substances quantifiées et de concentrations observées.

TABLE V.7 – Concentrations minimale, médiane et maximale dans les échantillons d'eaux grises particulaire et dissous (en ng/L). Quantifié et **NA** représentent le nombre d'échantillons quantifiés et ceux non disponibles parmi ceux analysés. **LD** signifie limite de détection, **LQ** limite de quantification et les tirets signifient que la substance n'est pas analysée dans la fraction. En raison de la présence de quatre limites de quantification différentes pour chaque type d'eaux grises, certaines valeurs quantifiées sont inférieures aux autres **LQ**.

Substance	Fraction particulaire (ng/L, n=35)				Fraction dissoute (ng/L, n=35)			
	Quantifiée (NA)	Min	Médiane	Max	Quantifiée (NA)	Min	Médiane	Max
BAC-C12	17 (1)	<LQ	52	40 000	30 (5)	12	650	56 000
BAC-C14	12 (1)	<LQ	<LQ	25 000	30 (4)	0,68	160	14 000
BAC-C16	-	-	-	-	27 (3)	280	4 900	81 000
BAC-C18	21 (2)	2,1	13	1 600	12 (17)	<LQ	11	1 800
DDA[c]	7 (0)	<LQ	<LQ	6 900	27 (5)	<LQ	3 200	39 000
MCPP	3 (16)	<LD	<LQ	2,0	5 (12)	<LD	<LQ	81
THB	9 (21)	<LD	3,4	180	11 (15)	<LD	6,3	150
PPC	2 (12)	<LD	<LQ	12	9 (11)	<LD	<LD	240
TEB	5 (21)	<LD	<LQ	4,5	16 (14)	<LD	6,8	460
CBZ	6 (26)	<LD	1,4	110	15 (1)	<LD	<LQ	120
IPBC	3 (0)	2,3	<LQ	20	20 (5)	<LD	20	220
MIT	3 (3)	<LQ	<LQ	39	14 (19)	<LD	22	3 800
CMIT	0 (19)	<LD	<LD	<LQ	6 (8)	<LD	<LD	950
BIT	19 (14)	<LD	13	340	9 (12)	<LD	25	490
OIT	28 (0)	0,19	3,4	7 400	25 (6)	6,6	80	43 000
DCOIT	0 (19)	<LD	<LQ	<LQ	4 (22)	<LD	<LQ	40
ACE	1 (32)	<LD	<LQ	0,67	11 (2)	<LD	0,78	6,3
DMT	14 (12)	<LD	99	59 000	5 (11)	<LD	<LD	120 000
PMT	21 (10)	<LQ	37	730	8 (21)	<LD	60	1 200
CPMT	6 (3)	<LD	<LQ	5 800	10 (15)	<LD	880	73 000
BFT	7 (7)	<LD	<LD	72	3 (13)	<LD	<LD	10 000
CBY	0 (33)	<LD	<LQ	<LQ	0 (3)	<LD	<LQ	1,8
TB	5 (26)	<LD	<LQ	22	17 (12)	<LD	0,91	170
TBZ	7 (28)	0,48	0,65	0,78	4 (14)	<LD	<LQ	38
DFB	0 (26)	<LD	<LQ	<LQ	7 (7)	<LD	0,22	690
DIU	3 (23)	<LQ	<LQ	1 800	22 (1)	<LQ	2,1	890
HFU	5 (10)	<LD	<LD	15	3 (8)	<LD	<LD	140
IPU	0 (34)	<LQ	<LQ	<LQ	4 (1)	<LD	<LQ	2,4
FIP	11 (12)	<LD	<LQ	460	15 (13)	<LD	17	1 200

La **Figure V.16** présente les concentrations en substances biocides pour les eaux grises (somme des fractions particulières et dissoutes) dans les 35 échantillons franciliens sous la forme de boxplot. Les résultats montrent que :

- Quatorze substances présentent des médianes quantifiées inférieures à 10 ng/L (**MCPP**, **THB**, **PPC**, **TEB**, **CBZ**, **DCOIT**, **ACE**, **CBY**, **TB**, **TBZ**, **DFB**, **DIU**, **HFU** et **IPU**).

- Huit substances ont des médianes quantifiées comprises entre 10 et 100 ng/L (**BAC-C18**, **IPBC**, **MIT**, **CMIT**, **BIT**, **OIT**, **PMT** et **FIP**).
- Trois substances ont des médianes quantifiées comprises entre 100 et 1 000 ng/L (**BAC-C12**, **BAC-C14** et **DMT**).
- Quatre substances montrent des médianes quantifiées comprises entre 1 000 et 10 000 ng/L (**BAC-C16**, **DDA[c]**, **CPMT** et **BFT**).

Les ammoniums quaternaires représentent, comme pour les poussières, la famille chimique la plus fréquemment quantifiée avec une moyenne de 83 %. La concentration la plus haute est observée pour la **DMT**, suivie par le **BAC-C12** et la **CPMT**. Les concentrations des substances au sein d'une même famille sont globalement assez peu dispersées, avec cependant un facteur 100 entre le **BAC-C16** et le **BAC-C18**.

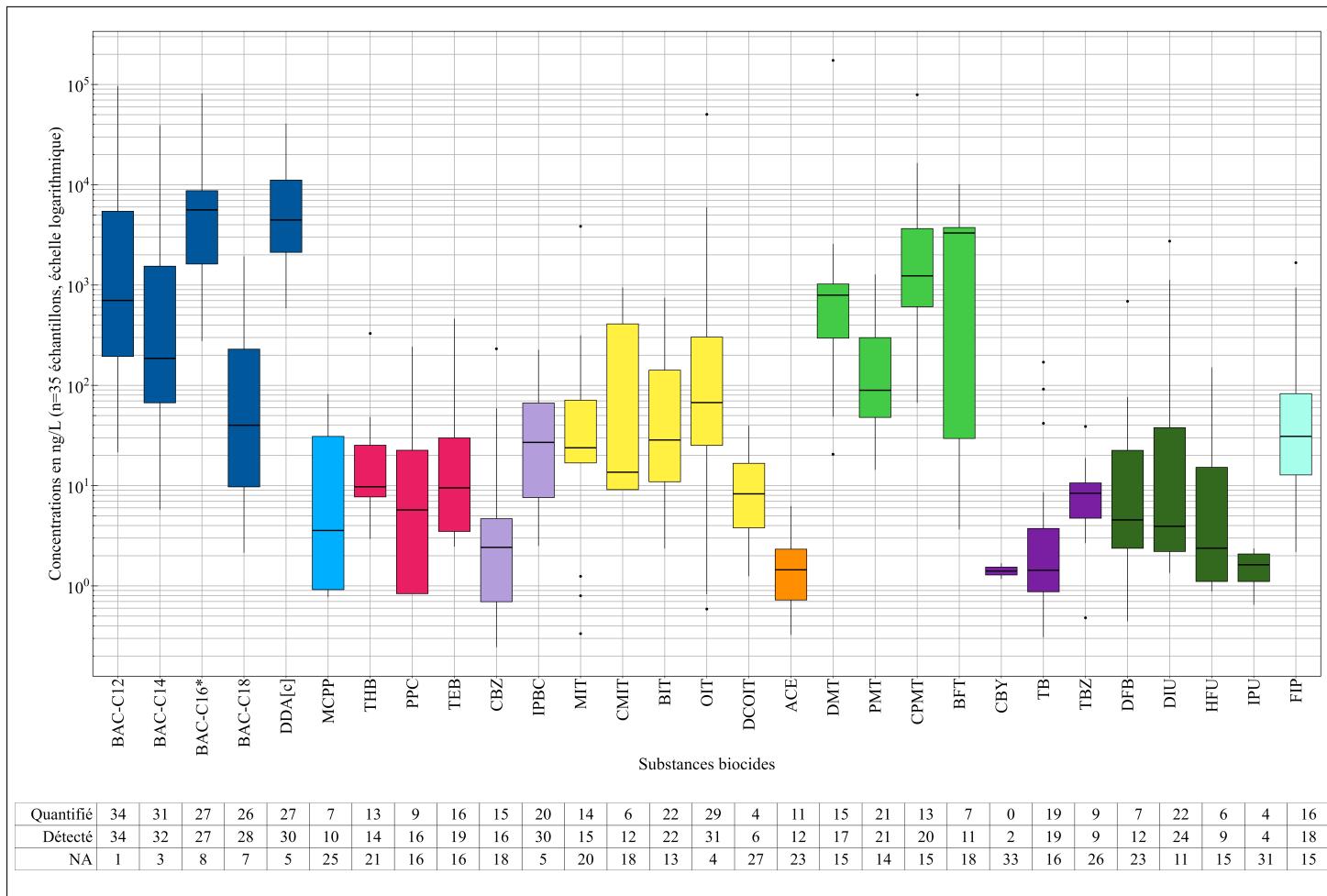


FIGURE V.16 – Concentrations en substances biocides dans les échantillons d'eaux grises particulières et dissous sommés représentées à l'aide de boxplot sur une échelle logarithmique en ng/L (n=35). Les couleurs représentent les dix familles chimiques. Les boxplot représentent les médianes, les premiers et troisièmes quartiles. Les valeurs dépassant 1,5 fois l'écart interquartile sont considérées comme des outliers et représentées sous la forme de points noirs. Les nombres de détections, de quantifications et le nombre de valeurs non disponibles (NA) sont indiqués pour chaque substance. Le BAC-C16 n'est pas quantifiable dans la fraction particulaire.

Le [Tableau V.8](#) présente une synthèse statistique des concentrations des quatre types d'eaux grises. Les fractions dissoutes et particulaires sont sommées. Les eaux de douches sont les eaux les moins contaminées des quatre en nombre de substances biocides quantifiées et en niveaux de concentrations. Au contraire, les eaux de nettoyage des sols sont les plus contaminées avec le plus grand nombre de substances différentes quantifiées et les concentrations les plus fortes. La [Figure V.17](#) rend compte de la comparaison entre les eaux de nettoyage des sols et celles de vaisselle manuelle. Ces deux types d'eaux grises sont les seuls à dépasser les dix échantillons, seuil qui justifie l'utilisation de boxplot. Les eaux de vaisselle manuelle possèdent des médianes supérieures pour cinq substances ([BAC-C16](#), [DDA\[c\]](#), [IPBC](#), [CMIT](#) et [BFT](#)). Les eaux de nettoyage des sols sont supérieures pour les 24 autres substances biocides.

En comparant les données de concentrations de substances biocides dans les eaux grises avec les articles de la bibliographie, plusieurs constats sont possibles. Tout d'abord, les concentrations d'ammoniums quaternaires mesurées au Ghana sont nettement supérieures à cette thèse dans les eaux de douche, de cuisine et de lave-linge avec plus de 1 000 µg/L [Dwumfour-Asare, 2017]. Cela pose la question des produits utilisés dans ce pays, ainsi que des autres sources éventuelles de contaminations. Les données de cette thèse sont plus proches d'une autre étude mesurant les [BAC](#) à une concentration d'environ 20 000 ng/L [Butkovskyi, 2016], l'explication pouvant résider dans la proximité des usages comme c'est un pays de l'[UE](#). Le [DIU](#) est dans cette thèse plus concentré [Turner, 2019] et les isothiazolinones sont moins concentrés [Speksnijder, 2010].

TABLE V.8 – Concentrations de substances biocides priorisées en fonction du type d'eaux grises. Quantifiée signifie le nombre de détection de la substance, **NA** signifie les valeurs non disponibles. Les concentrations minimales, médianes et maximales sont données en ng/L pour la somme des fractions particulières et dissoutes. Le pourcentage moyen dans la fraction dissoute est fourni lorsque le calcul est possible. Le **BAC-C16** n'est pas quantifiable dans la fraction particulaire.

Substance	NS (n=11)			VM (n=12)			D (n=8)			LL (n=4)		
	Quantifiée (NA)	Médiane (min-max)	% Dissous	Quantifiée (NA)	Médiane (min-max)	% Dissous	Quantifiée (NA)	Médiane (min-max)	% Dissous	Quantifiée (NA)	Médiane (min-max)	% Dissous
BAC-C12	11 (0)	6 600 (77 – 9 700)	49	12 (0)	540 (43 – 1 700)	97	8 (0)	120 (21 – 570)	76	3 (1)	5 100 (500 – 12 000)	72
BAC-C14	11 (0)	1 400 (25 – 39 000)	54	10 (2)	73 (17 – 1 400)	87	8 (0)	88 (5,7 – 1 900)	71	3 (1)	7 400 (160 – 12 000)	98
BAC-C16*	11 (0)	1 500 (280 – 20 000)	–	9 (3)	6 900 (5 300 – 81 000)	–	4 (4)	3 500 (1 400 – 4 300)	–	3 (1)	3 000 (1 800 – 59 000)	–
BAC-C18	11 (0)	230 (13 – 1 600)	29	9 (3)	8,3 (2,1 – 200)	63	4 (4)	37 (3,4 – 230)	59	4 (0)	100 (26 – 1 900)	60
DDA[c]	9 (2)	2 200 (1 400 – 8 800)	72	12 (0)	11 000 (2 900 – 41 000)	98	5 (3)	3 000 (940 – 6 200)	99	4 (0)	8 100 (590 – 20 000)	97
MCPP	4 (6)	27 (2,0 – 71)	0	1 (10)	82 (82 – 82)	50	0 (7)	–	0	2 (2)	4,0 (1,5 – 6,5)	36
THB	9 (2)	24 (2,9 – 330)	60	3 (9)	10 (8,3 – 13)	83	1 (7)	7,9 (7,9 – 7,9)	–	1 (3)	9,5 (9,5 – 9,5)	–
PPC	5 (1)	68 (<LD – 240)	53	2 (8)	32 (17 – 48)	32	0 (6)	<LD (<LD – <LD)	–	2 (1)	6,0 (4,3 – 7,7)	45
TEB	10 (1)	28 (4,2 – 460)	95	5 (7)	3,5 (3,1 – 20)	91	2 (6)	3,0 (2,5 – 3,5)	82	2 (2)	23 (22 – 25)	–
CBZ	10 (1)	3,1 (0,24 – 230)	60	2 (9)	12 (1,7 – 23)	100	2 (6)	1,9 (1,2 – 2,6)	–	1 (2)	30 (<LD – 59)	89
IPBC	9 (0)	11 (2,8 – 220)	63	8 (4)	56 (27 – 230)	95	7 (1)	7,6 (5,9 – 47)	69	3 (0)	50 (35 – 100)	55

Substance	NS (n=11)			VM (n=12)			D (n=8)			LL (n=4)		
	Quantifiée (NA)	Médiane (min-max)	% Dissous	Quantifiée (NA)	Médiane (min-max)	% Dissous	Quantifiée (NA)	Médiane (min-max)	% Dissous	Quantifiée (NA)	Médiane (min-max)	% Dissous
MIT	10 (1)	57 (0,8 – 3 800)	94	0 (12)	–	–	4 (3)	19 (1,3 – 24)	68	0 (4)	–	–
CMIT	2 (3)	<LD (<LD – 46)	25	3 (7)	830 (320 – 920)	50	0 (6)	<LD (<LD – <LD)	0	1 (2)	470 (<LD – 950)	–
BIT	7 (4)	72 (13 – 390)	15	7 (5)	23 (6,8 – 490)	46	4 (4)	14 (9,9 – 23)	0	4 (0)	190 (2,4 – 750)	37
OIT	11 (0)	210 (17 – 6 000)	77	10 (2)	61 (0,8 – 50 000)	95	6 (2)	14 (0,6 – 190)	87	4 (0)	190 (28 – 390)	72
DCOIT	3 (6)	4,5 (<LD – 12)	57	0 (12)	–	–	2 (5)	18 (<LD – 40)	–	0 (4)	–	–
ACE	10 (1)	1,5 (0,55 – 3,8)	78	1 (11)	6,3 (6,3 – 6,3)	–	0 (7)	–	100	0 (4)	–	–
DMT	5 (4)	980 (<LD – 170 000)	48	4 (6)	300 (<LD – 1 500)	17	2 (5)	21 (<LD – 730)	0	4 (0)	970 (790 – 1 000)	22
PMT	11 (0)	89 (19 – 800)	34	2 (10)	75 (14 – 140)	–	4 (4)	67 (48 – 79)	60	4 (0)	380 (180 – 1 300)	88
CPMT	8 (1)	8 000 (640 – 79 000)	64	4 (7)	900 (360 – 900)	69	2 (6)	770 (540 – 1 000)	90	3 (1)	1 600 (1 600 – 2 700)	98
BFT	2 (5)	<LD (<LD – 10 000)	50	3 (6)	22 (<LD – 3 300)	50	0 (7)	<LD (<LD – <LD)	–	4 (0)	3 800 (3 300 – 5 200)	100
CBY	0 (11)	–	–	1 (10)	1,7 (1,7 – 1,7)	85	0 (8)	–	–	0 (4)	–	–
TB	9 (2)	1,9 (0,31 – 170)	75	5 (7)	0,91 (0,61 – 8,6)	–	3 (5)	0,93 (0,39 – 2,8)	–	2 (2)	2,8 (1,6 – 4,1)	86

Substance	NS (n=11)			VM (n=12)			D (n=8)			LL (n=4)		
	Quantifiée (NA)	Médiane (min-max)	% Dissous	Quantifiée (NA)	Médiane (min-max)	% Dissous	Quantifiée (NA)	Médiane (min-max)	% Dissous	Quantifiée (NA)	Médiane (min-max)	% Dissous
TBZ	3 (8)	19 (9,5 – 39)	96	2 (10)	9,2 (7,8 – 11)	93	2 (6)	1,6 (0,48 – 2,7)	71	2 (2)	6,6 (4,7 – 8,4)	90
DFB	5 (5)	16 (2,8 – 690)	75	2 (9)	32 (7,5 – 57)	48	2 (5)	2,5 (2,5 – 2,5)	45	0 (4)	–	–
DIU	10 (1)	39 (3,8 – 2 700)	75	7 (5)	2,5 (1,8 – 4,1)	58	3 (5)	1,5 (1,3 – 2,0)	44	4 (0)	6,5 (2,0 – 1 100)	46
HFU	5 (3)	1,1 (<LD – 20)	37	1 (4)	<LD (<LD – 2,4)	69	0 (5)	<LD (<LD – <LD)	100	1 (3)	150 (150 – 150)	93
IPU	2 (9)	1,7 (1,3 – 2,0)	–	1 (11)	2,4 (2,4 – 2,4)	–	0 (8)	–	–	1 (3)	0,65 (0,65 – 0,65)	–
FIP	9 (1)	65 (11 – 1 700)	85	1 (9)	4,3 (<LD – 8,6)	0	3 (5)	23 (17 – 84)	86	3 (0)	32 (<LD – 950)	99

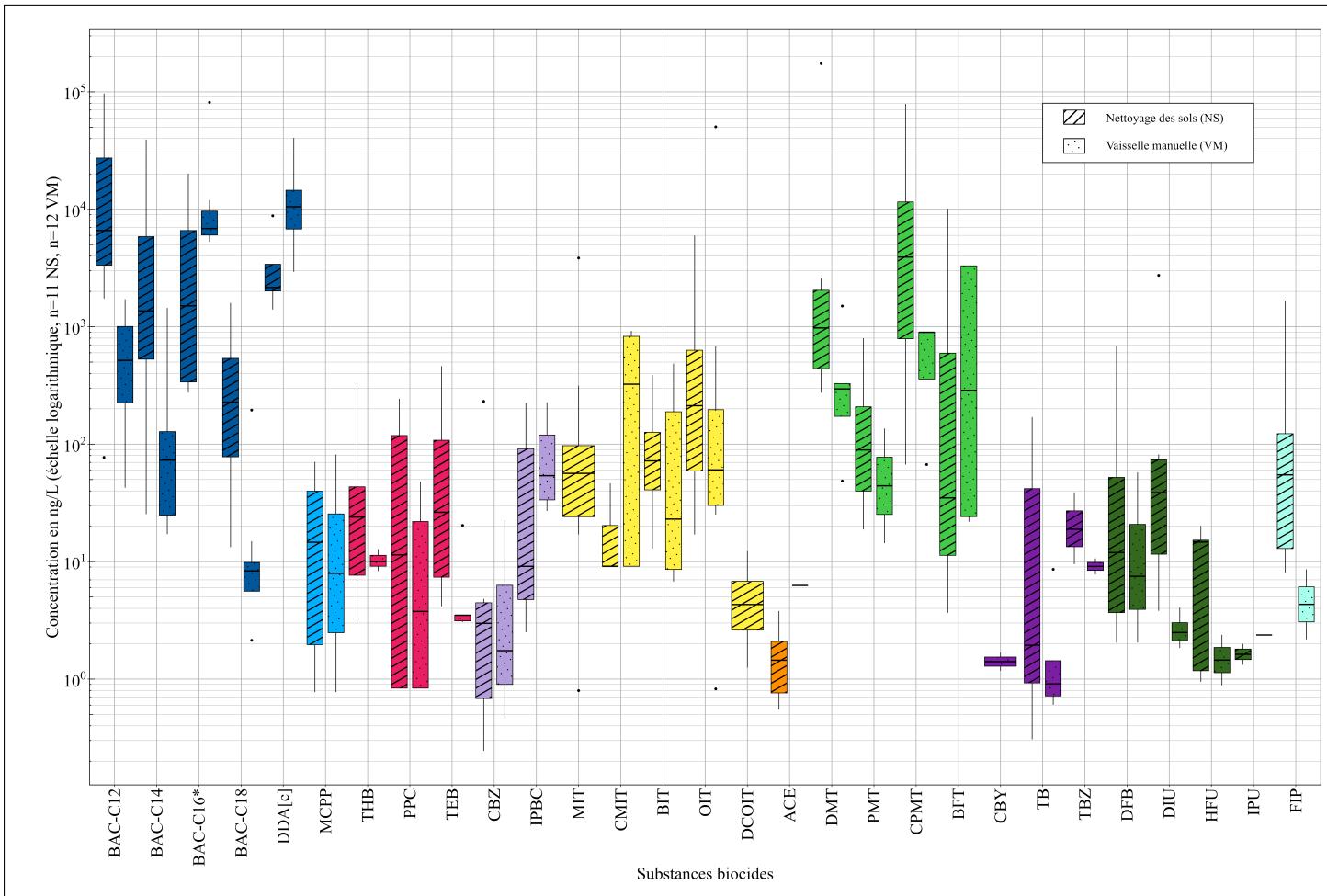


FIGURE V.17 – Concentrations totales (somme des fractions particulaire et dissoute) en substances biocides dans les échantillons de nettoyage des sols (n=11) et de vaisselle manuelle (n=12) représentées à l'aide de boxplot sur une échelle logarithmique en ng/L. Les couleurs représentent les dix familles chimiques. Les boxplot représentent les médianes, les premiers et troisièmes quartiles. Les valeurs dépassant 1,5 fois l'écart interquartile sont considérées comme des outliers et représentées sous la forme de points noirs. Le BAC-C16 n'est pas quantifiable dans la fraction particulaire.

4.5 Déterminants des concentrations mesurées dans les eaux grises

Comme les échantillons d'eaux grises regroupent différents types d'eaux grises qui ont des caractéristiques différentes en termes de paramètres généraux et de substances biocides, le choix a été fait de traiter les métadonnées et les concentrations séparément en fonction des types d'eaux grises. Car elles concernaient moins de dix échantillons, les eaux de douche et de lave-linge ont été écartées. Les substances quantifiées dans au moins 75 % des échantillons de vaisselle manuelle et de nettoyage des sols ont été sélectionnées pour investiguer les liens avec les métadonnées. Les substances sélectionnées pour les eaux de nettoyage des sols sont : **BAC-C12**, **BAC-C14**, **BAC-C16**, **BAC-C18**, **DDA[c]**, **DIU**, **FIP**, **MIT**, **OIT** et **TEB**. Pour les eaux de vaisselle manuelle, ce sont le **BAC-C12**, **BAC-C16** et le **DDA[c]**. Les distributions suivaient toutes une distribution de Weibull. Les résultats des tests de Kendall et de Kruskall-Wallis sont disponibles en Annexe 6, Annexe 7, Annexe 8 et Annexe 9.

4.5.1 Caractéristiques du logement

La Figure V.18 montre l'évolution des concentrations en **BAC-C12** dans les eaux de nettoyage des sols en fonction de la présence de balcon dans le logement. Les balcons représentent un paramètre augmentant nettement la concentration en **BAC-C12**, substances utilisées en mélange avec d'autres ammoniums quaternaires pour désinfecter les surfaces et éliminer des organismes nuisibles comme de la moisissure et de la mousse en extérieur. L'entretien des surfaces extérieures et surtout les produits utilisés pour le réaliser seraient donc sources de contamination parfois fortes dans les eaux grises. La présence de moquette dans les couloirs des parties communes pourrait aussi être une explication de la valeur maximale de **DMT**, atteignant 174 000 ng/L. En effet, comme évoqué précédemment, pour la matrice air intérieur, les pyréthrinoïdes peuvent être utilisés pour favoriser un bon stockage des textiles et de tapisseries, dont les moquettes.

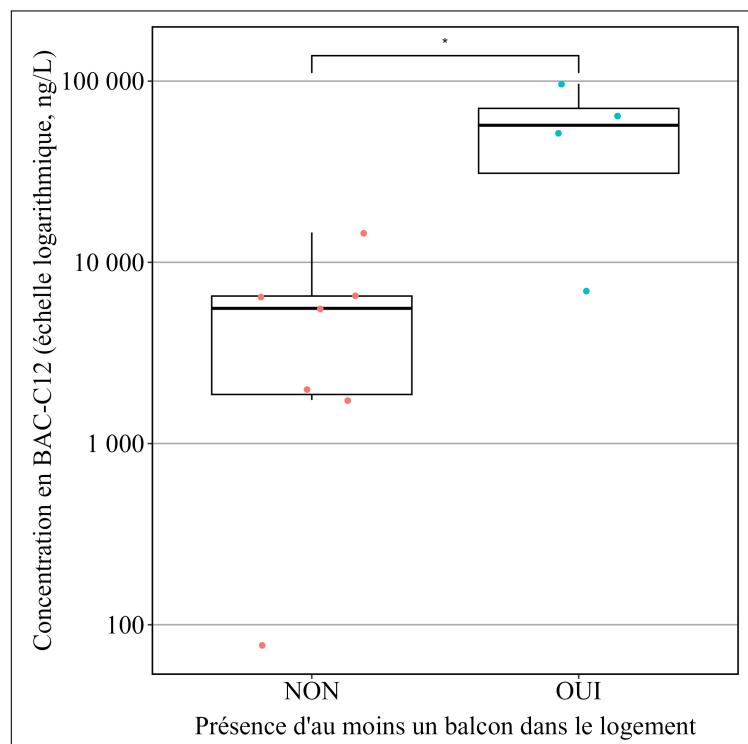


FIGURE V.18 – Concentration en **BAC-C12** dans les eaux de nettoyage des sols en fonction de la présence de balcon dans le logement. L'échelle est logarithmique et en ng/L.

4.5.2 Perception des risques

Les perceptions des risques concernant l'environnement et la santé ont été étudiés dans le cadre du questionnaire. Pour les échantillons de nettoyage des sols, cette perception est statistiquement corrélée avec la concentration en DDA[c] (Figure V.19). Plus les gens sont conscients des risques encourus et sont sensibilisés, plus les concentrations observées sont faibles. Cela peut s'expliquer par les biais de cette étude liée aux catégories socio-professionnelles. Ces informations sont peut-être plus accessibles durant le cursus académique, favorisant des produits moins toxiques en connaissance de cause.

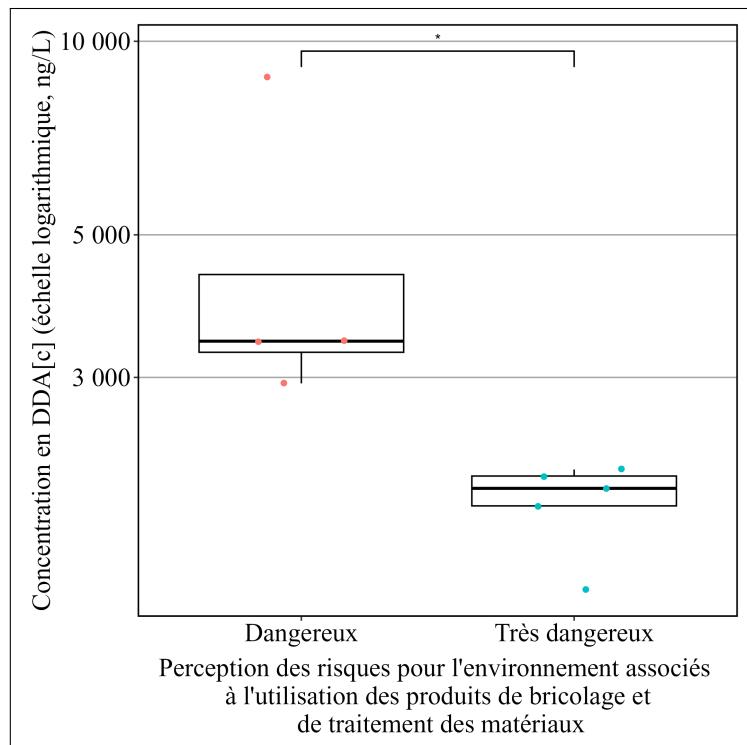


FIGURE V.19 – Concentration en DDA[c] dans les eaux de nettoyage des sols en fonction de la perception des risques pour l'environnement associés à l'utilisation des produits de bricolage et de traitement des matériaux. L'échelle est logarithmique et en ng/L.

4.5.3 Pratiques des habitants

Certaines observations en lien avec des produits mentionnées pour les poussières ressortent également pour les eaux grises. Le logement ID_24 qui présentait la plus forte teneur dans les poussières de fipronil en lien avec un traitement antipuce pour le chat possède également la concentration la plus élevée dans les eaux grises, avec 1 670 ng/L dans les eaux de nettoyage des sols. Le logement ID_31 peut aussi être abordé avec la deuxième concentration la plus forte en CMIT dans des eaux de vaisselle manuelle (830 ng/L). Cet appartement avait été repeint 2-3 mois auparavant dans le cadre d'un emménagement de locataire. La peinture utilisée contenait du MIT, CMIT, BIT et OIT. La pollution des eaux de nettoyage des sols par les isothiazolinones peut également se voir dans le logement ID_27 avec la seconde concentration la plus élevée en OIT (6 000 ng/L) et la concentration la plus forte en MIT (3 800 ng/L). Ces fortes concentrations en isothiazolinones directement en provenance de produits contenant les substances sont aussi à mettre en regard du maximum de concentration dans la fraction particulaire de l'air (6,9 ng/m³). Les substances ne sont donc pas uniquement dans une seule matrice.

5 Conclusions sur la contamination de la sphère domestique

L'objectif principal de ce chapitre était de dresser un état des lieux de la contamination de la sphère domestique pour 29 substances biocides priorisées. Pour y répondre, 35 logements franciliens ont été sélectionnés pour réaliser des prélèvements des trois matrices d'intérêt entre 2021 et 2024. Une base de données inédite des 29 substances biocides a été acquise pour l'air intérieur, les poussières sédimentées et quatre types d'eaux grises (nettoyage des sols, vaisselle manuelle, douche, lave-linge). Elle représente une avancée dans l'optique d'une meilleure compréhension de la contamination en milieu domestique. Une liste de 108 métadonnées sous la forme de variables qualitatives ou quantitatives a été utilisée afin de tenter d'expliquer les variations observées dans les concentrations et les teneurs. Des informations sur les produits utilisés par les particuliers ont également servi dans la compréhension des pratiques et de leurs répercussions sur la contamination.

L'[OIT](#) et l'[IPBC](#) sont les deux substances les plus fréquemment quantifiées dans l'air intérieur et les plus concentrées. Lorsque les données acquises dans cette thèse sont comparées avec la littérature scientifique, aucune valeur maximale ne dépasse les maximums de la bibliographie. Vingt-quatre substances biocides priorisées ont été quantifiées dans l'air intérieur domestique pour la première fois à l'échelle internationale à notre connaissance. Un lien entre un produit utilisé contenant de la [CPMT](#) et les concentrations maximales observées a été établi, tout comme l'influence de travaux de peinture récents qui ont été concomitants avec des concentrations en isothiazolinones élevées. Ces résultats soulignent l'utilité des travaux sur la composition des produits du quotidien ainsi que les conclusions observées dans la bibliographie. Pour les poussières, l'[OIT](#) est la plus fréquemment quantifiée, et les ammoniums quaternaires sont de loin la famille la plus concentrée. À l'exception de cinq substances pour lesquelles il n'y a aucune référence, les teneurs sont généralement concordantes avec les données de la littérature. La présence de fumeurs dans le logement semble influencer les contaminations en augmentant la teneur en [MIT](#). Le fipronil est aussi lié à la présence d'un animal domestique et des produits vétérinaires antipuces. Enfin les ammoniums quaternaires et l'[OIT](#) sont les plus quantifiés avec les pyréthrinoïdes dans les eaux grises (toutes confondues). Les eaux de nettoyage des sols sont plus contaminées que celles de vaisselle manuelle (en nombre de substances quantifiées et en concentrations). Des liens similaires à ce qui a été mis en évidence pour les matrices air et poussière ont été observés : moquettes et pyréthrinoïdes, animal domestique et [FIP](#), peinture et isothiazolinone. Mais une augmentation des ammoniums quaternaires a aussi été observée avec la présence de balcon tout comme une concentration plus forte de [DDA\[c\]](#) dans les logements où les particuliers sont moins sensibilisés aux risques pour l'environnement. En somme, certaines conclusions ressortent. Tout d'abord, les ammoniums quaternaires sont les substances les plus concentrées dans la majeure partie des cas. Les pyréthrinoïdes et les isothiazolinones sont positionnés après en termes de concentration. L'[OIT](#) est la substance la plus fréquemment quantifiée. Des déterminants se dégagent également, comme l'utilisation récente de peintures, de produits insecticides (pyréthrinoïdes), ou des structures du logement en extérieur comme le balcon ou le type de logement.

Chapitre VI

Conséquences de la contamination de la sphère domestique : évaluation de l'exposition et risques sanitaires associés

Sommaire

1	Méthodologie de calcul de l'exposition et du risque	148
2	Approche « pire cas » de l'exposition	150
2.1	Exposition par ingestion de poussières	151
2.2	Exposition par contact cutanée de poussière	153
2.3	Exposition par inhalation d'air	154
2.4	Exposition globale aux substances biocides et contribution de chaque voie d'exposition	155
3	Approche « réaliste » prenant en compte l'absorption des substances	157
4	Conclusions sur l'exposition domestique aux substances biocides et les risques associés	160

Le **Chapitre V** a mis en évidence la contamination en substances biocides des matrices environnementales (air intérieur, poussières sédimentées intérieures, eaux grises) dans la sphère domestique. Cette contamination soulève la question de l'exposition à ces substances et des risques sanitaires associés.

1 Méthodologie de calcul de l'exposition et du risque

Comme les matrices domestiques et notamment l'air et les poussières sédimentées sont contaminées en substances biocides, elles représentent des voies d'exposition pour ces substances avec un risque potentiel pour la santé humaine. L'exposition quotidienne aux substances biocides peut provenir de différentes voies d'exposition : par l'estomac (ingestion), par les poumons (inhalation) et par la peau (contact cutané). Des études sur l'exposition et sur les risques associés sont donc utiles pour comprendre les risques chroniques liés aux usages domestiques de substances biocides mais aussi pour estimer les voies d'exposition majoritaires. Dans le cadre de cette étude, il a été décidé d'étudier l'exposition chronique secondaire pour le grand public. Chronique indique que les prélèvements révèlent la contamination ambiante sur le temps long (en opposition d'aigüe sur le temps court), secondaire que l'exposition se fait en dehors des applications de produits (en opposition de primaire) et grand public indique que l'exposition est étudiée pour des usages et des pratiques non professionnelles (en opposition à l'exposition professionnelle). Seules les expositions liées aux matrices étudiées ont été prises en compte, l'ingestion alimentaire n'a pas été étudiée car elle n'est pas dans le périmètre de la thèse.

Dans la littérature scientifique, une manière d'évaluer les risques en lien avec la contamination est de calculer un quotient de risque, c'est-à-dire de comparer une valeur d'exposition propre à un scénario avec une valeur toxicologique de référence (**VTR**) [Yang, 2022]. Celle-ci doit être en cohérence avec le scénario sélectionné. Dans notre cas, une **VTR** comme l'**AEL** (dose d'exposition acceptable) correspond au scénario d'exposition chronique secondaire pour le grand public. Ces **AEL** sont disponibles dans les rapports d'évaluation des réglementations phytopharmaceutique et biocide, rapports qui visent à autoriser la mise sur le marché d'un produit tout en vérifiant que la balance bénéfices/risques est favorable. Ainsi, le **Tableau VI.1** recense les **AEL** des substances biocides priorisées. Au total, 22 substances sélectionnées possèdent des rapports d'évaluation contenant une **AEL** (en ng/kg pc/j, pc pour poids corporel).

TABLE VI.1 – Dose d'exposition acceptable (**AEL**) issus des rapports d'évaluation réglementaires biocide et phytopharmaceutique (en nanogrammes par kilo de poids corporel/jour).

Substances	AEL (ng/kg pc/j)	Réglementation
ACE	70 000	Phytopharmaceutique
BFT	7 500	Biocide
BIT	25 000	Biocide
CBY	80 000	Biocide
CBZ	30 000	Biocide
CPMT	22 000	Biocide
DCOIT	20 000	Biocide
DFB	4 000	Biocide
DIU	7 000	Phytopharmaceutique
DMT	7 500	Biocide
FIP	200	Biocide
HFU	5 000	Biocide
IPBC	200 000	Biocide

Substances	AEL (ng/kg pc/j)	Réglementation
IPU	15 000	Phytopharmaceutique
MCPP	40 000	Phytopharmaceutique
MIT	27 000	Biocide
OIT	56 000	Biocide
PMT	50 000	Biocide
PPC	300 000	Biocide
TBZ	3 200	Phytopharmaceutique
TEB	30 000	Biocide
THB	100 000	Phytopharmaceutique

Les substances qui ne possèdent pas de valeur d'**AEL** ne sont soit pas dans ces règlements, soit les rapports d'évaluation n'ont pas d'étude sur l'exposition et la toxicité. Dans ce cas, une alternative est d'utiliser la formule fournie par l'**ANSES** qui permet de calculer une **AEL** en dérivant une **NOAEL** (dose sans effet observable) par des facteurs d'incertitudes (Équation VI.1). Le Tableau VI.2 résume les quatre substances ou mélanges de substances concernés par le calcul d'une **AEL** avec **NOAEL**.

$$VTR = AEL = \frac{NOAEL}{UF_A \times UF_H \times UF_{L/B} \times UF_S \times UF_D} = \frac{NOAEL}{UF_{TOT}} \quad (\text{VI.1})$$

VTR = valeur toxicologique de référence.

NOAEL = dose sans effet nocif observable en ng/kg pc/j.

UF_A = facteur d'incertitude lié à l'application de résultats issus d'une étude animale sur les humains. La valeur utilisée est 10 (sans unité).

UF_H = facteur d'incertitude prenant en compte la différence de réponse des individus au sein d'une population. La valeur utilisée est 10 (sans unité).

UF_{L/B} = facteur d'incertitude lié à l'utilisation d'une LOAEL à la place d'une NOAEL. Pour une NOAEL, la valeur utilisée est 1 (sans unité).

UF_S = facteur d'incertitude à appliquer lorsque la NOAEL utilisée est établie pour une exposition subchronique. La valeur utilisée pour une exposition subchronique est 10, et pour une exposition chronique 1 (sans unité).

UF_D = facteur d'incertitude prenant en compte d'autres facteurs d'incertitude. La valeur utilisée est 10 (sans unité).

UF_{TOT} = valeur résultant de la multiplication de la totalité des facteurs d'incertitude (sans unité).

TABLE VI.2 – Dose d'exposition acceptable (AEL) calculées avec [Équation VI.1](#) à partir de NOAEL.

Substances	NOAEL (ng/kg pc/j)	UFS	UF _{TOT}	AEL calculée (ng/kg pc/j)	Référence
BAC-C12-C16	44 000 000	1	1 000	44 000	Rapport d'évaluation biocide
CMIT/MIT	6 280 000	10	10 000	628	([CIR, 1992])
DDAC	27 000 000	1	1 000	27 000	Rapport d'évaluation biocide
TB	100 000	1	1 000	100	([CIRCABC, 2011])

Afin de calculer les doses estimées absorbées quotidiennes (EDI, de l'anglais Estimated Daily Intake), une formule spécifique à chaque voie d'exposition (ingestion de poussières, inhalation et contact cutané avec les poussières) est utilisée et décrite dans les paragraphes suivants. Le quotient de risque (HQ, de l'anglais Hazard Quotient) est donc calculé en faisant le rapport entre l'EDI et l'AEL ([Équation VI.2](#)). Dans le cadre de cette thèse, les valeurs de HQ inférieures à 10^{-3} seront associées à une plage de sécurité élevée, les valeurs entre 10^{-3} et 10^{-1} à une plage de sécurité modérée, les valeurs entre 10^{-1} et 1 à une plage de sécurité faible et supérieures à 1 à une plage de sécurité très faible. Comme les paramètres servant à calculer les EDI sont variables en fonction du profil de la personne exposée, plusieurs profils sont considérés dans cette étude et leurs caractéristiques sont décrites dans le [Tableau VI.3](#).

$$HQ = \frac{EDI}{AEL} \quad (\text{VI.2})$$

TABLE VI.3 – Caractéristiques des cinq profils de personnes exposées étudiés. Les poids sont issus de ([Johnson-Restrepo, 2009]).

Profils	Bébé	Bambin	Enfant	Adolescent	Adulte
Âge (année)	<1	1 – 5	6 – 11	12 – 19	>20
Poids corporel (kg)	5	16	29	52	65

2 Approche « pire cas » de l'exposition

Une première approche de l'exposition à des substances polluantes consiste à établir des scénarios et utiliser les valeurs les plus discriminantes pour les paramètres. Cela permet d'évaluer le risque maximal encouru de manière rapide. Suite à cette première évaluation, si le résultat ne dépasse pas les seuils fixés, alors le risque est considéré faible. Si le résultat s'approche des seuils ou les dépassent, alors une deuxième approche en adaptant les paramètres à une exposition plus réaliste permet d'évaluer le risque réel encouru. Dans cette thèse, l'objectif est de calculer des EDI pour chaque voie d'exposition et de les comparer aux AEL recensées ou calculées précédemment. Le calcul des EDI pour les trois voies d'exposition implique le coefficient de temps passé dans le logement (valeur entre 0 et 1, 1 correspondant à 24h dans le logement) et la fraction absorbée (valeur entre 0 et 1, 1 étant une absorption complète de la substance). Dans le cadre de l'approche pire cas, ces deux paramètres prennent la valeur 1 pour le calcul des EDI. Enfin, la médiane et le maximum des concentrations et teneurs seront considérés dans le but d'observer leur influence sur le calcul des EDI.

2.1 Exposition par ingestion de poussières

La voie d'exposition par ingestion de poussières sédimentées est, après la voie d'ingestion alimentaire, la voie la plus susceptible de contribuer au risque [Johnson-Restrepo, 2009]. L'estimation de l'exposition par ingestion de poussières sédimentées est réalisée avec la teneur dans les poussières selon [Équation VI.3](#). Le taux d'ingestion de poussières est dépendant du profil de l'individu considéré pour l'exposition. Les valeurs de taux d'ingestion de poussières sont de 0,02 g/j pour les bébés, 0,1 g/j pour les bambins et 0,05 g/j pour les enfants, les adolescents et les adultes [Environmental Assessment, 1997].

$$EDI_{DUST-INGESTION} = \frac{C \times DIR \times EF \times F_{ing}}{BW} \quad (\text{VI.3})$$

EDI_{DUST-INGESTION} = estimation de la dose quotidienne ingérée en ng/kg pc/j.

C = teneurs dans les poussières en ng/g.

DIR = taux d'ingestion de poussières en g/j (de l'anglais Dust Ingestion Rate).

EF = fraction d'exposition sans unité entre 0 et 1. La valeur 1 représente une exposition sur la journée entière, 0 pour une absence d'exposition.

F_{ing} = fraction absorbée par l'estomac sans unité entre 0 et 1. La valeur 1 représente une absorption de 100 % des polluants.

BW = poids corporel en kg (de l'anglais Body Weight).

La [Figure VI.1](#) présente les quotients de risque pour l'ingestion de poussière selon le profil et la teneur sélectionnée. Parmi les 26 substances et mélanges biocides possédant une [AEL](#), sept sont dans la zone de sécurité modérée (jaune) et le [FIP](#) est dans la zone de sécurité faible (orange), les autres ne présentent pas de risque (verte). Les profils sont pour chaque substance ordonnés de manière similaire. Le [HQ](#) pour les adultes et les teneurs médianes est le plus faible et celui pour les bambins et les teneurs maximales est le plus élevé. Cette conclusion est en accord avec la littérature scientifique qui a démontré que l'ingestion de poussières était une voie d'exposition majeure [Butte, 2002]. Le comportement « main-bouche » des enfants est en effet source d'exposition aux micropolluants dans les poussières [Overdahl, 2023]. La [Figure VI.2](#) présente une comparaison pour le scénario le plus risqué concernant l'ingestion de poussière (bambin avec les teneurs maximales) entre les données de cette thèse et la bibliographie. Les données de la bibliographie sont issues du paragraphe [4.2](#) en enlevant les références qui étudient la contamination aiguë lors d'application de produits par exemple. En prenant en compte les données de la bibliographie, onze substances ou mélanges sont la zone de sécurité modérée, deux dans la zone de sécurité faible ([PMT](#) et [CPMT](#)) et le [FIP](#) dans la zone de sécurité très faible. Les quotients de risque de cette étude sont inférieurs à au moins un quotient de la bibliographie pour seize substances ou mélanges. Ils les dépassent pour quatre substances et sont les premiers quotients de risque calculés pour six substances.

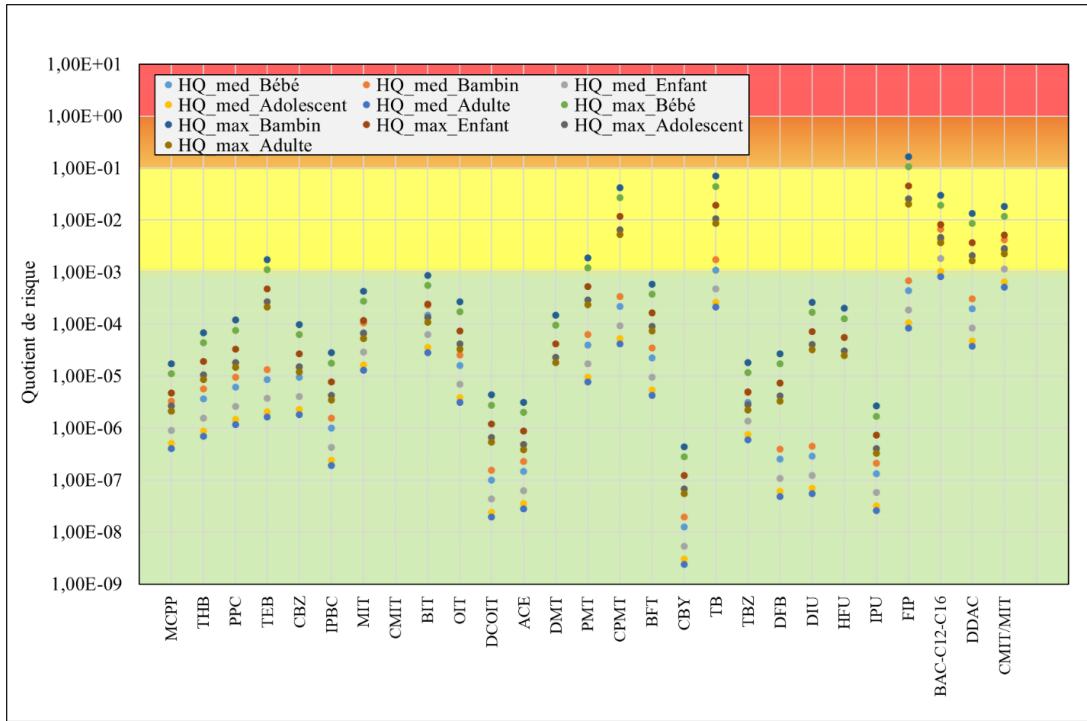


FIGURE VI.1 – Quotient de risque pour l'ingestion de poussières dans une approche pire cas pour les cinq profils et les teneurs médianes et maximales. Échelle logarithmique.

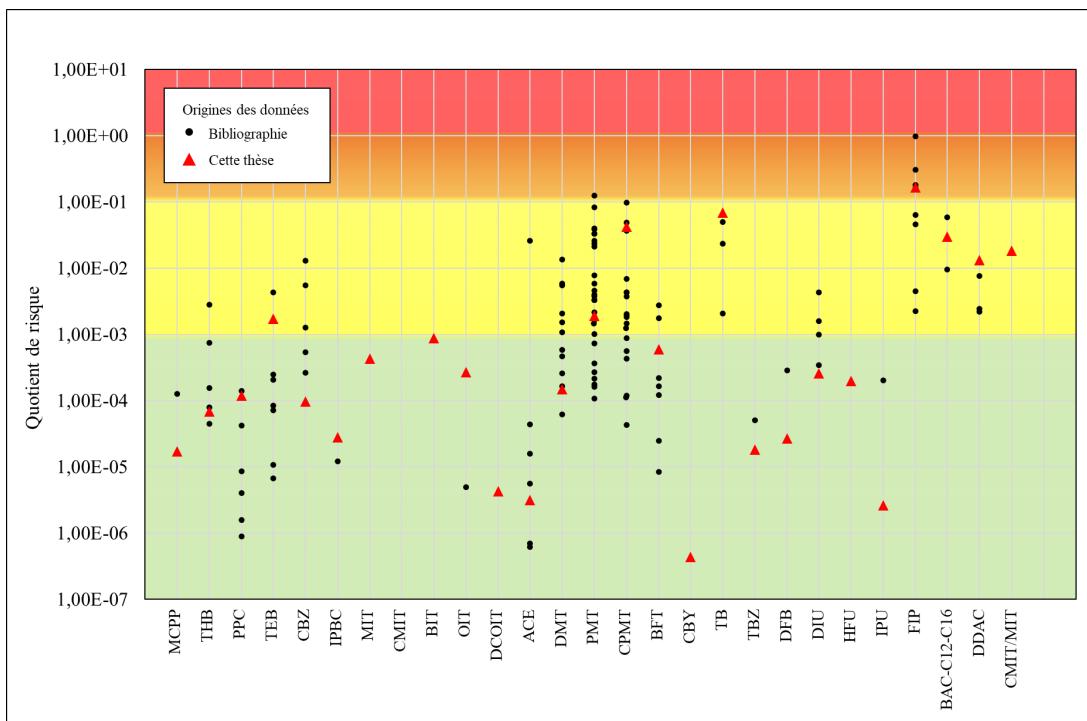


FIGURE VI.2 – Quotient de risque pour l'ingestion de poussières dans une approche pire cas pour les bambins et les teneurs maximales. Les points noirs correspondent au risque calculé à partir de données de la bibliographie et les triangles rouges représentent le risque calculé à partir des données de cette étude. Échelle logarithmique.

2.2 Exposition par contact cutanée de poussières

Le calcul de l'exposition aux poussières par contact cutané est réalisé avec la formule présentée dans l'[Équation VI.4](#). La surface de peau exposée par jour est dépendante du profil de l'individu. Les surfaces considérées sont celles des mains, des jambes et des bras pour l'individu exposé. Les valeurs sont de 2 020 cm²/j pour les bébés, 4 230 cm²/j pour les bambins, 7 030 cm²/j pour les enfants, 11 320 cm²/j pour les adolescents et 13 770 cm²/j pour les adultes [Bussard, 2011].

$$EDI_{DUST-DERMAL} = \frac{C \times SA \times DAS \times EF \times F_{der}}{BW} \quad (\text{VI.4})$$

$EDI_{DUST-DERMAL}$ = estimation de la dose quotidienne absorbée par la peau en ng/kg pc/j.

C = teneurs dans les poussières en ng/g.

SA = surface de peau exposée par jour en cm²/j.

DAS = masse de poussière qui adhère à la peau en g/cm². Valeur égale à 0,000096 g/cm² [Johnson-Restrepo, 2009].

F_{ing} = fraction absorbée par la peau sans unité entre 0 et 1.

La [Figure VI.3](#) présente les quotients de risque pour le contact cutané avec les poussières. Neuf substances sont dans la zone de sécurité modérée, quatre substances dans la zone de sécurité faible ([CPMT](#), [TB](#), [BAC-C12-C16](#) et [CMIT/MIT](#)) et le [FIP](#) est dans la zone de sécurité très faible. Les quotients les plus élevés sont obtenus pour les teneurs maximales et le profil des bébés. La [Figure VI.4](#) montre la comparaison entre les quotients de risques calculés à partir des données de la littérature et les données de cette thèse pour le profil le plus à risques (ici le bébé). Deux substances passent dans la zone de sécurité faible avec les données de la littérature scientifique ([ACE](#) et [PMT](#)).

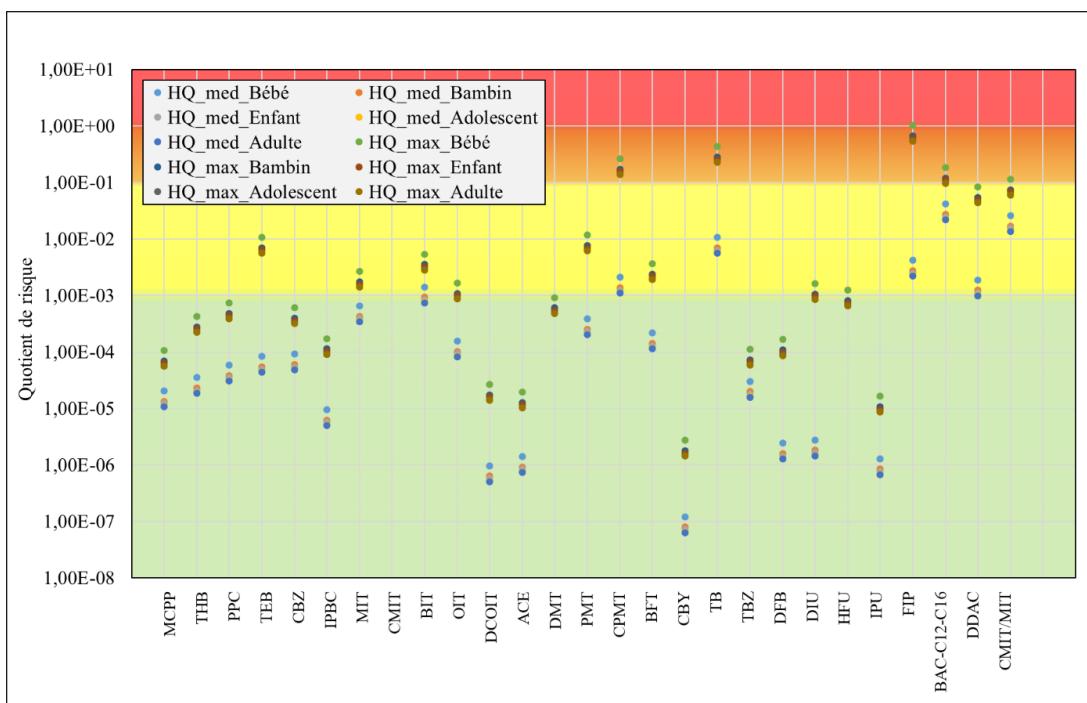


FIGURE VI.3 – Quotient de risque pour le contact cutané avec les poussières dans une approche pire cas pour les cinq profils et les teneurs médianes et maximales. Échelle logarithmique.

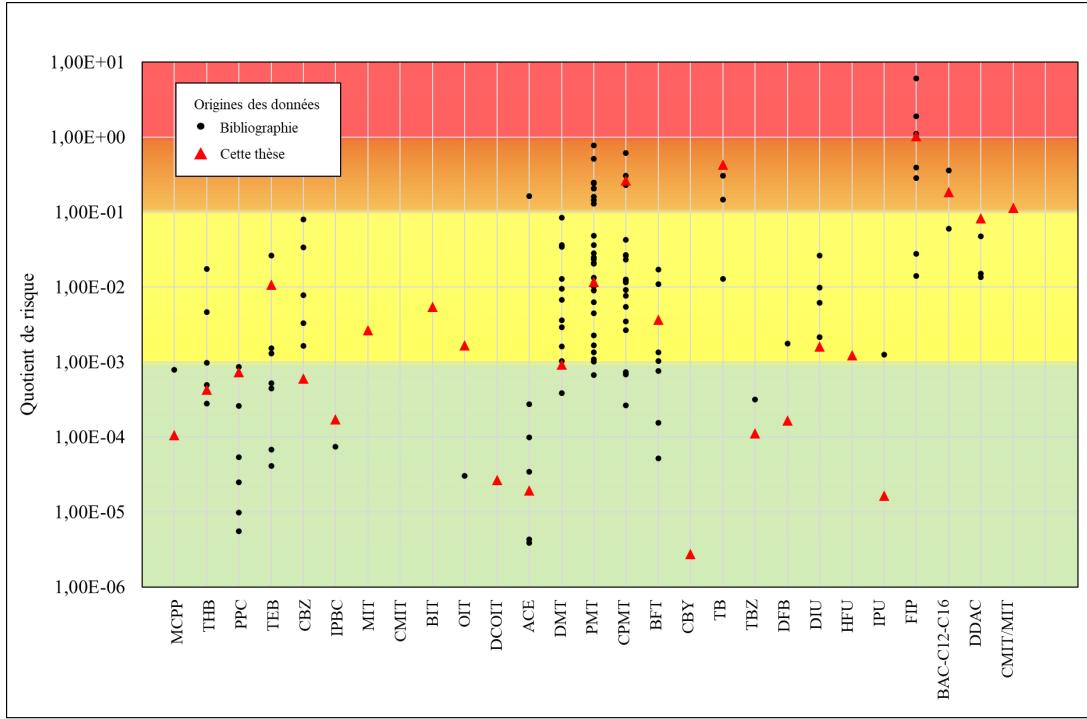


FIGURE VI.4 – Quotient de risque pour le contact cutané avec les poussières dans une approche pire cas pour les bébés et les teneurs maximales. Les points noirs correspondent au risque calculé à partir des données de la bibliographie et les triangles rouges représentent le risque calculé à partir des données de cette étude. Échelle logarithmique.

2.3 Exposition par inhalation d'air

L'exposition par inhalation des **PM10** est calculée à l'aide de [Équation VI.5](#). Le paramètre du taux d'inhalation d'air est le seul à varier selon le profil de l'individu. Il vaut $4,06 \text{ m}^3/\text{j}$ pour un bébé, $7,9 \text{ m}^3/\text{j}$ pour un bambin, $9,14 \text{ m}^3/\text{j}$ pour un enfant, $13,69 \text{ m}^3/\text{j}$ pour un adolescent et $17,41 \text{ m}^3/\text{j}$ pour un adulte [Bussard, 2011].

$$EDI_{INHALATION} = \frac{C \times AIR \times EF \times F_{inh}}{BW} \quad (\text{VI.5})$$

$EDI_{INHALATION}$ = estimation de la dose quotidienne inhalée en ng/kg pc/j .

C = concentrations dans les **PM10** en ng/m^3 .

AIR = taux d'inhalation d'air en m^3/j .

F_{inh} = fraction absorbée par les poumons sans unité entre 0 et 1.

La [Figure VI.5](#) présente les quotients de risque liés à l'inhalation de **PM10** présentes dans l'air. La plage de sécurité est élevée pour toutes les substances et mélanges biocides priorisés à l'exception du mélange **CMIT/MIT** pour lequel la zone de sécurité est modérée. Le profil le plus exposé est celui du bébé.

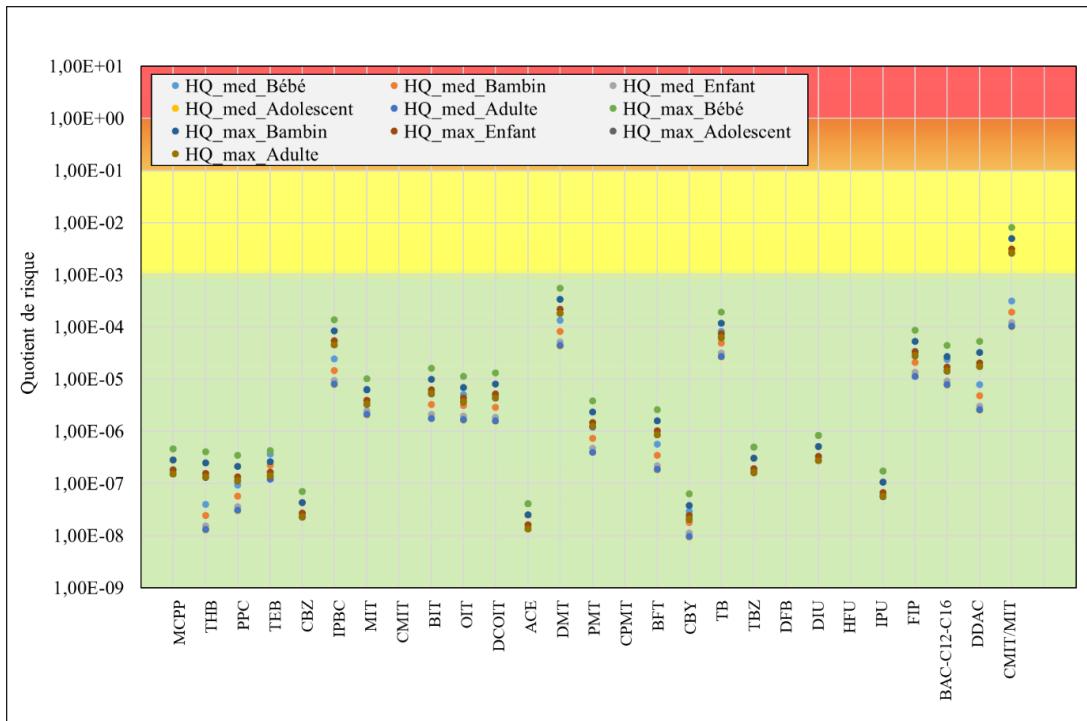


FIGURE VI.5 – Quotient de risque pour l'inhalation de **PM10** dans une approche pire cas pour les cinq profils et les concentrations médianes et maximales. Échelle logarithmique.

2.4 Exposition globale aux substances biocides et contribution de chaque voie d'exposition

Il est possible de calculer un quotient de risque global qui prend en compte toutes les voies d'exposition en même temps. La méthode consiste simplement à additionner les trois **EDI** (Équation VI.6). Le résultat est ensuite comparé à l'**AEL** de chaque substance pour obtenir le **HQ**. Les résultats présentés sur la Figure VI.6 montrent que dix substances sont dans la zone de sécurité modérée, quatre substances dans la zone de sécurité faible et le **FIP** dans la zone de sécurité très faible. Le profil le plus exposé est celui du bébé.

$$EDI_{GLOBAL} = EDI_{DUST-INGESTION} + EDI_{DUST-DERMAL} + EDI_{INHALATION} \quad (\text{VI.6})$$

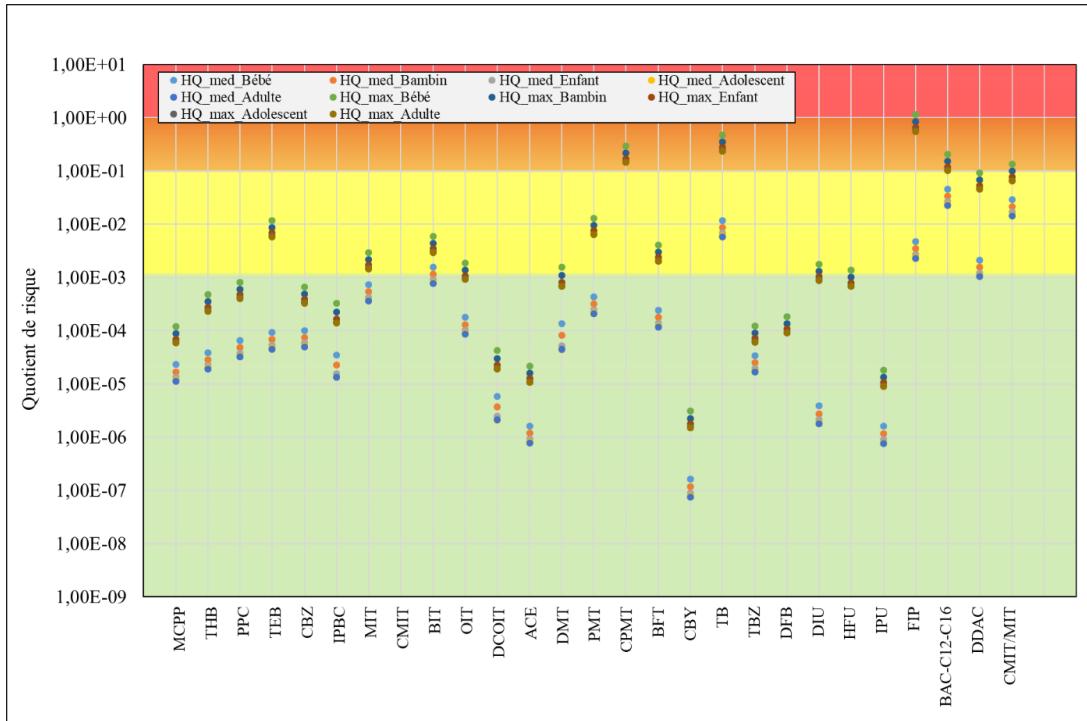


FIGURE VI.6 – Quotient de risque pour l'ingestion et le contact cutané aux poussières, ainsi que l'inhalation de **PM10** dans une approche pire cas pour les cinq profils et les concentrations et teneurs médianes et maximales. Échelle logarithmique.

Le profil du bébé étant le plus à risque, une contribution des différentes voies d'exposition a été calculée pour vérifier qu'elle est la voie qui expose le plus le bébé aux substances. Les contributions sont présentées sur la Figure VI.7. L'ingestion de poussières est aux alentours de 10 % pour toutes les substances. La contribution de l'inhalation est négligeable, sauf pour l'**IPBC** (40 %), le **DCOIT** et la **DMT** (30 %). Le contact cutané est donc, dans l'approche pire cas, la voie d'exposition principale pour toutes les substances étudiées.

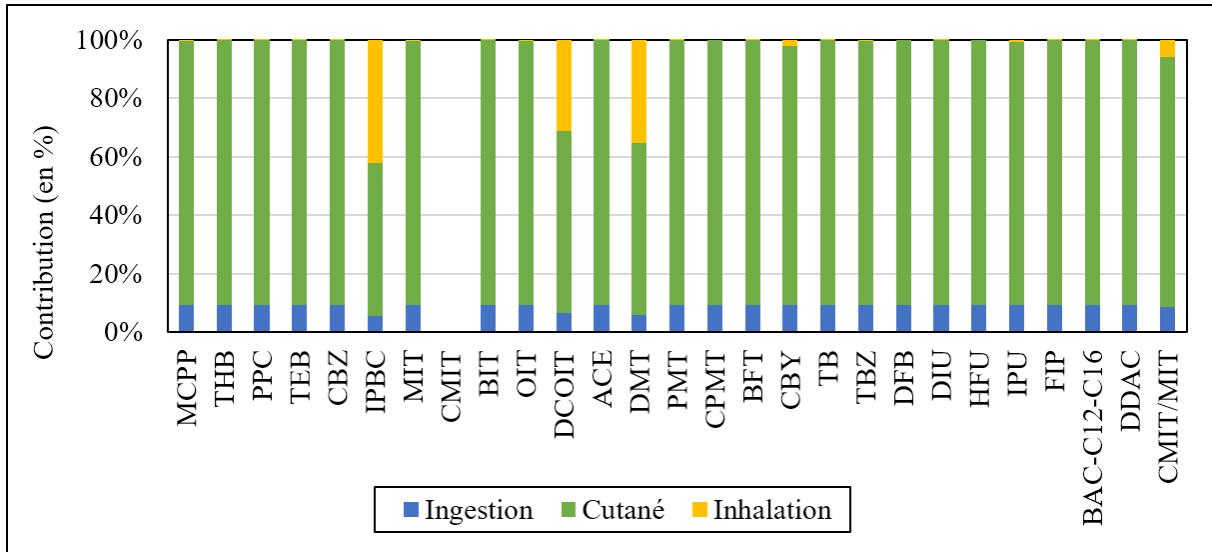


FIGURE VI.7 – Contribution des différentes voies d'exposition au risque global pour le profil des bébés (approche pire cas).

3 Approche « réaliste » prenant en compte l'absorption des substances

Après avoir identifié les substances qui représentaient un risque pour les différents profils ainsi que la voie d'exposition principale de l'approche pire cas, l'objectif est maintenant de prendre en compte les spécificités de chaque substance et notamment leur capacité à passer dans le corps humain. Pour cela, des fractions d'absorption issues des rapports d'évaluation biocide et phytopharmaceutique pour les trois voies d'exposition ont été utilisées lorsqu'elles étaient disponibles. Les valeurs sont présentées dans le Tableau VI.4. Le coefficient d'exposition qui correspond au temps passé dans les logements est également ajusté pour correspondre à la réalité. Le temps moyen passé par jour dans les logements est de 16h [Zeghnoun, 2010]. Le coefficient **EF** prend donc la valeur 1/3 pour l'approche réaliste.

TABLE VI.4 – Fractions d'absorption des trois voies d'exposition pour chaque substance. Les fractions en rouge sont considérées égales à 1 en raison de l'absence de données dans les rapports.

Substance	F_{ing}	F_{der}	F_{inh}	Rapport d'évaluation
MCPP	0,9	0,2	1	Phytopharmaceutique
THB	0,75	0,1	1	Phytopharmaceutique
PPC	0,86	0,09	1	Biocide
TEB	1	0,5	1	Biocide
CBZ	1	0,106	1	Biocide
IPBC	0,9	0,3	1	Biocide
MIT	0,53	0,75	1	Biocide
CMIT	1	0,67	1	Biocide
BIT	1	0,5	1	Biocide
OIT	0,7	1	1	Biocide
DCOIT	0,2	0,06	1	Biocide
ACE	0,96	0,337	1	Phytopharmaceutique

3. Approche « réaliste » prenant en compte l'absorption des substances

Substance	F _{ing}	F _{der}	F _{inh}	Rapport d'évaluation
DMT	0,75	0,1	1	Biocide/Phytopharmaceutique
PMT	1	0,03	1	Biocide
CPMT	0,57	0,13	1	Biocide
BFT	0,5	0,114	1	Biocide
CBY	0,5	0,05	1	Biocide
TB	1	1	1	-
TBZ	1	1	1	-
DFB	0,33	0,06	1	Biocide
DIU	1	1	1	-
HFU	0,9	0,125	1	Biocide
IPU	0,9	0,17	1	Phytopharmaceutique
FIP	1	0,11	1	Biocide
BAC-C12-C16	0,1	0,1	1	Biocide
DDAC	0,1	0,1	1	Biocide
CMIT/MIT	1	1	1	-

Le quotient de risque global pour les cinq profils est présenté sur la [Figure VI.8](#). Quatorze substances ne représentent pas de risque identifié (zone de sécurité élevée). Dix substances sont présentes dans la zone de sécurité modérée. La **TB** et le **FIP** sont dans la zone de sécurité faible. Le résultat présentant le **TB** qui possède le risque le plus élevé est à tempérer en raison du manque d'informations des fractions d'absorption le concernant. De manière générale, le profil le plus exposé est celui du bébé (pour 19 substances), mais celui du bambin l'est pour certaines substances (neuf au total). En regardant la contribution des trois voies d'exposition pour le profil du bébé ([Figure VI.9](#)), les voies d'exposition principales changent selon les substances. L'**IPBC**, le **DCOIT** et la **DMT** sont majoritairement présents à travers l'inhalation. La **PMT** est majoritairement absorbée par l'ingestion des poussières. Les 22 autres substances sont principalement absorbées par le contact cutané. Le même graphique pour les bambins montre les mêmes résultats avec une augmentation de la contribution de l'ingestion de 10 à 20 % selon la substance, modifiant donc pour certaines la voie principale d'exposition.

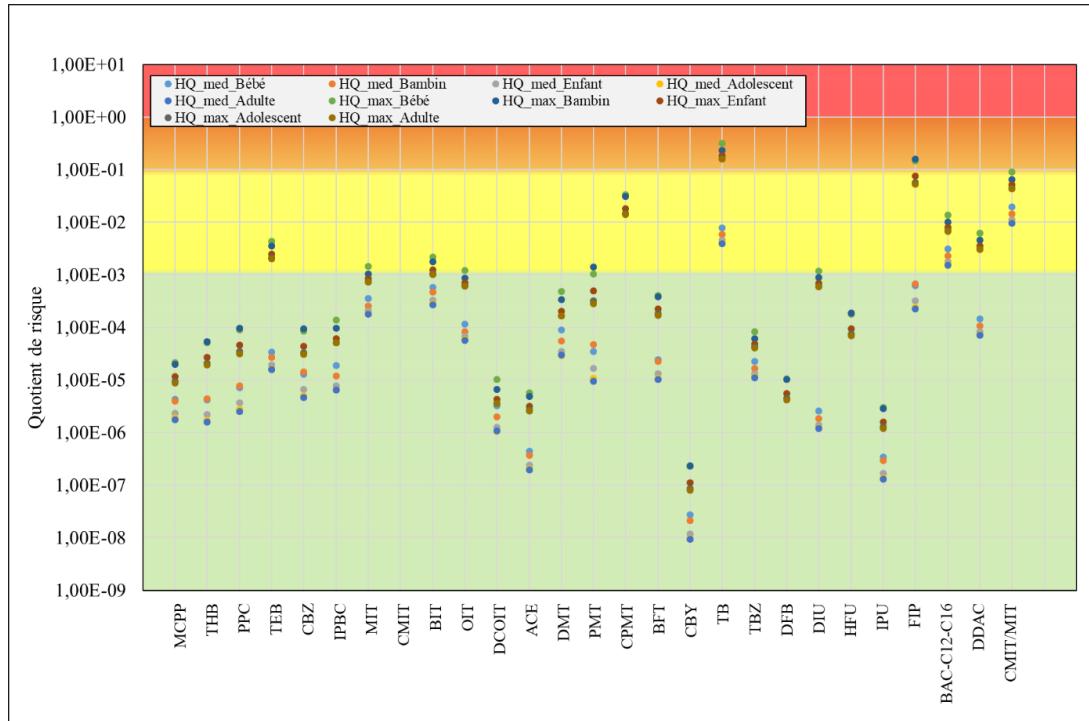


FIGURE VI.8 – Quotient de risque pour l'ingestion et le contact cutané aux poussières, ainsi que l'inhalation de **PM10** dans une approche réaliste pour les cinq profils et les concentrations et teneurs médianes et maximales. Échelle logarithmique.

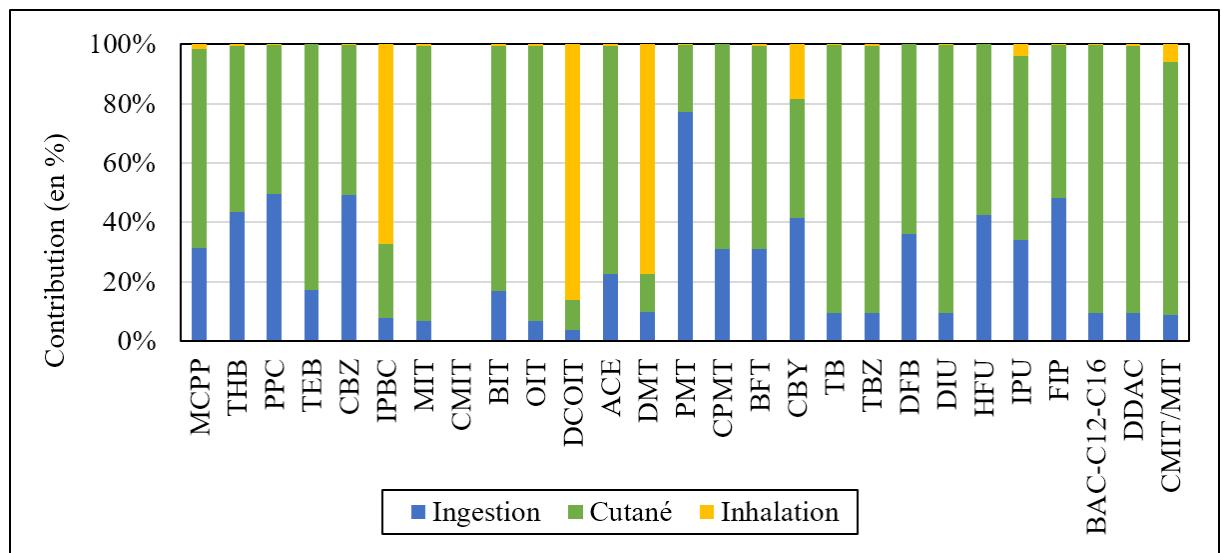


FIGURE VI.9 – Contribution des différentes voies d'exposition au risque global pour le profil des bébés (approche réaliste).

4 Conclusions sur l'exposition domestique aux substances biocides et les risques associés

À travers l'approche « pire cas », l'objectif était d'identifier de manière rapide les substances susceptibles de représenter un risque avec une zone de sécurité faible à très faible pour les profils d'individus concernés. Pour compléter cette approche, des paramètres plus réalistes ont permis de confirmer certaines contaminations entraînant un risque modéré. Les résultats en situation fictive de « pire cas » combinant les trois voies d'exposition montrent la zone de sécurité faible pour les cinq profils étudiés avec la **CPMT**, la **TB** et les chlorures de benzalkoniums en mélange. Le profil du bébé est systématiquement le plus à risque, notamment pour le **FIP**, unique substance qui est située dans la zone de sécurité très faible. En s'approchant d'une situation d'exposition chronique secondaire plus réaliste, les données présentent des expositions plus faibles. Cependant, la **TB** représente toujours un risque avec une plage de sécurité faible pour les cinq profils et le **FIP** pour les deux profils les plus jeunes (bébé et bambin). En comparant les voies d'exposition entre elles, la voie cutanée est la voie d'exposition principale, suivie de l'ingestion de poussières (qui est majoritaire seulement pour la **PMT**). L'inhalation est minoritaire pour la plupart des substances biocides priorisées à l'exception de l'**IPBC**, le **DCOIT** et la **DMT**. Les populations les plus exposées aux risques sont le plus souvent les bébés de moins d'un an, et également les bambins entre 1 et 5 ans. Cela s'explique par la présence du comportement main-bouche chez les plus jeunes, pouvant induire une ingestion supérieure de poussières sédimentées [Overdahl, 2023].

Il est à noter que ces approches de risque sont menées substances par substances sans prendre en compte l'effet cocktail.

Chapitre VII

Conclusions et perspectives de recherche

Sommaire

1	Principaux enseignements de cette thèse	162
2	Perspectives de recherche	163

1 Principaux enseignements de cette thèse

Cette étude sur 29 substances biocides dans l'environnement intérieur met en avant une problématique complexe de par la diversité des usages concernés. Les différentes réglementations européennes concernées par ces substances et qui ont été étudiées montrent toute la difficulté d'étudier ces substances pour lesquelles des listes variées d'autorisations et d'interdictions existent selon les usages. La sphère domestique se révèle être un lieu contaminé par les substances biocides qui n'avaient précédemment été étudiées qu'au travers des substances présentes dans les matériaux du bâtiment et les produits phytopharmaceutiques. L'étude de la littérature sur les données existantes de concentrations et teneurs dans les matrices de la sphère domestique (air intérieur, poussières sédimentées et eaux grises) a fait ressortir un manque dans les recherches sur la contamination domestique. La priorité est donnée aux pyréthrinoïdes dans la bibliographie, au détriment des autres substances.

Des comparaisons qualitative et quantitative des usages ont été menées dans cette thèse, en abordant dans un premier temps les bases de données nationales réglementaires de consommation pour les secteurs biocides, phytopharmaceutiques et pharmaceutiques (le secteur vétérinaire étant un proxy de la consommation basée sur le chiffre d'affaires). Ces usages ont pu tous être rapportés à des quantités de substances actives pour pouvoir comparer les ordres de grandeur entre eux et déterminer des usages principaux en termes de quantité en France. Cette comparaison a permis de montrer que les biocides et les phytopharmaceutiques sont les deux usages principaux pour les dix familles chimiques étudiées (cinq chacun). Dans un second temps, une étude dans les grandes surfaces a permis la création d'une base de données inédite sur la présence des 29 substances dans les produits du quotidien. Celle-ci a donné la possibilité de conclure sur l'ubiquité des isothiazolinones dans les produits destinés au grand public, avec des ammoniums quaternaires très présents dans les désinfectants et lingettes ainsi que les pyréthrinoïdes très présents dans les insecticides. Enfin, une enquête à l'échelle nationale a donné l'opportunité d'investiguer les pratiques et la perception des risques concernant les substances biocides. Le questionnaire mis en place est à l'origine de nombreuses métadonnées qui ont servi dans l'analyse des déterminants de la contamination en substances biocides de la sphère domestique.

Une méthode analytique validée complète a été mise en place. La méthode de quantification étant déjà prête avant le début de cette thèse, l'accent a été mis sur une méthode robuste de prélèvement d'air et la construction de protocoles validés. En effet, l'air et les poussières ne faisant pas partie des matrices habituellement analysées au LEESU, il a fallu se renseigner sur les protocoles existants et développer une méthode pour valider le prélèvement, la préparation et l'extraction pour l'air intérieur et les poussières. La base de données inédite sur les 29 substances biocides a montré une ubiquité des substances biocides priorisées dans la sphère domestique, les ammoniums quaternaires et les pyréthrinoïdes se distinguant par leurs concentrations élevées, suivis des isothiazolinones. Les matrices poussières sédimentées et eaux grises sont particulièrement contaminées en substances biocides, tandis que l'air présente moins de substances biocides quantifiées. Des déterminants comme le type de logements, les pratiques domestiques (composition des produits domestiques) ou encore les matériaux présents (moquette) et la présence d'animaux domestiques expliqueraient les différences de concentrations.

Les données de contamination obtenues ont permis de mener une première évaluation des risques sanitaires. Pour cela, une estimation de la dose quotidienne absorbée a été comparée à des valeurs toxicologiques de référence issues de rapports réglementaires. Trois voies d'exposition ont été étudiées : l'ingestion de poussières, le contact cutané de poussières et l'inhalation d'air, notamment des **PM10**. L'approche « pire cas » a permis d'identifier les substances potentiellement à risque. Après avoir pris en compte les facteurs d'absorption propres à chaque substance et chaque voie d'exposition, ainsi que le temps passé dans les logements, deux substances se situent dans la zone de sécurité faible : la **TB**

(pour les cinq profils) et le **FIP** (pour les bébés et les bambins). De manière générale, les deux profils correspondant aux plus jeunes, à savoir regroupant les individus de moins de cinq ans, sont les plus exposés. Une variabilité entre les substances et également entre les profils d'individus a été observée à propos de la voie d'exposition principale. De manière générale, l'exposition cutanée est majoritaire. L'**IPBC**, le **DCOIT** et la **DMT** sont cependant majoritairement absorbés par inhalation, et la **PMT** par ingestion de poussières.

2 Perspectives de recherche

Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse ouvrent la voie à de nombreuses perspectives de recherche dans le but d'approfondir la compréhension des usages, de la contamination et de l'exposition en lien avec les substances biocides.

À court terme, il serait possible de mettre en place des scénarios d'exposition pour d'autres espèces comme les animaux domestiques afin de voir si certaines substances biocides représentent une menace pour leur santé. Il serait également envisageable de réaliser une étude approfondie de l'exposition pour la santé humaine en prenant en compte la voie d'exposition cutanée pour l'air. Une autre méthode d'estimation du risque pourrait être entreprise, comme, par exemple, la comparaison des concentrations en substances biocides dans l'air avec des AEC (concentration équivalente dans l'air). Les enfants représentant une population à risque particulièrement exposée, une étude sur l'exposition aux substances biocides dans les écoles maternelles et primaires permettrait d'avoir une vue d'ensemble sur l'exposition et les risques associés. Dans cette optique, le projet BiociDust a déjà permis de recueillir des échantillons de poussières provenant de 33 écoles françaises et d'analyser les teneurs en substances biocides. Enfin, une estimation du transfert des substances biocides depuis les logements vers le milieu récepteur pourrait donner des informations sur la part des apports domestiques dans la contamination de l'air et, indirectement, des cours d'eau. Pour ce faire, il faudrait estimer la quantité de substances biocides émise vers le réseau d'assainissement par personne et par jour en utilisant des données de consommation moyenne en eau destinée à la consommation humaine, répartie par type d'eaux grises, et les comparer aux données dans les eaux urbaines et la Seine précédemment acquises au **LEESU** au cours de la thèse de Claudia Paijens [Paijens, 2019].

À moyen terme, l'augmentation du nombre d'échantillons permettrait d'obtenir des populations plus représentatives de l'Île-de-France et de la France. Cela permettrait de tester plus de métadonnées et de variables susceptibles d'être des déterminants des concentrations observées. De plus, des comparaisons seraient rendues possibles entre les quatre types d'eaux grises afin de vérifier si des conclusions nouvelles émergent. Les échantillonnages pourraient être augmentés en termes de nombre de logements, mais aussi en réalisant plusieurs campagnes dans les mêmes groupes de logements. Cela donnerait une répartition temporelle de la contamination, qui pourrait évoluer différemment selon les matrices concernées, les substances étudiées et les pratiques des particuliers. Une comparaison entre les données en intérieur et en extérieur pourrait aussi être menée pour l'air, de même qu'une recherche de substances biocides dans d'autres lieux comme les bureaux, les moyens de transport, etc. L'évaluation des risques pourrait aussi se faire en changeant de paradigmes. Jusqu'alors, les risques ont été évalués à l'aide de données de contamination pour calculer une exposition et la comparer à une valeur toxicologique de référence. Cette méthode permet d'étudier les risques pour chaque substance de manière séparée. Une approche non plus polluant-spécifique mais ayant pour but d'évaluer les risques associés à des mélanges de substances pourrait se rapprocher de la réalité. Les cocktails de micropolluants étant difficiles à étudier, l'évaluation des risques pour des paires de substances serait déjà une première étape à réaliser, à l'aide de couplage entre modèle toxicologique et recherche des effets synergiques et antagonistes.

À long terme, les perspectives de recherche pourraient s'orienter vers une approche plus intégrative des risques en utilisant le concept d'exposome. Ce dernier vise à évaluer les risques de polluants en prenant en compte toutes les voies d'exposition possibles et sur toutes les périodes de la vie. Pour ce faire, l'idéal serait de mettre en place ou d'intégrer une cohorte. Ce travail a été entamé durant ma thèse, en prenant contact avec le projet E-city porté par l'[UPEC](#) dont un des objectifs est la construction d'une cohorte urbaine. Malheureusement les temporalités n'étaient pas les mêmes, la cohorte devant démarrer en 2025. L'avantage des cohortes est que les participants sont suivis sur le temps long (souvent plusieurs décennies) et sur des sujets divers. L'accès à une cohorte permettrait, en plus des échantillons environnementaux, de réaliser des quantifications de substances biocides dans les matrices humaines comme les cheveux, les urines, le lait maternel ou encore le sang. L'étude de l'exposition pourrait même être étendue aux aliments ingérés et à l'eau destinée à la consommation humaine, par exemple. Une image complète de la contamination et de l'exposition pourrait alors se dessiner. La prise en compte d'exposition chronique et aiguë sur toute la vie permettrait de corrélérer l'exposition à certaines substances à des problèmes de santé ou des maladies. Comme l'exposition est particulièrement présente chez les personnes sensibles comme les individus de moins de cinq ans, une cohorte qui cible cette population serait idéale. Des variables comme la localisation de leur logement, les produits utilisés chez eux ou encore les pratiques de ménages seraient mises en regard de certaines pathologies. D'autres substances à étudier en milieux domestiques pourraient également s'ajouter à la liste, issues de différentes familles de micropolluants comme les pharmaceutiques, les [Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques \(HAP\)](#) ou encore les [Per- et polyfluoroalkylées \(PFAS\)](#). Une réflexion autour de la manière d'évaluer l'exposition d'un point de vue réglementaire pourrait être menée, afin de vérifier la pertinence de la matrice poussières dans les études d'exposition réglementaire, matrice actuellement non prise en compte. Enfin, des empreintes environnementales obtenues avec des spectromètres de masse haute résolution en non ciblé pourraient permettre de définir des signatures spécifiques de pollutions en fonction du contexte du logement concerné.

Bibliographie

- [Adam, 2009] Olivier ADAM, Pierre-Marie BADOT, François DEGIORGI et Grégorio CRINI. « Mixture toxicity assessment of wood preservative pesticides in the freshwater amphipod *Gammarus pulex* (L.) ». *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72.2 (2009), p. 441-449 (cf. p. 21).
- [Aerts, 2014] Olivier AERTS, Marie BAECK, Lieve CONSTANTD, Bita DEZFOULIAN, Marie-Claude JACOBS, Stefan KERRE et al. « The dramatic increase in the rate of methylisothiazolinone contact allergy in Belgium: a multicentre study ». *Contact Dermatitis* 71.1 (2014), p. 41-48 (cf. p. 41).
- [Aerts, 2017] Olivier AERTS, An GOOSSENS, Julien LAMBERT et Jean-Pierre LEPOITTEVIN. « Contact allergy caused by isothiazolinone derivatives: an overview of non-cosmetic and unusual cosmetic sources ». *European Journal of Dermatology* 27.2 (2017), p. 115-122 (cf. p. 41).
- [Al-Alam, 2022] Josephine AL-ALAM, Alexandre SONNETTE, Olivier DELHOMME, Laurent Y. ALLEMAN, Patrice CODDEVILLE et Maurice MILLET. « Pesticides in the Indoor Environment of Residential Houses: A Case Study in Strasbourg, France ». *International Journal of Environmental Research and Public Health* 19.21 (2022), p. 14049 (cf. p. 23, 37, 84, 128).
- [Ali, 2012] N. ALI, N. VAN DEN EDE, A. C. DIRTU, H. NEELS et A. COVACI. « Assessment of human exposure to indoor organic contaminants via dust ingestion in Pakistan: Human exposure to indoor organic contaminants ». *Indoor Air* 22.3 (2012), p. 200-211 (cf. p. 3).
- [Alvarez-Rivera, 2012] Gerardo ALVAREZ-RIVERA, Thierry DAGNAC, Marta LORES, Carmen GARCIA-JARES, Lucia SANCHEZ-PRADO, J. Pablo LAMAS et al. « Determination of isothiazolinone preservatives in cosmetics and household products by matrix solid-phase dispersion followed by high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry ». *Journal of Chromatography A* 1270 (2012), p. 41-50 (cf. p. 22).
- [ANSES, 2022] ANSES. *AVIS de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à l'interdiction de vente en libre-service de certaines catégories de produits biocides*. Rapp. tech. Saisine n° 2020-SA-0008. ANSES, 2022, p. 48 (cf. p. 48).
- [Arnold, 2023] William A. ARNOLD, Arlene BLUM, Jennifer BRANYAN, Thomas A. BRUTON, Courtney C. CARIGNAN, Gino CORTOPASSI et al. « Quaternary Ammonium Compounds: A Chemical Class of Emerging Concern ». *Environmental Science & Technology* 57.20 (2023), p. 7645-7665 (cf. p. 41).
- [Ataei, 2022] Mahshid ATAEI et Mohammad ABDOLLAHI. « A systematic review of mechanistic studies on the relationship between pesticide exposure and cancer induction ». *Toxicology and Applied Pharmacology* 456 (2022), p. 116280 (cf. p. 3).
- [Auburtin, 2005] Guy AUBURTIN, James LECOMTE et Jacques MOREAU. *L'utilisation des biocides en milieu domestique et la perception des risques liés à cette utilisation dans une population française*. Rapport final. Angers : CNAM - IHIE, 2005, p. 70 (cf. p. 3, 18, 22, 43, 61).
- [Bailey, 1999] H.C BAILEY, J.R ELPHICK, A POTTER, E CHAO et B ZAK. « Acute toxicity of the antisapstain chemicals DDAC and IPBC, alone and in combination, to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) ». *Water Research* 33.10 (1999), p. 2410-2414 (cf. p. 22).
- [Barber, 2022] Olivia Williams BARBER et Erica M. HARTMANN. « Benzalkonium chloride: A systematic review of its environmental entry through wastewater treatment, potential impact, and mitigation strategies ». *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 52.15 (2022), p. 2691-2719 (cf. p. 42).
- [Bassarab, 2011] P. BASSARAB, D. WILLIAMS, J.R. DEAN, E. LUDKIN et J.J. PERRY. « Determination of quaternary ammonium compounds in seawater samples by solid-phase extraction and liquid chromatography–mass spectrometry ». *Journal of Chromatography A* 1218.5 (2011), p. 673-677 (cf. p. 13).
- [Becker, 2006] Kerstin BECKER, Margarete SEIWERT, Jürgen ANGERER, Marike KOLOSSA-GEHRING, Hans-Wolfgang HOPPE, Michael BALL et al. « GerES IV Pilot Study: Assessment of the exposure of German children to organophosphorus and pyrethroid pesticides ». *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 209.3 (2006), p. 221-233 (cf. p. 35).
- [Becker, 2022] Rolf BECKER. « Gender and Survey Participation An Event History Analysis of the Gender Effects of Survey Participation in a Probability-based Multi-wave Panel Study with a Sequential Mixed-mode Design ». *methods, data, analyses* 16(1) (2022), p. 3-32 (cf. p. 63).
- [Belova, 2023] Lidia BELOVA, Giulia POMA, Maarten ROGGE MAN, Yunsun JEONG, Da-Hye KIM, Patrick BERGHMANS et al. « Identification and characterization of quaternary ammonium compounds in Flemish indoor dust by ion-mobility high-resolution mass spectrometry ». *Environment International* 177 (2023), p. 108021 (cf. p. 28, 35, 91).
- [Belova, 2024] Lidia BELOVA, Maarten ROGGE MAN, Fatima Den OUDEN, Paulien CLEYS, Yu AIT BAMAI, Shanshan YIN et al. « Identification, semi-quantification and risk assessment of contaminants of emerging concern in Flemish indoor dust through high-resolution mass spectrometry ». *Environmental Pollution* 345 (2024), p. 123475 (cf. p. 36).

- [Bennett, 2019] Breana BENNETT, Tomomi WORKMAN, Marissa N. SMITH, William C. GRIFFITH, Beti THOMPSON et Elaine M. FAUSTMAN. « Longitudinal, Seasonal, and Occupational Trends of Multiple Pesticides in House Dust ». *Environmental Health Perspectives* 127.1 (2019), p. 017003 (cf. p. 28, 32).
- [Béranger, 2019] Rémi BÉRANGER, Elise BILLOIR, John R. NUCKOLS, Jeffrey BLAIN, Maurice MILLET, Marie-Laure BAYLE et al. « Agricultural and domestic pesticides in house dust from different agricultural areas in France ». *Environmental Science and Pollution Research* 26.19 (2019), p. 19632-19645 (cf. p. 28, 92).
- [Béranger, 2020] Rémi BÉRANGER, Emilie M. HARDY, Anne-Claire BINTER, Marie-Aline CHARLES, Cécile ZAROS, Brice M.R. APPENZELLER et al. « Multiple pesticides in mothers' hair samples and children's measurements at birth: Results from the French national birth cohort (ELFE) ». *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 223.1 (2020), p. 22-33 (cf. p. 41).
- [Bergé, 2014] A. BERGÉ, J. GASPERI, V. ROCHER, L. GRAS, A. COURSIMAULT et R. MOILLERON. « Phthalates and alkylphenols in industrial and domestic effluents: Case of Paris conurbation (France) ». *Science of The Total Environment* 488-489 (2014), p. 26-35 (cf. p. 23).
- [Berger-Preiß, 2002] Edith BERGER-PREISS, Karsten LEVSEN, Gabriele LENG, Helga IDEL, Dorothee SUGIRI et Ulrich RANFT. « Indoor pyrethroid exposure in homes with woollen textile floor coverings ». *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 205.6 (2002), p. 459-472 (cf. p. 3, 23, 26, 35, 122).
- [Bester, 2010] K. BESTER et X. LAMANI. « Determination of biocides as well as some biocide metabolites from facade run-off waters by solid phase extraction and high performance liquid chromatographic separation and tandem mass spectrometry detection ». *Journal of Chromatography A* 1217.32 (2010), p. 5204-5214 (cf. p. 21).
- [Betz-Koch, 2024] Sarah BETZ-KOCH, Lukas GRITTNER, Martin KRAUSS, Stefanie LISTMANN, Jörg OEHLMANN et Matthias OETKEN. « The impact of repeated pyrethroid pulses on aquatic communities ». *Science of The Total Environment* 955 (2024), p. 177177 (cf. p. 42).
- [Biotechnology, 2022] Santa Cruz BIOTECHNOLOGY. *SCBT*. 2022 (cf. p. 15).
- [Biotechnology Information, 2022] National Center for BIOTECHNOLOGY INFORMATION. *PubChem*. 2022 (cf. p. 15).
- [Blanchard, 2014a] O. BLANCHARD, F. MERCIER, O. RAMALHO, C. MANDIN, B. LE BOT et P. GLORENNEC. « Measurements of semi-volatile organic compounds in settled dust: influence of storage temperature and duration ». *Indoor Air* 24.2 (2014), p. 125-135 (cf. p. 97).
- [Blanchard, 2014b] Olivier BLANCHARD, Philippe GLORENNEC, Fabien MERCIER, Nathalie BONVALLOT, Cécile CHEVRIER, Olivier RAMALHO et al. « Semivolatile Organic Compounds in Indoor Air and Settled Dust in 30 French Dwellings ». *Environmental Science & Technology* 48.7 (2014), p. 3959-3969 (cf. p. 24, 26, 28, 36, 83, 84, 87, 116, 121, 128).
- [Bollmann, 2014a] Ulla E. BOLLMANN, Camilla TANG, Eva ERIKSSON, Karin JÖNSSON, Jes VOLLERTSEN et Kai BESTER. « Biocides in urban wastewater treatment plant influent at dry and wet weather: Concentrations, mass flows and possible sources ». *Water Research* 60 (2014), p. 64-74 (cf. p. 15, 42).
- [Bollmann, 2014b] Ulla E. BOLLMANN, Jes VOLLERTSEN, Jan CARMELIET et Kai BESTER. « Dynamics of biocide emissions from buildings in a suburban stormwater catchment – Concentrations, mass loads and emission processes ». *Water Research* 56 (2014), p. 66-76 (cf. p. 15, 42).
- [Bonnard, 2009] N. BONNARD, D. JARGOT et M. FALCY. *Fiche toxicologique Carbendazime*. Rapp. tech. 214. INRS, 2009, p. 7 (cf. p. 15).
- [Bouwman, 2006] H. BOUWMAN, B. SEREDA et H.M. MEINHARDT. « Simultaneous presence of DDT and pyrethroid residues in human breast milk from a malaria endemic area in South Africa ». *Environmental Pollution* 144.3 (2006), p. 902-917 (cf. p. 42).
- [Bradman, 2007] Asa BRADMAN, Donald WHITAKER, Lesliam QUIRÓS, Rosemary CASTORINA, Birgit Claus HENN, Marcia NISHIOKA et al. « Pesticides and their Metabolites in the Homes and Urine of Farmworker Children Living in the Salinas Valley, CA ». *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology* 17.4 (2007), p. 331-349 (cf. p. 3, 23, 25, 29).
- [Bressy, 2019] A. BRESSY, B. BONNAUD, E. CAUPOS, L. GARRIGUES-ANTAR, A. MARCONI, R. MAILLER et al. *Estimation des sources, des flux et des impacts des conservateurs de produits cosmétiques dans le milieu récepteur. Livrable 4.2 du projet Cosmet'eau*. Rapp. tech. 2019, p. 82 (cf. p. 61).
- [Burkhardt, 2007] M. BURKHARDT, T. KUPPER, S. HEAN, R. HAAG, P. SCHMID, M. KOHLER et al. « Biocides used in building materials and their leaching behavior to sewer systems ». *Water Science and Technology* 56.12 (2007), p. 63-67 (cf. p. 42).
- [Burkhardt, 2011] M. BURKHARDT, S. ZULEEG, R. VONBANK, P. SCHMID, S. HEAN, X. LAMANI et al. « Leaching of additives from construction materials to urban storm water runoff ». *Water Science and Technology* 63.9 (2011), p. 1974-1982 (cf. p. 21, 42).
- [Bussard, 2011] David BUSSARD. « Exposure Factors Handbook » (2011) (cf. p. 153, 154).
- [Butkovskyi, 2016] A. BUTKOVSKYI, H.H.M. RIJNAARTS, G. ZEEMAN et L. HERNANDEZ LEAL. « Fate of personal care and household products in source separated sanitation ». *Journal of Hazardous Materials* 320 (2016), p. 427-434 (cf. p. 40, 139).
- [Butte, 2002] Werner BUTTE et Birger HEINZOW. « Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination ». *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 175 (2002), p. 1-46 (cf. p. 23, 151).
- [Chen, 2022] Qianyu CHEN, Yayun ZHANG et Guanyong SU. « Comparative study of neonicotinoid insecticides (NNIs) and NNI-Related substances (r-NNIs) in foodstuffs and indoor dust ». *Environment International* 166 (2022), p. 107368 (cf. p. 28, 34).
- [Chen, 2012] Zhi-Feng CHEN, Guang-Guo YING, Hua-Jie LAI, Feng CHEN, Hao-Chang SU, You-Sheng LIU et al. « Determination of biocides in different environmental matrices by use of ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry ». *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 404.10 (2012), p. 3175-3188 (cf. p. 15).
- [CIR, 1992] CIR. « Final Report on the Safety Assessment of Methylisothiazolinone and Methylchloroisothiazolinone ». *Journal of the American College of Toxicology* 11.1 (1992), p. 75-128 (cf. p. 150).
- [CIRCABC, 2011] CIRCABC. *Terbutryn EQS dossier*. Rapp. tech. EQS, 2011, p. 30 (cf. p. 150).

- [Coscollà, 2011] Clara COSCOLLÀ, Mercedes CASTILLO, Agustin PASTOR et Vicent YUSÀ. « Determination of 40 currently used pesticides in airborne particulate matter (PM 10) by microwave-assisted extraction and gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry ». *Analytica Chimica Acta* 693.1-2 (2011), p. 72-81 (cf. p. 85).
- [Davies, 2024] E. DAVIES, C. STAMM, S. FUHRIMANN et R. CHOW. « Mixed pesticide sources identified by using wastewater tracers in rivers of South African agricultural catchments ». *Science of The Total Environment* 956 (2024), p. 177206 (cf. p. 42).
- [De Groot, 1989] Anton C. DE GROOT et Andrew HERXHEIMER. « Isothiazolinone preservative: cause of a continuing epidemic of cosmetic dermatitis ». *The Lancet* (1989), p. 3 (cf. p. 22).
- [Degrendele, 2022] Céline DEGRЕНDELE, Roman PROKEŠ, Petr ŠENK, Simona Rozárka JÍLKOVÁ, Jiří KOHOUTEK, Lisa MELYMUK et al. « Human Exposure to Pesticides in Dust from Two Agricultural Sites in South Africa ». *Toxics* 10.10 (2022), p. 629 (cf. p. 3, 21, 29).
- [DeLeo, 2021] Paul C. DELEO, Victoria TU et Janice FULS. « Systemic absorption of benzalkonium chloride after maximal use of a consumer antiseptic wash product ». *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 124 (2021), p. 104978 (cf. p. 21).
- [Dereumeaux, 2018] Clémentine DEREUMEAUX, Abdessattar SAOUDI, Sarah GORIA, Véronique WAGNER, Perrine DE CROUY-CHANEL, Marie PECHUEX et al. « Urinary levels of pyrethroid pesticides and determinants in pregnant French women from the Elfe cohort ». *Environment International* 119 (2018), p. 89-99 (cf. p. 21).
- [Deshayes, 2017] S. DESHAYES, V. EUDES, M. BIGOURIE, C. DROGUET et R. MOILLERON. « Alkylphenol and phthalate contamination of all sources of greywater from French households ». *Science of The Total Environment* 599-600 (2017), p. 883-890 (cf. p. 40).
- [Deshayes, 2016] Steven DESHAYES. « Identification des sources de phtalates et d'alkylphénols (polluants émergents) en milieu urbain et compréhension des processus d'élimination ». Thèse de doct. Université Paris-Est, 2016 (cf. p. 3, 23, 76, 100, 101, 132).
- [Deziel, 2015] Nicole C DEZIEL, Joanne S COLT, Erin E KENT, Robert B GUNIER, Peggy REYNOLDS, Benjamin BOOTH et al. « Associations between self-reported pest treatments and pesticide concentrations in carpet dust ». *Environmental Health* 14.1 (2015), p. 27 (cf. p. 28, 31).
- [Donner, 2010] E. DONNER, E. ERIKSSON, DM. REVITT, L. SCHOLES, H-C Holten LÜTZHOFT et A. LEDIN. « Presence and fate of priority substances in domestic greywater treatment and reuse systems ». *Science of The Total Environment* 408.12 (2010), p. 2444-2451 (cf. p. 40).
- [Dwumfour-Asare, 2017] Bismark DWUMFOUR-ASARE, Philomina ADANTEY, Kwabena Biritwum NYARKO et Eugene APPIAH-EFFAH. « Greywater characterization and handling practices among urban households in Ghana: the case of three communities in Kumasi Metropolis ». *Water Science and Technology* 76.4 (2017), p. 813-822 (cf. p. 40, 139).
- [Elerek, 2018] Tina ELEREK, Maja ŽENKO et Metka FILIPIČ. « Ecotoxicity of disinfectant benzalkonium chloride and its mixture with antineoplastic drug 5-fluorouracil towards alga *Pseudokirchneriella subcapitata* ». *PeerJ* 6 (2018), e4986 (cf. p. 42).
- [Environmental Assessment, 1997] National Center for ENVIRONMENTAL ASSESSMENT. *Exposure Factors Handbook*. Rapp. tech. US EPA, 1997, p. 1216 (cf. p. 151).
- [Esteve-Turillas, 2009] Francesc A ESTEVE-TURRILLAS, Agustín PASTOR et Miguel de la GUARDIA. « Use of Semipermeable Membrane Devices for Monitoring Pesticides in Indoor Air ». *Journal of AOAC INTERNATIONAL* 92.5 (2009), p. 1557-1565 (cf. p. 15).
- [Esteve-Turillas, 2006] Francesc A. ESTEVE-TURRILLAS, Agustín PASTOR et Miguel de la GUARDIA. « Microwave-assisted extraction of pyrethroid insecticides from semi permeable membrane devices (SPMDs) used to indoor air monitoring ». *Analytica Chimica Acta* 560.1-2 (2006), p. 118-127 (cf. p. 15).
- [Fernández-Calviño, 2023] David FERNÁNDEZ-CALVIÑO, Johannes ROUSK, Erland BÅÅTH, Ulla E. BOLLMANN, Kai BESTER et Kristian K. BRANDT. « Isothiazolinone inhibition of soil microbial activity persists despite biocide dissipation ». *Soil Biology and Biochemistry* 178 (2023), p. 108957 (cf. p. 42).
- [Fernández-García, 2024] Alfonso FERNÁNDEZ-GARCÍA, Ana B. MARTÍNEZ-PIERNAS, David MORENO-GONZÁLEZ, Bienvenida GILBERT-LÓPEZ, Antonio MOLINA-DÍAZ et Juan F. GARCÍA-REYES. « Occurrence and risk assessment of pesticides and their transformation products related to olive groves in surface waters of the Guadalquivir river basin ». *Chemosphere* 357 (2024), p. 142075 (cf. p. 42).
- [Figueiredo, 2021] Daniel M. FIGUEIREDO, Jan DUYZER, Anke HUSS, Esmeralda J.M. KROP, M.G. GERRITSEN-EBBEN, Yvonne GOOIJER et al. « Spatio-temporal variation of outdoor and indoor pesticide air concentrations in homes near agricultural fields ». *Atmospheric Environment* 262 (2021), p. 118612 (cf. p. 3, 23, 24, 27, 117).
- [Franc, 2015] M. FRANC, E. LIÉNARD, P. JACQUIET, S. BONNEAU, C. NAVARRO et E. BOUHSIRA. « Efficacy of a new combination of fipronil and permethrin (Effitix ®) against *Phlebotomus perniciosus* in dogs ». *Veterinary Parasitology* 212.3-4 (2015), p. 156-160 (cf. p. 22).
- [Frauen, 2001] Markus FRAUEN, Hans STEINHART, Claudius RAPP et Ulrich HINTZE. « Rapid quantification of iodopropynyl butylcarbamate as the preservative in cosmetic formulations using high-performance liquid chromatography-electrospray mass spectrometry ». *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 25.5-6 (2001), p. 965-970 (cf. p. 22).
- [Fuentes-Ferragud, 2023] Esther FUENTES-FERRAGUD, Pablo MIRALLES, Antonio LÓPEZ, María IBÁÑEZ et Clara COSCOLLÀ. « Non-target screening and human risk assessment for adult and child populations of semi-volatile organic compounds in residential indoor dust in Spain ». *Chemosphere* 340 (2023), p. 139879 (cf. p. 36).
- [GAO, 1999] G.A.O. *Indoor Pollution: Status of Federal Research Activities*. Rapp. tech. GAO/RCED-99-254. U.S. General Accounting Office, 1999, p. 88 (cf. p. 22).
- [Gabbianelli, 2004] Rosita GABBIALELLI, Cinzia NASUTI, Giancarlo FALCIONI et Franco CANTALAMESSA. « Lymphocyte DNA damage in rats exposed to pyrethroids: effect of supplementation with Vitamins E and C ». *Toxicology* 203.1 (2004), p. 17-26 (cf. p. 41).
- [Gallé, 2020] T. GALLÉ, M. BAYERLE, D. PITTOIS et V. HUCK. « Allocating biocide sources and flow paths to surface waters using passive samplers and flood wave chemographs ». *Water Research* 173 (2020), p. 115533 (cf. p. 42).
- [Garcia-Hidalgo, 2018] Elena GARCIA-HIDALGO, Dovilé SCHNEIDER, Natalie von GOETZ, Christiaan DELMAAR, Michael SIEGRIST et Konrad HUNGERBÜHLER. « Aggregate consumer exposure to isothiazolinones via household care and personal

- care products: Probabilistic modelling and benzisothiazolinone risk assessment ». *Environment International* 118 (2018), p. 245-256 (cf. p. 22).
- [Glorennec, 2017] Philippe GLORENNEC, Tania SERRANO, Morgane FRAVALLO, Charline WAREMBOURG, Christine MONFORT, Sylvaine CORDIER et al. « Determinants of children's exposure to pyrethroid insecticides in western France ». *Environment International* 104 (2017), p. 76-82 (cf. p. 28, 36, 128).
- [Götz, 2010] Christian W. GÖTZ, Christian STAMM, Kathrin FENNER, Heinz SINGER, Michael SCHÄRER et Juliane HOLLENDER. « Targeting aquatic microcontaminants for monitoring: exposure categorization and application to the Swiss situation ». *Environmental Science and Pollution Research* 17.2 (2010), p. 341-354 (cf. p. 15).
- [Gromaire, 2015] M.C. GROMAIRE, A. VAN DE VOORDE, C. LORGEOUX et G. CHEBO. « Benzalkonium runoff from roofs treated with biocide products – In situ pilot-scale study ». *Water Research* 81 (2015), p. 279-287 (cf. p. 20).
- [Gros, 2017] Meritxell GROS, Kristin M. BLUM, Henrik JERNSTEDT, Gunno RENMAN, Sara RODRÍGUEZ-MOZAZ, Peter HAGLUND et al. « Screening and prioritization of micropollutants in wastewaters from on-site sewage treatment facilities ». *Journal of Hazardous Materials* 328 (2017), p. 37-45 (cf. p. 40).
- [Gunier, 2016] Robert B. GUNIER, John R. NUCKOLS, Todd P. WHITEHEAD, Joanne S. COLT, Nicole C. DEZIEL, Catherine METAYER et al. « Temporal Trends of Insecticide Concentrations in Carpet Dust in California from 2001 to 2006 ». *Environmental Science & Technology* 50.14 (2016), p. 7761-7769 (cf. p. 28, 31, 92).
- [Hahn, 2010] Stefan HAHN, Klaus SCHNEIDER, Stefan GARTISER, Wolfgang HEGER et Inge MANGELSDORF. « Consumer exposure to biocides - identification of relevant sources and evaluation of possible health effects ». *Environmental Health* 9.1 (2010), p. 7 (cf. p. 41).
- [Hansch, 1995] C HANSCH, A LEO et D HOEKMAN. *Exploring QSAR : Hydrophobic, electronic and steric constants*. T. 2. ACS Professional Reference Book. Washington, DC : American Chemical Society, 1995 (cf. p. 15).
- [Harnly, 2009] Martha E. HARNLY, Asa BRADMAN, Marcia NISHIOKA, Thomas E. McKONE, Daniel SMITH, Robert McLAUGHLIN et al. « Pesticides in Dust from Homes in an Agricultural Area ». *Environmental Science & Technology* 43.23 (2009), p. 8767-8774 (cf. p. 30).
- [Health, 2009] Directorate General for HEALTH et Consumers (DGHC). *Opinion on the mixture CMIT/MIT*. Scientific opinion SCCS/1238/09. European commission, 2009, p. 45 (cf. p. 15).
- [Helsel, 2012] Dennis R. HELSEL et Dennis R. HELSEL. *Statistics for censored environmental data using Minitab and R*. 2nd ed. Wiley series in statistics in practice. Hoboken, N.J : Wiley, 2012 (cf. p. 111).
- [Herman, 2019] A. HERMAN, O. AERTS, L. DE MONTJOYE, I. TROMME, A. GOOSSENS et M. BAECK. « Isothiazolinone derivatives and allergic contact dermatitis: a review and update ». *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology* 33.2 (2019), p. 267-276 (cf. p. 41).
- [Hernández Leal, 2010] Lucía HERNÁNDEZ LEAL, Niina VIENO, Hardy TEMMINK, Grietje ZEEMAN et Cees J. N. BUISMAN. « Occurrence of Xenobiotics in Gray Water and Removal in Three Biological Treatment Systems ». *Environmental Science & Technology* 44.17 (2010), p. 6835-6842 (cf. p. 40).
- [Hung, 2018] Chien-Che HUNG, Feng-Jung HUANG, Ya-Qing YANG, Chia-Jung HSIEH, Chun-Chieh TSENG et Lih-Ming YIIN. « Pesticides in indoor and outdoor residential dust: a pilot study in a rural county of Taiwan ». *Environmental Science and Pollution Research* 25.23 (2018), p. 23349-23356 (cf. p. 3, 28, 35).
- [Huovinen, 2015] Marjo HUOVINEN, Jarkko LOIKKANEN, Jonne NAARALA et Kirsi VÄHÄKANGAS. « Toxicity of diuron in human cancer cells ». *Toxicology in Vitro* 29.7 (2015), p. 1577-1586 (cf. p. 41).
- [Hwang, 2008] Hyun-Min HWANG, Eun-Kee PARK, Thomas M. YOUNG et Bruce D. HAMMOCK. « Occurrence of endocrine-disrupting chemicals in indoor dust ». *Science of The Total Environment* 404.1 (2008), p. 26-35 (cf. p. 30).
- [INERIS, 2011] INERIS. *INERIS - Portail Substances Chimiques*. 2011 (cf. p. 15).
- [INSEE, 2022] INSEE. *France, portrait social*. Rapp. tech. INSEE, 2022, p. 228 (cf. p. 64).
- [Janin, 2011] Amélie JANIN, Lucie COUDERT, Pauline RICHE, Guy MERCIER, Paul COOPER et Jean-François BLAIS. « Application of a CCA-treated wood waste decontamination process to other copper-based preservative-treated wood after disposal ». *Journal of Hazardous Materials* 186.2-3 (2011), p. 1880-1887 (cf. p. 21).
- [Jia, 2022] Yin JIA, Huijie LU et Lizhong ZHU. « Molecular mechanism of antibiotic resistance induced by mono- and twin-chained quaternary ammonium compounds ». *Science of The Total Environment* 832 (2022), p. 155090 (cf. p. 21).
- [Johnson-Restrepo, 2009] Boris JOHNSON-RESTREPO et Kurunthachalam KANNAN. « An assessment of sources and pathways of human exposure to polybrominated diphenyl ethers in the United States ». *Chemosphere* 76.4 (2009), p. 542-548 (cf. p. 150, 151, 153).
- [Juergensen, 2000] Lars JUERGENSEN, Judy BUSNARDA, Pierre-Yves CAUX et Robert A. KENT. « Fate, behavior, and aquatic toxicity of the fungicide DDAC in the Canadian environment ». *Environmental Toxicology* 15.3 (2000), p. 174-200 (cf. p. 15).
- [Julien, 2008] Rhona JULIEN, Gary ADAMKIEWICZ, Jonathan I LEVY, Deborah BENNETT, Marcia NISHIOKA et John D SPENGLER. « Pesticide loadings of select organophosphate and pyrethroid pesticides in urban public housing ». *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology* 18.2 (2008), p. 167-174 (cf. p. 28, 30, 91).
- [Jungnickel, 2008] Christian JUNGNICKEL, Frauke STOCK, Thomas BRANDSCH et Johannes RANKE. « Risk assessment of biocides in roof paint: Part 1: Experimental determination and modelling of biocide leaching from roof paint ». *Environmental Science and Pollution Research* 15.3 (2008), p. 258-265 (cf. p. 21).
- [Khan, 2016] Muhammad Usman KHAN, Jun LI, Gan ZHANG et Riffat Naseem MALIK. « New insight into the levels, distribution and health risk diagnosis of indoor and outdoor dust-bound FRs in colder, rural and industrial zones of Pakistan ». *Environmental Pollution* 216 (2016), p. 662-674 (cf. p. 122).
- [Kim, 2023] Jiwan KIM, Marie-Agnes COUTELLEC, Sangkyu LEE et Jinhee CHOI. « Insights into the mechanisms of within-species variation in sensitivity to chemicals: A case study using daphnids exposed to CMIT/MIT biocide ». *Ecotoxicology and Environmental Safety* 258 (2023), p. 114967 (cf. p. 42).
- [Kim, 2021] Kyunghoon KIM, Hyeong-Moo SHIN, Luann WONG, Thomas M. YOUNG et Deborah H. BENNETT. « Temporal variability of indoor dust concentrations of semivolatile organic compounds ». *Indoor Air* 31.3 (2021), p. 693-701 (cf. p. 28, 33).

- [Kresmann, 2018] Simon KRESMANN, Arokia Hansel Rajan AROKIA, Christoph KOCH et Bernd SURES. « Ecotoxicological potential of the biocides terbutryl, oothilinone and methylisothiazolinone: Underestimated risk from biocidal pathways? » *Science of The Total Environment* 625 (2018), p. 900-908 (cf. p. 3, 43).
- [Laborie, 2016] Stéphanie LABORIE, Elodie MOREAU-GUIGON, Fabrice ALLIOT, Annie DESPORTES, Lucie OZIOL et Marc CHEVREUIL. « A new analytical protocol for the determination of 62 endocrine-disrupting compounds in indoor air ». *Talanta* 147 (2016), p. 132-141 (cf. p. 24, 26, 84, 87).
- [Lavorgna, 2016] Margherita LAVORGNA, Chiara RUSSO, Brigida D'ABROSCA, Alfredo PARRELLA et Marina ISIDORI. « Toxicity and genotoxicity of the quaternary ammonium compound benzalkonium chloride (BAC) using *Daphnia magna* and *Ceriodaphnia dubia* as model systems ». *Environmental Pollution* 210 (2016), p. 34-39 (cf. p. 42).
- [Lavy, 2022] Eran LAVY, David KIRMAYER, Zakhar NUDELMAN, Liya ORENSTEIN-VILENSKY, Timothy G ROWAN, Julia SHENDEROVICH-GEFTER et al. « Aspects in controlled drug delivery for topical applications in veterinary medicine ». *Veterinary and Animal Science* 15 (2022), p. 100235 (cf. p. 22).
- [Lee, 2005] Lopaka LEE et Dennis HELSEL. « Statistical analysis of water-quality data containing multiple detection limits: S-language software for regression on order statistics ». *Computers & Geosciences* 31.10 (2005), p. 1241-1248 (cf. p. 112).
- [Lee, 2018] Youn-Hyung LEE, Ho-Hyun KIM, Jeong-II LEE, Jeong-Hee LEE, Hee KANG et Jae-Young LEE. « Indoor contamination from pesticides used for outdoor insect control ». *Science of The Total Environment* 625 (2018), p. 994-1002 (cf. p. 23, 25, 34).
- [Leng, 2005] Gabriele LENG, Edith BERGER-PREISS, Karsten LEVSEN, Ulrich RANFT, Dorothee SUGIRI, Wolfgang HADNAGY et al. « Pyrethroids used indoor - ambient monitoring of pyrethroids following a pest control operation ». *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 208.3 (2005), p. 193-199 (cf. p. 21, 23, 26, 35).
- [Lewis, 2017] J.L. LEWIS et B.T. FORSCHLER. « Transfer of five commercial termite bait formulations containing benzoylphenyl urea chitin synthesis inhibitors within groups of the subterranean termite *Reticulitermes flavipes* (Blattodea: Rhinotermitidae) ». *International Journal of Pest Management* 63.3 (2017), p. 224-233 (cf. p. 8, 21).
- [Lewis, 2016] Kathleen A. LEWIS, John TZILIVAKIS, Douglas J. WARNER et Andrew GREEN. « An international database for pesticide risk assessments and management ». *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 22.4 (2016), p. 1050-1064 (cf. p. 15).
- [Li, 2018] Bing-Tian Li, Zhuo CHEN, Wen-Long WANG, Ying-Xue SUN, Tian-Hui ZHOU, Ang LI et al. « Adsorption of Isothiazolone Biocides in Textile Reverse Osmosis Concentrate by Powdered Activated Carbon ». *Water* 10.4 (2018), p. 532 (cf. p. 42).
- [Lillicrap, 2015] Adam LILLICRAP, Ailbhe MACKEN et Kevin V. THOMAS. « Recommendations for the inclusion of targeted testing to improve the regulatory environmental risk assessment of veterinary medicines used in aquaculture ». *Environment International* 85 (2015), p. 1-4 (cf. p. 22).
- [Liu, 2022] Juan LIU, Yanjian WAN, Ying JIANG, Wei XIA, Zhenyu HE et Shunqing XU. « Occurrence of azole and strobilurin fungicides in indoor dust from three cities of China ». *Environmental Pollution* 304 (2022), p. 119168 (cf. p. 34, 92).
- [López, 2021] Antonio LÓPEZ, Vicent YUSÀ, Eva VILLOLDO, Francisca CORPAS-BURGOS et Clara COSCOLLÀ. « Indoor air pesticide in dwellings of breastfeeding mothers of the Valencian Region (Spain): Levels, exposure and risk assessment ». *Atmospheric Environment* 248 (2021), p. 118231 (cf. p. 23, 26, 116).
- [M Figueiredo, 2022] Daniel M. FIGUEIREDO, Rosalie NIJSSEN, Esmeralda J.M. KROP, Daan BUIJTENHUIJS, Yvonne GOOIJER, Luuk LAGESCHAAR et al. « Pesticides in doormat and floor dust from homes close to treated fields: Spatio-temporal variance and determinants of occurrence and concentrations ». *Environmental Pollution* 301 (2022), p. 119024 (cf. p. 37).
- [MacBean, 2008] C MACBEAN. *e-Pesticide Manual*. T. 15. British Crop Protection Council. Alton, UK, 2008 (cf. p. 15).
- [Madrigal, 2021] Jessica M. MADRIGAL, Rena R. JONES, Robert B. GUNIER, Todd P. WHITEHEAD, Peggy REYNOLDS, Catherine METAYER et al. « Residential exposure to carbamate, organophosphate, and pyrethroid insecticides in house dust and risk of childhood acute lymphoblastic leukemia ». *Environmental Research* 201 (2021), p. 111501 (cf. p. 28, 33).
- [Mahler, 2009] Barbara J. MAHLER, Peter C. VAN METRE, Jennifer T. WILSON, MaryLynn MUSGROVE, Steven D. ZAUGG et Mark R. BURKHARDT. « Fipronil and its Degradates in Indoor and Outdoor Dust ». *Environmental Science & Technology* 43.15 (2009), p. 5665-5670 (cf. p. 3, 8, 28, 30, 92).
- [Mandin, 2013] Corinne MANDIN, CSTB FRANCE, Fabien MERCIER, Jean-Paul LUCAS, Olivier RAMALHO, Olivier BLANCHARD et al. « Semi-volatile organic compounds in home settled dust: a nationwide survey in France ». *ISEE Conference Abstracts* 2013.1 (2013), p. 4680 (cf. p. 28, 36, 128).
- [Mandin, 2016] Corinne MANDIN, Fabien MERCIER, Olivier RAMALHO, Jean-Paul LUCAS, Erwann GILLES, Olivier BLANCHARD et al. « Semi-volatile organic compounds in the particulate phase in dwellings: A nationwide survey in France ». *Atmospheric Environment* 136 (2016), p. 82-94 (cf. p. 27, 116, 121).
- [McDonnell, 1999] Gerald MCDONNELL et A. Denver RUSSELL. « Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance ». *Clinical Microbiology Reviews* 12(1) (1999), p. 147-179 (cf. p. 21).
- [Mercier, 2014] Fabien MERCIER, Erwann GILLES, Gaëlle SARAMITO, Philippe GLORENNEC et Barbara LE BOT. « A multi-residue method for the simultaneous analysis in indoor dust of several classes of semi-volatile organic compounds by pressurized liquid extraction and gas chromatography/tandem mass spectrometry ». *Journal of Chromatography A* 1336 (2014), p. 101-111 (cf. p. 36, 128).
- [Merck, 2022] MERCK. *Merck France*. Fournisseur consommable/matériel. 2022 (cf. p. 15).
- [Merel, 2018] Sylvain MEREL, Saskia BENZING, Carolin GLEISER, Gina Di NAPOLI-DAVIS et Christian ZWIENER. « Occurrence and overlooked sources of the biocide carbendazim in wastewater and surface water ». *Environmental Pollution* 239 (2018), p. 512-521 (cf. p. 3, 43).
- [Metayer, 2013] Catherine METAYER, Joanne S COLT, Patricia A BUFFLER, Helen D REED, Steve SELVIN, Vonda CROUSE et al. « Exposure to herbicides in house dust and risk of childhood acute lymphoblastic leukemia ». *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology* 23.4 (2013), p. 363-370 (cf. p. 28, 31).

- [Mirhaghparast, 2015] Seyyedeh Kimia MIRHAGHPARAST, Arash ZIBAEE, Jalal Jalali SENDI, Hassan HODA et Mahmoud FAZELI-DINAN. « Immune and metabolic responses of *Chilo suppressalis* Walker (Lepidoptera: Crambidae) larvae to an insect growth regulator, hexaflumuron ». *Pesticide Biochemistry and Physiology* 125 (2015), p. 69-77 (cf. p. 21).
- [Mizutani, 1990] T. MIZUTANI, K. ITO, H. NOMURA et K. NAKANISHI. « Nephrotoxicity of thiabendazole in mice depleted of glutathione by treatment with dl-buthionine sulphoximine ». *Food and Chemical Toxicology* 28.3 (1990), p. 169-177 (cf. p. 8).
- [Morgan, 2014] Marsha MORGAN, Nancy WILSON et Jane CHUANG. « Exposures of 129 Preschool Children to Organochlorines, Organophosphates, Pyrethroids, and Acid Herbicides at Their Homes and Daycares in North Carolina ». *International Journal of Environmental Research and Public Health* 11.4 (2014), p. 3743-3764 (cf. p. 3, 23, 25, 28, 31).
- [Mu, 2024] Hongyu MU, Xiaomei YANG, Kai WANG, Rima OSMAN, Wen XU, Xuejun LIU et al. « Exposure risk to rural Residents: Insights into particulate and gas phase pesticides in the Indoor-Outdoor nexus ». *Environment International* 184 (2024), p. 108457 (cf. p. 3, 28, 34).
- [Murphy, 2012] Lynea A. MURPHY, Tanya MOORE et Stephen NESNOW. « Propiconazole-enhanced hepatic cell proliferation is associated with dysregulation of the cholesterol biosynthesis pathway leading to activation of Erk1/2 through Ras farnesylation ». *Toxicology and Applied Pharmacology* 260.2 (2012), p. 146-154 (cf. p. 41).
- [Navarro, 2023] Irene NAVARRO, Adrián de la TORRE, Paloma SANZ, Isabelle BALDI, Paula HARKES, Esperanza HUERTA-LWANGA et al. « Occurrence of pesticide residues in indoor dust of farmworker households across Europe and Argentina ». *Science of The Total Environment* 905 (2023), p. 167797 (cf. p. 21, 38).
- [Nunez, 2024] Charles NUNEZ, Rebecca S. BAMERT, Karen LAMBERT et Francesca L. SHORT. « Cleaning up our disinfectants: usage of antimicrobial biocides in direct-to-consumer products in Australia ». *Access Microbiology* 6.2 (2024) (cf. p. 3, 22, 43, 73).
- [Obendorf, 2006] S. K. OBENDORF, A. T. LEMLEY, A. HEDGE, A. A. KLINE, K. TAN et T. DOKUCHAYEVA. « Distribution of Pesticide Residues Within Homes in Central New York State ». *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 50.1 (2006), p. 31-44 (cf. p. 28).
- [Office of prevention, 1997] pesticides and toxic substances OFFICE OF PREVENTION. *Reregistration eligibility decision IPBC*. Décision d'éligibilité 2725. Washington, DC : United States Environmental Protection Agency, 1997, p. 142 (cf. p. 15).
- [Office of prevention, 1998] pesticides and toxic substances OFFICE OF PREVENTION. *Reregistration eligibility decision MIT - CMIT.pdf*. Décision d'éligibilité 3092. Washington, DC : United States Environmental Protection Agency, 1998, p. 161 (cf. p. 15).
- [Oteng-Peprah, 2018] Michael OTENG-PEPPRAH, Mike Agbesi ACHEAMPONG et Nanne K. DEVRIES. « Greywater Characteristics, Treatment Systems, Reuse Strategies and User Perception—a Review ». *Water, Air, & Soil Pollution* 229.8 (2018), p. 255 (cf. p. 40).
- [Overdahl, 2023] Kirsten E. OVERDAHL, Christopher D. KASSOTIS, Kate HOFFMAN, Gordon J. GETZINGER, Allison PHILLIPS, Stephanie HAMMEL et al. « Characterizing azobenzene disperse dyes and related compounds in house dust and their correlations with other organic contaminant classes ». *Environmental Pollution* 337 (2023), p. 122491 (cf. p. 151, 160).
- [Paijens, 2020a] C. PAIJENS, A. BRESSY, B. FRÈRE et R. MOILLERON. « Priorisation des biocides émis par les matériaux de construction en vue de leur surveillance dans le milieu aquatique ». *Techniques Sciences Méthodes* 12 (2020), p. 197-219 (cf. p. 8).
- [Paijens, 2019] Claudia PAIJENS. « Biocides émis par les bâtiments dans les rejets urbains de temps de pluie et transfert vers la Seine ». Thèse de doct. Université Paris-Est, 2019 (cf. p. 3, 15, 102, 163).
- [Paijens, 2020b] Claudia PAIJENS, Adèle BRESSY, Bertrand FRÈRE et Régis MOILLERON. « Biocide emissions from building materials during wet weather: identification of substances, mechanism of release and transfer to the aquatic environment ». *Environmental Science and Pollution Research* 27.4 (2020), p. 3768-3791 (cf. p. 20).
- [Paijens, 2021] Claudia PAIJENS, Adèle BRESSY, Bertrand FRÈRE, Damien TEDOLDI, Romain MAILLER, Vincent ROCHER et al. « Urban pathways of biocides towards surface waters during dry and wet weathers: Assessment at the Paris conurbation scale ». *Journal of Hazardous Materials* 402 (2021), p. 123765 (cf. p. 3, 42, 43).
- [Paijens, 2020c] Claudia PAIJENS, Bertrand FRÈRE, Emilie CAPOS, Régis MOILLERON et Adèle BRESSY. « Determination of 18 Biocides in Both the Dissolved and Particulate Fractions of Urban and Surface Waters by HPLC-MS/MS ». *Water, Air, & Soil Pollution* 231.5 (2020), p. 210 (cf. p. 76).
- [Paijens, 2022] Claudia PAIJENS, Damien TEDOLDI, Bertrand FRÈRE, Romain MAILLER, Vincent ROCHER, Régis MOILLERON et al. « Biocidal substances in the Seine River: contribution from urban sources in the Paris megacity ». *Environmental Science: Water Research & Technology* 8.10 (2022), p. 2358-2372 (cf. p. 3).
- [Palmer, 2017] Kevin B. PALMER, William LAFON et Mark D. BURFORD. « Determination of iodopropynyl butylcarbamate in cosmetic formulations utilizing pulsed splitless injection, gas chromatography with electron capture detector ». *Journal of Chromatography A* 1516 (2017), p. 131-134 (cf. p. 22).
- [Park, 2020] Eun-Jung PARK, Eunsol SEONG, Min-Sung KANG, Gwang-Hee LEE, Dong-Wan KIM, Ji-Seok HAN et al. « Formation of lamellar body-like structure may be an initiator of didecyldimethylammonium chloride-induced toxic response ». *Toxicology and Applied Pharmacology* 404 (2020), p. 115182 (cf. p. 21).
- [Pastor-Nieto, 2017] María Antonia PASTOR-NIETO, Francisco ALCÁNTARA-NICOLÁS, Virginia MELGAR-MOLERO, Raquel PÉREZ-MESONERO, Aránzazu VERGARA-SÁNCHEZ, Adriana MARTÍN-FUENTES et al. « Preservatives in Personal Hygiene and Cosmetic Products, Topical Medications, and Household Cleaners in Spain ». *Actas Dermo-Sifiliográficas (English Edition)* 108.8 (2017), p. 758-770 (cf. p. 22).
- [Phelipin, 2024] Odile PHELPIN, Françoise VERNIER, Kévin PETIT et David CARAYON. « Assessing agri-environmental strategies to reduce pesticide concentrations in surface drinking water sources, Coastal Charente River basin, SW France ». *Ecological Indicators* 169 (2024), p. 112802 (cf. p. 42).
- [Quirós-Alcalá, 2011] Lesliam QUIRÓS-ALCALÁ, Asa BRADMAN, Marcia NISHIOKA, Martha E HARNLY, Alan HUBBARD, Thomas E MCKONE et al. « Pesticides in house dust from urban and farmworker households in California: an observational measurement study ». *Environmental Health* 10.1 (2011), p. 19 (cf. p. 28, 31).

- [Ramalho, 2013] O. RAMALHO, C. MANDIN, J. RIBÉRON et G. WYART. « Air Stuffiness and Air Exchange Rate in French Schools and Day-Care Centres ». *International Journal of Ventilation* 12.2 (2013), p. 175-180 (cf. p. 85).
- [Ranatunga, 2023] Madara RANATUNGA, Claudette KELLAR et Vincent PETTIGROVE. « Toxicological impacts of synthetic pyrethroids on non-target aquatic organisms: A review ». *Environmental Advances* 12 (2023), p. 100388 (cf. p. 42).
- [Richardson, 2023] Katherine RICHARDSON, Will STEFFEN, Wolfgang LUCHT, Jørgen BENDTSEN, Sarah E. CORNELL, Jonathan F. DONGES et al. « Earth beyond six of nine planetary boundaries ». *Science Advances* 9.37 (2023), eadhd2458 (cf. p. 2).
- [Rockström, 2009] J. ROCKSTRÖM, W. STEFFEN, K. NOONE, A. PERSSON, F.S. CHAPIN, E.F. LAMBIN et al. « A safe operating space for humanity ». *Nature* 461.7263 (2009), p. 472-475 (cf. p. 2).
- [Rodrigues, 2024] Anais RODRIGUES, Olivier DELHOMME et Maurice MILLET. « Assessing environmental exposure to phyto-pharmaceutical products in a wine-growing area of Alsace, France: Combined indoor and outdoor air and dust sampling ». *Atmospheric Pollution Research* (2024), p. 102362 (cf. p. 8).
- [Rudel, 2003] Ruthann A. RUDEL, David E. CAMANN, John D. SPENGLER, Leo R. KORN et Julia G. BRODY. « Phthalates, Alkylphenols, Pesticides, Polybrominated Diphenyl Ethers, and Other Endocrine-Disrupting Compounds in Indoor Air and Dust ». *Environmental Science & Technology* 37.20 (2003), p. 4543-4553 (cf. p. 25, 29, 84).
- [Salis, 2017] Severyn SALIS, Cecilia TESTA, Paola RONCADA, Sara ARMORINI, Nicola RUBATTU, Angelo FERRARI et al. « Occurrence of imidacloprid, carbendazim, and other biocides in Italian house dust: Potential relevance for intakes in children and pets ». *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 52.9 (2017), p. 699-709 (cf. p. 37).
- [Sankar, 2021] Manu SANKAR et Sarita KUMAR. « A systematic review on the eco-safe management of mosquitoes with diflubenzuron: An effective growth regulatory agent ». *Acta Ecologica Sinica* (2021), S1872203221001244 (cf. p. 21).
- [Schenk, 1997] Guido SCHENK, Heinz ROTHWEILER et Christian SCHLATTER. « Human Exposure to Airborne Pesticides in Homes Treated with Wood Preservatives ». *Indoor Air* 7.2 (1997), p. 135-142 (cf. p. 23, 27, 28, 38).
- [Seifert, 2000] Bernd SEIFERT, Kerstin BECKER, Dieter HELM, Christian KRAUSE, Christine SCHULZ et Margarete SEIWERT. « The German Environmental Survey 1990/1992 (GerES II): reference concentrations of selected environmental pollutants in blood, urine, hair, house dust, drinking water and indoor air ». *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology* 10.6 (2000), p. 552-565 (cf. p. 28, 35).
- [Shi, 2020] Lisha SHI, Ying JIANG, Yanjian WAN, Juan HUANG, Qianqian MENG, Zhenyu HE et al. « Occurrence of the insecticide fipronil and its degradates in indoor dust from South, Central, and North China ». *Science of The Total Environment* 741 (2020), p. 140110 (cf. p. 28, 33).
- [Shin, 2020] Hyeong-Moo SHIN, Christoph MOSCHET, Thomas M. YOUNG et Deborah H. BENNETT. « Measured concentrations of consumer product chemicals in California house dust: Implications for sources, exposure, and toxicity potential ». *Indoor Air* 30.1 (2020), p. 60-75 (cf. p. 3, 28, 32, 128).
- [Silva, 2023] Vera SILVA, Lingtong GAI, Paula HARKES, Gaowei TAN, Coen J. RITSEMA, Francisco ALCON et al. « Pesticide residues with hazard classifications relevant to non-target species including humans are omnipresent in the environment and farmer residences ». *Environment International* 181 (2023), p. 108280 (cf. p. 38).
- [Simaremare, 2021] Sainent Rizki Sari SIMAREMARE, Chien-Che HUNG, Tzu-Hsien YU, Chia-Jung HSIEH et Lih-Ming YIIN. « Association between Pesticides in House Dust and Residential Proximity to Farmland in a Rural Region of Taiwan ». *Toxics* 9.8 (2021), p. 180 (cf. p. 35).
- [Speksnijder, 2010] P. SPEKSNIJDER, J. VAN RAVESTIJN et P. DE VOGT. « Trace analysis of isothiazolinones in water samples by large-volume direct injection liquid chromatography tandem mass spectrometry ». *Journal of Chromatography A* 1217.32 (2010), p. 5184-5189 (cf. p. 40, 139).
- [Starr, 2008] James STARR, Stephen GRAHAM, Daniel STOUT, Kim ANDREWS et Marcia NISHIOKA. « Pyrethroid pesticides and their metabolites in vacuum cleaner dust collected from homes and day-care centers ». *Environmental Research* 108.3 (2008), p. 271-279 (cf. p. 30).
- [Styszko, 2015] Katarzyna STYSZKO, Ulla E. BOLLMANN et Kai BESTER. « Leaching of biocides from polymer renders under wet/dry cycles – Rates and mechanisms ». *Chemosphere* 138 (2015), p. 609-615 (cf. p. 21).
- [Styszko, 2014] Katarzyna STYSZKO, Ulla E. BOLLMANN, Timothy P. WANGLER et Kai BESTER. « Desorption of biocides from renders modified with acrylate and silicone ». *Chemosphere* 95 (2014), p. 188-192 (cf. p. 21).
- [Tejada-Casado, 2018] Carmen TEJADA-CASADO, Maykel HERNÁNDEZ-MESA, Fabrice MONTEAU, Francisco J. LARA, Monsalud del OLMO-IRUELA, Ana M. GARCÍA-CAMPÀÑA et al. « Collision cross section (CCS) as a complementary parameter to characterize human and veterinary drugs ». *Analytica Chimica Acta* 1043 (2018), p. 52-63 (cf. p. 22).
- [Teng, 2022] Miaomiao TENG, Wentian ZHAO, Xiangguang CHEN, Chen WANG, Lingfeng ZHOU, Chengju WANG et al. « Parental exposure to propiconazole at environmentally relevant concentrations induces thyroid and metabolism disruption in zebrafish (Danio rerio) offspring: An in vivo, in silico and in vitro study ». *Ecotoxicology and Environmental Safety* 242 (2022), p. 113865 (cf. p. 42).
- [Tessier, 2023] Natacha TESSIER, Romain BOISSONNOT, Virginie DESVIGNES, Marie FRÖCHEN, Mathilde MERLO, Olivier BLANCHARD et al. « Use and storage of pesticides at home in France (the Pesti'home survey 2014) ». *Environmental Research* 216 (2023), p. 114452 (cf. p. 3, 8, 18, 21, 22, 43, 61).
- [Tham, 2016] Kwok Wai THAM. « Indoor air quality and its effects on humans—A review of challenges and developments in the last 30 years ». *Energy and Buildings* 130 (2016), p. 637-650 (cf. p. 22).
- [Tisch, 2002] M. TISCH, P. SCHMEZER, M. FAULDE, A. GROH et Heinz MAIER. « Genotoxicity studies on permethrin, DEET and diazinon in primary human nasal mucosal cells ». *European Archives of Oto-Rhino-Laryngology* 259.3 (2002), p. 150-153 (cf. p. 41).
- [Tomlin, 1997] TOMLIN. *The Pesticide Manual - World Compendium*. British Crop Protection Council 11. Surrey, England : C.D.S, 1997 (cf. p. 15).
- [Tomlin, 2003] TOMLIN. *The e-Pesticide Manual: a world compendium*. British Crop Protection Council 13. Surrey, England : C.D.S, 2003 (cf. p. 15).
- [Tóth, 1996] S. TÓTH, K. Becker-van SLOOTEN, L. SPACK, L. F. de ALENCASTRO et J. TARRADELLAS. « Irgarol 1051, an Antifouling Compound in Freshwater, Sediment, and Biota of Lake Geneva ». *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 57.3 (1996), p. 426-433 (cf. p. 15).

- [Trunnelle, 2013] Kelly J. TRUNNELLE, Deborah H. BENNETT, Daniel J. TANCREDI, Shirley J. GEE, Maria T. STOECKLIN-MAROIS, Tamara E. HENNESSY-BURT et al. « Pyrethroids in house dust from the homes of farm worker families in the MICASA study ». *Environment International* 61 (2013), p. 57-63 (cf. p. 31).
- [Turner, 2019] Ryan D.R. TURNER, Michael St.J. WARNE, Les A. DAWES, Kristie THOMPSON et Geoffrey D. WILL. « Greywater irrigation as a source of organic micro-pollutants to shallow groundwater and nearby surface water ». *Science of The Total Environment* 669 (2019), p. 570-578 (cf. p. 40, 139).
- [US EPA, 2015] OCSPP US EPA. *EPI Suite™-Estimation Program Interface*. Washington, DC, USA, 2015 (cf. p. 15).
- [Voorde, 2012] Antoine van de VOORDE. « Incidence des pratiques d'entretien des toitures sur la qualité des eaux de ruissellement: cas des traitements par produits biocides ». PhD Thesis. Université Paris-Est, 2012 (cf. p. 21).
- [Walters, 2009] Jaime K. WALTERS, Laura E. BOSWELL, Mandy K. GREEN, Michael A. HEUMANN, Lauren E. KARAM, Barbara F. MORRISSEY et al. « Pyrethrin and Pyrethroid Illnesses in the Pacific Northwest: A Five-Year Review ». *Public Health Reports* 124.1 (2009), p. 149-159 (cf. p. 41).
- [Wang, 2019a] Aizhen WANG, Gaga MAHAI, Yanjian WAN, Ying JIANG, Qianqian MENG, Wei XIA et al. « Neonicotinoids and carbendazim in indoor dust from three cities in China: Spatial and temporal variations ». *Science of The Total Environment* 695 (2019), p. 133790 (cf. p. 8, 28, 33).
- [Wang, 2019b] Xianyu WANG, Andrew P.W. BANKS, Chang HE, Daniel S. DRAGE, Christie L. GALLEN, Yan LI et al. « Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and legacy and current pesticides in indoor environment in Australia – occurrence, sources and exposure risks ». *Science of The Total Environment* 693 (2019), p. 133588 (cf. p. 27, 39, 87).
- [Weschler, 2008] Charles J. WESCHLER et William W. NAZAROFF. « Semivolatile organic compounds in indoor environments ». *Atmospheric Environment* 42.40 (2008), p. 9018-9040 (cf. p. 15).
- [Wick, 2010] Arne WICK, Guido FINK et Thomas A. TERNES. « Comparison of electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization for multi-residue analysis of biocides, UV-filters and benzothiazoles in aqueous matrices and activated sludge by liquid chromatography–tandem mass spectrometry ». *Journal of Chromatography A* 1217.14 (2010), p. 2088-2103 (cf. p. 15).
- [Wicke, 2021] Daniel WICKE, Andreas MATZINGER, Hauke SONNENBERG, Nicolas CARADOT, Rabea-Luisa SCHUBERT, Robert DICK et al. « Micropollutants in Urban Stormwater Runoff of Different Land Uses ». *Water* 13.9 (2021), p. 1312 (cf. p. 3, 42).
- [Wieck, 2016] Stefanie WIECK, Oliver OLSSON et Klaus KÜMMERER. « Possible underestimations of risks for the environment due to unregulated emissions of biocides from households to wastewater ». *Environment International* 94 (2016), p. 695-705 (cf. p. 3, 42, 43).
- [Wittmer, 2010] I.K. WITTMER, H.-P. BADER, R. SCHEIDECKER, H. SINGER, A. LÜCK, I. HANKE et al. « Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters ». *Water Research* 44.9 (2010), p. 2850-2862 (cf. p. 15).
- [Yalkowsky, 2003] Samuel Henry YALKOWSKY et Yan HE. *Handbook of Aqueous Solubility Data*. CRC Press, 2003 (cf. p. 15).
- [Yang, 2022] Jianlei YANG, Yern Chee CHING et Kiawo KADOKAMI. « Occurrence and exposure risk assessment of organic micropollutants in indoor dust from Malaysia ». *Chemosphere* 287 (2022), p. 132340 (cf. p. 28, 34, 148).
- [Yilmaz, 2017] Esra YILMAZ, Sabrina RAMÜNKE, Janina DEMELER et Jürgen KRÜCKEN. « Comparison of constitutive and thiabendazole-induced expression of five cytochrome P450 genes in fourth-stage larvae of *Haemonchus contortus* isolates with different drug susceptibility identifies one gene with high constitutive expression in a multi-resistant isolate ». *International Journal for Parasitology: Drugs and Drug Resistance* 7.3 (2017), p. 362-369 (cf. p. 22).
- [Zedek, 2016] Sifax ZEDEK. « Dynamique de polluants émergents (parabènes, triclosan et triclocarban) dans le continuum eaux grises - milieu récepteur ». Thèse de doct. Université Paris-Est, 2016 (cf. p. 100).
- [Zeghnoun, 2010] Abdelkrim ZEGHNOUN et Frédéric DOR. *Description du budget espace-temps et estimation de l'exposition de la population française dans son logement*. Rapp. tech. Institut de Veille Sanitaire, 2010, p. 37 (cf. p. 3, 22, 157).
- [Zhang, 2021] Hua ZHANG, Kui SHEN, Ruan WU, Zhiyong LI, Xiao WANG, Desheng WANG et al. « Occurrence and distribution of neonicotinoids and characteristic metabolites in paired urine and indoor dust from young adults: Implications for human exposure ». *Environmental Research* 199 (2021), p. 111175 (cf. p. 33, 42).
- [Zheng, 2020] Guomao ZHENG, Gabriel M. FILIPPELLI et Amina SALAMOVA. « Increased Indoor Exposure to Commonly Used Disinfectants during the COVID-19 Pandemic ». *Environmental Science & Technology Letters* 7.10 (2020), p. 760-765 (cf. p. 8, 28, 33, 46, 73).
- [Zheng, 2021] Guomao ZHENG, Thomas F. WEBSTER et Amina SALAMOVA. « Quaternary Ammonium Compounds: Bioaccumulation Potentials in Humans and Levels in Blood before and during the Covid-19 Pandemic ». *Environmental Science & Technology* 55.21 (2021), p. 14689-14698 (cf. p. 42).

Annexes

Annexe 1

Nombre de produits des dix catégories non représentées précédemment selon les substances et mélanges priorisés qu'elles contiennent

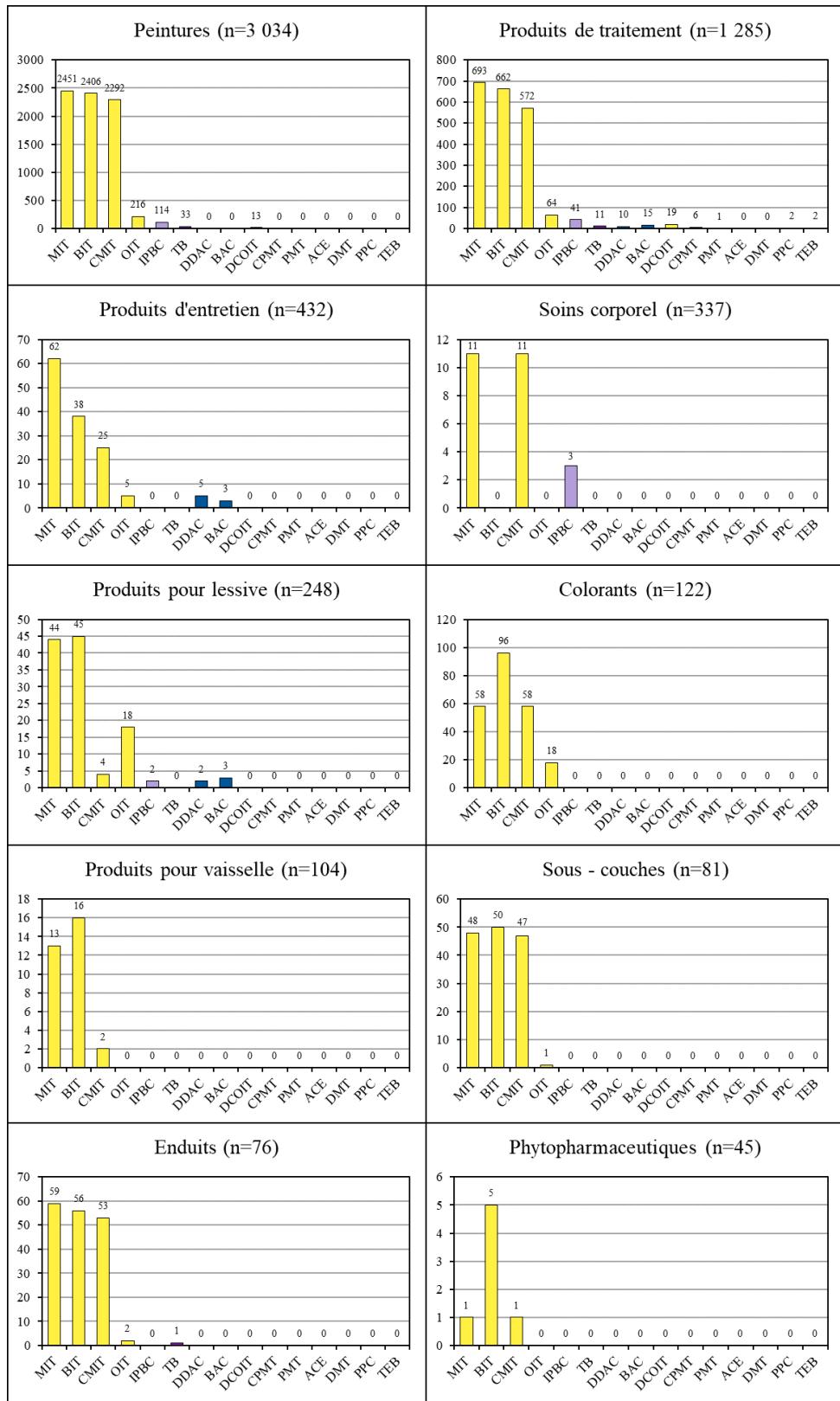


FIGURE VII.1 – Nombre de produits des dix catégories non représentées précédemment selon les substances et mélanges priorisés qu'elles contiennent (la catégorie « Autres » n'est pas représentée en raison de l'absence de substances biocides priorisées).

Annexe 2

Détail des rubriques du questionnaire tel que transmis lors de la diffusion

Intitulé du questionnaire : Questionnaire France biocide

Précision non présente explicitement dans le questionnaire : le symbole « * » à la fin de la question indique que la question est obligatoire.

Rubrique 1 sur 8

Enquête sur les substances biocides auprès des particuliers

Madame, Monsieur,

Vous êtes sur le point de participer à une étude sur les produits biocides dans les logements français. Elle s'inscrit dans le cadre du projet Biocid@Home mené au sein du LEESU (Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains) et financé par l'Agence Nationale de la Recherche.

Ce questionnaire vise à connaître votre perception et votre utilisation des produits biocides à la maison (regroupant produits de nettoyage, d'entretiens, désinfectants, soins pour animaux, traitements du bois et des plantes, antiparasitaires, antifongiques).

Il faut approximativement 15 min pour répondre à ce questionnaire.

Les données recueillies seront analysées de manière anonyme au sein du LEESU et serviront de support à la thèse en sciences de l'environnement de Pierre Martinache.

Si vous souhaitez avoir des informations sur l'étude ou connaître les résultats, vous pouvez contacter Pierre Martinache par mail (pierre.martinache@enpc.fr).

Nous vous remercions d'avance de votre collaboration.

Pierre Martinache, doctorant au LEESU. Adèle Bressy, chargée de recherche à l'ENPC. Régis Moilleron, professeur à l'UPEC et directeur du LEESU.

Rubrique 2 sur 8

RGPD et consentement

Le règlement UE 2016/679 du Parlement européen et du Conseil du 27 avril 2016 relatif à la protection des personnes physiques à l'égard du traitement des données à caractère personnel et à la libre circulation de ces données est un règlement de l'Union européenne qui constitue le texte de référence en matière de protection des données à caractère personnel. Il renforce et unifie la protection des données pour les individus au sein de l'Union européenne. (Source : Wikipédia)

Vos droits à la confidentialité

Vos données personnelles seront conservées jusqu'au 31 décembre 2025 dans un fichier confidentiel. Elles seront ensuite anonymisées. Celles-ci seront conservées dans un fichier informatique respectant la loi « informatique et liberté » du 6 janvier 1978 modifiée en 2004. Les résultats obtenus à l'issue du traitement de ce questionnaire pourront faire l'objet de publications scientifiques, mais l'identité des participants ne sera pas révélée, et aucun renseignement pouvant révéler votre identité ou celle de votre enfant ne sera dévoilé.

Vos droits de vous retirer de la recherche en tout temps

La participation à cette étude est entièrement volontaire. Sachez que même si vous décidez de compléter ce questionnaire, il est possible d'arrêter à tout moment de le remplir, et tant que l'enregistrement final n'a pas été effectué, aucune de vos données ne sera traitée. De plus, conformément à la loi « informatique et libertés » du 6 janvier 1978 modifiée en 2004, vous bénéficiez d'un droit d'accès et de rectification

aux informations qui vous concernent, que vous pouvez exercer en vous adressant à Pierre Martinache (pierre.martinache@enpc.fr).

Diffusion

Les résultats de cette recherche pourront être publiés dans des revues scientifiques, lors de congrès scientifiques ou sur des posters à destination scientifique.

Vos droits de poser des questions en tout temps

Vous pouvez poser des questions au sujet de la recherche à tout moment en communiquant avec les responsables du projet par courrier électronique à Adèle Bressy (adele.bressy@enpc.fr) et Pierre Martinache (pierre.martinache@enpc.fr).

Vous acceptez que l'on traite vos données personnelles à des fins scientifiques ? (Elles seront anonymisées) *

OUI

NON

Vous acceptez de participer à ce projet de recherche ? *

OUI

NON

Rubrique 3 sur 8

Caractéristiques de votre logement

Cette section vise à connaître votre type de logement et ses parties extérieures, s'il y en a.

1. Quel est le type est votre logement ? *

Appartement

Maison

Autre

2. Si autre, précisez :

3. Si votre logement est un appartement, à quel étage se situe-t-il ?

4. Si votre logement est une maison, combien compte-t-il d'étages ? (RDC compris)

5. En quelle année a été construit votre logement ? (Approximatif si aucune date précise) *

6. Où se situe votre logement ? *

Centre-ville

Banlieues d'une ville, périphérie de ville

Zone rurale, campagne

7. Des travaux ont-ils lieu à côté de chez vous ? (votre rue ou rue voisine) *

OUI

NON

Ne sais pas

8. Êtes-vous situés près d'une zone agricole ? *

OUI

NON

Ne sais pas

9. Y-a-t-il des usines près de chez vous ? (industrie) *

OUI

NON

Ne sais pas

10. Quel est le revêtement principal de votre sol ? *

Carrelage

Parquet

Moquette

Béton de sol

Sol type lino

Autre

11. Possédez-vous au moins une pièce avec... ? (Plusieurs choix sont possibles) *

Moquette au sol

Moquette sur les murs

Moquette sur murs et sol

Parquet

Aucun des 4

12. Possédez-vous... ? (Plusieurs choix sont possibles) *

Une cour (personnelle ou partagée)

Une terrasse

Un balcon

Un jardin (personnel)

Aucun des 4

13. Possédez-vous... ? (Plusieurs choix sont possibles) *

Un potager (zone réservée pour votre alimentation)

Des plantes d'intérieur

Des plantes d'extérieur

Aucun des 3

14. Faites-vous des travaux dans votre logement en ce moment ? *

OUI

NON

15. Si oui, de quelle nature ? (Lister les travaux terminés depuis moins d'un an)

16. De quel type est votre chauffage ? (Plusieurs choix sont possibles) *

Gaz

Fioul

Electrique

Bois

Solaire

Pompe à chaleur (PAC)

Autre

Pas de système de chauffage

17. Avez-vous dans votre logement... ? (Plusieurs choix sont possibles) *

VMC

Air conditionné

Un filtreur d'air

Aucun des 3

18. Possédez-vous... ? (Plusieurs choix sont possibles) *

Un chat

Un chien

Un rongeur

Un lapin

Autres animaux domestiques

Pas d'animaux

19. Si autres animaux domestiques, préciser :

20. En ce qui concerne le mobilier... (parquet compris) *

Je possède des meubles en bois et je les traite à l'aide de produits spécifiques

Je possède des meubles en bois et je ne les traite pas

Je ne possède pas de meubles en bois

Rubrique 4 sur 8

Votre mode de vie

Pour information, les produits biocides sont destinés à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles (bactéries, mauvaises herbes, champignons, virus, espèces invasives...).

Une substance biocide peut se retrouver dans les produits :

- phytopharmaceutiques/pesticides (contre les organismes nuisibles pour les plantes par exemple)
- désinfectants (antibactérien)
- de protection (pour le bois ou d'autres surfaces par exemple)
- de lutte contre les nuisibles (antimouche ou antimoustique dans la maison, produits vétérinaires)
- de nettoyage (détergents, lessives)
- cosmétiques (comme conservateurs généralement)
- d'embaumement et de taxidermie
- ...

21. Avez-vous remarqué pendant l'année qui vient de s'écouler la présence d'organismes nuisibles à l'intérieur de votre logement ou sur votre terrain ? (Plusieurs choix sont possibles) *

Mouches, Moustiques

Cafards, Blattes, Cancrelats

Cochenilles, Pucerons

Rats, Souris, Mulots, Campagnols

Abeilles, Guêpes, Frelons

Fourmis, Araignées

Maladies sur les arbres/arbustes/plantes/fleurs

Puces, Tiques, Poux

Mites, Termites

Limaces, Escargots

Autres

Aucun

22. Avez-vous utilisé un produit pour lutter contre les organismes nuisibles ? Si OUI, décrire les produits de la manière suivante : nuisible ciblé - pièce ou zone d'utilisation - mode d'utilisation (spray...) - marque si possible.

23. Faites-vous appel à des professionnels pour l'entretien de votre logement ? (Nettoyage, rangement...) *

OUI

NON

24. Si OUI, à quelle fréquence et quelles sont leurs tâches ? (Vaisselle, linge, nettoyage...)

25. Faites-vous appel à des professionnels pour l'entretien de votre jardin ? *

OUI

NON

Pas de jardin

26. Si OUI, à quelle fréquence et quelles sont leurs tâches ? (Tondre, tailler les haies, lutte contre les nuisibles...)

27. À quelle fréquence faites-vous la poussière ? (Aspirateur, balais) *

1 fois par jour

Plusieurs fois par semaine

1 fois par semaine

Plusieurs fois par mois

1 fois par mois

Plusieurs fois par an

1 fois par an

Jamais

28. À quelle fréquence nettoyez-vous vos sols ? (Application d'un produit sur les sols) *

1 fois par jour

Plusieurs fois par semaine

1 fois par semaine

Plusieurs fois par mois

1 fois par mois

Plusieurs fois par an

1 fois par an

Jamais

29. Quelles sont vos priorités dans le choix de vos produits ménagers ? Donner pour chaque critère une note de 1 à 5, 1 étant le(s) critère(s) le(s) plus important(s). *

Réponses possibles : 1 / 2 / 3 / 4 / 5

Impacts sur l'environnement

Prix/promo

Composition

Allergies ou autres

Provenance

Efficacité

Odeur

Quantité

Marque

Aspect de l'emballage

Habitudes

Label écologique

Publicité

Nouveauté

30. Enlevez-vous vos chaussures en rentrant chez vous ? *

OUI

NON

31. Y-a-t-il au moins une personne qui fume dans le logement ? *

OUI

NON

32. Combien de jour(s) par semaine y-a-t-il un ou plusieurs télétravailleur(s) dans votre logement ? *

0

1

2

3

4

5

6

7

33. À quelle fréquence utilisez-vous les familles de produits suivantes : *

Réponses possibles : 1 fois par jour / Plusieurs fois par semaine / 1 fois par semaine / Plusieurs fois par mois / 1 fois par mois / Plusieurs fois par an / 1 fois par an / Jamais / Pas concerné

Produits cosmétiques

Produits ménagers

Lessives

Produits de bricolage et traitement des matériaux

Protection des plantes d'intérieur

Protection pour le jardin

Soin pour les animaux domestiques

Lutte contre les nuisibles

Rubrique 5 sur 8

Votre perception des produits

34. Vous protégez-vous lors de l'application de produits suivants : (Plusieurs choix sont possibles) *

Réponses possibles : Gants / Blouse ou équivalent / Lunettes / Aération des salles concernées / Masque / Pas de protection particulière / Pas concerné

Produits cosmétiques

Produits ménagers

Lessives

Produits de bricolage et traitement des matériaux

Protection des plantes d'intérieur

Protection pour le jardin

Soin pour les animaux domestiques

Lutte contre les nuisibles

35. Selon vous, les familles de produits suivantes représentent-elles un danger pour votre santé ? *

Réponses possibles : Pas d'effet / Peu d'effet / Dangereux / Très dangereux / Sans avis

Produits cosmétiques

Produits ménagers

Lessives

Produits de bricolage et traitement des matériaux

Protection des plantes d'intérieur

Protection pour le jardin

Soin pour les animaux domestiques

Lutte contre les nuisibles

36. Selon vous, les familles de produits suivantes représentent-elles un danger pour l'environnement ? *

Réponses possibles : Pas d'effet / Peu d'effet / Dangereux / Très dangereux / Sans avis

Produits cosmétiques

Produits ménagers

Lessives

Produits de bricolage et traitement des matériaux

Protection des plantes d'intérieur

Protection pour le jardin

Soin pour les animaux domestiques

Lutte contre les nuisibles

37. Connaissez-vous la signification des pictogrammes que l'on peut retrouver sur les produits domestiques ? *

OUI, tous

OUI, quelques-uns

NON, aucun

Rubrique 6 sur 8

Pour mieux vous connaître...

Ces informations seront anonymisées lors du traitement des données et publications ultérieures. Aucune information publiée n'indiquera votre participation.

38. Genre du répondant *

Femme

Homme

Autre

39. Adresse de votre logement (rue sans le numéro) *

40. Code postal *

41. Combien de personnes habitent dans le logement ? *

Réponses possibles : 0 / 1 / 2 / 3 / 4 / 5 / 6

0-2 ans

3-10 ans

11-18 ans

19-30 ans

31-50 ans

51-69 ans

+70 ans

42. Quel âge avez-vous ? *

43. Quel est le plus grand diplôme que vous ayez obtenu ? *

Aucun diplôme

CAP, BEP ou équivalent

Baccalauréat

Bac +2

Bac +3 ou +4

Bac +5 ou plus

44. À combien s'élève votre revenu net mensuel pour la totalité de votre foyer ? * (*Ces tranches sont identiques aux tranches mensuelles nettes des impôts sur le revenu 2022.*)

Moins de 852 euros

853 - 2 172 euros

2 173 - 6 212 euros

6 213 - 13 361 euros

13 362 euros et plus

45. Vous êtes actuellement : *

En poste

À la recherche d'un emploi

À la retraite

Étudiant

Autre

46. Indiquez votre statut professionnel actuel ou la dernière profession pratiquée : *

Agriculteur

Artisan, commerçant, chef d'entreprise

Cadre

Employé

Profession intermédiaire

Ouvrier

Étudiant

Autre

47. Une remarque ?

Rubrique 7 sur 8

Pour aller plus loin, focus sur l'Île-de-France...

Le projet Biocid@Home a pour objectif final de vous permettre d'adopter les bonnes pratiques concernant l'usage des substances biocides. Pour se faire, nous avons besoin de réaliser des entretiens auprès d'habitants d'Île-de-France ainsi que des prélèvements dans leur logement.

Les entretiens consistent en un échange avec un chercheur en sciences humaines et sociales à propos de votre vision des produits biocides. Ils durent entre 1h et 2h.

Les prélèvements sont de différentes natures :

- Prélèvement des poussières : récupération du sac de votre aspirateur (si pas de sac, possibilité de prêt d'un aspirateur avec sac)
- Prélèvement de l'air : une pompe filtre l'air intérieur de votre logement pendant 1 semaine
- Prélèvement des eaux grises : pour cela, une baignoire est nécessaire (prélèvement sur 1 jour), récupération des eaux de douche/lavabo/machine à laver

48. Si vous souhaitez nous aider à poursuivre la recherche, veuillez renseigner votre adresse mail :

Rubrique 8 sur 8

Remerciements

Vous avez fini le questionnaire. Merci pour votre collaboration !

Bonne continuation.

Pierre Martinache

Annexe 3

Détail du protocole de prélèvement des eaux grises fournis aux volontaires



Comment effectuer ses prélèvements d'eaux grises ?

*Dans ce document, vous trouverez toutes les informations nécessaires
afin de procéder aux prélèvements des divers types d'eaux grises.*

Identifiant du logement :

Tout d'abord merci pour votre participation !

Notre projet dépend de votre volontariat.

Pierre Martinache, Adèle Bressy, Régis Moilleron

LEESU | Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains

En cas de problème ou questions contacter Pierre Martinache au **07 70 96 86 69**

FIGURE VII.2 – Détail du protocole de prélèvement des eaux grises fournis aux volontaires (version papier donnée lors de la première visite pour le transport du matériel). (1/9)

TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION.....	2
2. MATÉRIEL.....	2
3. ÉTIQUETAGE	3
4. LES TYPES D'EAUX À PRÉLEVER	4
4.1. Eaux de douche	4
4.2. Eaux de lave-linge.....	5
4.3. Eaux de lave-vaisselle.....	6
4.4. Eaux de la vaisselle manuelle	6
4.5. Eaux de lavage des sols.....	7
4.6. Eaux de lavabo	8
5. À LA FIN DES PRÉLÈVEMENTS.....	8
6. RÉCUPÉRATION DES ÉCHANTILLONS.....	8

Page 1 sur 8

FIGURE VII.3 – Détail du protocole de prélèvement des eaux grises fournis aux volontaires (version papier donnée lors de la première visite pour le transport du matériel). (2/9)

1. INTRODUCTION

Notre sujet est porté sur la contamination des eaux grises par les substances biocides. Il s'inscrit dans le cadre du projet Biocid@Home mené au sein du LEESU (Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains) et financé par l'Agence Nationale de la Recherche. Les substances biocides sont observées fréquemment dans les logements, en raison de leurs très vastes utilisations. Par exemple, dans les **produits vétérinaires** en tant que répulsifs, les **produits ménagers**, les **cosmétiques**, les **matériaux de construction** tels que les enduits, peintures ou encore pour le traitement du bois. Il est donc important de caractériser ces substances afin d'étudier leur caractère potentiellement nocif pour l'homme et l'environnement. C'est grâce à votre volontariat que nous y arriverons.

En fonction de l'agencement de votre logement, vous pourrez prélever la totalité des types d'eaux grises (des baignoires, lave-linge, évier, nettoyage des sols, lave-vaisselle et lavabos) ou moins.

Après consultation, les types d'eaux à prélever sont :

2. MATÉRIEL

IMPORTANT : SI JAMAIS UNE CASSE SURVIENT LORS DE VOTRE PRÉLÈVEMENT, CONTACTEZ PIERRE AU 07.70.96.86.69 (si personne ne répond, laissez un message vocal ou envoyez un message)

- **Bouteilles ambrées en verre de 2,5 litres**, où transvaser les eaux des baignoires, lave-linge, évier, nettoyage des sols, lave-vaisselle et lavabos.
Ce sont les récipients où il faudra coller les étiquettes (cf page 3 « étiquetage » pour les informations à indiquer). *Pour l'eau de l'évier en fonction de votre méthode de lavage (cf page 6-7), il vous est attribué 1 ou 2 bouteilles ambrées pour les prélèvements.*

Page 2 sur 8

FIGURE VII.4 – Détail du protocole de prélèvement des eaux grises fournis aux volontaires (version papier donnée lors de la première visite pour le transport du matériel). (3/9)

- **Bonbonne en verre**, permet de récupérer les eaux des lavabos et/ou des lave-vaisselle avant de les transvaser dans les bouteilles de 2,5 litres ;
- **1 paire de gants** pour chaque type d'eau afin d'homogénéiser l'échantillon ;
- **Étiquettes** pour l'identification des échantillons.
- **Blocs réfrigérants** à placer dans votre congélateur (si possible)
- **Glacières**

NB : nous vous fournirons des bouteilles ambrées de 2,5 L, mais 1L nous suffira.

3. ÉTIQUETAGE

Sur chacune des bouteilles, une étiquette devra être collée pour que nous puissions identifier certains paramètres. Trois informations sont à remplir :

- **Identifiant du logement** (*cf page de garde*), cela nous permettra de ne pas mélanger les échantillons entre les différents types d'eaux et les différents logements ;
- **La date du prélèvement** (pour connaître le délai entre le prélèvement et l'analyse) ;
- **Le type d'eau** ;

Conseils pour coller les étiquettes :

- **Ne pas coller l'étiquette avant de réaliser le prélèvement** (risque de détruire l'étiquette) ;
- **Remplir les informations avant de poser l'étiquette sur le flacon.**
- **Essuyer le flacon après prélèvement avant de coller l'étiquette.**

FIGURE VII.5 – Détail du protocole de prélèvement des eaux grises fournis aux volontaires (version papier donnée lors de la première visite pour le transport du matériel). (4/9)



Figure 1: Information à indiquer sur l'étiquette

4. LES TYPES D'EAUX À PRÉLEVER

**IMPORTANT : POUR QUE LES ÉCHANTILLONS SOIENT
REPRÉSENTATIFS, IL FAUT ABSOLUMENT CONSERVER VOS
HABITUDES !!**

4.1. Eaux de douche

Ce prélèvement n'est possible que si vous possédez une baignoire. Le principe de celui-ci est de boucher votre baignoire (avec le bouchon prévu à cet effet) avant de commencer à vous laver et donc de retenir toute l'eau que vous aurez utilisée. Les étapes sont les suivantes :

- Boucher votre baignoire ;
- Se laver normalement ;
- Sortir de la baignoire ;
- Faire de grand cercle dans l'eau avec votre main à l'aide des gants propres fournis. Cette manœuvre a pour but de mélanger l'eau contenue dans votre baignoire et d'obtenir un échantillon représentatif ;
- Remplir une bouteille ambrée directement dans la baignoire ;

Page 4 sur 8

FIGURE VII.6 – Détail du protocole de prélèvement des eaux grises fournis aux volontaires (version papier donnée lors de la première visite pour le transport du matériel). (5/9)

- Une fois la bouteille remplie, vous pouvez vider puis rincer votre baignoire.

NB : Le prélèvement n'est pas à la minute près, vous pouvez prendre le temps de vous sécher et de vous habiller.

4.2. Eaux de lave-linge

Comme pour les eaux de douches, il est indispensable de posséder une baignoire pour réaliser ce prélèvement. Deux méthodes sont alors disponibles pour collecter l'échantillon :

- Placer l'évacuation d'eau de son lave-linge dans la baignoire ;
- Remplir sa baignoire au fur et à mesure du cycle de lavage grâce à l'utilisation de bonbonnes fournies pour cette utilisation.

Le principe est de boucher votre baignoire (avec le bouchon prévu à cet effet) avant de lancer votre séquence de lavage. De cette façon, vous pourrez retenir toute l'eau que vous aurez utilisée. Les étapes sont les suivantes :

Si vous avez votre lave-linge proche de votre baignoire :

- Boucher votre baignoire ;
- Placer le tuyau des eaux de sortie de votre machine dans votre baignoire, si possible le fixer pour éviter qu'il ne bouge ;
- Lancer le programme de votre machine ;
- Une fois le programme terminé, faire de grand cercle dans l'eau avec votre main à l'aide des gants propres, cette manœuvre a pour but de mélanger l'eau contenue dans votre baignoire et d'obtenir un échantillon représentatif ;
- Une fois la bouteille ambrée remplie, vous pouvez vider puis rincer votre baignoire.

Si vous utilisez les bonbonnes :

- Boucher votre baignoire ;

Page 5 sur 8

FIGURE VII.7 – Détail du protocole de prélèvement des eaux grises fournis aux volontaires (version papier donnée lors de la première visite pour le transport du matériel). (6/9)

- Placer le tuyau des eaux de sortie de votre machine dans une des deux bonbonnes fournies ;
- Lancer le programme de votre machine ;
- Lorsque la première bonbonne est à moitié remplie (approximativement), placer le tuyau des eaux de sortie de votre machine dans la deuxième bonbonne fournie ;
- Vider la bonbonne n°1 dans la baignoire ;
- Répéter ce procédé en alternant les bonbonnes durant tout le cycle de votre machine ;
- Remplir les flacons directement dans la baignoire ;
- Une fois toutes les bouteilles remplis, vous pouvez vider puis rincer votre baignoire.

4.3. Eaux de lave-vaisselle

Le principe est de collecter les eaux de sortie de votre lave-vaisselle dans une bonbonne fournie pour cet effet. La façon de procéder est très proche de celle pour récupérer les eaux de votre lave-linge :

- Placer le tuyau des eaux de sortie de votre lave-vaisselle dans la bonbonne ;
- Lancer le programme de votre machine ;
- Une fois le programme terminé, vider la bonbonne dans un évier suffisamment grand que vous aurez au préalable bouché ;
- Faire de grand cercle dans l'eau avec votre main à l'aide des gants propres, cette manœuvre a pour but de mélanger l'eau contenue dans votre évier et d'obtenir un échantillon représentatif ;
- Remplir la bouteille ambrée directement dans l'évier ;
- Une fois toutes les bouteilles remplis, vous pouvez vider puis rincer votre évier.

4.4. Eaux de la vaisselle manuelle

Concernant la collecte des eaux de vaisselle, la méthode sera légèrement différente en fonction de la façon de procéder lorsque vous faites la vaisselle :

FIGURE VII.8 – Détail du protocole de prélèvement des eaux grises fournis aux volontaires (version papier donnée lors de la première visite pour le transport du matériel). (7/9)

- **La première étape est toujours la même, il suffit de boucher votre évier avec le bouchon adéquat ;**
- **Si vous avez l'habitude de laisser couler l'eau pendant que vous faites la vaisselle :**
 - ⇒ Nettoyez votre vaisselle jusqu'à remplir en entier le bac ;
 - ⇒ A ce moment, faites une pause pour faire votre prélèvement ;
 - ⇒ Remuez l'eau du bac avec votre main à l'aide des gants ;
 - ⇒ Remplissez la bouteille ambrée en entier ;
 - ⇒ Vous pouvez vider votre évier et continuer à faire votre vaisselle.
- **Si vous remplissez votre bac d'eau et de produit avant de faire la vaisselle**
 - ⇒ Nettoyez votre vaisselle ;
 - ⇒ Une fois celle-ci nettoyée, remuez l'eau des deux bacs avec votre main ;
 - ⇒ Remplissez les bouteilles ambrées pour chacun des bacs ;
 - ⇒ Vous pouvez vider et rincer votre évier.

NB : si vous appliquer la 2^{ème} méthode, je vous conseille de remplir et de coller l'étiquette sur la bouteille ambrée après le 1^{er} prélèvement avant de faire le 2^{ème} prélèvement pour le 2^{ème} bac. En faisant ainsi, nous diminuons le risque de mélange des flacons et donc de mauvais étiquetage.

4.5. Eaux de lavage des sols

Ces eaux sont les plus simples à collecter. Il s'agit tout simplement de récupérer l'eau sale que vous avez dans votre seau après avoir passé la serpillière par terre :

- Une fois votre ménage terminé, remuez votre seau afin d'homogénéiser l'eau qui s'y trouve à l'aide des gants propres.
- Remplir la bouteille ambrée, soit en plongeant directement la bouteille dans le seau, soit en faisant couler l'eau du seau dans la bouteille.

FIGURE VII.9 – Détail du protocole de prélèvement des eaux grises fournis aux volontaires (version papier donnée lors de la première visite pour le transport du matériel). (8/9)

4.6. Eaux de lavabo

Contrairement aux autres types d'eau collectés, les eaux de lavabo ne sont pas réalisées lors d'un prélèvement ponctuel mais au cours d'une **journée entière**. Pour collecter l'échantillon :

- Démonter votre siphon de lavabo ;
- Placer la bonbonne sous le lavabo pour collecter toute l'eau écoulée dans le lavabo ;
- Vaquer à vos occupations habituelles.
- **Une fois la journée terminée**, agiter fortement la bonbonne. Cette manœuvre a pour but de mélanger l'eau contenue dans votre bonbonne et d'obtenir un échantillon représentatif ;
- Remplir une bouteille ambrée directement à partir de la bonbonne. Il est conseiller de réaliser cette étape dans votre baignoire ou douche, il n'est pas toujours évident de bien viser...
- Une fois toute la bouteille remplie, vous pouvez vider la bonbonne.

5. À LA FIN DES PRÉLÈVEMENTS

Juste après avoir effectué les prélèvements, mettez les bouteilles ambrées dans les glacières. Rajoutez les pains de glace et fermer la glacière pour faire en sorte que les échantillons soient froids.

6. RÉCUPÉRATION DES ÉCHANTILLONS

Les échantillons sont récupérés normalement 1 semaine après avoir amené le matériel. Pour des raisons pratiques, il est possible de modifier cette date au cas par cas.

FIGURE VII.10 – Détail du protocole de prélèvement des eaux grises fournis aux volontaires (version papier donnée lors de la première visite pour le transport du matériel). (9/9)

Annexe 4

Résultats du test de Kruskall-Wallis pour les échantillons de poussières

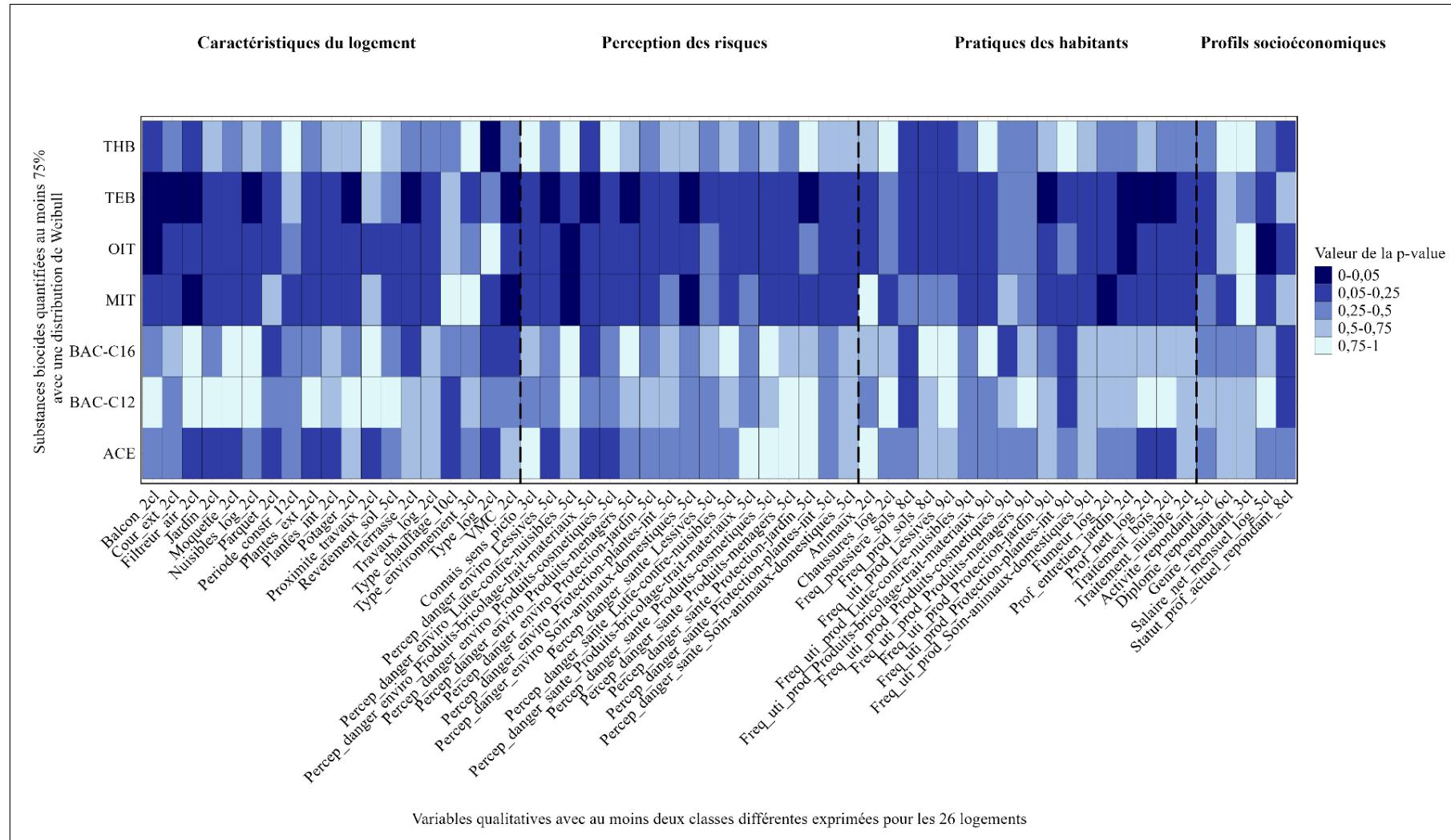


FIGURE VII.11 – Résultats du test de Kruskall-Wallis pour les sept substances biocides ayant une fréquence de quantification supérieure à 75 % dans les poussières avec les variables qualitatives possédant au moins deux classes différentes et un minimum de trois valeurs.

Annexe 5

Résultats du test de corrélation de Kendall pour les échantillons de poussières

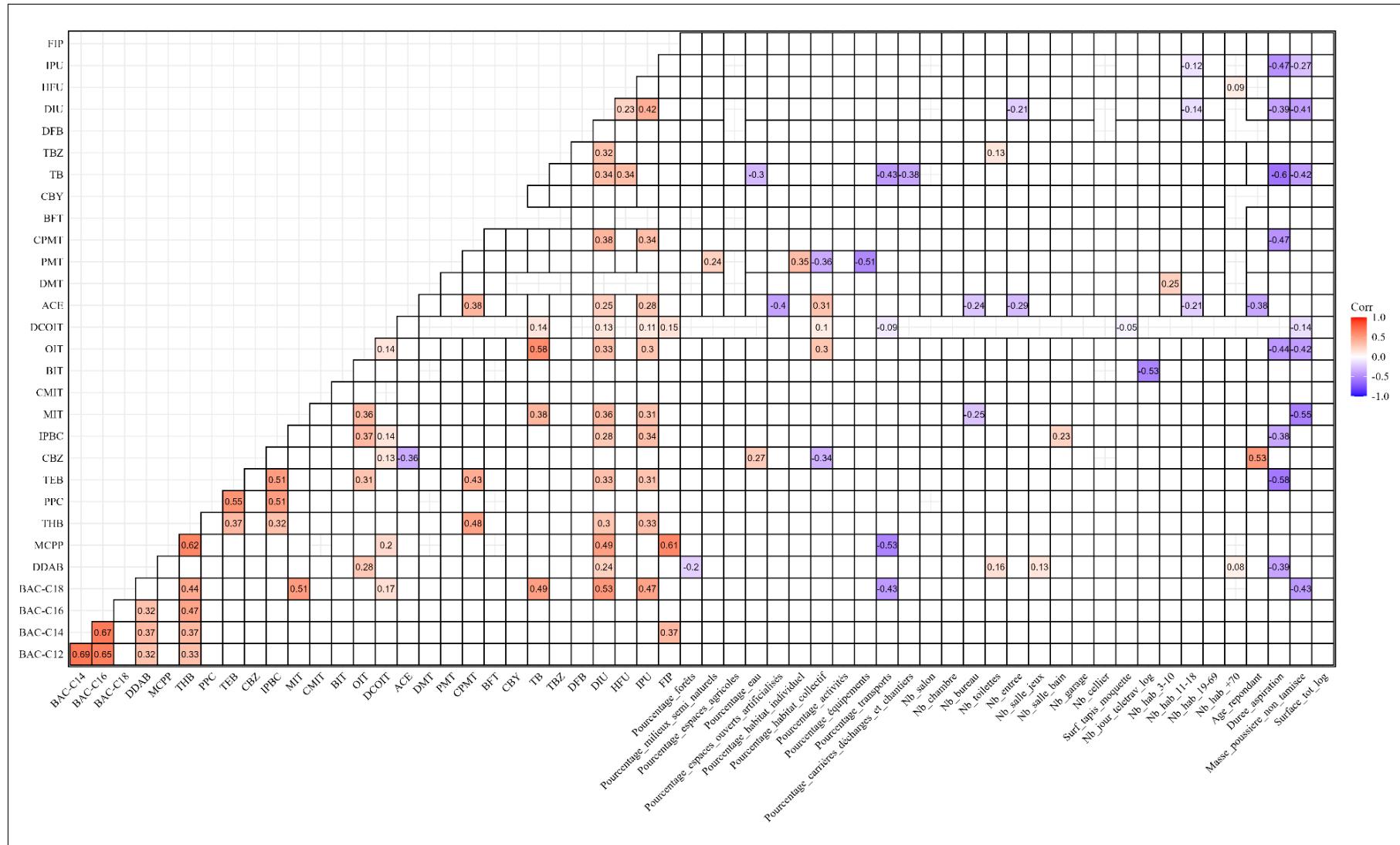


FIGURE VII.12 – Résultats du test de corrélation de Kendall pour les sept substances biocides ayant une fréquence de quantification supérieure à 75 % dans les poussières avec les variables quantitatives. Les coefficients de corrélations affichés sont significatifs avec une erreur de 5 %.

Annexe 6

Résultats du test de Kruskall-Wallis pour les échantillons de nettoyage des sols (eaux grises)

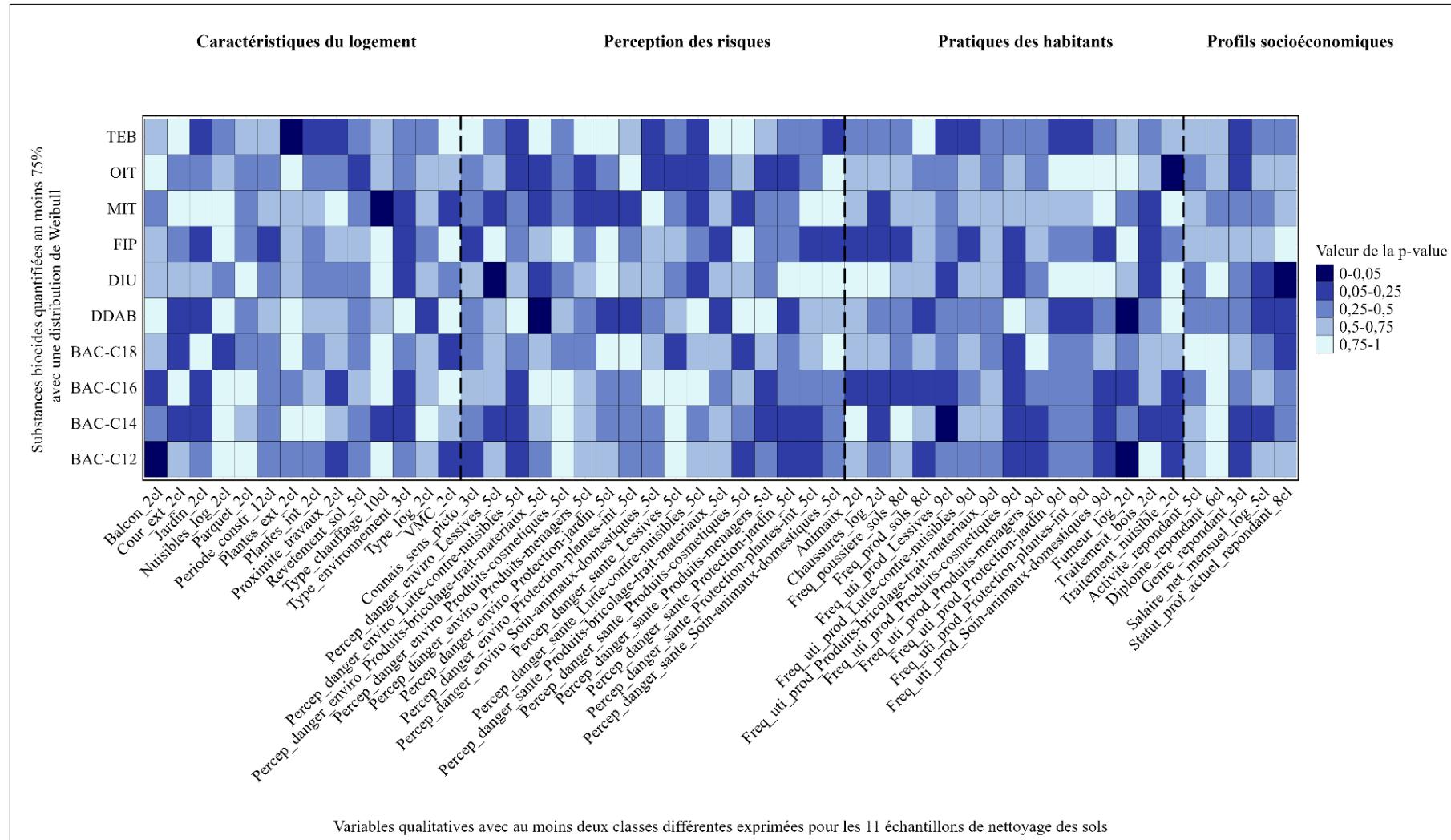


FIGURE VII.13 – Résultats du test de Kruskall-Wallis pour les dix substances biocides ayant une fréquence de quantification supérieure à 75 % dans les eaux de nettoyage des sols avec les variables qualitatives possédant au moins deux classes différentes et un minimum de trois valeurs.

Annexe 7

Résultats du test de Kruskall-Wallis pour les échantillons de vaisselle manuelle (eaux grises)

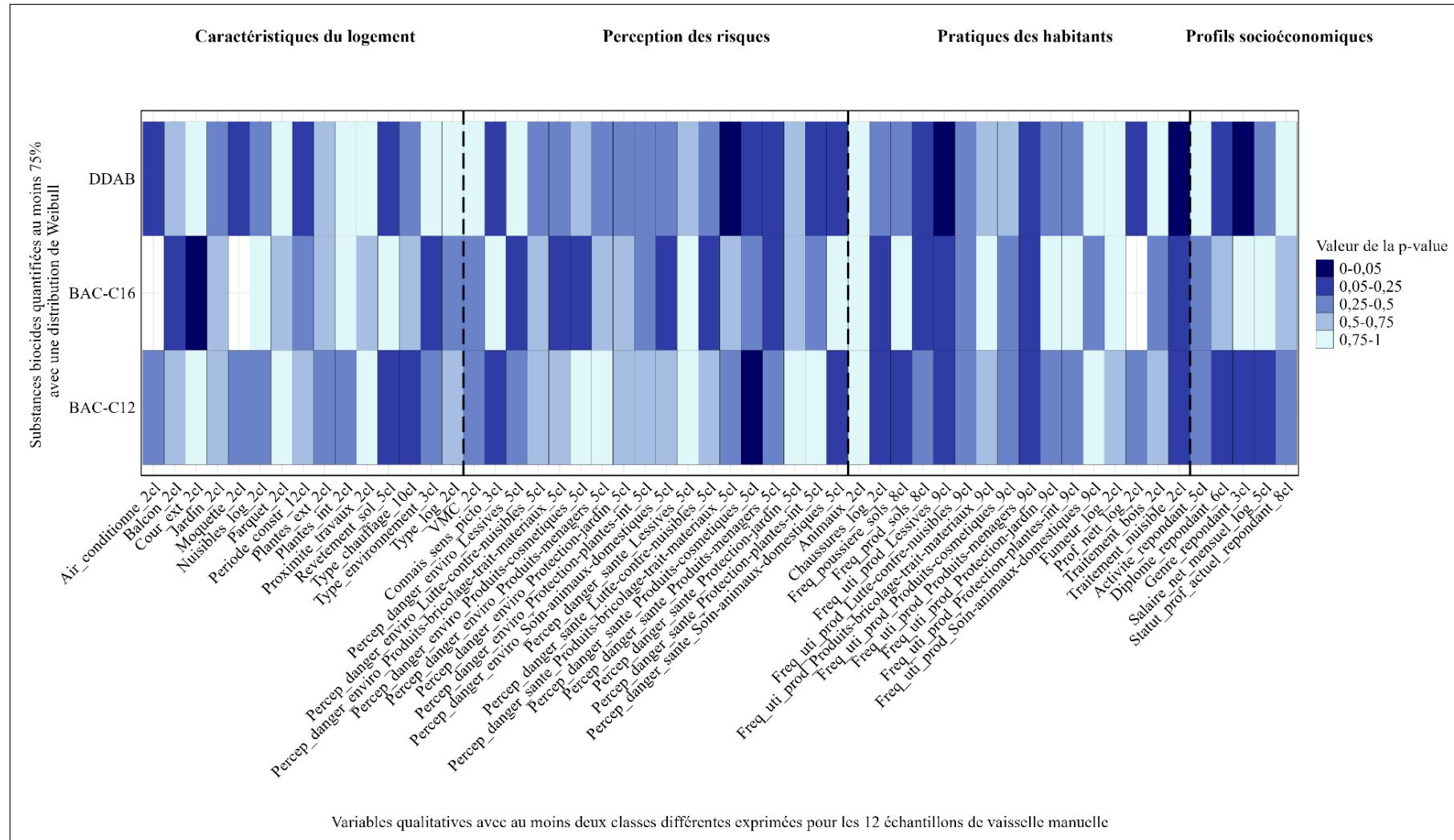


FIGURE VII.14 – Résultats du test de Kruskall-Wallis pour les trois substances biocides ayant une fréquence de quantification supérieure à 75 % dans les eaux de vaisselle manuelle avec les variables qualitatives possédant au moins deux classes différentes et un minimum de trois valeurs.

Annexe 8

Résultats du test de corrélation de Kendall pour les échantillons de nettoyage des sols (eaux grises)

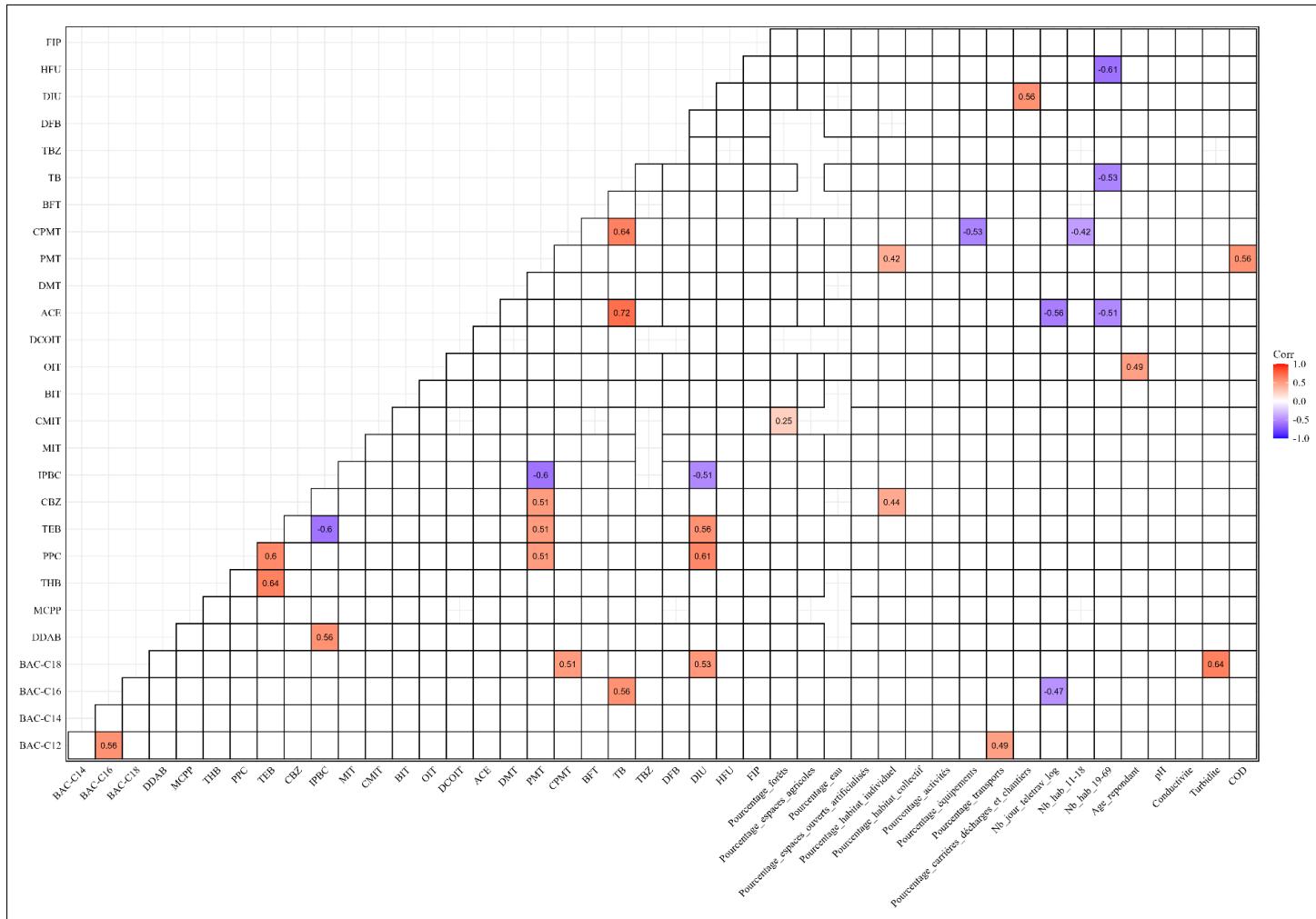


FIGURE VII.15 – Résultats du test de corrélation de Kendall pour les dix substances biocides ayant une fréquence de quantification supérieure à 75 % dans les eaux de nettoyage des sols avec les variables quantitatives. Les coefficients de corrélations affichés sont significatifs avec une erreur de 5 %.

Annexe 9

Résultats du test de corrélation de Kendall pour les échantillons de vaisselle manuelle (eaux grises)

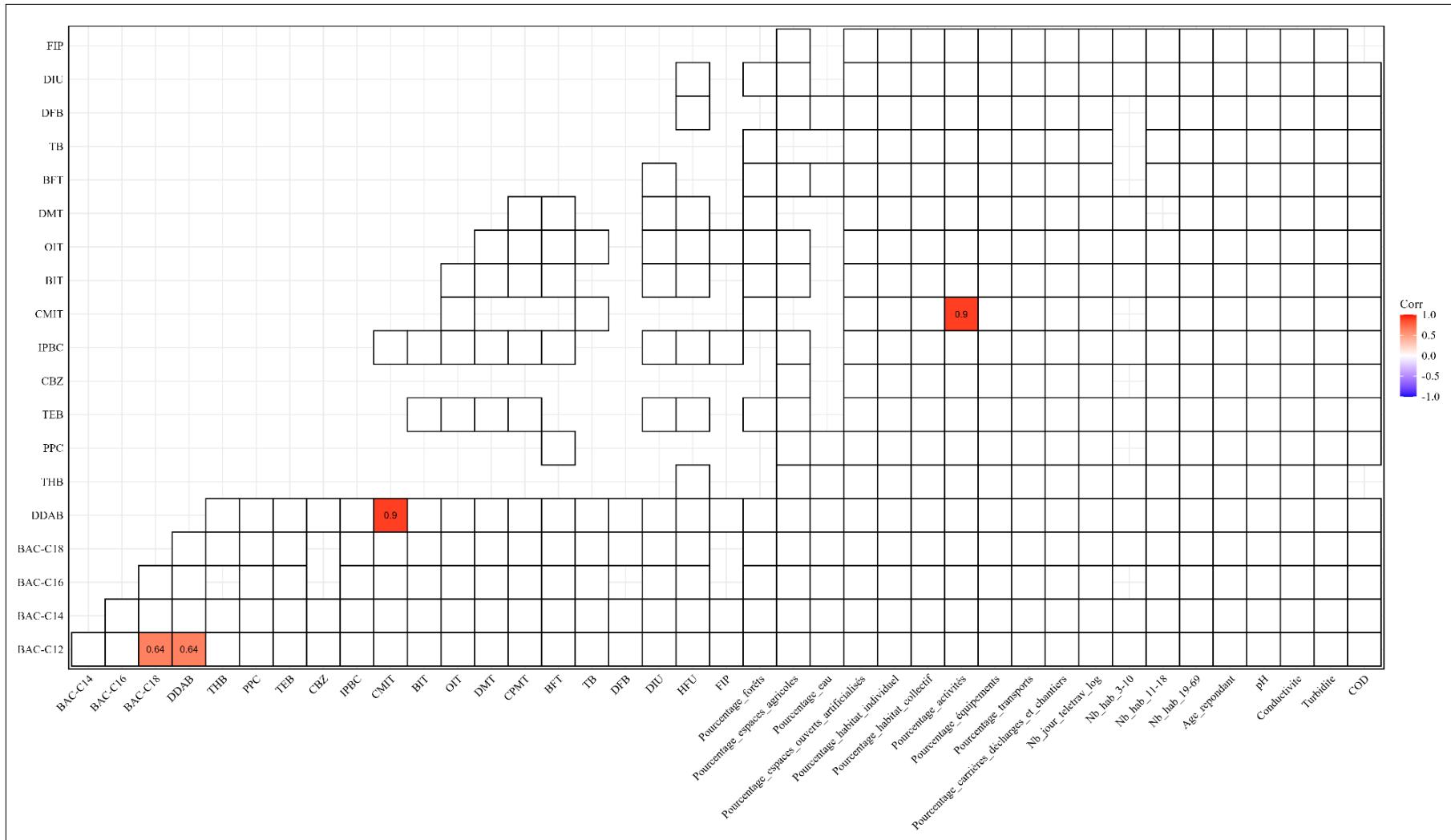


FIGURE VII.16 – Résultats du test de corrélation de Kendall pour les trois substances biocides ayant une fréquence de quantification supérieure à 75 % dans les eaux de vaisselle manuelle avec les variables quantitatives. Les coefficients de corrélations affichés sont significatifs avec une erreur de 5 %.