

Rapport de projet :

Tentative de reproduction des tests d'urine synthétique sur les couches pour bébés selon le scénario d'exposition de l'ANSES pour la préparation et l'analyse des échantillons

En collaboration avec :

Procter & Gamble

Hambourg, décembre 2020

Éditeur

Carsten Saal M.A.
Directeur de l'unité commerciale
GALAB Laboratories GmbH

2020163669

INDEX

1. Introduction et contexte	3
2. Conclusion	3
3. Résultats des tests effectués sur Pampers Harmonie Pants	4
4. Protocole de test effectué.....	13
4.1 Approche du test d'exposition	14
4.2 Description du protocole de test ANSES réalisé.....	14
4.3 Échantillon testé.....	18
4.4 Poids de l'échantillon de couche	18
5. Références	18

1. INTRODUCTION ET CONTEXTE

En janvier 2019, l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments, de l'environnement et du travail (ANSES) a publié un document intitulé « Sécurité des couches pour bébés - Avis révisé de l'ANSES. Rapport d'expertise collective »¹. Celui-ci se base sur le scénario d'exposition analytique publié par le Service Commun des Laboratoires - Laboratoire de Paris².

Le rapport et l'avis révisé de l'ANSES se fondent sur les résultats les plus récents de substances qui ont été détectées et mesurées après la lixiviation et le pressage des couches, conformément aux scénarios d'exposition nouvellement développés et publiés. L'approche adoptée dans ce rapport a pour objet d'essayer de reproduire le mieux possible le scénario d'exposition analytique publié (compte tenu des informations disponibles au public) sur les couches pour bébés pour les composés détectés, y compris après la lixiviation des couches à l'aide d'une solution d'urée synthétique (urine artificielle).

2. CONCLUSION

Aucune substance d'intérêt n'a pu être détectée après les scénarios d'exposition réalisés (conformément au protocole de l'ANSES) dans la couche analysée.

Tableau 1: Résumé des résultats de l'échantillon de couche analysé

	Pampers Harmonie Pants
Paramètre /-groupe*	Scénario d'exposition (Protocole ANSES)
GALAB Pesticides	non détecté
Formaldéhyde	non détecté
Ethoxylates d'alkylphénol	non détecté
Alkylphénols	non détecté
Amines aromatiques	non détecté
Dioxines et PCB de type dioxine	non détecté
Métaux lourds	non détecté
Parfums	non détecté
Composés organostanniques	non détecté
AMPA + Glyphosate	non détecté
Phtalates	non détecté
PAH	non détecté

*paramètres exacts au chapitre 3

3. RÉSULTATS DES TESTS EFFECTUÉS SUR PAMPERS HARMONIE PANTS

Tableau 2: Pesticides (Méthode : EN 15662:2018-07 Méthode QuEChERS modulaire, Champ d'application des substances et méthodes : GALAB Pesticides 500PLUS produits de consommation, daté du 25 novembre 2020)

Étendue des paramètres	Contenu	Unité	LOQ
GALAB Pesticides	non détecté	mg/kg**	0,01

**kg solution d'urine synthétique

Tableau 3: Aldéhydes (Méthode : Photomètre)

Paramètre	Contenu	Unité	LOQ
Formaldéhyde	<0,20	mg/L	0,20

Tableau 4: Éthoxylates d'alkylphénol (Méthode : N° SOP 156:2019-02, GC-MS)

Paramètre	Contenu	Unité	LOQ
Bisphénol A	<10	ng/L	10
iso-Nonylphénolmonoéthoxylate	<100	ng/L	100
iso-Nonylphénoldiéthoxylate	<100	ng/L	100
iso-Nonylphénoltriéthoxylate	<100	ng/L	100
iso-Nonylphénoltétraéthoxylate	<100	ng/L	100
iso-Nonylphénolpentaéthoxylate	<100	ng/L	100
iso-Nonylphénolhexaéthoxylate	<100	ng/L	100
4-t-Octylphénolmonoéthoxylate	<10	ng/L	10

4-t-Octylphénoldiéthoxylate	<10	ng/L	10
4-t-Octylphénoltriéthoxylate	<10	ng/L	10
4-t-Octylphénoltetraéthoxylate	<10	ng/L	10
4-t-Octylphénolpentaéthoxylate	<10	ng/L	10
4-t-Octylphénolhexaéthoxylate	<10	ng/L	10

Tableau 5: Alkylphénols (Méthode : N° SOP 156:2019-02, GC-MS)

Paramètre	Contenu	Unité	LOQ
iso-Nonylphénol	<100	ng/L	100
4-n-Nonylphénol	<10	ng/L	10
4-tert-Butylphénol	<10	ng/L	10
4-tert-Octylphénol	<10	ng/L	10
4-tert-Pentylphénol	<10	ng/L	10

Tableau 6: Amines aromatiques (Méthode : N° SOP 526:2018-12 (GC-MSD))

Paramètre	Contenu	Unité	LOQ
2,4,5-Triméthylaniline	<2,0	µg/L	2,0
4-Chloro-o-toluidine	<2,0	µg/L	2,0
4-Chloroaniline	<2,0	µg/L	2,0
Aniline	<2,0	µg/L	2,0
o-Anisidine	<2,0	µg/L	2,0

Tableau 7: Amines aromatiques (Méthode : LC-MS-MS)

Paramètre	Contenu	Unité	LOQ
2,4,5-Triméthylaniline	<2,0	µg/L	2,0
2,4-Diaminoanisole	<2,0	µg/L	2,0
2,4-Toluylendiamine	<2,0	µg/L	2,0
2-Amino-4-nitrotoluène	<2,0	µg/L	2,0
2-Naphthylamine	<2,0	µg/L	2,0
3,3'-Dichlorobenzidine	<2,0	µg/L	2,0
3,3'-Diméthoxybenzidine	<2,0	µg/L	2,0
3,3'-Diméthyl-4,4'-diaminodiphénylméthane	<2,0	µg/L	2,0
3,3'-Diméthylbenzidine	<2,0	µg/L	2,0
4,4'-Diaminodiphénylméthane	<2,0	µg/L	2,0
4,4'-Méthylène-bis-(2-chloraniline)	<2,0	µg/L	2,0
4,4'-Oxydianiline	<2,0	µg/L	2,0
4,4'-Thiodianiline	<2,0	µg/L	2,0
o-Aminoazotoluène	<2,0	µg/L	2,0
4-Aminobiphényle	<2,0	µg/L	2,0
4-Chlor-o-toluidine	<2,0	µg/L	2,0
4-Chloraniline	<2,0	µg/L	2,0
Benzidine	<2,0	µg/L	2,0
o-Anisidine	<2,0	µg/L	2,0
o-Toluidine	<2,0	µg/L	2,0
p-Aminoazobenzène	<2,0	µg/L	2,0
p-Crésidine	<2,0	µg/L	2,0

Tableau 8: Dioxines et PCB de type dioxine (Méthode : HRMS)

Paramètre	Contenu	Unité	LOQ
2,3,7,8-TCDD	<0,20	pg/L	0,20
1,2,3,7,8-PeCDD	<0,40	pg/L	0,40
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<0,60	pg/L	0,60
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<0,60	pg/L	0,60
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<0,60	pg/L	0,60
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<3,0	pg/L	3,0
OCDD	<3,0	pg/L	3,0
2,3,7,8-TCDF	<0,20	pg/L	0,20
1,2,3,7,8-PeCDF	<0,40	pg/L	0,40
2,3,4,7,8-PeCDF	<0,40	pg/L	0,40
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<0,60	pg/L	0,60
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<0,60	pg/L	0,60
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<0,60	pg/L	0,60
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<0,60	pg/L	0,60
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<3,0	pg/L	3,0
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<3,0	pg/L	3,0
OCDF	<3,0	pg/L	3,0
OMS-PCDD/F-TEQ 2005 (sans LOQ)	non calculé	pg/L	-
OMS-PCDD/F-TEQ 2005 (avec LOQ)	1,3	pg/L	-
PCB 126	<5,0	pg/L	5,0
PCB 169	<10	pg/L	10
PCB 77	<20	pg/L	20
PCB 81	<10	pg/L	10
PCB 123	<20	pg/L	20
PCB 118	<200	pg/L	200

PCB 114	<20	pg/L	20
PCB 105	<100	pg/L	100
PCB 167	<20	pg/L	20
PCB 156	<20	pg/L	20
PCB 157	<20	pg/L	20
PCB 189	<20	pg/L	20
OMS-PCB-TEQ 2005 (sans LOQ)	non calculé	pg/L	-
OMS-PCB-TEQ 2005 (avec LOQ)	0,82	pg/L	-
OMS-PCDD/F-PCB-TEQ 2005 (avec LOQ)	2,1	pg/L	-

Tableau 9: Éléments (Méthode : DIN EN ISO 17294-2:2017-01, ICP-MS)

Paramètre	Contenu	Unité	LOQ
Arsenic	<4,0	µg/L	4,0
Plomb	<2,0	µg/L	2,0
Cadmium	<2,0	µg/L	2,0
Chrome	<4,0	µg/L	4,0
Cuivre	<2,0	µg/L	2,0
Niquel	<2,0	µg/L	2,0

Tableau 10: Substances parfumantes allergisantes (UE 26) (Méthode : Méthode interne, GC-Q-TOF)

Paramètre	Contenu	Unité	LOQ
Alpha-Isométhyl ionone	<0,1	mg/L	0,1
Amyl cinnamal	<0,1	mg/L	0,1
Amylcinnamyl alcohol	<0,1	mg/L	0,1
Anise alcohol	<0,1	mg/L	0,1

Benzyl alcohol	<0,1	mg/L	0,1
Benzyl benzoate	<0,1	mg/L	0,1
Benzyl cinnamate	<0,1	mg/L	0,1
Benzyl salicylate	<0,1	mg/L	0,1
Cinnamal	<0,1	mg/L	0,1
Cinnamyl alcohol	<0,1	mg/L	0,1
Citral	<0,1	mg/L	0,1
Citronellol	<0,1	mg/L	0,1
Coumarin	<0,1	mg/L	0,1
Eugenol	<0,1	mg/L	0,1
Farnesol	<0,1	mg/L	0,1
Geraniol	<0,1	mg/L	0,1
Hexylcinnamaldéhyde	<0,1	mg/L	0,1
Hydroxycitronellal	<0,1	mg/L	0,1
Isoeugénol	<0,1	mg/L	0,1
Butylphényle méthylpropional	<0,1	mg/L	0,1
Limonène	<0,1	mg/L	0,1
Linalool	<0,1	mg/L	0,1
Hydroxyisohexyle 3-cyclohexène carboxaldéhyde	<0,1	mg/L	0,1
Methyl 2-octynoate	<0,1	mg/L	0,1
Extrait d'evernia Furfuracea	négatif	mg/L	-
Extrait d'evernia Prunastri	négatif	mg/L	-
Triméthylbenzenepropanol	<0,1	mg/L	0,1

Tableau 11: Composés organostanniques (Méthode : DIN EN ISO 17353:2005-11 (F13) (modifié))

Paramètre	Contenu	Unité	LOQ
Monobutyltine	<1,0	ng/L	1,0
Dibutyltine	<1,0	ng/L	1,0
Tributyltine	<1,0	ng/L	1,0
Tetrabutyltine	<1,0	ng/L	1,0
Monooctyltine	<1,0	ng/L	1,0
Diocyltine	<1,0	ng/L	1,0
Monophényltine	<1,0	ng/L	1,0
Diphényltine	<1,0	ng/L	1,0
Triphényltine	<1,0	ng/L	1,0
Tricyclohexyltine	<1,0	ng/L	1,0

Table 12: Composés organostanniques (Méthode : EN ISO 17353:2005-11 NaDDTC, EtOH, Hexane, NaBEt₄, GC-ICP-MS)

Parameter	Content	Unit	LOQ
Monomethyltin	<1,0	ng/L	1,0
Dimethyltin	<1,0	ng/L	1,0
Trimethyltin	<1,0	ng/L	1,0

Tableau 13: Pesticides (Méthode : SOP-0232; 2011-06)

Paramètre	Contenu	Unité***	LOQ
AMPA	<0,01	mg/kg	0,01
Glyphosate	<0,01	mg/kg	0,01

***kg solution d'urine synthétique

Tableau 14: Phtalates (Méthode : SOP-154: 2018-5, GC-MS)

Paramètre	Contenu	Unité	LOQ
Dimethyl phthalate	<50	ng/L	50
Diethyl phthalate	<50	ng/L	50
Diisobutyl phthalate	<50	ng/L	50
Dibutyl phthalate	<50	ng/L	50
Dimethoxyethyl phthalate	<50	ng/L	50
Diisohexyl phthalate	<50	ng/L	50
Di-2-ethoxyethyl phthalate	<50	ng/L	50
Dipentyl phthalate	<50	ng/L	50
Di-n-hexyl phthalate	<50	ng/L	50
Benzylbutyl phthalate	<50	ng/L	50
Hexyl-2-ethylhexyl phthalate	<50	ng/L	50
Dibutoxyethyl phthalate	<50	ng/L	50
Dicyclohexyl phthalate	<50	ng/L	50
Di-2-ethylhexyl phthalate	<50	ng/L	50
Diisononyl phthalate	<50	ng/L	50
Di-n-octyl phthalate	<50	ng/L	50
Diisodecyl phthalate	<1000	ng/L	1000

Tableau 15: Hydrocarbures polycycliques aromatiques (PAH) (Méthode : N° SOP 103:2019-01, GC-MS)

Paramètre	Contenu	Unité	LOQ
Acénaphthène	<10	ng/L	10
Acénaphthylène	<10	ng/L	10
Anthracène	<10	ng/L	10
Benzo[a]anthracène	<10	ng/L	10
Benzo[a]pyrène	<10	ng/L	10
Benzo[b]fluoranthène	<10	ng/L	10
Benzo[c]fluorène	<10	ng/L	10
Benzo[e]pyrène	<10	ng/L	10
Benzo[g,h,i]pérylène	<10	ng/L	10
Benzo[j]fluoranthène	<10	ng/L	10
Benzo[k]fluoranthène	<10	ng/L	10
Chrysène	<10	ng/L	10
Cyclopenta[c,d]pyrène	<10	ng/L	10
Dibenz[a,h]anthracène	<10	ng/L	10
Dibenzo[a,e]pyrène	<10	ng/L	10
Dibenzo[a,i]pyrène	<10	ng/L	10
Dibenzo[a,l]pyrène	<10	ng/L	10
Fluoranthène	<10	ng/L	10
Dibenzo[a,h]pyrène	<10	ng/L	10
Fluorène	<10	ng/L	10
Indeno[1,2,3-c,d]pyrène	<10	ng/L	10
Naphthaline	<10	ng/L	10
Phenanthrène	<10	ng/L	10
Pyrène	<10	ng/L	10
5-Méthylchrysène	<10	ng/L	10

4. PROTOCOLE DE TEST EFFECTUÉ

La description est un extrait de la méthode publiée par SCL². La solution d'urine synthétique suivante a été utilisée pour le test de scénario d'exposition.

Tableau 16: Composition de la solution d'urine synthétique

Composé	Unité g/L
Urée	9,3
Créatine	2
Citrate d'ammonium	1
NaCl	8
KHSO ₄	0,5
KCl	1,65
MgSO ₄	0,2
KH ₂ PO ₄	1,75
KHCO ₃	0,5

La couche a été placée dans un bol rectangulaire en verre et a été remplie quatre fois d'une solution d'urine synthétique de 200 ml toutes les 15 minutes (conformément à la méthodologie rapportée par l'ANSES). Ensuite, les couches pleines ont été incubées à 37°C pendant 16 h dans un four.

4.1 APPROCHE DU TEST D'EXPOSITION

Bien que nous ayons tenté de reproduire la méthode ANSES aussi fidèlement que possible, l'absence de certains détails spécifiques non communiqués par l'ANSES nous a contraint à faire quelques hypothèses et ajustements, ce qui a mené à de légères modifications de la méthode. Ces modifications sont décrites ci-dessous.

Scénario d'exposition (protocole ANSES) sur la couche complète :

Pour le protocole de lixiviation sur la couche complète, un protocole de test adapté au scénario d'exposition SCL² a été utilisé. Le pressage des couches a été effectué à la main au lieu d'utiliser une machine à presser. Le protocole de test détaillé est décrit ci-dessous.

4.2 DESCRIPTION DU PROTOCOLE DE TEST ANSES REALISÉ

Le scénario de test d'exposition a été réalisé selon le protocole de test suivant. Lors de cette approche de test, le pressage a été effectué manuellement / à la main. Cette approche réduit considérablement le risque d'éclatement de la couche et de libération du polymère super absorbant, de sorte qu'il n'a pas été nécessaire de procéder à une filtration supplémentaire de la solution pressée.

Les échantillons ont été préparés comme suit.



Photo 1: Couches-culottes préparées pour le test du scénario d'exposition (échantillons sans solution d'urine)

Pour le test de lixiviation et de pressage, la couche a été placée dans un bol rectangulaire en verre (ustensiles de cuisine adaptés au contact alimentaire). La couche a été entièrement placée dans la cuvette, ce qui a permis de ne pas avoir besoin de procéder à une fixation supplémentaire sur la cuvette. Chaque échantillon de couche a été chargé de 200 ml de solution d'urine synthétique lors de quatre opérations de chargement indépendantes, effectuées à 15 minutes d'intervalle. Pour un chargement total de 800 ml de solution d'urine synthétique. Ensuite, la cuvette en verre (avec la couche, remplie de la charge totale de 800 ml de solution d'urine synthétique - photo 4) a été recouverte d'une feuille d'aluminium et incubée à 37°C pendant 16 h dans un four. Les analyses suivantes ont été effectuées directement dans la solution pressée.

Pour l'échantillon, un essai à blanc a été réalisé. La solution d'essai à blanc a été traitée et incubée de la même manière que l'échantillon de couche.

L'essai à blanc et les solutions liquides de migration ont été analysés sur les paramètres/-groupes répertoriés dans le tableau 1.



Photo 2: Échantillons après avoir ajouté 200 ml



Photo 3: Échantillons après avoir ajouté 400 ml



Photo 4: Échantillons après avoir ajouté 600 ml



Picture 5: Samples after Samples after 800 ml added



Photo 5: Échantillons après 16 h d'incubation à 37°C

4.3 ÉCHANTILLON TESTÉ

Une seule marque de couches a été testée.

Tableau 17: Couche utilisée pour l'approche de test d'exposition modifiée

Numéro d'échantillon	Information produit
2020163669	YES;P&G internal analysis;;P&G;Emmanuelle Begue ;Baby Care;P&G Finished Product;P&G;Market Product - on line sourced;Euskirchen;Germany;14-Aug 2020;Pampers;Harmonie;Diapers - Tier 1;5;O227449979;Euskirchen;WE;BABY Taped;14-08-2020;

4.4 POIDS DE L'ÉCHANTILLON DE COUCHE

Tableau 18: Rendement de solution de la couche utilisée

Numéro d'échantillon	Information produit	Spécimen du test	Poids sec par 18 couches [g]	Poids de la solution comprimée [g]
2020163669	Pampers Harmonie Pants Taille : 5 Code produit : O227 4499 79 11:05 PO: 800 23 88 305	18	593,64	5371,2

5. RÉFÉRENCES

- [1] ANSES (janvier 2019). Sécurité des couches pour bébé. Opinion révisée Rapport d'expertise collectif révisé. Édition scientifique
- [2] Corinne MARC, Laurence DELAIRE, Cécile DUTFOY, Franck GAUDIN, Jessica MASSON, Mathieu VERNET, Sonia PIEUCHOT, Mataëlle ONAPIN, Frédéric SALTRON, Catherine ROSSI (2019). Stratégie d'investigation du Service Commun des Laboratoires (SCL) sur la sécurité des couches pour bébé. Service Commun des Laboratoires – Laboratoire de Paris.