stratégie d’investigation sur la sécurité des couches pour bébé

publié le 01.12.23 |par corinne marc

cet article a pour objectif de décrire la stratégie d’investigation mise en œuvre par le service commun des laboratoires dans le cadre des enquêtes menées par la direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes (dgccrf) sur la sécurité des couches jetables pour bébé.
cet article décrit précisément la méthode de préparation des échantillons mise en œuvre (broyage des couches et préparation d’un simulant urine) et fournit les principes d’analyses et leurs limites de détection et de quantification.
cet article présente une innovation portant notamment sur un mode de préparation inédit de simulant urine dans le but de vérifier une éventuelle migration de substances.

1. contexte

en octobre 2016, un article paru dans le journal le parisien se fait l’écho d’une étude [1] sur des couches pour bébé fabriquées par le leader du marché. a partir de tests en laboratoire, la présence d’hydrocarbures aromatiques polycycliques (hap), plus précisément le chrysène et le benzo[a]anthracène[1], a été mise en évidence dans des couches pour bébé à usage unique. il en résulte en novembre 2016 une pétition [2] à l’initiative d’une consommatrice interpellant ce fabriquant et demandant la suppression définitive des substances cancérigènes des couches.

début 2017, l’institut national de la consommation fait paraître dans la revue « 60 millions de consommateurs » un article mentionnant la présence de hap mais aussi d’autres contaminants tel que les pesticides (dans une référence dite « bio »), dioxines, furannes et composés organiques volatiles dans 12 références commerciales de couches [3].

suite aux échanges entre professionnels et aux préoccupations affichées des consommateurs, la direction générale de la santé (dgs), la dgccrf et la direction générale de la prévention des risques (dgpr) initient une démarche d’évaluation des risques par une saisine, le 25 janvier 2017, de l’agence nationale de sécurité sanitaire alimentation, environnement et travail (anses).

l’anses est ainsi sollicitée pour :

- **réaliser une analyse des risques liés à ces substances en particulier dans le cas d’une exposition par contact chez le jeune enfant (public sensible) ;**

- évaluer la pertinence de définir ou non des seuils pour la présence de ces substances dans les couches notamment au regard du temps et du mode d'exposition ;
- le cas échéant, émettre des recommandations afin de favoriser un meilleur encadrement des modes de fabrication, de la composition et de l'information au consommateur, notamment au niveau communautaire.

en complément de cette demande et afin de disposer de données d'exposition consolidées et de les fournir à l'anses, la dgccrf a lancé une campagne de surveillance sur ces produits qui ont été confiés au scl pour mener les investigations. dix-neuf prélèvements de couche à usage unique ont été réalisés parmi les références en nom de marque ou de distributeur les plus vendues en france.

en l'absence d'informations publiées sur les méthodes ayant abouti aux résultats présentés dans les medias, le scl a alors mis en place une stratégie d'investigation inédite qui porte à la fois sur des analyses sur couche entière (broyat) et en situation d'utilisation (simulant urine).

la présente publication relève donc d'une démarche spontanée du réseau des laboratoires officiels de la dgccrf et de la dgddi (direction générale des douanes et droits indirects) de mettre à disposition sa stratégie analytique. cela couvre la préparation des échantillons, le choix des substances à rechercher, les méthodes analytiques et leurs performances. cela permettra, une fois connues les méthodologies des autres laboratoires, de comparer les méthodes, les résultats et d'étudier les éventuelles différences, puis de se focaliser sur l'analyse des causes de la présence et du taux d'éventuelles substances indésirables.

2. réglementation

a ce jour, aucune réglementation européenne ou française ne porte de façon spécifique sur les couches à usage unique, qu'il s'agisse de leur composition, leur fabrication ou leur mise sur le marché. cependant, il s'agit de produits de consommation courante et à ce titre, elles doivent respecter la directive de sécurité générale des produits 2001/95/ce, transposée en france dans le code de la consommation [4]. cette législation institue une obligation générale de sécurité, qui implique de mettre sur le marché des produits sûrs pour une utilisation prévue et raisonnable par le consommateur, de conduire une évaluation de risque, de tenir à disposition le dossier correspondant, de fournir des informations sur les risques aux consommateurs, d'assurer une traçabilité des produits et de prévoir une procédure de retrait du marché.

néanmoins, il existe des réglementations pour d'autres types de produits (cosmétiques, dispositifs médicaux) utilisées au niveau de la sphère uro-génitale (par exemple, les protections contre les fuites urinaires). celles-ci imposent des obligations en termes d'évaluation de la sécurité et de transmission des compositions aux autorités compétentes.

3. stratégie d'investigation

une première partie de l'étude a consisté à prendre en compte la totalité des matériaux constitutifs de la couche en travaillant sur des aliquotes du broyat de la couche entière.

dans un second temps, il est apparu nécessaire d’évaluer, en cas de présence de substances dans les couches entières, la quantité qui pourrait être relarguée lors d’une exposition de l’enfant avec une couche souillée en mettant au point une préparation par imprégnation de la couche entière qui reproduit autant que faire se peut des conditions réelles d’utilisation et d’exposition.

en fonction des familles de molécules à rechercher et des méthodes d’identification et de dosage, les quantités de prises d’essais et les volumes de simulant d’urine ont été déterminés (cf. tableau 1).

il faut noter que pour obtenir 1 l de simulant, il convient de traiter entre 5 et 7 couches.

substances recherchées

substances recherchées	quantité de broyat de couche requis (g)	volume de simulant requis (ml)
phtalates	5	100
allergènes	50	50
organo-étains dont tbt (tri-butylétain)	5	non recherché
cov (composé organique volatil)	5	50
hap (hydrocarbure aromatique polycyclique)	5	50
aox (composé halogéné adsorbable)	20	250
eox (composé halogéné extractable)	non recherché	1000
colorants azoïques	5	non recherché
dioxines et furannes	10	1000
pcb (polychlorobiphényle)	non recherché	
glyphosate et ampa (acide aminométhylphosphonique)	80	10
résidus de pesticides		10
formaldéhyde	50	250
total	235 g soit environ 10 couches	2770 ml ≈ 3 l soit environ 20 couches

4. préparation des échantillons

4.1. produits chimiques

- urée (sophyc) ;
- créatinine (98%, sophyc) ;
- citrate d’ammonium (97%, sophyc) ;
- chlorure de sodium (99%, sophyc) ;
- chlorure de potassium (99%, sophyc) ;
- hydrogénosulfate de potassium (99.5%, merck) ;
- sulfate de magnésium (99.5%, sophyc) ;
- dihydrogénophosphate de potassium (99.5%, merck) ;
- hydrogénocarbonate de potassium (99.5%, merck) ;
- azote liquide (airliquide) ;
- acétone (pestipur®, vwr) ;
- eau déionisée.

4.2. matériels

- broyeur à rotor avec tamis de 1 cm (pulvérisette fritsch) ;
- dewar ;
- flacons ambrés ;
- papier aluminium ;
- plaque d’agitation ;
- étuve ;
- balance ;
- pressoir inox ;
- plateaux, béchers inox ;
- filtres papiers ;
- paire de ciseaux en inox ;
- passoire en inox.



figure 1 - découpage des couches avec une paire de ciseaux

auteur(s)/autrice(s) : service commun des laboratoires

4.3. étude sur couche entière broyée

dans un premier temps, les couches sont broyées dans leur intégralité (scratch, voile intermédiaire, partie imprimée…). pour ce faire, elles sont découpées grossièrement en carré de 3 à 5 cm de côté avec une paire de ciseaux inox préalablement nettoyée avec de l'acétone. ces morceaux de couches sont déposés dans un récipient recouvert de papier aluminium pour éviter tout risque de contamination, notamment à cause du plastique qui est susceptible de relarguer des phtalates et des hap.

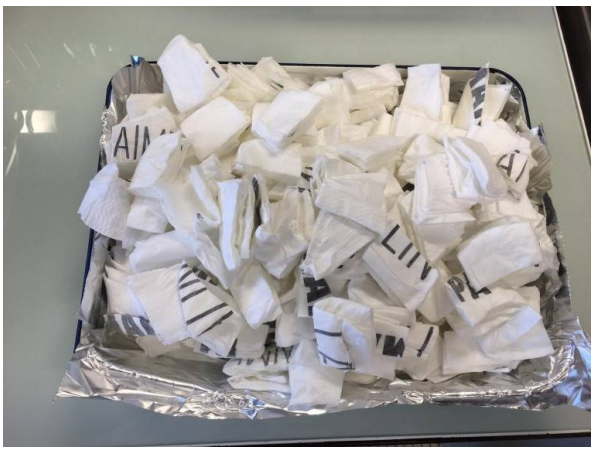


figure 2 - couches découpées en carrés de 3 à 5 cm de côté

auteur(s)/autrice(s) : service commun des laboratoires



figure 3 - couches plongées dans l'azote liquide

auteur(s)/autrice(s) : service commun des laboratoires

les morceaux de couches sont trempés quelques secondes dans un dewar contenant de l’azote liquide. cette étape est nécessaire pour améliorer le processus de broyage afin de garantir une parfaite homogénéisation des échantillons, d'éviter une surchauffe, ainsi que l’agglomération de l’échantillon.



figure 4 - couches égouttées dans une passoire en inox

auteur(s)/autrice(s) : service commun des laboratoires

les morceaux de couches sont placés dans un broyeur à rotor équipé d’un tamis de 1 cm. le broyat de couche obtenu est très fin.

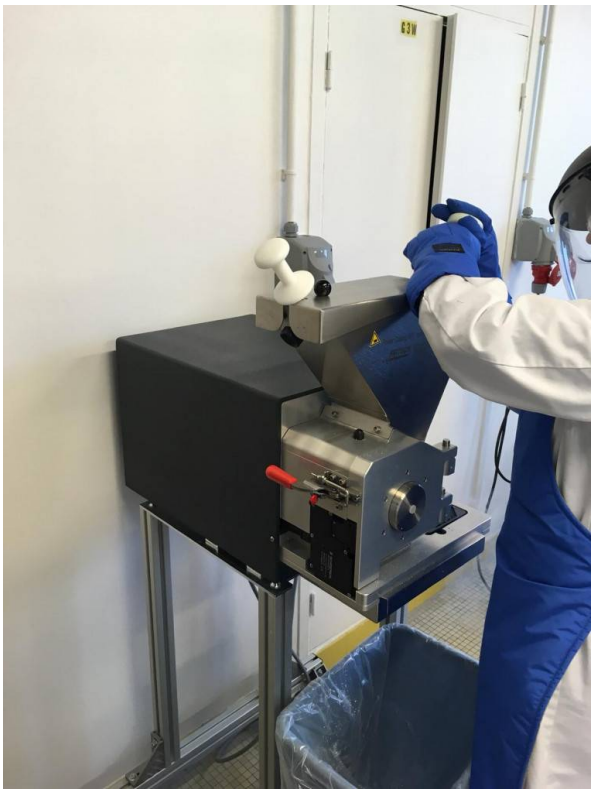


figure 5 - broyage des couches

auteur(s)/autrice(s) : service commun des laboratoires



figure 6 - récupération du broyat de couche

auteur(s)/autrice(s) : service commun des laboratoires

dans le but d'éviter tout risque de contamination croisée et de nettoyer correctement le broyeur à rotor, les 10 premières couches broyées sont jetées.

après broyage, les échantillons sont conservés à température ambiante dans des flacons hermétiquement clos à l'abri de la lumière (flacon ambré ou entouré de papier aluminium) et de l'humidité. une attention particulière est portée sur la fermeture du flacon. en effet, du papier aluminium est placé avant le positionnement du bouchon, notamment dans le cadre des analyses de phtalates et de hap. les plastiques des bouchons sont susceptibles de relarguer ce type de molécules.



figure 7 - stockage du broyat de couche

auteur(s)/autrice(s) : service commun des laboratoires

4.4. étude du relargage par imprégnation

4.4.1. choix des paramètres

4.4.1.1. nature du simulant

la composition du simulant urine utilisée est basée sur la publication de colón [5]. ce simulant a été préféré aux autres formulations disponibles en raison de la présence d'urée et de créatinine qui reflète au mieux la composition du fluide biologique.

composition du simulant

composé	concentration
urée	9,3 $g.l^{-1}$
créatinine	2 $g.l^{-1}$
citrate d'ammonium	1 $g.l^{-1}$
nacl	8 $g.l^{-1}$
kcl	1,65 $g.l^{-1}$
$khso_4$	0,5 $g.l^{-1}$
$mgso_4$	0,2 $g.l^{-1}$
kh_2po_4	1,75 $g.l^{-1}$
$khco_3$	0,5 $g.l^{-1}$

4.4.1.2. volume du simulant

le volume urinaire d'un bébé âgé entre 1 et 3 ans varie de 600 à 750 ml par jour. il a été décidé de prendre un volume initial de 600 ml afin de répondre au double objectif de saturer la couche et de récupérer un volume de simulant pertinent au regard du besoin analytique tout en conservant une approche réaliste. sur ces 600 ml, en fonction des différentes capacités d'absorption des couches, 160 à 190 ml de simulant après pressage sont récupérés.

il convient de mesurer précisément le volume récupéré par couche dont on a déterminé préalablement le poids avant imprégnation.

ces valeurs permettront de ramener les concentrations des substances quantifiées dans le simulant en g par kg de couche.

4.4.1.3. temps d'exposition

au-delà de 6 mois, la plupart des bébés peuvent dormir jusqu'à 10/12h par nuit, voire plus.

au laboratoire, une durée totale d'imprégnation de 16 h a donc été retenue.

le résumé des conditions de préparation figure au tableau 3 :

conditions expérimentales retenues

	conditions réelles	conditions expérimentales retenues
fluide	urine	simulant urine [5]
volume	600 à 750 ml/24h - bébé > 6 mois	600 ml par couche
temps d'imprégnation	une nuit maximum	16h
température	température du corps humain	37°c



figure 8 - préparation du simulant urine

auteur(s)/autrice(s) : service commun des laboratoires

4.4.2. protocole expérimental

le simulant est préparé selon la composition citée ci-dessus avec de l'eau déionisée. de grands volumes de simulant sont préparés quotidiennement et mis sous agitation pendant au moins 1h.



figure 9 - mise en place des couches avant ajout du simulant urine

auteur(s)/autrice(s) : service commun des laboratoires

les couches sont placées avec les bords relevés dans des plateaux en inox et maintenues à l’aide de pinces en inox.

la méthode d’imprégnation du simulant est la suivante : 3 ajouts de 200 ml espacés de 15 minutes chacun. ce laps de temps permet qu’après chaque ajout la couche absorbe l’intégralité du simulant. il convient de bien respecter cette durée et plus particulièrement après le dernier ajout.



figure 10 - imprégnation des couches par le simulant urine

auteur(s)/autrice(s) : service commun des laboratoires

les couches imprégnées sont placées dans une étuve à 37°c pendant 16h.



figure 11 - etuvage des couches

auteur(s)/autrice(s) : service commun des laboratoires

pour l’étape de pressage, il est important de positionner le voile de la couche en contact avec le réceptacle où sera récupéré le simulant. la partie extérieure de la couche sera en contact avec la presse. ce positionnement permet de limiter les risques de contamination pouvant venir de la face extérieure de la couche qui n’est pas en contact de la peau du bébé.



figure 12 - positionnement des couches dans le pressoir

auteur(s)/autrice(s) : service commun des laboratoires

le temps de pressage est qualitatif de 5 à 10 min. le but étant de récupérer un maximum de simulant sans que la couche n’éclate.

le pressoir utilisé est entièrement en inox et se démonte facilement pour un nettoyage optimal.

le simulant est récupéré par un pressage doux à température ambiante dans un récipient en inox. cette étape doit être réalisée avec précaution afin d’éviter que la couche

n'éclate et libère le polyacrylate de sodium. il est ensuite filtré sur papier filtre dans le but d’éliminer le polyacrylate de sodium (cristaux de gel absorbant) éventuellement libéré.

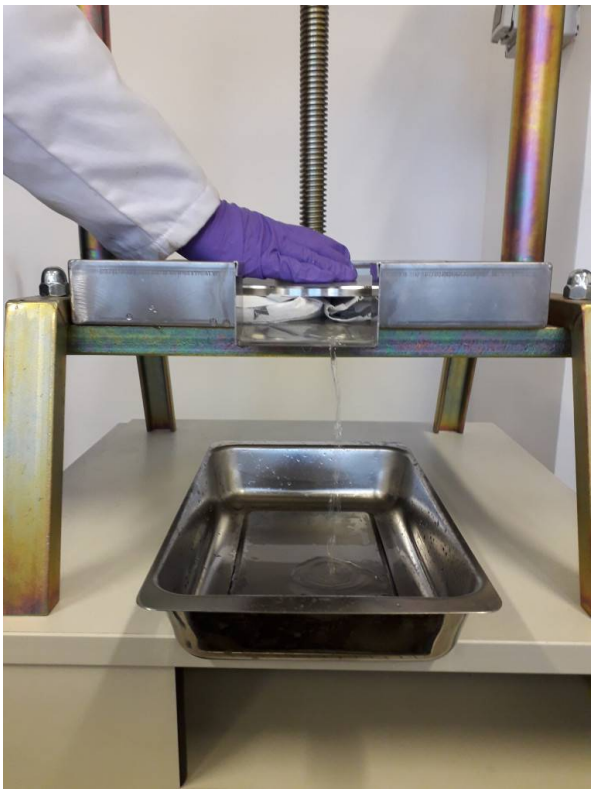


figure 13 - pressage des couches

auteur(s)/autrice(s) : service commun des laboratoires

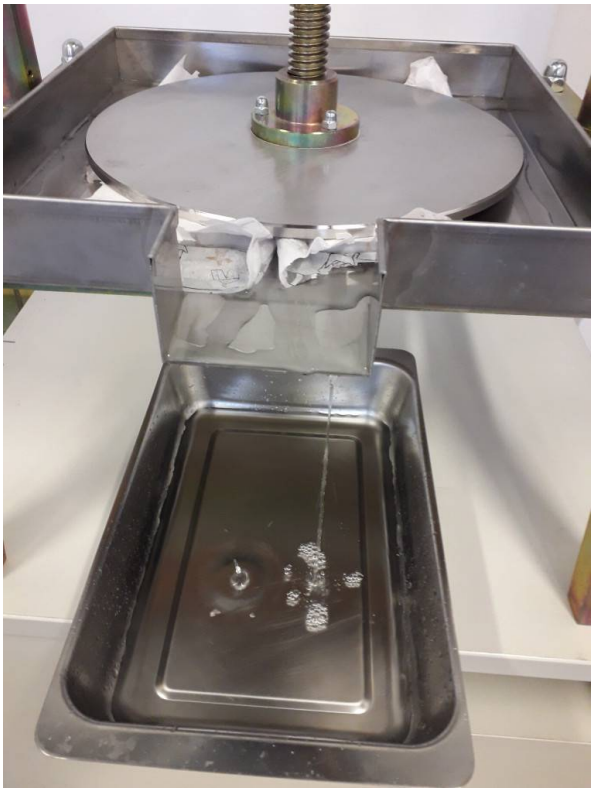


figure 14 - pressage des couches

auteur(s)/autrice(s) : service commun des laboratoires

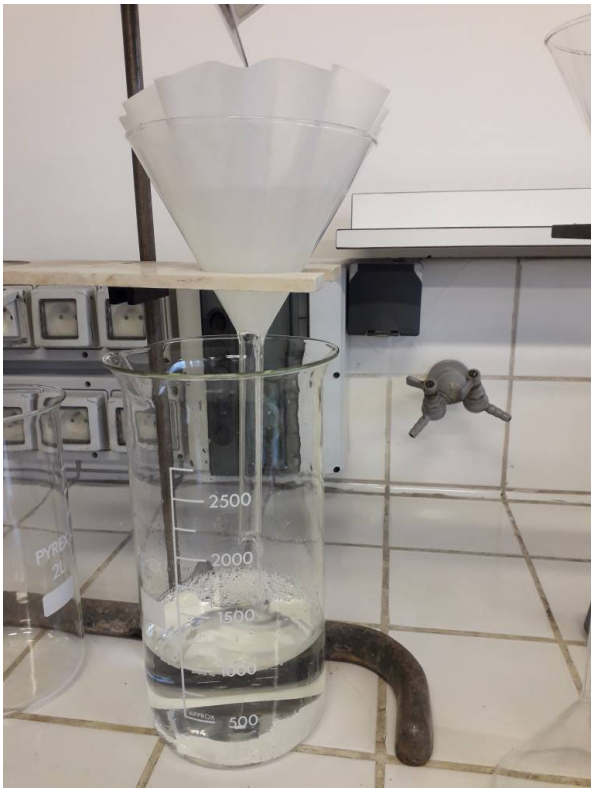


figure 15 - filtration

auteur(s)/autrice(s) : service commun des laboratoires

quotidiennement, un blanc de simulant est réalisé simultanément dans les mêmes conditions en y incluant l'ensemble des opérations vues ci-dessus mais en l'absence de couche (passage sur verrerie, presse et filtration sur papier filtre).

après filtration, les échantillons sont conservés à température ambiante dans des flacons hermétiquement clos à l'abri de la lumière et de l'humidité, notamment pour l'analyse des phtalates, des dioxines/pcb/furannes, du formaldéhyde et des hap.

une attention particulière est portée sur la verrerie utilisée dans le cadre des analyses de phtalates. toute la verrerie utilisée pour la préparation et le stockage des échantillons doit être traitée thermiquement à 400°c pendant au moins 2h puis rincé à l'heptane. tout contact avec du matériel en plastique est proscrit.

les plateaux et pinces utilisées pour l'imprégnation des couches, la presse et son bac de récupération sont en inox pour éviter tout risque de contamination croisée.

l'ensemble du matériel inox est nettoyé entre chaque analyse.



figure 16 - stockage des simulants urine

auteur(s)/autrice(s) : service commun des laboratoires

dès lors que le simulant récupéré après pressage est placé dans son flacon de stockage, celui-ci est maintenu au réfrigérateur jusqu'à analyse. sa durée de stockage ne doit pas excéder 15 jours. dans le cas contraire, les échantillons sont congelés pour éviter toute détérioration.

5. identification et dosage

le tableau ci-dessous résume les méthodes retenues pour chaque paramètre et notamment les limites de détection[2] (ld) et de quantification[3] (lq) obtenues et validées sur broyat de couches et sur simulant urine après imprégnation sur couche entière.

dès lors que des méthodes normalisées étaient disponibles, elles ont été strictement appliquées hormis la phase de préparation des échantillons, qui est spécifique à cette étude. dans le cas contraire, les méthodes ont été développées et validées par le service commun des laboratoires à partir des données disponibles

le tableau 4 (à télécharger ci-dessous) résume l'intégralité des méthodes utilisées et leurs performances.

les limites de détection et de quantification sont présentées sous forme de fourchettes de valeurs pour certaines familles de molécules car chaque molécule a une limite qui lui est propre.

6. documents à télécharger

tableau_4_identification_et_quantification_substances_couches_bebe.pdf

précisions concernant les méthodes d'analyse utilisées

la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (gc/ms) est une technique de routine en laboratoire. c'est une méthode de choix pour l'identification, la quantification et la confirmation de molécules dans des mélanges complexes. les composés d'un extrait sont injectés puis séparés sur une colonne

chromatographique de faible diamètre et élués par de l'hélium. les molécules sont introduites dans une source sous vide où elles sont successivement ionisées et fragmentées par un faisceau d'électrons à 70 ev en mode impact électronique. le tri en masse est ensuite effectué par un filtre quadrupolaire. le profil des ions ainsi obtenus est caractéristique de la structure d'une molécule et permet, dans des conditions expérimentales constantes, une reconnaissance fiable et rapide grâce à l'utilisation de bibliothèques spectrales.

la chromatographie couplée à la spectrométrie de masse tandem (gc/ms/ms) est une technique plus complexe que la gc/ms. elle permet l'analyse de traces et d'ultra traces dans des matrices complexes. elle repose sur les mêmes principes que la gc/ms avec des performances supérieures inhérentes au couplage de plusieurs quadripolaires permettant ainsi d'utiliser la filiation des ions entre eux. le premier quadrupôle sert à sélectionner les ions d'intérêt. après un nouvel apport d'énergie, *via* une cellule de collision, les ions parents sont fragmentés à l'origine d' « ions fils ». la quantification se fait, pour une molécule donnée, par une transition ion « parent » / ion « fils ». la confirmation se fait en sélectionnant une autre transition pour cette même molécule. cette technique peut permettre l'identification de plusieurs centaines de molécules dans un même mélange en un temps très limité.

la hrgc/hrms est une technique de spectrométrie de masse tandem haute résolution. la détection des ions de filiation après leur sélection par un filtre quadrupolaire se fait par un filtre haute résolution, par exemple un détecteur temps de vol, à l'origine d'une masse dite « exacte » très caractéristique. il est ainsi possible de s'affranchir des effets potentiels de co-élutions et d'atteindre des cadences de quantifications élevées dans des temps très courts, par exemple plusieurs centaines de molécules en traces quantifiées en moins de 10 minutes d'analyse.

une cartouche spe (solid phase extraction) est un dispositif contenant un polymère rétensif. il permet soit de retenir et concentrer les composés d'intérêt en se débarrassant des composés indésirables, soit de laisser passer les composés d'intérêt tout en retenant sur la cartouche les composés indésirables.

7. résultats

tous les résultats d'analyse sont disponibles dans le rapport d'expertise collective de l'anses de janvier 2019 [6].

les données du scl sont cohérentes et complètent les occurrences publiées dans les études de 2017.

8. conclusion

cette étude du scl, transmise à l'anses par la dgccrf, a permis :

- de retenir des conditions de préparation des échantillons compatibles avec les volumes nécessaires au dosage tout en conservant une approche réaliste ;
- d'atteindre les objectifs fixés de mesure sur couche entière broyée et sur simulant urine après imprégnation sur couche entière ;
- de disposer de données consolidées sur la présence d'éventuelles substances indésirables dans des couches pour bébé.

le 23 janvier 2019, la dgccrf, la dgs et la dgpr décident dans un communiqué de presse [7] de retenir toutes les recommandations de l'anses et notamment : « de poursuivre les campagnes de mesures sur l'ensemble des produits du marché, selon le protocole utilisé par le scl en 2018 (extraction par un simulant d'urine à partir d'une couche entière à usage unique) ».

complémentairement,

« … les ministres exigent des fabricants et des distributeurs qu'ils prennent avant 15 jours des engagements pour éliminer ces substances des couches pour bébé… »

« … les ministres portent au niveau européen un renforcement des règles protectrices

- la dgccrf renforce dès à présent ses contrôles et dressera un bilan dans 6 mois … »

« … toutes les études complémentaires demandées par l'anses seront lancées sans délai … »

la dgccrf dans la poursuite de gestion du risque va s'assurer de la bonne application de ces recommandations par une nouvelle campagne de surveillance. les analyses seront réalisées par le scl selon le protocole décrit dans cet article.

9. références bibliographiques

[1] emilie torgemen (25 octobre 2016). consommation : des produits cancérigènes dans les couches. le parisien.

[2]elodie thonon-durand (2017). pour que pampers supprime définitivement les substances cancérigènes, de ses couches ! pétition en ligne sur le site www.change.org

[3] 60 millions de consommateurs (décembre 2016). couches – attention toxiques !

[4] directive 2001/95/ce du parlement européen et du conseil du 3 décembre 2001 relative à la sécurité générale des produits.

[5] joan colón, aaron a. forbis-stokes, marc a. deshusses (2015). anaerobic digestion of undiluted simulant human excreta for sanitation and energy recovery in less-developed countries. elsevier, energy for suitainable development 29 (57-64).

[6] anses (janvier 2019). avis révisé de l'anses – rapport d'expertise collective sur la sécurité des couches pour bébé.

[7] dgccrf. substances chimiques dans les couches pour bébés : le gouvernement demande aux professionnels de prendre dans les meilleurs délais les mesures garantissant la sécurité des produits sur le marché. communiqué de presse du 23 janvier 2019.

10. définitions des acronymes utilisés dans l'article

- **cov : composés organiques volatils,**
- **hap : hydrocarbures aromatiques polycycliques**
- **pcb : polychlorobiphényles**
- **ampa : acide aminométhylphosphonique. métabolite du glyphosate. sa détection est un indice élevé d’un usage de glyphosate.**
- **aox : composés halogénés absorbables. voir aussi wikipedia : l'halogène organique absorbable (ou aox du terme anglais *adsorbable organic halogen*) est une mesure de la qualité de l’eau [ndlr : ici appliqué à la matrice « couche »] . la valeur aox est une concentration des atomes de chlore donnée en mg/l. cette concentration correspondant à la quantité d'halogènes (chlore, brome, iode, mais pas fluor) contenus dans les substances organiques adsorbables sur du charbon actif.**
- **eox : composés halogénés extractables. quantité (exprimée en chlorures) d'halogènes (chlore, brome et iode) organiquement liés extractibles par l'hexane dans des conditions expérimentales bien définies.**

CRÉDITS

AUTEUR(S)/AUTRICE(S)

corinne marc

corinne a suivi une formation d'ingénieur chimiste et a un master en administration et gestion des entreprises (mba). elle a rejoint fin 2010 le scl (service commun des laboratoires) et est entrée au laboratoire de paris en avril 2011 au sein du domaine des contaminants alimentaires en tant qu'ingénieur. en 2017, elle prend la direction de ce domaine d'activité.

RELECTURE SCIENTIFIQUE

claire vilain

responsable éditoriale de culturesciences-chimie

MISE EN LIGNE

emma monnier

stagiaire au sein de l'équipe éditoriale du site culturesciences-chimie

PARTENAIRE(S)



cet article a été rédigé par l'équipe du service commun des laboratoires (laboratoire de paris) : corinne marc, laurence delaire, cécile dutfoy, franck gaudin, jessica masson, mathieu vernet, sonia pieuchot, mataëlle onapin, frédéric saltron, catherine rossi.

il a été initialement publié dans la revue de la société des experts chimistes de france.

le service commun des laboratoires

notes

1. le benzo[a]anthracène, ou benzanthracène, est un hydrocarbure aromatique polycyclique de formule $c_{18}h_{12}$ inscrit sur la liste des cancérogènes du groupe 2b du circ.
2. la limite de détection (ld) correspond à la plus petite teneur d'une substance dans une matrice donnée pouvant être détectée mais non quantifiée, dans des conditions expérimentales données. il s'agit donc de la limite en-dessous de laquelle une substance est déclarée « non détectée ».
3. la limite de quantification (lq), correspond à la plus petite teneur d'une substance dans une matrice donnée pouvant être quantifiée dans les conditions expérimentales données. elle est généralement fournie associée de son incertitude.