



Webinaire du programme OPUR

Claudia Paijens & Adèle Bressy

**BIOCIDES ÉMIS PAR LES BÂTIMENTS DANS LES REJETS URBAINS DE
TEMPS DE PLUIE ET TRANSFERT VERS LA SEINE**

Présentation des travaux de thèse de Claudia Paijens

Soutenue le 16 décembre 2019 à l'Université Paris-Est

Régis Moilleron, Leesu – Directeur de thèse

Adèle Bressy, Leesu – Co-encadrante

Bertrand Frère, LCPP – Co-encadrant

CONTEXTE

QU'EST-CE QU'UN BIOCIDÉ ?

- **Substances biocides** : « Bio + cide » = qui tue la vie

- **Usages biocides** (Règlement (UE) 528/2012)

« Les produits biocides sont des substances ou des préparations destinées à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre, par une action chimique ou biologique. »

Groupe 1

Désinfectants

Groupe 2

Produits de protection

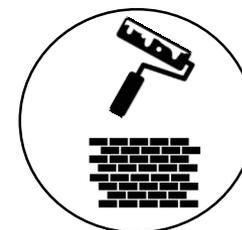
Groupe 3

Lutte contre les nuisibles

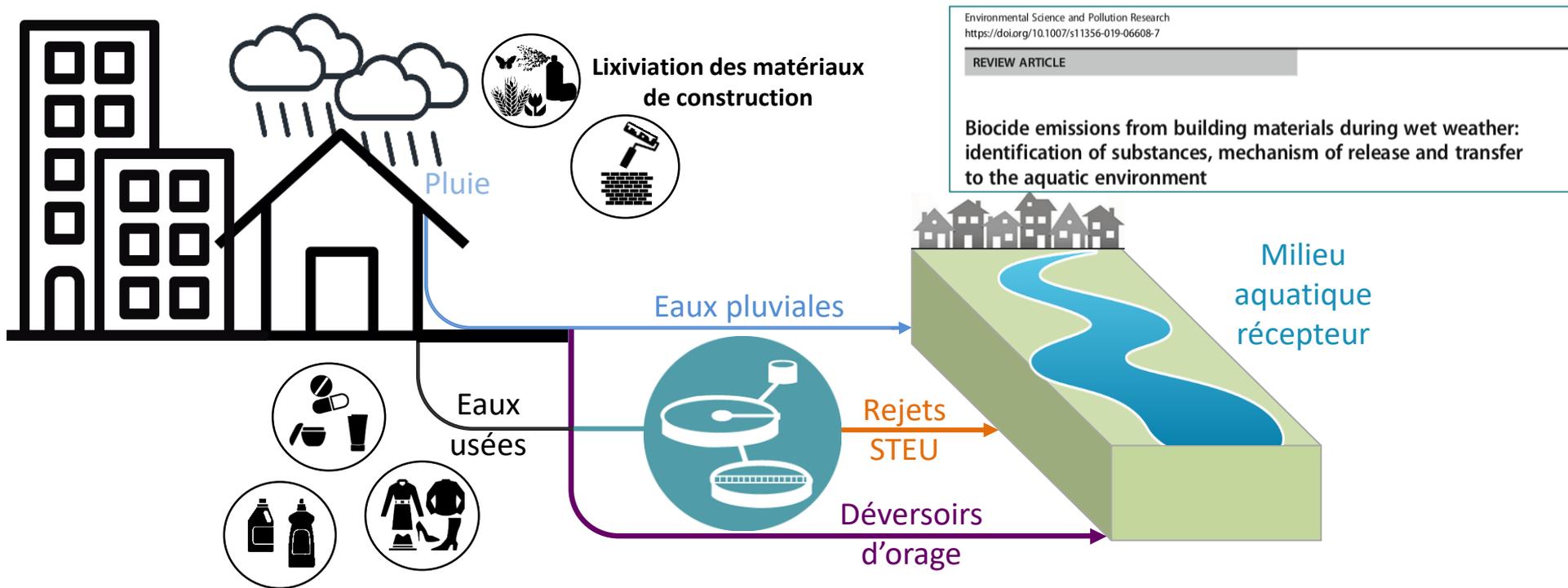
Groupe 4

Autres produits biocides

- **Distinction réglementaire** avec les utilisations en tant que pesticides (Directive 91/414/EEC) & dans les cosmétiques (règlement CE 1223/2009)



PROBLÉMATIQUE DES BIOCIDES EN MILIEU URBAIN



- Présence de certains biocides
 - Ruissellement de bâti
 - Milieu récepteur (pesticides essentiellement)
- Méconnaissance des sources et voies de transfert
- Manque de données pour certains biocides

OBJECTIFS

1

Identification et priorisation des familles de biocides contenus dans les matériaux de construction

2

Dynamique des biocides sélectionnés dans les eaux de **l'agglomération parisienne**

3

1. **Origine et transfert** des biocides vers le milieu aquatique récepteur
2. Evaluation de la **contribution de l'agglomération parisienne** à la contamination de la Seine par les biocides

OBJECTIFS

1

1. **Étude bibliographique** sur les biocides utilisés dans les matériaux de construction et leur devenir dans le milieu aquatique
2. **Priorisation multi-critères** des biocides identifiés

2

1. Développement d'une **méthode multi-résidus** pour l'analyse des fractions dissoutes et particulaires
2. **Campagnes d'échantillonnage**
3. Détermination des **niveaux de contamination** des rejets urbains en Seine et comportement des biocides en STEU

3

1. Identification de **l'origine des biocides dans les DO (EU vs. EP)**
2. **Approche stochastique** pour estimer les **flux** transitant en Seine et les flux rejetés en Seine

PLAN DE LA PRÉSENTATION

1 Priorisation des biocides

2 Méthodologie de la thèse

3 Dynamique des biocides dans les eaux urbaines

4 Origines des biocides dans les eaux unitaires de temps de pluie

5 Transfert vers le milieu récepteur

6 Conclusions & perspectives

PRIORISATION DES SUBSTANCES BIOCIDES

tsm Techniques Sciences Méthodes
astee-tsm.fr

Priorisation des biocides émis par les matériaux de construction en vue de leur surveillance dans le milieu aquatique

Prioritization of leached biocides from building materials towards aquatic environment
monitoring

■ C. PAIJENS^{1,2*}, A. BRESSY¹, B. FRÈRE², R. MOILLERON³

¹ Laboratoire Eau, Environnement et Systèmes urbains (Leesu) – Marne-la-Vallée

² Laboratoire central de la préfecture de police (LCPP) – Paris

³ Laboratoire Eau, Environnement et Systèmes urbains (Leesu) – Créteil

Paijens C., Bressy A., Frère B. & Moilleron R. (2019) Priorisation des biocides émis par les matériaux de construction en vue de leur surveillance dans le milieu aquatique, *Techniques Sciences Méthodes*, TSM12 2019

CRITÈRES ET SCORES DE LA PRIORISATION

- Littérature : Comité Experts Priorisation (Ineris), BIOTECH (Poitiers) & Bürgi et al. (2009)
- Application de la méthode à 25 biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction (revue bibliographique Paijens et al. 2019a)
- Attribution de scores en fonction des valeurs extrêmes pour chaque critère

Catégories	Critères de sélection	Attribution des scores		Facteur de pondération
		1 point	10 points	
Émissions	Consommation	< 5 t/an	> 50 t/an	1,5
	Concentration dans le milieu	< 1 ng/L	> 1 µg/L	1,5
Exposition	Biodégradabilité (DT50)	< 10 j	> 50 j	2
	Solubilité dans l'eau	< 1 mg/L	> 1 g/L	0,5
	Indice de GUS	< 1,8	> 2,8	0,5
Écotoxicité	Bioconcentration	< 100	> 1000	0,5
	Log(K _{ow})	< 1	> 4	0,5
	PNEC	> 1 µg/L	< 1 ng/L	0,5
	Concentration dans le milieu/PNEC	< 0,5	> 10	1,5

RÉSULTATS DE LA PRIORISATION

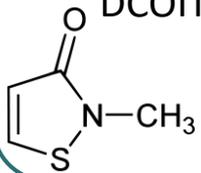
Biocides	Score émissions	Score exposition	Score écotoxicité	Score final	Classe
OIT	30	28,7	22,1	80,8	I
DCOIT	30	17,1	23,6	70,7	
Thiabendazole	26,1	23,4	19	68,5	
Isoproturon	25,1	27,7	13,7	66,5	
Perméthrine	16,7	21	26,7	64,4	
BIT	11,9	30	22	63,9	
Diuron	14,6	28,3	18,3	61,2	
IPBC	12,9	24,4	21,7	59	
DDAC	26,4	10,7	19,2	56,3	
MIT	21	16	16,8	53,8	
Terbuthylazine	21,5	18,3	12,8	52,6	
Bronopol	18	17	16,6	51,6	
Terbutryne	14,3	23,2	13,5	51	
Carbendazime	14	24	10,9	48,9	
Mécoprop	28,5	15,7	3,1	47,3	III
CMIT	21	7,2	18,5	46,7	
Cybutryne	8,6	10,9	23,2	45,7	
Benzalkoniums (C12-C16)	22,4	11,5	7,2	41,1	
Tébuconazole	23,6	9,4	7,1	40,1	
Pyrithione de zinc	4,2	3,5	25,8	33,5	
Propiconazole	10,4	8,2	7,5	26,1	

BIOCIDES SÉLECTIONNÉS

18 BIOCIDES ÉTUDIÉS

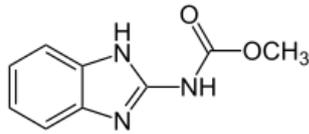
Isothiazolinones

MIT
CMIT
BIT
OIT
DCOIT



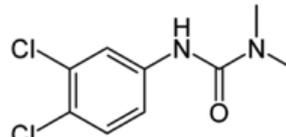
Carbamates

Carbendazime
IPBC



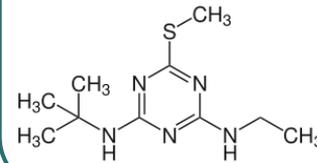
Phénylurées

Diuron
Isoproturon



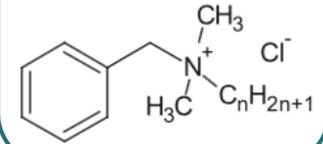
Triazines

Terbutylazine
Terbutryne
Cybutryne



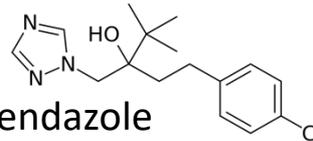
Ammoniums quaternaires

Benzalkoniums
(C12-C16)



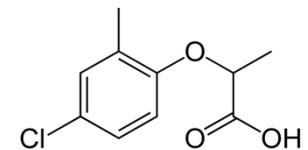
Azoles

Tébuconazole, thiabendazole



Phénoxy acide

Mécoprop



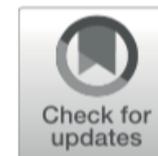
ANALYSE MULTI-RÉSIDUS DES BIOCIDES SÉLECTIONNÉS

Water Air Soil Pollut (2020) 231:210
<https://doi.org/10.1007/s11270-020-04546-6>

Determination of 18 Biocides in Both the Dissolved and Particulate Fractions of Urban and Surface Waters by HPLC-MS/MS

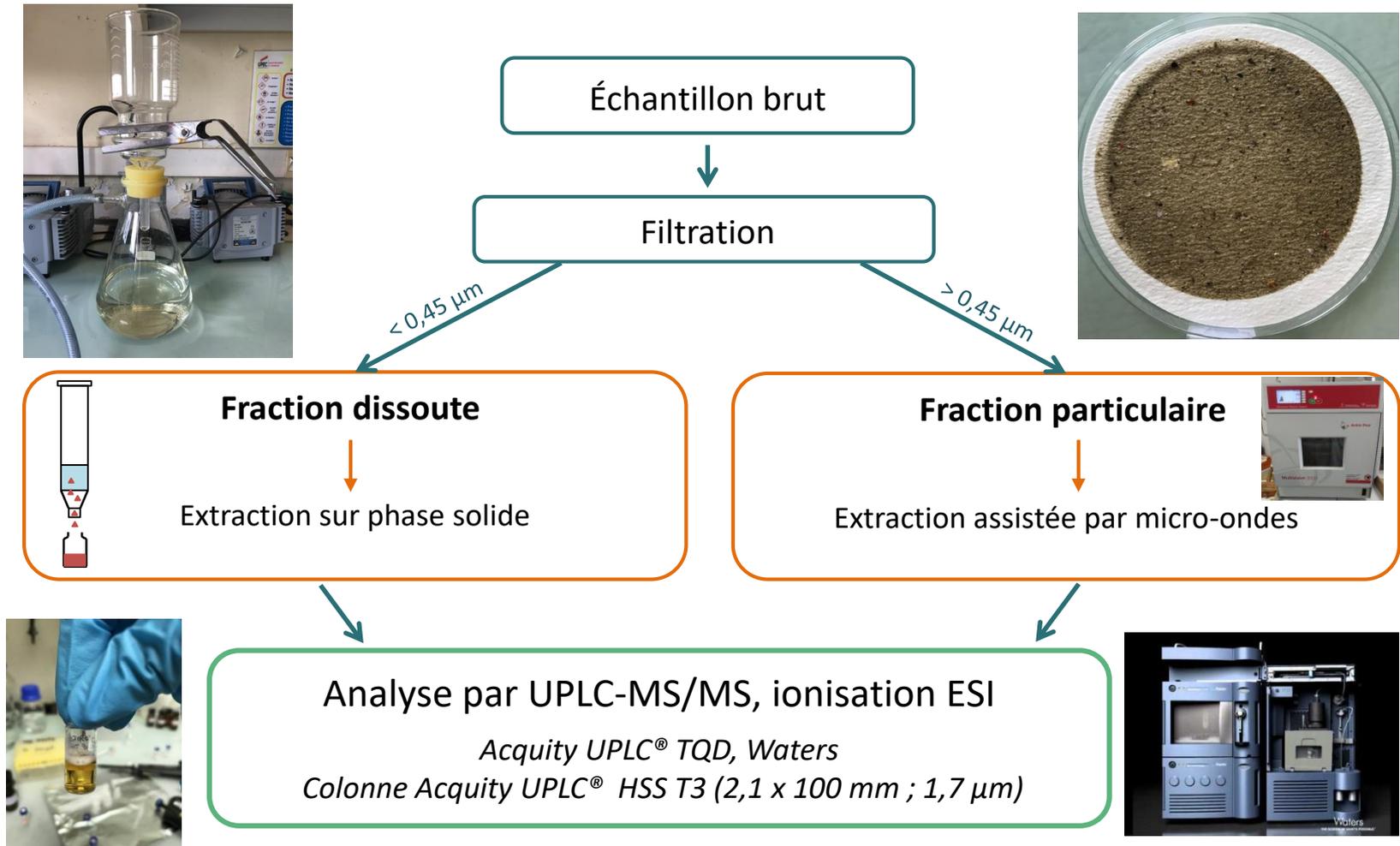
Claudia Paijens  · Bertrand Frère · Emilie Caupos · Régis Moilleron  · Adèle Bressy 

Received: 5 December 2019 / Accepted: 23 March 2020
© Springer Nature Switzerland AG 2020



Paijens C., Frère B., Caupos E., Moilleron R. & Bressy A. (2020) 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, 210

MÉTHODE ANALYTIQUE DÉVELOPPÉE

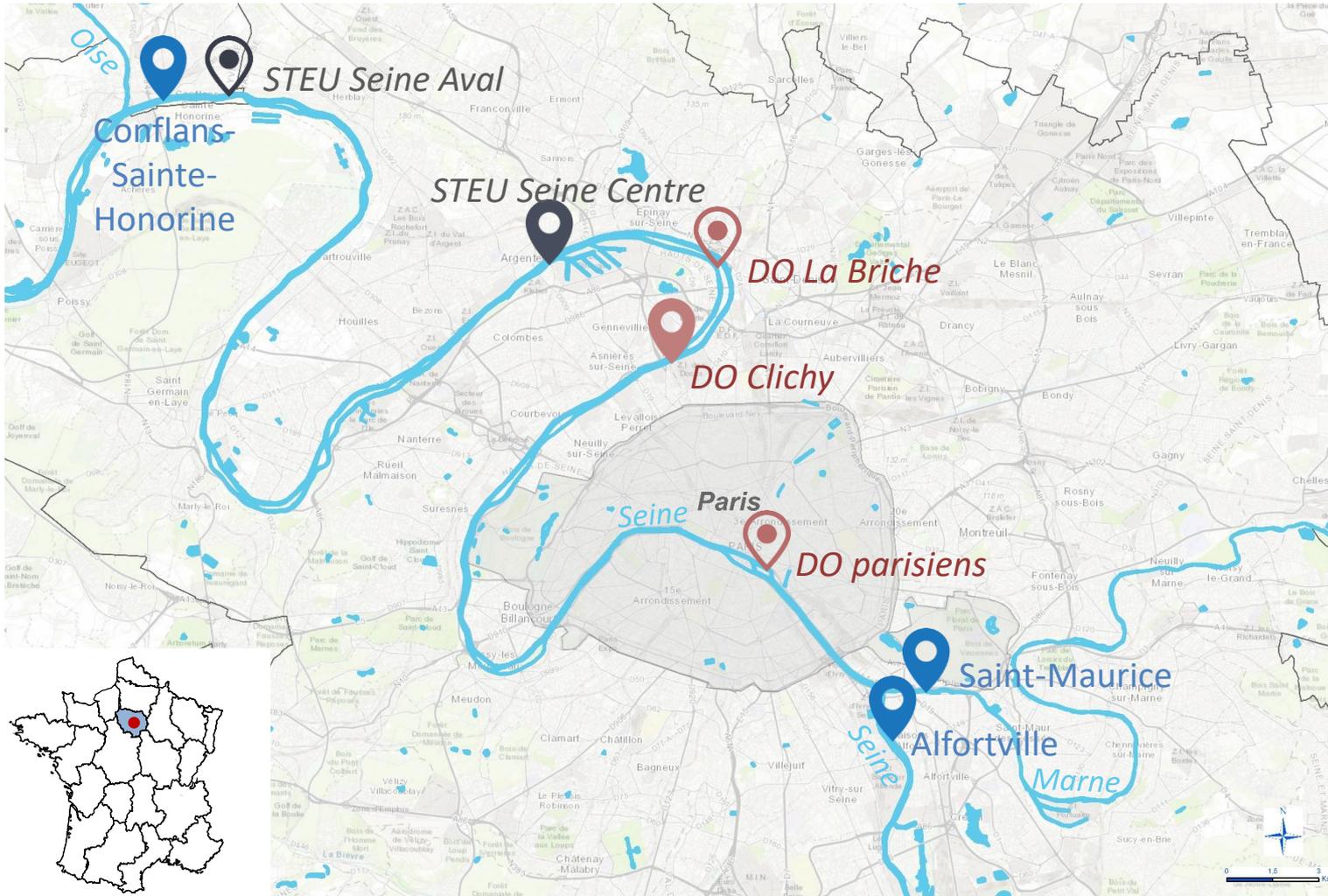


- ✓ Fractions dissoute et particulaire
- ✓ Large gamme d'hydrophobicité
- ✓ Grande variété de matrices

- ✓ Large gamme de concentrations (ng/L - µg/L)
- ✓ Limites de quantification inférieures aux PNEC

STRATÉGIE D'ÉCHANTILLONNAGE

STRATÉGIE D'ÉCHANTILLONNAGE



-  Echantillonné
-  Non échantillonné

-  DO 
-  STEU 
-  Eaux de surface 

DYNAMIQUE DES BIOCIDES DANS LES EAUX URBAINES

Journal of Hazardous Materials 402 (2021) 123765

Contents lists available at [ScienceDirect](#)

 **Journal of Hazardous Materials** 

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhazmat



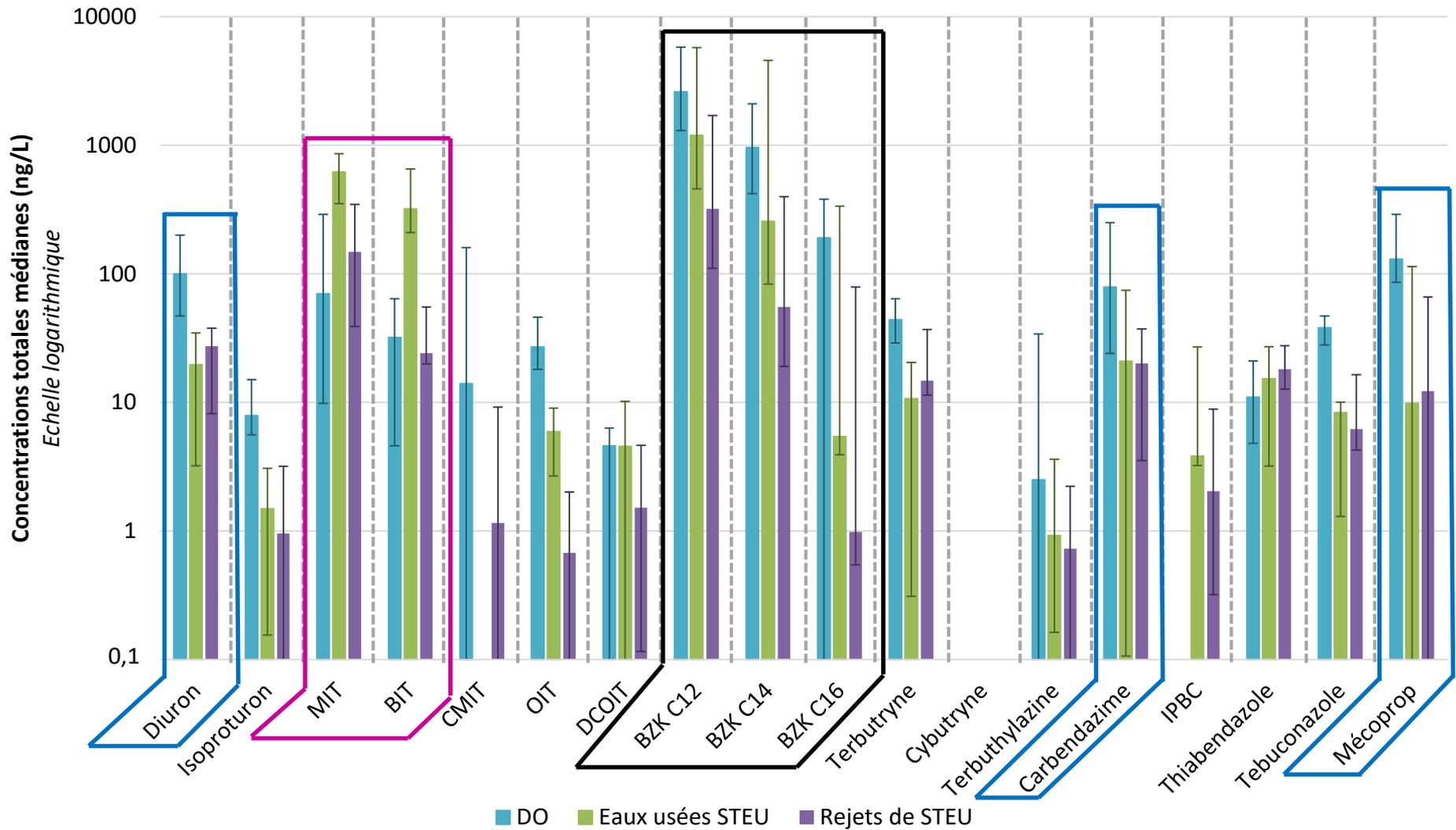
Urban pathways of biocides towards surface waters during dry and wet weathers: Assessment at the Paris conurbation scale

Claudia Paijens^{a,b}, Adèle Bressy^{a,*}, Bertrand Frère^b, Damien Tedoldi^a, Romain Mailler^c, Vincent Rocher^c, Pascale Neveu^d, Régis Moilleron^a

^a *Leesu, Ecole des Ponts, Univ Paris Est Creteil, Marne-la-Vallée, France*
^b *Laboratoire Central de la Préfecture de Police, Paris, France*
^c *SIAAP, Direction de l'Innovation, Colombes, France*
^d *Mairie de Paris, Direction de la Propreté et de l'Eau, Service Technique de l'Eau et de l'Assainissement, Paris, France*

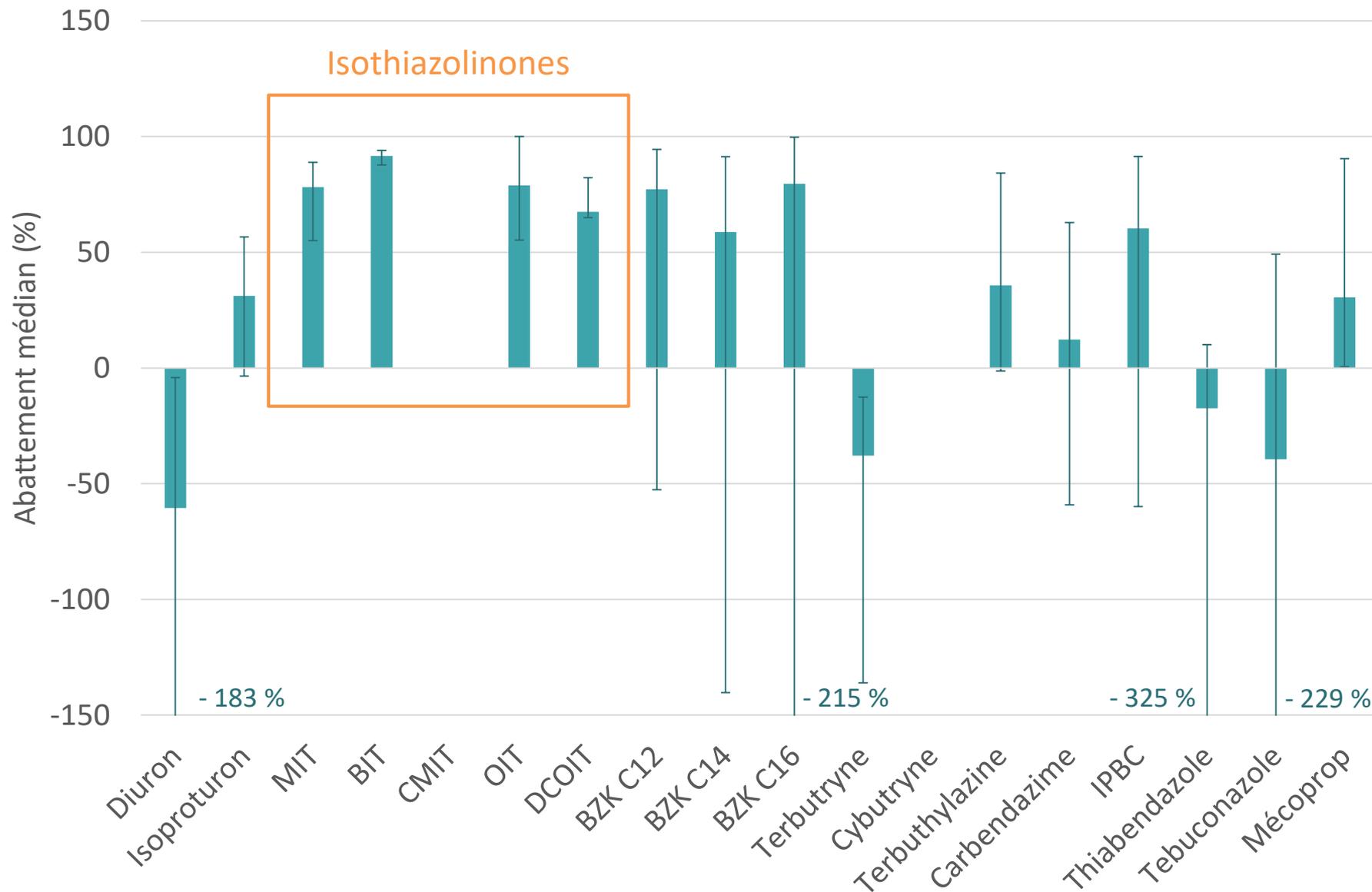
Paijens C., Bressy A., Frère B., Tedoldi D., Mailler R., Rocher V., Neveu P. & Moilleron R. (2021) Urban pathways of biocides towards surface waters during dry and wet weathers: Assessment at the Paris conurbation scale, *Journal of Hazardous Materials*, 402, 123765

BIOCIDES DANS LES EAUX URBAINES – VUE D'ENSEMBLE



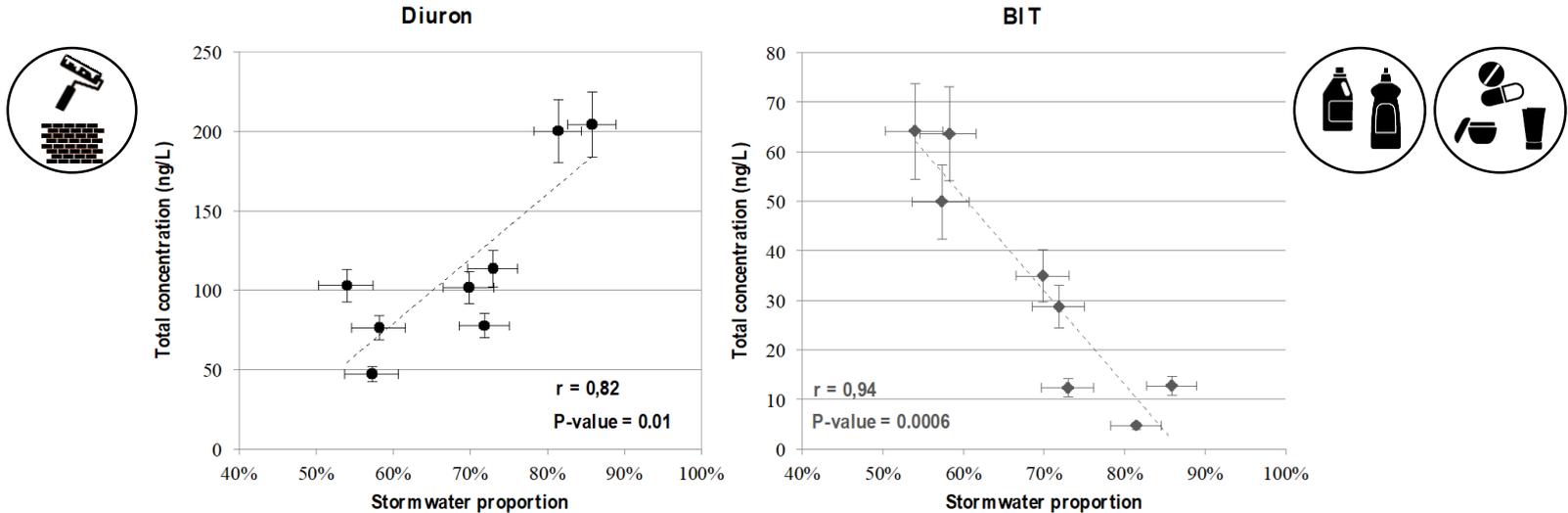
Ubiquité des biocides dans les eaux urbaines parisiennes

COMPORTEMENT DES BIOCIDES EN STEU



ORIGINE DES BIOCIDES DANS LES DO (EAUX USÉES VS. EAUX PLUVIALES)

- Exemples de 2 molécules caractéristiques
- Estimation des proportions d'eaux pluviales dans les échantillons de DO avec la conductivité



Tendance croissante Eaux pluviales > eaux usées	Pas de tendance Eaux usées = eaux pluviales	Tendance décroissante Eaux usées > eaux pluviales
<p>Diuron, Isoproturon</p> <p>Terbutryne</p> <p>Carbendazime</p> <p>Tébuconazole</p> <p>Mécoprop</p>	<p>BZK C12-C16</p> <p>CMIT, OIT, DCOIT</p> <p>Terbutylazine</p> <p>Thiabendazole</p> <p>IPBC</p> <p><i>Cybutryne</i></p>	<p>BIT</p> <p>MIT</p>



Sources domestiques & ruissellement de bâti

TRANSFERT VERS LE MILIEU AQUATIQUE RÉCEPTEUR

**From urban sources to the aquatic environment:
a study of biocide transfer, occurrence and
potential impacts in the Paris area**

Claudia Paijens^{a,b,c}, Damien Tedoldi^{a,d}, Bertrand Frère^b, Romain Mailler^c,
Vincent Rocher^c, Régis Moilleron^a, Adèle Bressy^{a,*}

^aLeesu, Ecole des Ponts, Univ Paris Est Creteil, Marne-la-Vallee, France

^bLCPP, Laboratoire Central de la Préfecture de Police, Paris, France

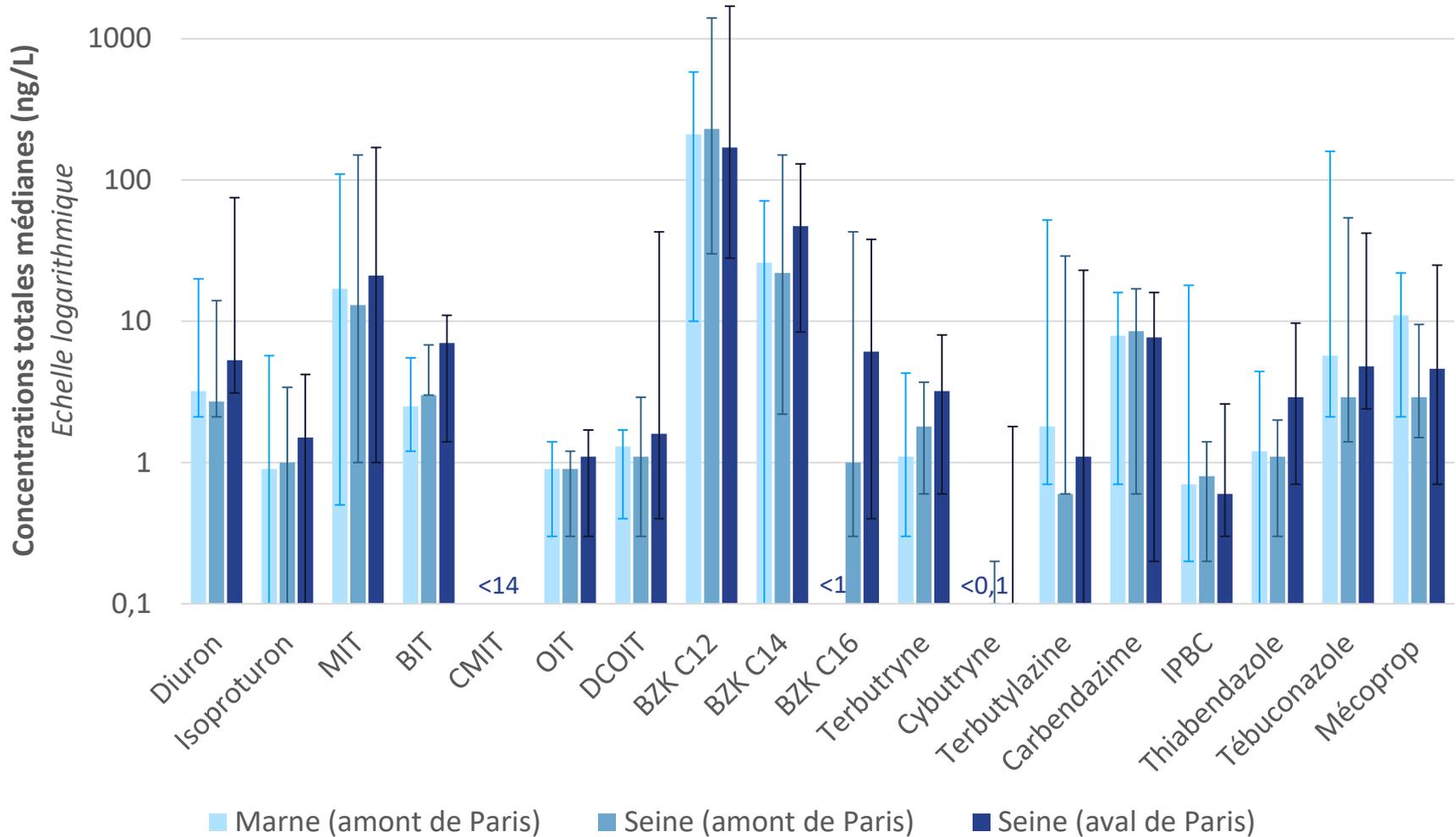
^cSIAAP, Direction de l'Innovation, Colombes, France

^dDEEP, University of Lyon, INSA Lyon, Villeurbanne, France

*Corresponding author: adele.bressy@enpc.fr

Paijens C., Tedoldi D., Frère B., Mailler R., Rocher V., Moilleron R. & Bressy A. (2021) From urban sources to the aquatic environment: a study of biocide transfer, occurrence and potential impacts in the Paris area, *Water Research – Article en cours de soumission*

BIOCIDES DANS LES EAUX DE SURFACE – VUE D'ENSEMBLE



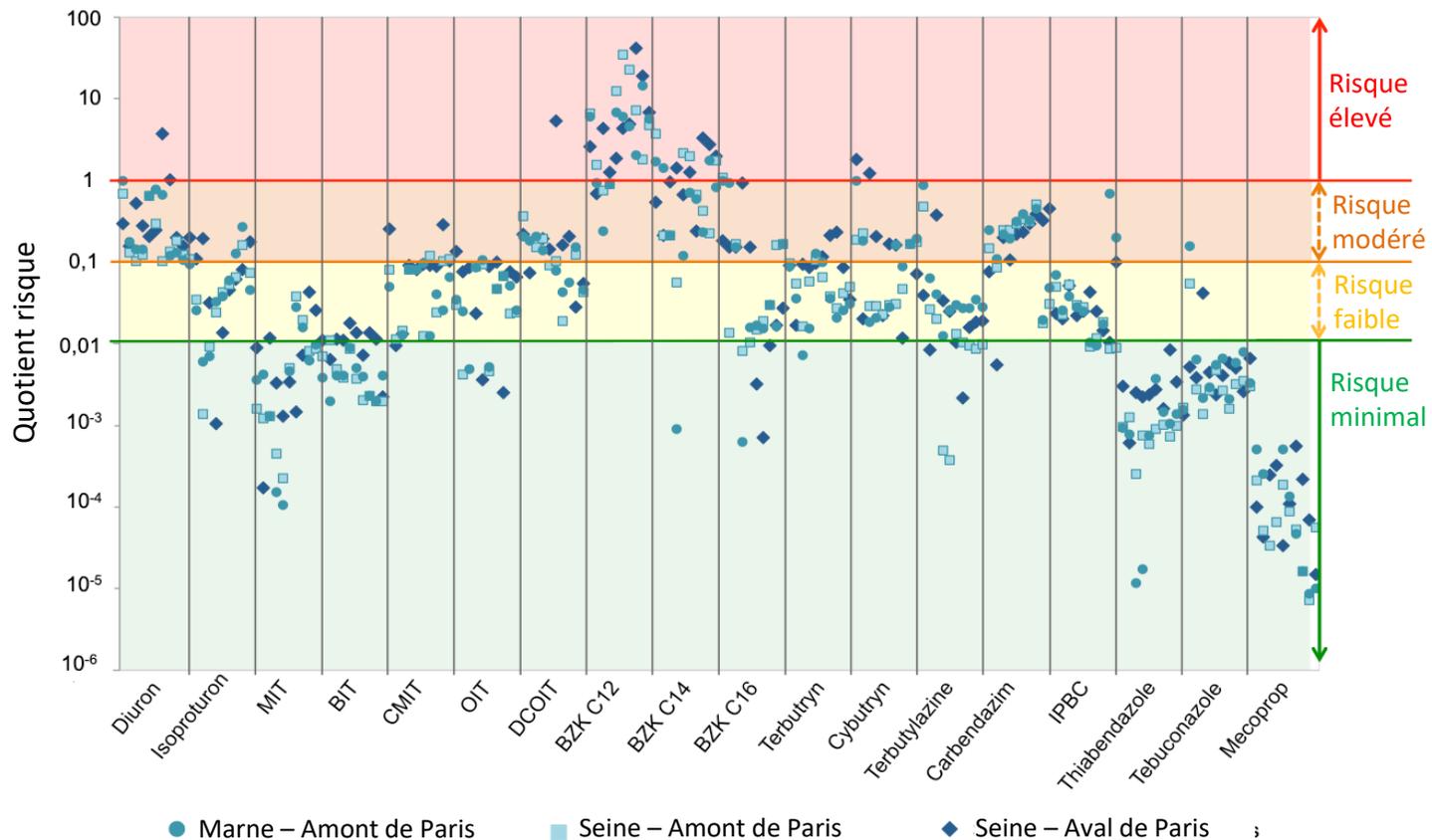
Ubiquité des biocides dans les eaux de surface parisiennes

EVALUATION DU RISQUE ENVIRONNEMENTAL

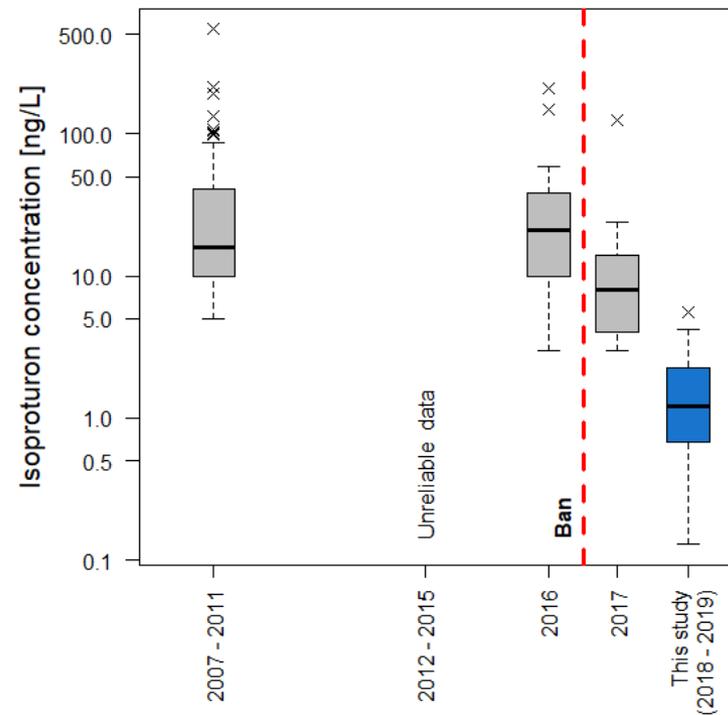
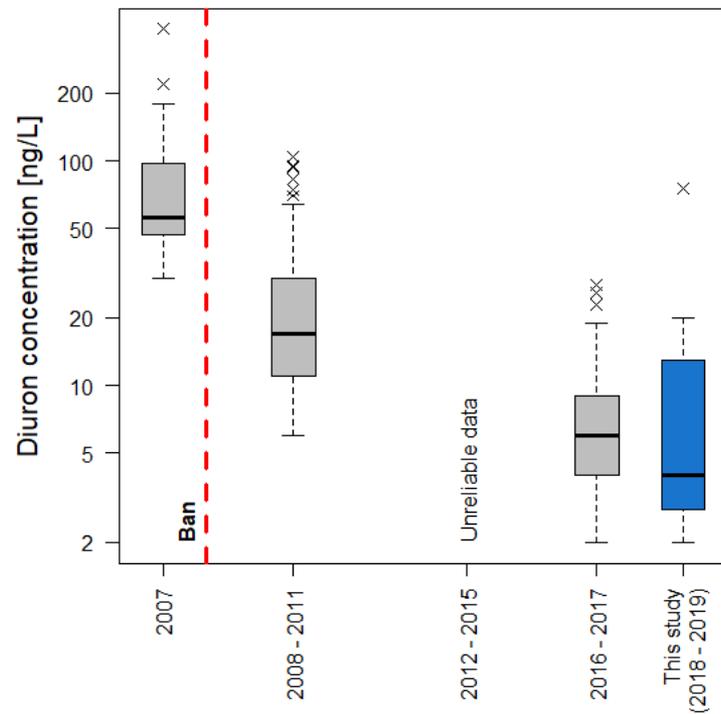
Comparaison des concentrations mesurées avec les PNEC → Calcul du quotient risque

- QR < 0,01 → risque environnemental minimal
- 0,01 < QR < 0,1 → risque environnemental faible
- 0,1 < QR < 1 → risque environnemental modéré
- QR > 1 → risque environnemental élevé

$$QR = \frac{C_{\text{rivière}}}{PNEC}$$



DIURON ET ISOPROTURON 2007-2019



Données Naiades
Données de cette étude

- Tendence décroissante des concentrations à la suite de leurs interdictions
- Composés toujours quantifiés dans les eaux de surface, notamment le diuron
- Persistance dans les sols ou sédiments < 1an
- Existence de sources urbaines autre que pesticides

CONTRIBUTION DE L'AGGLOMÉRATION À LA CONTAMINATION DE LA SEINE

Estimation des flux
par approche
stochastique

- Seine amont / aval de Paris
- STEU
- DO

Comparaison des
flux

- Seine amont / aval de Paris
- Rejets temps sec / temps de pluie

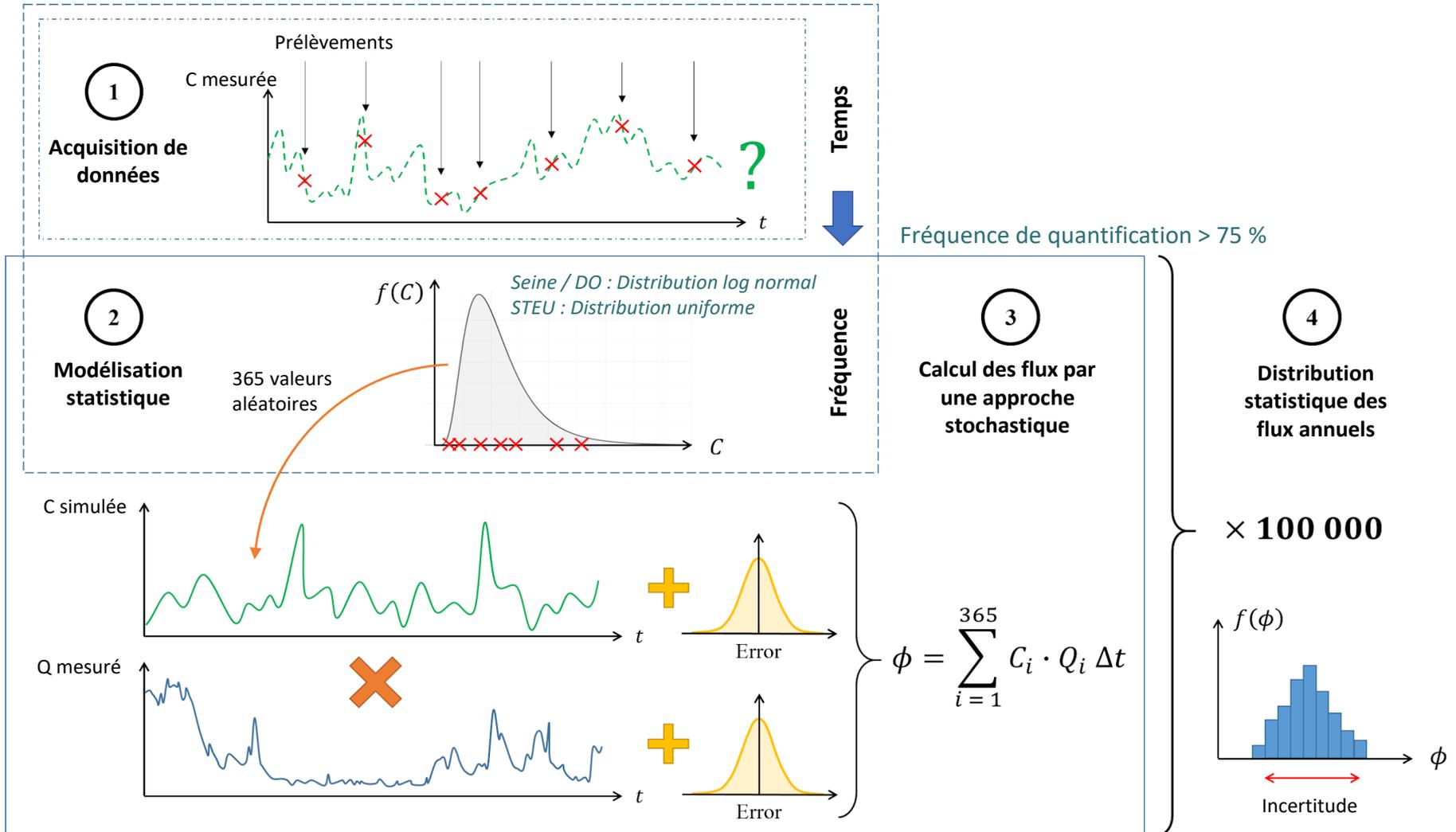
Bilan des flux

La différence des flux en Seine
(aval – amont) est-elle égale aux flux
rejetés par les DO et les STEU ?

Echelle annuelle et de l'agglomération parisienne

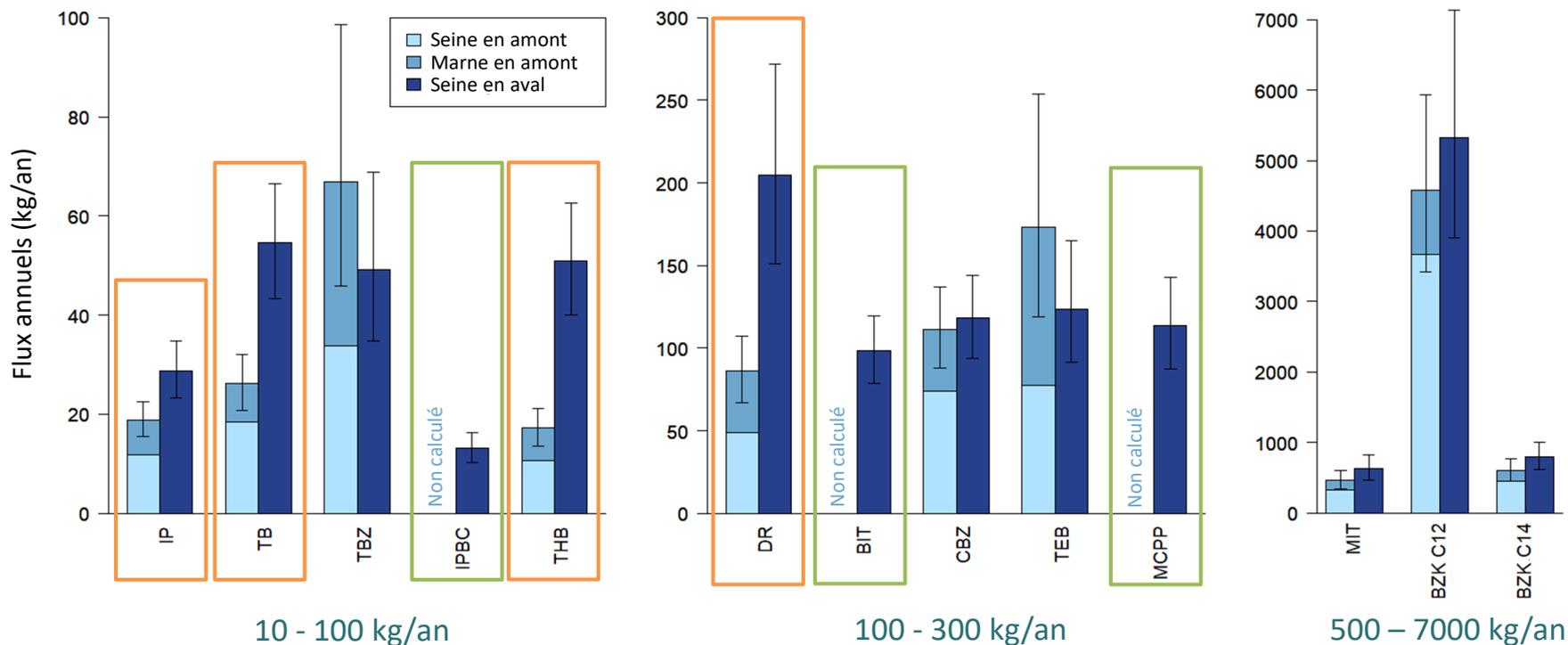
ESTIMATION DES FLUX DE BIOCIDES REJETÉS EN SEINE

Démarche de l'approche stochastique : simulations Monte Carlo



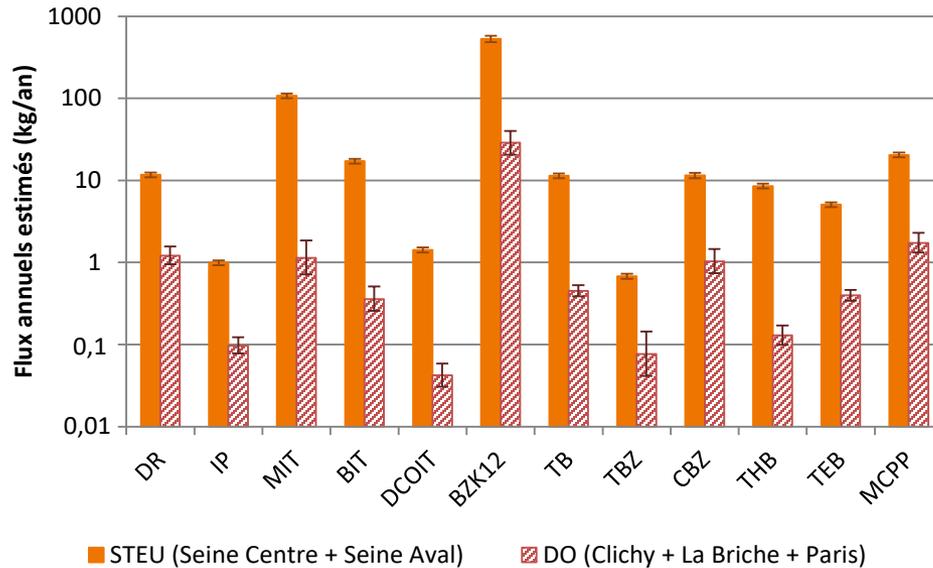
ESTIMATION DES FLUX TRANSITANT EN SEINE

Estimation des flux transitant en Seine par approche stochastique



- Flux importants en amont de l'agglomération parisienne
- Augmentation significative amont / aval : diuron, isoproturon, terbutryne, thiabendazole

CONTRIBUTION DES REJETS URBAINS À LA CONTAMINATION DE LA SEINE



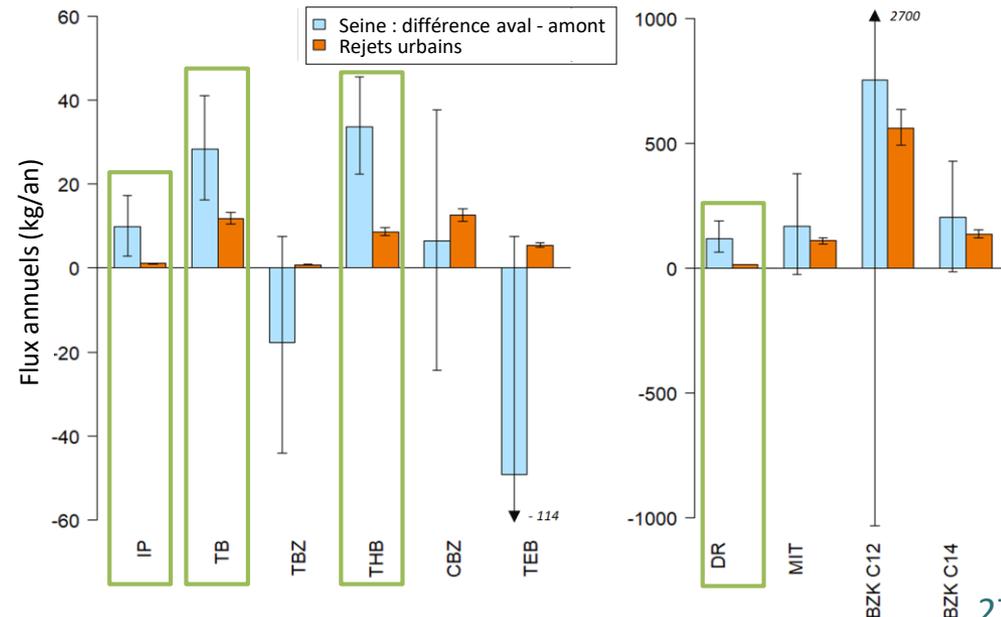
Échelle annuelle & agglomération : DO < STEU



Échelle de l'événement & locale : DO > STEU
→ Risque environnemental ponctuel des DO

Différence amont / aval significative pour 4 composés mais le bilan des flux **ne boucle pas** :

- **Autres sources non considérées** (eaux pluviales, rejets illégaux, apports des coques de bateaux, etc.)
- Rejets STEU : **temps de pluie** ≠ temps sec
- **Nombre d'échantillons** : 6 à 8 pour les rejets urbains



CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

CONCLUSION

- **Biocides ubiquistes dans les eaux urbaines et de surface**
 - Prédominance : benzalkoniums, isothiazolinones
 - Dépassement des PNEC : benzalkoniums, diuron, cybutryne
 - Présence de biocides interdits en tant que pesticides
 - Sources urbaines domestiques/habitat
- **Augmentation significative des flux de biocides entre l'amont et l'aval de Paris**
 - Transfert des biocides vers la Seine par temps sec et temps de pluie
 - Échelle locale & événementielle : déversoirs d'orage
 - Échelle annuelle et de l'agglomération : rejets de station d'épuration
- **Questionnement sur les solutions pour réduire ces flux**
 - Sources d'émission : encapsulation des biocides dans les matériaux de construction, traitement des matériaux curatif et non préventif, informer les consommateurs...
 - Transport dans le réseau : augmentation des capacités de stockage par temps de pluie, systèmes d'infiltration
 - Traitement en STEU : traitement tertiaire (ozonation, charbon actif)

Articles publiés

- Biocides dans les matériaux de construction & transfert vers le milieu récepteur :

Paijens C., Bressy A., Frère B. & Moilleron R. (2020) 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, Int.* 27, 3768-3791

- Priorisation des substances :

Paijens C., Bressy A., Frère B. & Moilleron R. (2019) Priorisation des biocides émis par les matériaux de construction en vue de leur surveillance dans le milieu aquatique, *Techniques Sciences Méthodes, TSM12* 2019

- Développement analytique :

Paijens C., Frère B., Caupos E., Moilleron R. & Bressy A. (2020) 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, 210

- Biocides dans les rejets urbains :

Paijens C., Bressy A., Frère B., Tedoldi D., Mailler R., Rocher V., Neveu P. & Moilleron R. (2021) Urban pathways of biocides towards surface waters during dry and wet weathers: Assessment at the Paris conurbation scale, *Journal of Hazardous Materials*, 402, 123765

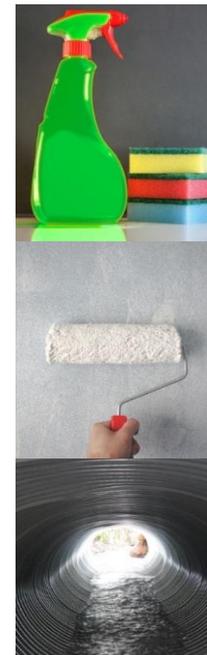
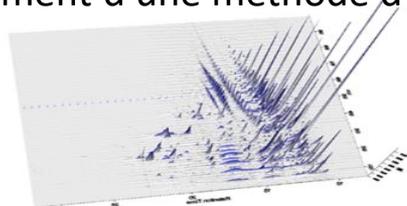
Articles à venir

- Biocides dans les eaux de surface :

Paijens C., Tedoldi D., Frère B., Mailler R., Rocher V., Moilleron R. & Bressy A. (2021) From urban sources to the aquatic environment: a study of biocide transfer, occurrence and potential impacts in the Paris area, *Water Research – Article en cours de soumission*

- Synthèse de l'ensemble des résultats pour la revue TSM

- **Affiner les connaissances sur les biocides dans le milieu urbain**
 - Échelle de la maison : eaux de ruissellement, eaux grises
 - Échelle industrielle ? rejets hôpitaux, tours aéroréfrigérées...
- **Efficacité des gestions amont**
 - Infiltration des eaux pluviales
 - Phytoépuration des eaux grises
 - Sensibilisation des usagers
- **Intégrer les produits de transformation dans les bilans de flux**
 - Développement d'une méthode d'analyse par HRMS (stagiaire M2 2021)



- **Trois projets associés à OPUR**

- **ANR Biocid@Home**

- **BRIQUE** : Bâti Résidentiel et Influence sur la QUalité de l'Eau (SIBA)

- **PHYTE'UP**

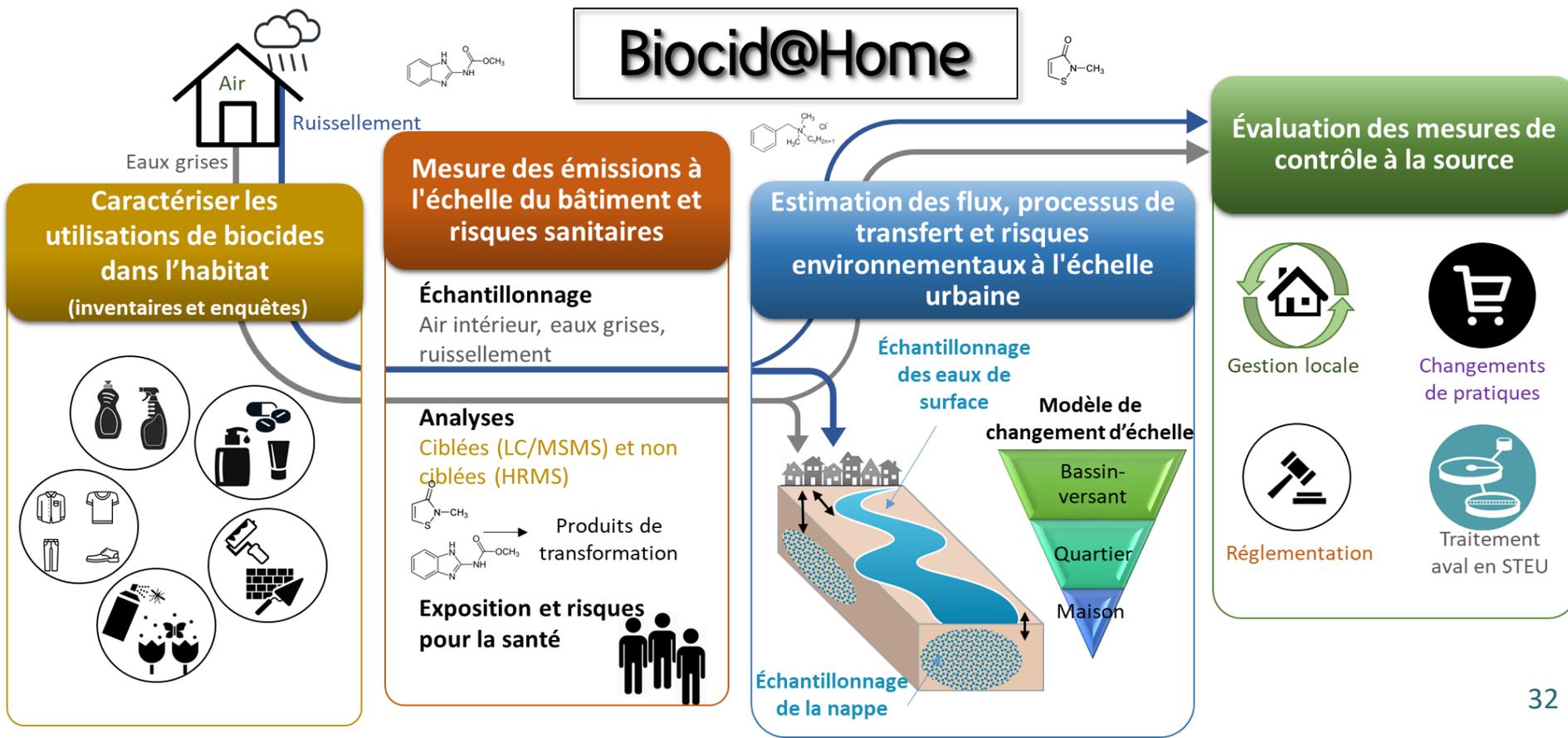


BASSIN D'ARCACHON
SYNDICAT INTERCOMMUNAL



PROJET BIOCID@HOME

- **ANR JCJC 2020** (démarré au 1^{er} janvier 2021)
 - Biocides at home: emissions, potential exposure and reduction solutions
- **Objectifs**
 - Estimer les **émissions de biocides dans et par l'habitat urbain** et **réduire les risques sanitaires et environnementaux liés**



- **Porté par le Syndicat Intercommunal du Bassin d'Arcachon** (financement AE Adour Garonne)



- **Objectifs**

- Évaluer le **transfert des biocides/antitermites par ruissellement** depuis le revêtement des maisons vers le milieu naturel (nappe phréatique)
- Faire le lien avec **la présence, à l'état de traces**, de certaines molécules de type biocide (et dont les usages phytosanitaires sont interdits depuis plusieurs années) **dans les cours d'eau** suivis dans le cadre du réseau
- Identifier des **molécules traceurs** de ce ruissellement
- Affiner les **préconisations en matière de dispositifs de lutte contre les termites**

- **Méthodologie**

- Suivi d'un nouveau lotissement
- Enquête d'usages (constructeurs + habitants)
- Mesure des biocides dans ruissellement et dans la nappe
- Modélisation des transferts vers nappe et rivière

- **Phyto-épuration des eaux grises en toiture**

- **Filtration** des eaux en toiture
- **Recyclage** dans les logements
- Mesure des **performances environnementales**
- **Co-conception** du dispositif avec les habitants
 - **Appropriation** de l'innovation
 - **Sensibilisation** aux questions environnementales (en particulier contamination biocides)

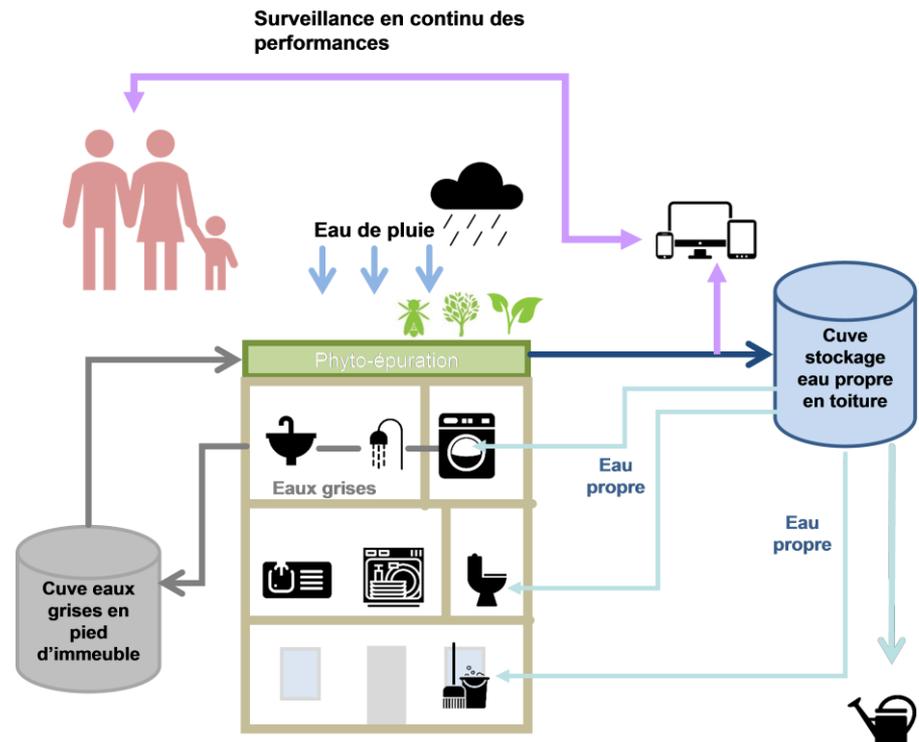
- **Démonstrateurs**

- **Bordeaux** (ZAC Garonne-Eiffel)

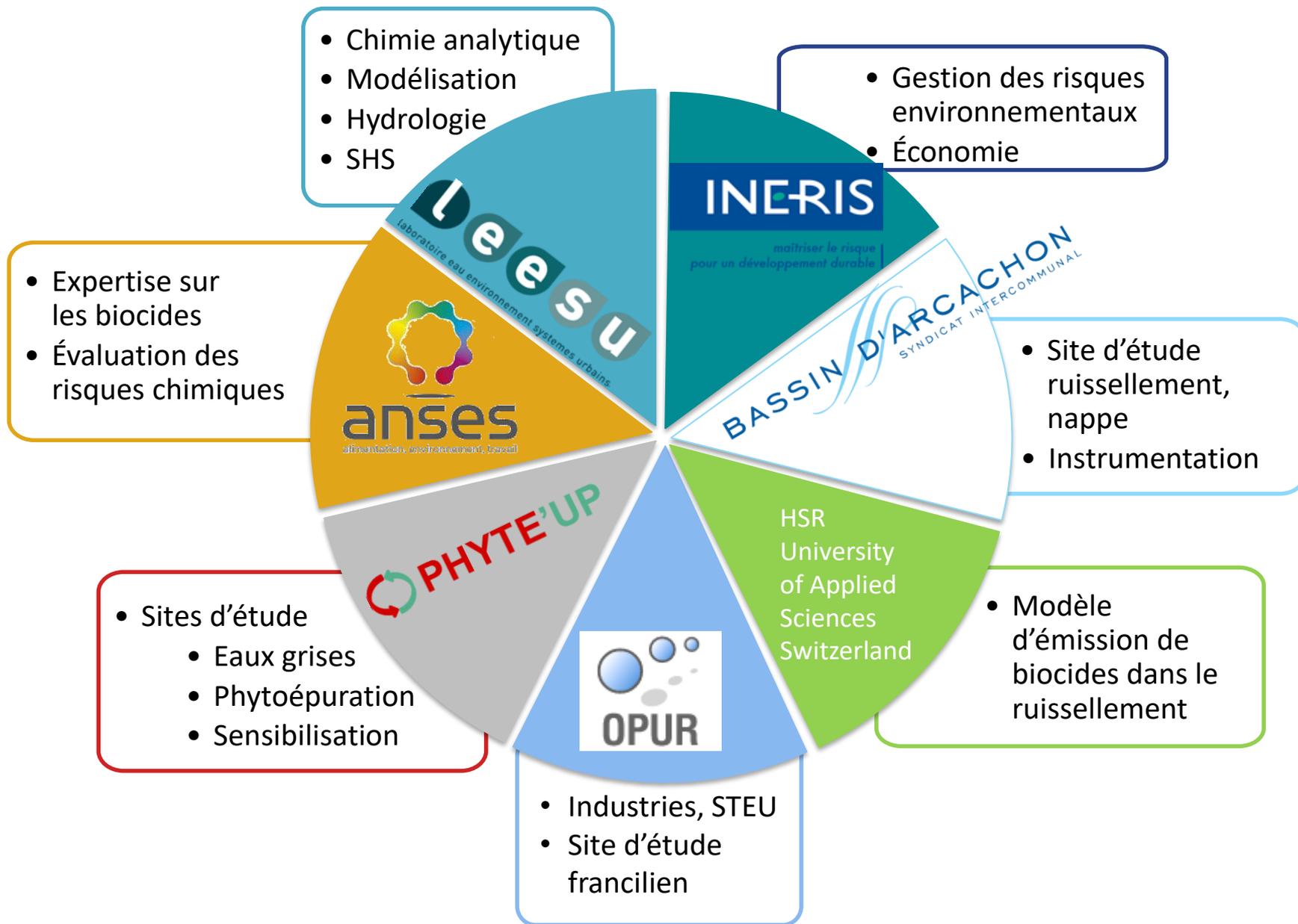
bordeaux
Euratlantique

- **Ivry** (ZAC Gagarine-Truillot)

grandparis
aménagement
ÉTABLISSEMENT
PUBLIC
D'AMÉNAGEMENT
**ORLY
RUNGIS
SEINE
AMONT**



PARTENAIRES SCIENTIFIQUES ET OPÉRATIONNELS



MERCI DE VOTRE ATTENTION !



Pour plus d'informations : adele.bressy@enpc.fr & claudia.paijens@siaap.fr