



LES SUBSTANCES BIOCIDES DANS LE CONTINUUM URBAIN, DES USAGES AU MILIEU RECEPTEUR

CONTEXTE

Alors que l'utilisation de pesticides en milieu urbain est de plus en plus contrôlée, les substances biocides font l'objet d'une utilisation croissante, en particulier comme fongicides, antimousses et insecticides dans les matériaux de construction, pour la lutte contre les nuisibles (ANSES, 2019; Paijens et al., 2020a) ou comme conservateurs dans les produits du quotidien (cosmétiques, détergents, peintures, textiles). Ces biocides sont émis dans le ruissellement des bâtiments, rejetés au sol ou dans le système de gestion des eaux pluviales et rejoignent l'environnement, avec un impact potentiellement négatif sur les écosystèmes aquatiques et terrestres (Kresmann et al. 2018; Paijens et al. 2020a). Ils sont aussi émis par nos activités domestiques dans les eaux usées. Cette voie d'introduction a été largement sous estimée dans les recherches sur la contamination des milieux aquatiques (Wieck *et al.* 2016; Kresmann *et al.* 2018). Il est donc nécessaire de comparer les voies d'introduction des flux de biocides dans le milieu récepteur et d'améliorer les connaissances sur les sources domestiques de biocides.

OBJECTIFS

L'objectif de cette action est d'améliorer les connaissances sur les substances biocides¹ dans le continuum urbain en s'interrogeant (i) sur leurs sources et voies d'introduction au milieu récepteur afin d'identifier des leviers de réduction des émissions dans une dynamique de réduction à la source ; et (ii) sur leur devenir dans des ouvrages de gestion/traitement des eaux ou dans l'environnement. Plus précisément trois enjeux ont été identifiés :

- l'estimation et la comparaison des flux de biocides (i) rejetés par temps sec, (ii) par temps de pluie et (iii) transitant en Seine à l'échelle de l'agglomération parisienne
- l'étude des sources amont de biocides
- le suivi de leur devenir dans les ouvrages de gestion à l'amont des eaux, en particulier l'étude des produits de transformation (TPs).

Ces objectifs scientifiques sont complétés par des objectifs méthodologiques. Le premier est de montrer l'intérêt de méthodes stochastiques de type Monte-Carlo pour l'évaluation des flux de micropolluants dans les eaux urbaines. Le deuxième objectif méthodologique concerne l'utilisation de la spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) pour l'étude des produits de transformation (TPs) des biocides.

FLUX DE BIOCIDES DANS LE CONTINUUM URBAIN

OPUR 5 a permis la finalisation du traitement des données de la thèse de Claudia Paijens (2019) qui s'est déroulée dans la phase 4.5, et sa valorisation. La soutenance de thèse a eu lieu le 16 décembre 2019 à l'université Paris-Est Créteil. Ce travail de thèse s'est intéressé aux biocides utilisés dans les matériaux de construction, à leur transfert vers les rejets urbains de temps de pluie (RUTP) et *in fine* vers le milieu récepteur. La phase 5 du programme a permis la modélisation des flux à l'échelle de l'agglomération parisienne grâce à des méthodes de type Monte-Carlo, ce qui n'avait pas pu être fait au cours de la thèse de Claudia Paijens (2019).

1. Biocides dans les rejets urbains par temps sec et temps de pluie

Les résultats sur la contamination en biocides des eaux urbaines ont montré l'ubiquité des substances biocides à la fois dans les eaux des STEU et dans les DO. Les biocides quantifiés aux plus fortes concentrations en entrée de STEU étaient la MIT, la BIT, le BAC C12 et le BAC C14, à des concentrations supérieures à 100 ng/L. Dans les rejets de STEU, les concentrations restaient en moyenne du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les eaux usées brutes, à l'exception des isothiazolinones pour lesquelles une élimination entre 67 % (CMIT) et 91 % (BIT) a été observée. Concernant les autres composés, les taux d'abattement étaient inférieurs à 50 %. Les rejets de STEU sont donc une voie d'introduction des biocides vers la Seine. Dans les DO, les biocides dominants étaient les benzalkoniums

¹ Deltaméthrine (DMT), Bifenthrine (BFT), Cyperméthrine (CPMT), Permethrine (PMT), Tébucanazole (TEB), Thiabendazole (THB), Propiconazole (PPC), Cybutryne (CBY), Terbutryne (TB), Terbutylazine (TBZ), Acétamipride (ACE), Fipronil (FIP), Mécoprop (MCP), Diuron (DIU), Diflubenzuron (DFB), Hexaflumuron (HFU), Isoproturon (IPU), Carbendazime (CBZ), Butylcarbamate d'iodopropynyle (IPBC), Benzisothiazolinone (BIT), 5-Chloro-2-méthyl-4-isothiazolin-3-one (CMIT), Méthylisothiazolinone (MIT), 4,5-Dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one (DCOIT), Ochtinone (OIT), Benzalkoniums C-12 (BAC-C12), Benzalkoniums C-14 (BAC-C14), Benzalkoniums C-16 (BAC-C16), Benzalkoniums C-18 (BAC-C18), Bromure didécyl-diméthylammonium (DDAB).

(jusqu'à 5,8 mg/L pour le BAC C12), la MIT (jusqu'à 0,3 µg/L), le carbendazime (jusqu'à 0,3 µg/L), le mécoprop (jusqu'à 0,3 µg/L) et le diuron (jusqu'à 0,2 µg/L).

Nous avons utilisé des méthodes statistiques pour estimer les flux et la provenance des substances entre eaux usées et eaux pluviales. La MIT et BIT auraient une origine eaux usées, ces composés sont en effet largement utilisés comme conservateurs dans les produits domestiques. Au contraire, le diuron, isoproturon, terbutryne, carbendazime, tébuconazole et mécoprop proviendraient plus des eaux pluviales. L'une des principales sources est vraisemblablement la lixiviation des matériaux de construction par temps de pluie. Enfin, aucune tendance n'a été observée pour la CMIT, l'OIT, la DCOIT, les benzalkoniums, l'IPBC, le thiabendazole, la cybutryne et la terbuthylazine. Ces composés semblent donc être apportés dans des proportions équivalentes par les eaux usées et les eaux pluviales, ce qui correspond à leur utilisation dans les produits domestiques (cosmétiques, désinfectants, produits pharmaceutiques, lutte contre les nuisibles, etc.) et dans les matériaux de construction (peintures, enduits, bois, etc.).

2. Biocides en Seine et contribution de la ville

Les biocides ciblés ont été quantifiés dans la plupart des échantillons de rivière à des concentrations totales médianes inférieures à 10 ng/L, sauf pour la MIT et le BAC C14 dont les concentrations médianes se situaient entre 10 et 100 ng/L, et le BAC C12 qui atteignait souvent des concentrations supérieures à 100 ng/L. Ces valeurs médianes sont entre 1 et 2 ordres de grandeur inférieures aux concentrations dans les rejets d'eaux urbaines.

Contrairement aux rejets urbains pour lesquels nous avons pu évaluer des flux annuels par des méthodes stochastiques, nous avons choisi de raisonner en flux massiques journaliers pour comparer la contamination de la Seine entre l'amont à l'aval de l'agglomération Parisienne. Différents ordres de grandeur ont pu être distingués : quelques dizaines de g/jour (isoproturon, OIT, DCOIT, terbutryn, cybutryn, terbuthylazine, IPBC, thiabendazole), environ 100 g/jour (diuron, BIT, CMIT, carbendazime, tébuconazole, mécoprop) et jusqu'à plusieurs centaines de g/jour ou même >1 kg/jour (MIT et benzalkoniums). Les résultats montrent que la Marne comme la Seine sont déjà contaminées en amont de l'agglomération Parisienne en lien avec d'autres sources (urbaines, agricoles ou transfert depuis la nappe) en amont.

Parmi les 18 biocides étudiés, la différence entre les valeurs calculées en amont et en aval a pu être considérée comme significative pour trois d'entre eux (Figure 1) : BIT (valeurs médianes : 50 ± 22 g/jour en amont, 140 ± 60 g/jour en aval), terbutryne (valeurs médianes : 36 ± 9 g/jour en amont, 58 ± 14 g/jour en aval) et thiabendazole (valeurs médianes : 33 ± 7 g/jour en amont, 62 ± 14 g/jour en aval). Pour les autres composés, la variabilité des flux journaliers entre les différentes campagnes d'échantillonnage était plus élevée qu'un éventuel décalage entre les deux distributions de valeurs ; néanmoins, il convient également de mentionner qu'aucun des biocides étudiés n'a montré une tendance significativement décroissante entre les sites amont et aval.

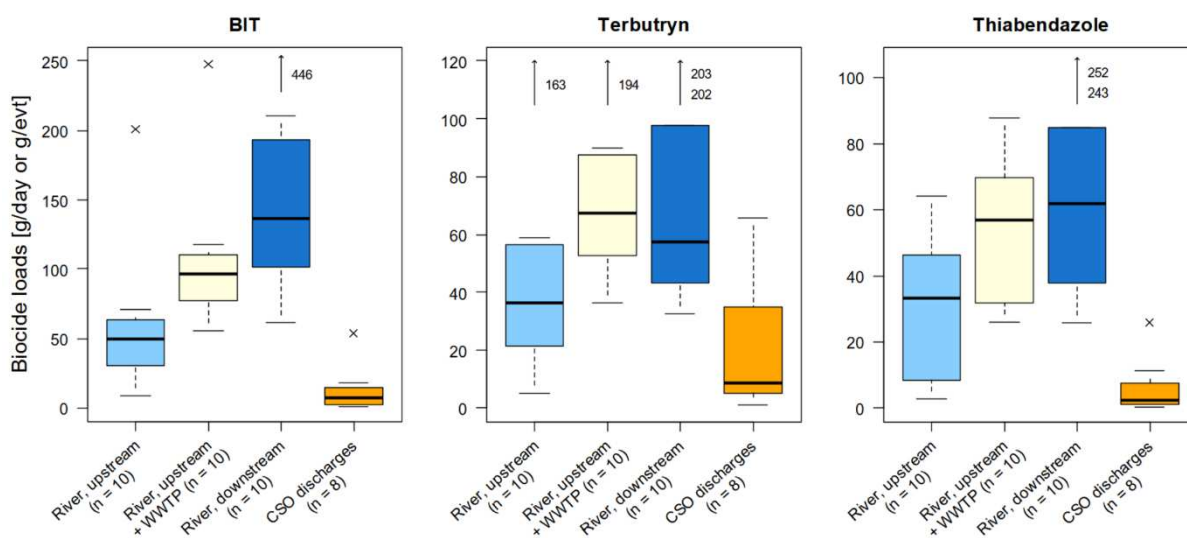


Figure 1 : Distribution statistique des flux journaliers de biocides dans la rivière en amont et en aval de l'agglomération parisienne et comparaison avec les rejets urbains (WWTP : stations d'épuration, CSO discharges : rejets de DO, Seine River downstream : Seine à l'aval de Paris ; tiré de Pajjens et al. (2022))

SOURCES AMONT DE BIOCIDES

Cette partie et la suivante ont été menées dans le cadre de la thèse de Pierre Martinache qui soutiendra sa thèse début 2025 dans le cadre du programme OPUR.

Une étude de bases de données nationales de vente (pesticides, biocides, médicaments, cosmétiques, produits ménagers) ainsi qu'une enquête dans des grandes surfaces et magasins de bricolage nous ont permis de mettre en évidence que certaines substances biocides, connues comme pesticides ou pour leur émission par les matériaux du bâtiment, sont également fortement utilisées dans les produits du quotidien, que ce soit des produits ménagers, des produits cosmétiques, des produits de lutte contre les nuisibles ou de soin des animaux de compagnie. C'est ce qu'avait

également mis en évidence de façon théorique l'étude Pesti'Home de l'ANSES (ANSES 2019) qui a recensé la présence de pesticides (dont certaines substances sont interdites pour des usages pesticides mais toujours autorisées en tant pour des usages biocides).

Grâce à des campagnes d'échantillonnage dans les logements (27 échantillons de poussières sédimentées et 20 échantillons d'eaux grises ont été prélevés chez des volontaires), nous avons pu confirmer expérimentalement que les substances biocides étaient omniprésentes dans nos environnements intérieurs. Les tableaux 1, 2, 3 et 4 synthétisent les niveaux de concentration mesurés. Vingt-six des molécules sélectionnées ont été quantifiées au moins une fois dans les eaux grises domestiques et toutes au moins une fois dans les poussières. Ces résultats posent la question de l'exposition humaine. Notre évaluation préliminaire de l'exposition sur la base de différents profils (enfants/adultes) montre que pour certaines substances et concentrations, l'exposition chronique pourrait présenter un risque pour la santé. Outre les aspects santé, ces résultats ont un intérêt pour la protection des milieux aquatiques récepteurs. En mettant en lumière que les usages domestiques de biocides contaminent les eaux grises qui sont ensuite rejetés dans le réseau d'assainissement puis dans les milieux après un traitement peu efficace (Paijens *et al.* 2021), nous interrogeons la possibilité de limiter les émissions anthropiques par une réduction à la source des usages. Ces changements de pratiques nécessitent une sensibilisation des usagers qui peut passer par des messages de risque pour leur santé.

Tableau 1 : Fréquences de détection/quantification et concentrations d10, médiane et d90 en biocides dans les eaux grises pour les substances quantifiées dans plus de 50 % des échantillons (1^{er} décile (d10), médiane (d50) et dernier décile (d90))

n=20	f detect	f quanti	d10 (ng/L)	d50 (ng/L)	d90 (ng/L)
BAC-C12	100%	90%	20	140	2 500
BAC-C14	100%	95%	15	67	750
BAC-C16	100%	70%	710	1 200	11 000
DDAB/DDAC	100%	80%	320	1 100	7 600
TEB	90%	65%	1,9	5,7	73
IPBC	85%	65%	7,1	14	52
MIT	95%	55%	4,4	5,2	62
OIT	100%	75%	6,8	21	95
PMT	90%	65%	9,1	72	460
CPMT	95%	50%	340	930	5 800
TB	80%	50%	1,7	8,7	150
DIU	100%	70%	1,0	1,9	15
FIP	75%	50%	5,8	33	300

Tableau 2 : Fréquences de détection/quantification et concentrations min et max en biocides dans les eaux grises pour les substances quantifiées dans moins de 50 % des échantillons

n=20	f detect	f quanti	min (ng/L)	max (ng/L)
BAC-C18	100%	35%	5,8	350
MCPP	60%	10%	17	25
THB	75%	30%	12	110
PPC	70%	35%	5,6	170
CBZ	85%	30%	2,5	240
CMIT	40%	0%	-	-
BIT	55%	35%	30	120
DCOIT	75%	5%	5,3	5,3
ACE	90%	30%	0,86	3,6
DMT	50%	15%	44	120
BFT	55%	5%	810	810
CBY	65%	0%	-	-
TBZ	100%	0%	-	-
DFB	35%	5%	30	30
HFU	15%	5%	2,8	2,8
IPU	100%	5%	0,45	0,45

Tableau 3 : Teneurs en substances biocides dans les poussières intérieures sédimentées pour les substances quantifiées dans plus de la moitié des échantillons (1^{er} décile (d10), médiane (d50) et dernier décile (d90))

n=27	f détection	f quantification	d10 (ng/g)	d50 (ng/g)	d90 (ng/g)
BAC-C12	100%	100%	260	1 700	10 001
BAC-C14	100%	96%	200	1 100	5 700
BAC-C16	96%	92%	9 500	50 000	88 000
BAC-C18	100%	85%	150	400	900
DDAB	100%	92%	370	3400	20 000
THB	96%	96%	15	93	310
PPC	96%	92%	8,8	220	1 100
TEB	96%	96%	10	58	730
CBZ	96%	92%	18	58	190
IPBC	100%	81%	19	86	690
MIT	92%	92%	210	520	1 500
BIT	88%	73%	230	670	2 000
OIT	100%	100%	46	230	1 500
DCOIT	100%	100%	0,8	1,5	11
ACE	100%	88%	0,9	3,1	15
PMT	73%	73%	67	500	2 500
CPMT	65%	62%	280	1 400	11 000
TB	77%	65%	1,5	20	410
DIU	100%	96%	2,8	24	120
FIP	96%	85%	2,7	21	250

Tableau 4 : Teneurs en substances biocides dans les poussières intérieures sédimentées pour les substances quantifiées dans moins de la moitié des échantillons

n=27	f détection	f quantification	min (ng/g)	max (ng/g)
MCP	92%	31%	3,8	110
CMIT	19%	12%	4,8	211
DMT	12%	4%	375	375
CBY	50%	8%	1,2	5,6
BFT	23%	8%	10	717
TBZ	65%	27%	0,5	9,2
DFB	58%	35%	0,9	32
HFU	50%	19%	1,2	160
IPU	100%	46%	0,8	7,1

ÉTUDE DES PRODUITS DE TRANSFORMATION DES BIOCIDES

Après une recherche bibliographique, une librairie de 29 biocides et 218 TP correspondant a été constituée permettant d'identifier ces molécules par spectrométrie de masse haute résolution (HRMS). Des expériences de photodégradation en laboratoire ont été menées pour enrichir cette base et de nouveaux produits de transformation ont été identifiés. Les actions réalisées dans OPUR 5 sur le suivi des produits de transformation de biocides dans par spectrométrie de masse haute résolution ont permis de développer et mettre en œuvre une méthodologie pour identifier les TP par des expérimentations contrôlées en laboratoire.

La librairie de la méthode non ciblée a été appliquée à deux types d'échantillons (eaux usées (WWTP), eau de nappe (GW)). Trois biocides parents ont été détectés dans les eaux souterraines et 7 biocides parents dans les eaux usées. La Figure 2 montre le nombre de produits de transformation des biocides qui ont été détectés pour chaque parent. Entre 1 et 20 TP ont ainsi été détectés pour chaque substance. L'application des méthodes d'analyse en mode suspect a permis d'identifier la présence de dizaines de produits de transformation dans des eaux souterraines et des eaux usées et est donc prometteuse. Cependant elle montre également ses limites car elle ne permet pas de détecter tous les biocides quantifiés en analyse classique. Cela montre que les deux analyses, ciblés classiques et non ciblé par HRMS sont très complémentaires.

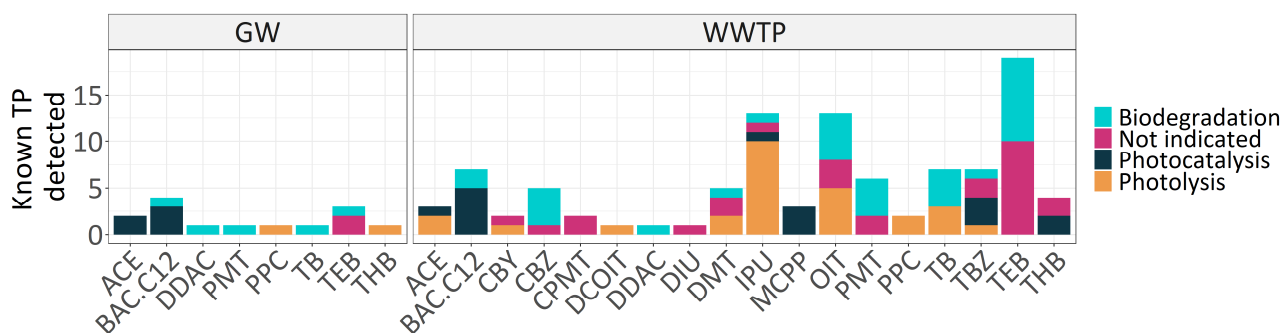


Figure 2 : Produits de transformation de biocides détectés dans des eaux de nappe (GW) et eaux usées (WWTP)

CONCLUSIONS

Les travaux menés dans le cadre de cette action d'OPUR à l'échelle de l'agglomération parisienne 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 (Paijens et al., 2020b, 2021), soit la signature d'usages domestiques (Paijens et al., 2021, 2022). **La modélisation des émissions de biocides à l'échelle de la ville constitue maintenant un défi scientifique à cause de la complexité des phénomènes étudiés et de la variabilité dans l'espace et dans le temps des facteurs qui contrôlent les émissions. C'est le sujet de la thèse de Rim Saad qui est en cours dont l'objectif principal consiste à développer et à mettre en œuvre un cadre de modélisation pour évaluer, à l'échelle urbaine, les flux de biocides émis dans les eaux de ruissellement par l'enveloppe bâtie.**

Suite à ce constat, nous avons mené des recherches sur les sources amont de biocides. Une première phase de recherche basée sur l'étude des bases de données de vente nationale (pesticides, biocides, médicaments, cosmétiques, produits ménagers) a permis de mettre en évidence l'ubiquité des substances biocides dans une majorité de produits vendus et utilisés quotidiennement dans la maison. La partie sur l'étude du ruissellement de bâti ayant pris du retard suite à la non accessibilité des sites d'étude initialement prévus (conséquence de la crise du Covid), nous nous sommes focalisés sur les émissions à l'intérieur de la maison dans le cadre de la thèse de Pierre Martinache. Les campagnes d'échantillonnages réalisées chez des volontaires en région parisienne ont montré une contamination globale des eaux grises et des poussières sédimentées à des concentrations ou teneurs induisant d'une part une contamination des eaux usées à l'aval et un risque potentiel pour la santé suite à l'exposition chronique aux poussières. Il a également été montré que la contamination de l'environnement intérieur était variable en fonction des logements étudiés, en lien avec les pratiques. **Ce constat permet d'ouvrir un champ de recherche sur la fabrication et la réception des politiques publiques pour la qualité de l'environnement, et la réduction à la source des contaminants. Les perspectives de ce travail sont doubles. Tout d'abord la partie expérimentale sur les sources domestiques de biocides va être finalisée avec la soutenance de la thèse de Pierre Martinache. Ensuite, un travail conjoint entre des aspects SHS et des aspects expérimentaux pourrait être envisagé afin d'étudier la réduction à la source des biocides par une sensibilisation des usagers à la qualité des environnements intérieurs. Un travail sociologique sur les pratiques sera complété par une expérimentation sur un ou plusieurs sites pour évaluer l'effet d'une sensibilisation sur la qualité des rejets de biocides dans les eaux grises.**

Une autre perspective sur les sources amont de biocides et d'étudier les émissions par les façades du bâti et leur devenir à l'échelle du quartier pour différents scénarios de gestion des eaux pluviales. La diffusion de nouvelles pratiques de gestion à la source des eaux pluviales, visant à limiter les volumes d'eau rejetés au réseau d'assainissement, soulève certaines inquiétudes quant au devenir des biocides dans le sol des dispositifs d'infiltration et dans les milieux récepteurs. En tant que molécules majoritairement hydrophiles, les biocides ne devraient pas être fortement retenus par le sol, contrairement aux micropolluants généralement étudiés dans les eaux de ruissellement comme les métaux et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (Tedoldi et al., 2016). En outre, les biocides peuvent évoluer en produits de transformation (TP) qui sont peu documentés et représentent un risque d'exposition inconnu pour les milieux récepteurs. Une gestion très diffuse des ruissellements, dans des ouvrages fondés sur la nature aux sols adaptés, pourrait permettre une rétention temporaire et une biodégradation des biocides, mais l'importance réelle de ces processus n'a pas été évaluée à ce jour. Il serait intéressant d'évaluer les émissions de biocides par le bâti à l'échelle d'un quartier urbain et l'effet des ouvrages de gestion à la source des eaux pluviales sur le transfert des biocides dans l'environnement, en particulier le devenir dans les sols.

La dernière partie de ce rapport concernait le développement d'une méthode d'analyse par spectrométrie de masse haute résolution des produits de transformation des biocides. Notre travail a permis de proposer une stratégie d'expérimentations en laboratoire pour étudier de nouveaux produits de transformation et l'appliquer à des eaux réelles. Une librairie de 29 biocides et 218 TP a été constituée. L'application des méthodes d'analyse en mode suspect a permis d'identifier la présence de produits de transformation dans des eaux réelles (souterraines et usées) et est donc prometteuse, mais est cependant moins sensible que les analyses ciblées classiques. **Les perspectives pour cette thématique sont d'appliquer la méthode développée à d'autres types de dégradation (biodégradation dans les sols ou les eaux usées, photodégradation solaire sur les façades, etc.).**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ANSES (2019). Pesti'home study - National survey on domestic uses of pesticides (Étude Pesti'home - Enquête nationale sur les utilisations domestiques de pesticides), 206p. [in French]
<https://www.anses.fr/fr/system/files/2019Pestihome.pdf>. Recommandations de l'ANSES. ANSES.
- Kresmann S, Arokia AHR, Koch C, Sures B (2018). Ecotoxicological potential of the biocides terbutryn, octhilinone and methylisothiazolinone: Underestimated risk from biocidal pathways? *Science of the Total Environment*, 9.
- Paijens C (2019). Biocides émis par les bâtiments dans les rejets urbains de temps de pluie et transfert vers la Seine. Theses, Université Paris-Est. Available at: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03394385> [accessed 31 January 2022]
- 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. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123765
- Paijens C, Tedoldi D, Frère B, Mailler R, Rocher V, Moilleron R, Bressy A (2022). Biocidal substances in the Seine River: contribution from urban sources in the Paris megacity. *Environmental Science: Water Research & Technology* **8**, 2358–2372. doi:10.1039/D2EW00253A
- Wieck S, Olsson O, Kümmerer K (2016). Possible underestimations of risks for the environment due to unregulated emissions of biocides from households to wastewater. *Environment International* **94**, 695–705. doi:10.1016/j.envint.2016.07.007

CONTACTS

Adèle Bressy, adele.bressy@enpc.fr
Régis Moilleron, moilleron@u-pec.fr
Julien Le Roux, julien.le-roux@u-pec.fr