



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

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

Rapport final d'OPUR

Adèle Bressy, Pierre Martinache, Julien Le Roux, Régis Moilleron

Avril 2024



Table des Matières

Table des Matières	3
Liste des Figures	5
Liste des Tableaux	7
1 Introduction de l'action R3.2 et rappel des objectifs	9
1.1 Rappel des objectifs	9
1.2 Choix des molécules étudiées	10
2 Synthèse bibliographique sur les substances biocides dans le continuum urbain	10
2.1 Réglementation liée aux biocides	10
2.2 Usages des substances biocides	12
2.2.1 Usages des biocides dans les matériaux de construction	12
2.2.2 Usages domestiques des biocides	14
2.2.3 Usages agricoles des substances biocides	14
2.3 L'habitat urbain comme source d'émissions de biocides dans l'environnement	15
2.3.1 Biocides dans l'air et les poussières intérieurs	15
2.3.2 Biocides dans les eaux grises	16
2.3.3 Biocides dans le ruissellement de bâti	16
2.4 Transfert et devenir dans l'environnement	17
2.4.1 De l'habitat vers les milieux récepteurs	17
2.4.2 Devenir des biocides dans l'environnement	18
2.4.3 Méthodes analytiques d'identification des produits de transformation	21
2.5 Exposition humaine aux biocides et risque pour la santé	22
3 Flux de biocides dans le continuum urbain	23
3.1.1 Biocides dans les rejets urbains par temps sec et temps de pluie	24
3.1.2 Biocides en Seine et contribution de la ville	27
4 Sources amont de biocides : enquêtes sur les usages domestiques et dans le bâtiment	29
4.1 Bases de données nationales	29
4.2 Enquête sur la présence de biocides dans les produits du quotidien	32
5 Sources amont de biocides : contamination des espaces intérieurs domestiques	34
5.1 Contamination des eaux grises	34
5.1.1 Collecte et traitement des échantillons d'eaux grises	34
5.1.2 Concentrations en substances biocides dans les eaux grises	34
5.1.3 Liens entre la contamination des eaux grises et les produits domestiques	34
5.2 Contamination des poussières intérieures	36

5.2.1	Collecte et traitement des échantillons de poussières sédimentées.....	36
5.2.2	Teneurs en substances biocides dans les poussières sédimentées	37
5.2.3	Calcul de quotients risque liés à l'ingestion de poussières	39
5.3	Conclusions sur la contamination en biocides des environnements intérieurs.....	40
6	Étude des produits de transformation des biocides	41
6.1	Méthode pour étudier les produits de transformation	41
6.1.1	Protocole de photodégradation mis en œuvre	41
6.1.2	Protocoles d'analyse des biocides et de leurs TP dans les eaux.....	41
6.1.3	Traitement de données	42
6.2	Résultats	44
6.2.1	Dégradations en laboratoire	44
6.2.2	Produits de transformation dans des eaux réelles.....	53
6.3	Conclusion sur le suivi des produits de transformation.....	53
7	Conclusions et perspectives	54
	Références bibliographiques	57
	Annexes	69
	I Participants à l'action	69
	II Communications OPUR en lien avec l'action R2.3	69

Liste des Figures

Figure 1 : Quantité de produits de transformation trouvés dans la littérature et d'articles de Sciences Direct traitant du sujet	20
Figure 2 : Schéma de la classification du niveau de confiance d'identification des produits (issu de Schymanski et al. 2015).....	22
Figure 3 : Localisation de la zone d'étude et des différents points de rejets urbains en Seine (tiré de Paijens et al. (2022)).....	24
Figure 4 : Concentrations totales moyennes (min - max) mesurées par temps sec dans les eaux usées (n=6) et les rejets (n=6) de la STEU Seine centre (tiré de Paijens (2019)).....	25
Figure 5 : Concentrations en biocides mesurées dans les eaux usées traitées, dans les DO et en Seine en aval de l'agglomération parisienne (moyennes, min et max en ng/L) (tiré de Bressy et al. (2021). 25	
Figure 6 : Flux annuels de biocides rejetés en Seine entre nos points amont et aval par les STEU (Seine centre et Seine aval) et par les DO (Clichy, La Briche et les DO parisiens), estimés par les simulations Monte-Carlo, les barres d'erreur représentent les intervalles de confiance à 95 % (tiré de Bressy et al. (2022))	26
Figure 7 : Quotient risque calculé pour chaque biocide et à chacune des campagnes réalisées en Seine et en Marne (tiré de Paijens et al. (2022))	27
Figure 8 : Évolution des concentrations en diuron (a) et isoproturon (b) entre 2007 et 2019 en Seine (base de données Naïades et Paijens et al. (2020a)) (tiré de Paijens et al. (2022))	28
Figure 9 : 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 Paijens et al. (2022))	29
Figure 10 : Évolution des tonnages mis sur le marché biocides en France entre 2010 et 2020 (source SIMMBAD)	30
Figure 11 : Évolution des quantités de pesticides vendus en France entre 2008 et 2019 (source BNVD)	31
Figure 12 : Évolution des quantités de substances biocides vendues par les laboratoires aux officines et établissement de santé entre 2010 et 2021 (source ANSM)	31
Figure 13 : Évolution du pourcentage de nouveaux produits mis sur le marché qui contiennent les substances biocides (source Mintel)	32
Figure 14 : Nombre d'articles recensés contenant les substances biocides d'intérêt.....	33
Figure 15 : Concentrations (ng/L) en substances biocides dans les eaux grises pour chaque type d'eau grise, pour les 6 logements échantillonnés.....	36
Figure 16 : Teneurs en substances biocides dans les poussières sédimentés des 27 logements en ng/g (les points représentent les différents logements dont l'identifiant commence par L)	38
Figure 17 : Quotients risque (HQ) calculés pour l'ingestion de poussières prélevés dans 27 logements franciliens et pour 5 profils (bébé, bambin, enfant, adolescent et adulte), HQ_med quand la concentration médiane a été utilisée et HQ_max quand la concentration maximale a été utilisée....	40
Figure 18 : Montage des expériences de photodégradation	42
Figure 19 : Pourcentage de dégradation des biocides sous irradiation UV durant 6 heures.....	44
Figure 20 : Dégradation de la TB et formation de ses sous-produits.....	45
Figure 21 : Cinétique de dégradation de la TB et de formation de ses sous-produits.....	45
Figure 22 : Chromatogramme de l'échantillon de TEB dégradé six heures aux ultraviolets	47
Figure 23 : Structure du TEB_TP290.....	47

Figure 24 : Structures possibles du TEB_TP272B	48
Figure 25 : Profil de dégradation du TEB et formation de ses sous-produits identifiés par analyse non-ciblée (réplicats d'analyse 1,2 et 3)	48
Figure 26 : Graphique à barres de la dégradation du TEB et la formation de ses sous-produits	49
Figure 27 : Formation des sous-produits du THB identifiés par analyse non-ciblée.....	50
Figure 28 : Profil de formation/dégradation associés à l'analyse de la CBZ (réplicats d'analyse 1,2 et 3)	51
Figure 29 : Structure du CBZ_TP160.....	51
Figure 30 : Structure proposée du CBZ_TP237	51
Figure 31 : Structure proposée du DFB_TP293	52
Figure 32 : Formation du DFB_TP293 et dégradation du DFB	52
Figure 33 : Produits de transformation de biocides détectés dans des eaux de nappe (GW) et eaux usées (WWTP)	53

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Liste des composés étudiés au Leesu et propriétés physico-chimiques	11
Tableau 2 : Classification des biocides suivant leurs usages	12
Tableau 3 : Usages recensés dans la littérature des biocides étudiés	13
Tableau 4 : Nombres de produits commerciaux recensés lors de l'enquête contenant les substances biocides d'intérêt classés par usages	33
Tableau 5 : 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))	35
Tableau 6 : 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	35
Tableau 7 : 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))	38
Tableau 8 : Teneurs en substances biocides dans les poussières intérieures sédimentées pour les substances quantifiées dans moins de la moitié des échantillons.....	39
Tableau 9 : Paramètres pour le calcul des EDI _{dust} des cinq populations étudiées.....	39
Tableau 10 : Extrait de la librairie utilisée pour l'analyse en mode suspect : exemple de deux produits de la CBZ	43
Tableau 11 : Résumé des TPs identifiés en analyse suspecte	46
Tableau 12 : Résultats analytiques des trois isomères du TEP_TP290.....	47
Tableau 13 : Résultats analytiques des deux isomères du TEB_TP272	47
Tableau 14 : Produits de transformation identifiés par analyse non-ciblée	50
Tableau 15 : Paramètres des composés détectés pour la CBZ.....	51
Tableau 16 : Niveaux de confiance attribués à l'identification des nouveaux TPs, suivant l'échelle de Schymanski	52

1 Introduction de l'action R3.2 et rappel des objectifs

1.1 Rappel des objectifs

L'objectif de cette action est d'améliorer les connaissances sur les substances biocides 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.

Les substances biocides ont de nombreuses utilisations : pesticides agricoles ou urbains, luttres contre les nuisibles, conservateurs et désinfectants dans les textiles, produits ménagers ou cosmétiques, protection dans les matériaux de bâtiment, etc. L'utilisation domestique et dans les matériaux de construction des biocides, contrairement aux pesticides agricoles, a été négligée dans l'évaluation des risques sanitaires et environnementaux. Grâce aux résultats de la thèse de Claudia Paijens (2019), réalisée dans la phase transitoire OPUR 4-5, les biocides ont été identifiés comme substances pertinentes à suivre pour la phase 5 d'OPUR, avec plusieurs objectifs :

- 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.

La première partie de cette action concerne les flux de biocides transportés par le réseau d'assainissement et leur transfert vers la Seine. Cette action, commencée dans la phase transitoire OPUR 4.5 s'est terminée fin 2019 avec la soutenance de thèse de Claudia Paijens. En 2020, les données de la thèse de Claudia Paijens ont été traitées par des approches stochastiques afin d'estimer les flux de biocides rejetés et transitant en Seine entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne.

Dans la deuxième partie, nous avons fait un focus sur les sources amont domestiques de substances biocides. Initialement, l'étude du ruissellement de bâti avait été prévu sur site du projet BRIQUE partenaire mais les campagnes d'échantillonnage n'ont pas pu avoir lieu du fait de la crise de la Covid-19 impliquant d'importants retards dans la livraison des sites expérimentaux envisagés. Ce volet sur le ruissellement a donc été traité uniquement *via* une étude de la littérature et fera l'objet d'une action plus conséquente dans la suite du programme. La thèse de Rim Saad a permis de commencer le développement d'une modélisation intégrée des flux de biocides dans les eaux pluviales à l'échelle d'une agglomération. Concernant les sources domestiques, un doctorant a débuté en octobre 2021 (Pierre Martinache, financement bourse ITPE) et s'intéresse aux usages et émissions dans l'air intérieur, les poussières intérieures et les eaux grises.

La troisième partie concerne le développement d'une méthodologie pour étudier des produits de transformation (TPs) des biocides afin de mieux comprendre le devenir dans les ouvrages de gestion des eaux.

Des financements complémentaires ont été acquis pour développer cette action. Le projet BRIQUE (Bâti Résidentiel et Influence sur la QUalité de l'Eau porté par le SIBA) pour le ruissellement du bâti, l'ANR JCJC Biocid@Home pour les eaux grises domestiques et la thèse de Pierre Martinache (2021 – 2024) sur financement ITPE.

1.2 Choix des molécules étudiées

Les substances biocides étudiées sont issues d'une priorisation menée par Claudia Paijens (Paijens *et al.* 2020c) sur la base des usages courants de biocides dans l'habitat, de leur (éco)toxicité et de leur présence dans l'environnement. Cette liste a été complétée par certains pyréthrinoïdes, benzoylurées, l'acétamipride et le fipronil du fait de leurs usages pour lutter contre les nuisibles, en particulier les anti-termites, dont le réchauffement climatique élargie la zone de contamination. Les substances choisies sont listées dans le Tableau 1. Il s'agit de : Deltaméthrine (DMT), Bifenthrine (BFT), Cyperméthrine (CPMT), Permethrine (PMT), Tébuconazole (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), Octhilinone (OIT), Benzalkoniums C-12 (BAC-C12), Benzalkoniums C-14 (BAC-C14), Benzalkoniums C-16 (BAC-C16), Benzalkoniums C-18 (BAC-C18), Bromure didécyldiméthylammonium (DDAB).

2 Synthèse bibliographique sur les substances biocides dans le continuum urbain

2.1 Réglementation liée aux biocides

La mise sur le marché des biocides est régulée par le règlement européen n° 528/2012 (European Parliament and Council 2012) entré en vigueur en 2013 et remplaçant la directive européenne n°98/8/CE. Ce texte classe les biocides en 22 types de produits (PT pour product type) répartis dans 4 grandes familles : les désinfectants, les produits de protection, les produits de lutte contre les nuisibles et les autres produits biocides (voir Tableau 2). Cette réglementation impose que les substances actives biocides doivent être évaluées, pour un ou plusieurs types de produits, parmi les 22 définis par la réglementation. Un pays membre de l'UE est désigné pour chaque substance à évaluer et est chargé de produire un rapport d'évaluation qui est ensuite discuté avec l'ensemble des pays de l'UE. Une demande d'autorisation de mise sur le marché (AMM), délivrée au niveau national ou européen, doit être effectuée dès que les substances actives qui le constituent sont approuvées pour le type de produit concerné. Pour cela, l'efficacité des produits biocides ainsi que leurs risques pour l'humain et l'environnement sont évalués. En France, la gestion des AMM des produits biocides est effectuée par l'Anses depuis juillet 2016.

Tableau 1 : Liste des composés étudiés au Leesu et propriétés physico-chimiques

Famille	Composés	Abréviation	CAS	MM (g/mol)	Log Kow	Solubilité eau (mg/L)	Pression vapeur (mPa)
Pyréthroïdes	Deltaméthrine	DMT	52918-63-5	505,2	4,6	0,0002	0,0000124
	Bifenthrine	BFT	82657-04-3	422,88	6,6	0,001	0,0178
	Cyperméthrine	CPMT	52315-07-8	416,3	5,55	0,009	0,00678
	Permethrine	PMT	52645-53-1	391,3	6,1	0,2	0,007
Azoles	Tébuconazole	TEB	107534-96-3	307,82	3,7	36	0,0013
	Thiabendazole	THB	148-79-8	201,25	2,39	30	0,00053
	Propiconazole	PPC	60207-90-1	342,22	3,72	150	0,056
Triazines	Cybutryne	CBY	28159-98-0	253,37	3,95	7	0,088
	Terbutryne	TB	886-50-0	241,36	3,66	25	
	Terbuthylazine	TBZ	5915-41-3	229,71	3,4	6,6	0,13
Néonicotinoïdes	Acétamipride	ACE	135410-20-7	222,67	0,8	2 950	0,000173
Phénylpyrazoles	Fipronil	FIP	120068-37-3	437,15	3,75	3,78	0,002
Phénoxy Acide	Mécoprop	MCPP	93-65-2	214,65	-0,19	250 000	1,6
Urées	Diuron	DIU	330-54-1	233,09	2,87	35,6	0,00115
	Diflufenzuron	DFB	35367-38-5	310,68	3,89	0,08	0,00012
	Hexaflumuron	HFU	86479-06-3	461,14	5,68	0,027	0,059
	Isoproturon	IPU	34123-59-6	206,28	2,5	70,2	0,0055
Carbamates	Carbendazime	CBZ	10605-21-7	191,21	1,48	8	0,09
	Butylcarbamate d'iodopropynyle	IPBC	55406-53-6	281,1	2,81	156	0,24
Isothiazolinones	Benzisothiazolinone	BIT	2634-33-5	151,18	0,64	21 430 (25°C)	15,065
	5-Chloro-2-méthyl-4-isothiazolin-3-one	CMIT	26172-55-4	148,97	-0,34	700 000	2 400 (25°C)
	Méthylisothiazolinone	MIT	2682-20-4	115,2	-0,83		82,66 (25°C)
	4,5-Dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one	DCOIT	64359-81-5	282,2	3,59	14	0,307
	Octhilinone	OIT	26530-20-1	213,34	2,45	500	4,9
Ammoniums quaternaires	Benzalkoniums C-12	BAC-C12	139-07-1	399,99		100 000	0,000048
	Benzalkoniums C-14	BAC-C14	139-08-2	368,05		8 500	0,0178
	Benzalkoniums C-16	BAC-C16	122-18-9	396,1			
	Benzalkoniums C-18	BAC-C18	122-19-0	424,1			
	Bromure didécyldiméthylammonium	DDAB	2390-68-3	361,5			

Les autorisations et interdictions dans le cadre du règlement européen n° 528/2012 pour les biocides étudiés dans le cadre de ce projet sont répertoriées sur le site de l'ECHA¹. Les biocides et mélanges étudiés sont en majorité utilisés en tant que produit de protection (PT-06 à PT- 13). Par exemple, 13 biocides et mélange de biocides sont autorisés ou en attente d'autorisation en tant que conservateurs pour les matériaux de construction (PT-10). Parmi ces biocides, se trouvent des isothiazolinones, mélanges de BAC mais également des urées (DIU et IPU) et des azoles (TEB, THB). Dix biocides étudiés sont également autorisés ou en attente d'autorisation pour être commercialisés dans les produits de préservation du bois (PT-08) comme des azoles (PPC, TEB, THB), des isothiazolinones (DCOIT, OIT) ou encore des pyrèthroïdes (PMT, BFT et CPMT). Dans le cas des produits de lutte contre les nuisibles, les biocides et mélanges étudiés ne sont concernés que par la classe insecticides (PT-18). Trois pyrèthroïdes (CPMT, PMT, et DMT), deux benzoylurées (HFU et DFB), l'ACE et le FIP ont tous été autorisés en tant que produits insecticides (PT-18). Certains biocides peuvent être autorisés pour un

¹ <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/biocidal-active-substances>, consulté le 31/01/2022

type de produit et interdits pour un autre. C'est par exemple le cas de la CBZ, autorisé pour les PT-07 et PT-10 mais interdit pour les PT-09.

Il existe d'autres réglementations pour les substances biocides, dont l'usage n'est pas cité dans cette réglementation, comme par exemple certains pesticides ou les produits de conservation présents dans les produits cosmétiques. Le règlement européen n°1107/2009 concerne les pesticides. La réglementation n°1223/2009 concerne les produits cosmétiques alors que la réglementation n°2001/83 concerne les pharmaceutiques. Les biocides peuvent ainsi être concernés par une ou plusieurs réglementations. L'utilisation de certains biocides peut donc être autorisée ou interdite en fonction des réglementations. C'est par exemple le cas du FIP et du TB qui sont utilisés en tant que fongicide et herbicide sur les bâtiments bien qu'ils soient interdits en agriculture depuis 2009 et 2003 respectivement.

2.2 Usages des substances biocides

2.2.1 Usages des biocides dans les matériaux de construction

Les biocides sont appliqués sur les bâtiments pour divers buts que ce soit au moment de la construction dans le cadre d'un traitement préventif, ou lors de traitements ultérieurs dans le cadre d'un traitement curatif. Les biocides sont majoritairement utilisés pour trois usages : le traitement des toitures, le traitement des éléments en bois et enfin les peintures et les enduits (Paijens et al. 2020b). Le Tableau 3 recense les usages listés dans la littérature pour les biocides étudiés.

Tableau 2 : Classification des biocides suivant leurs usages

Groupes	Type de produits (PT)	Usages
Désinfectants	PT-01	Hygiène humaine
	PT-02	Désinfectants et algicides non destinés à l'application sur l'humain ou l'animal
	PT-03	Hygiène vétérinaire
	PT-04	Alimentation
	PT-05	Eau potable
Produits de protection	PT-06	Conservation des produits pendant le stockage
	PT-07	Conservation des films
	PT-08	Conservation du bois
	PT-09	Conservation des matériaux en fibres, cuir, caoutchouc et polymères
	PT-10	Conservation des matériaux de construction
	PT-11	Conservation des liquides de refroidissement et systèmes de traitement
	PT-12	Anti-moisissures
	PT-13	Produits de protection des fluides de travail ou de coupe
Produits de lutte contre les nuisibles	PT-14	Rodenticides
	PT-15	Avicides
	PT-16	Molluscicides, vermicides et autres produits contrôlant les invertébrés
	PT-17	Piscicides
	PT-18	Insecticides, acaricides et autres produits contrôlant les arthropodes
	PT-19	Répulsifs et appâts
	PT-20	Contrôle des autres vertébrés
Autres	PT-21	Produits anti-salissures
	PT-22	Taxidermie et embaumements

2.2.1.1 Traitements appliqués sur les toitures

Des produits commerciaux contenant des biocides peuvent être utilisés sur les toits avant ou après construction dans le but d'éviter la prolifération d'organismes végétaux. En France, la plupart des formulations anti-mousses appliquées sur les toits contiennent des ammoniums quaternaires, en particulier des benzalkoniums (Gromaire *et al.* 2015). Ces derniers sont appliqués en mélange de différentes longueurs de chaînes alkyles avec principalement les chaînes à 12, 14 et 16 carbones (Gromaire *et al.*, 2015). De plus, les peintures appliquées sur les toits peuvent contenir des biocides comme la TB, de la CBZ, l'OIT (Jungnickel *et al.* 2008) ou plus largement des triazines, des acétamides et des phenoxyacides (Bucheli *et al.* 1998). Des biocides peuvent également se trouver dans les membranes de bitumes placées sur les toits plats. C'est par exemple le cas du MCP, utilisé en agriculture et en milieu urbain, qui est ajouté aux membranes de bitume pour empêcher les racines de pousser, préservant ainsi l'étanchéité du toit (Burkhardt *et al.* 2011; Bollmann *et al.* 2014b; Paijens *et al.* 2020b). Ce composé, initialement enregistré comme produit phytopharmaceutique, est actuellement utilisé en milieu urbain trois fois plus que dans l'agriculture (Paijens 2019).

Tableau 3 : Usages recensés dans la littérature des biocides étudiés

Composé	n° CAS	Type d'application	Référence	Composé	n° CAS	Type d'application	Référence
BIT	2634-33-5	Enduit et peinture (façade)	Bollmann <i>et al.</i> (2014); Schoknecht <i>et al.</i> (2009); Stysko <i>et al.</i> (2015)	OIT	26530-20-1	Enduit et peinture (façade)	Bollmann <i>et al.</i> (2014, 2017b); Burkhardt <i>et al.</i> (2011, 2012, 2007); Schoknecht <i>et al.</i> (2009); Stysko <i>et al.</i> (2015); Shirakawa <i>et al.</i> (2010)
CBY	28159-98-0	Enduit et peinture (façade)	Bollmann <i>et al.</i> (2014); Burkhardt <i>et al.</i> (2011, 2012); Schoknecht <i>et al.</i> (2009); Stysko <i>et al.</i> (2015)			Peinture (toiture)	Jungnickel <i>et al.</i> (2008)
CBZ	10605-21-7	Enduit et peinture (façade)	Bollmann <i>et al.</i> (2014); Burkhardt <i>et al.</i> (2011, 2007); Schoknecht <i>et al.</i> (2009); Stysko <i>et al.</i> (2015); Shirakawa <i>et al.</i> (2010)	PMT	52645-53-1	Traitement du bois (façade)	Schoknecht <i>et al.</i> (2020)
		Peinture (toiture)	Jungnickel <i>et al.</i> (2008)	PPC	60207-90-1	Traitement du bois (façade)	Bollmann <i>et al.</i> (2014); Künniger <i>et al.</i> (2014); Kukowski <i>et al.</i> (2016, 2018); Schoknecht <i>et al.</i> (2020)
DCOIT	64359-81-5	Enduit et peinture (façade)	Burkhardt <i>et al.</i> (2011, 2012); Schoknecht <i>et al.</i> (2009); Stysko <i>et al.</i> (2015)	TB	886-50-0	Enduit et peinture (façade)	Bollmann <i>et al.</i> (2014, 2016); Burkhardt <i>et al.</i> (2007, 2011, 2012); Schoknecht <i>et al.</i> (2009); Stysko <i>et al.</i> (2015)
DIU	330-54-1	Enduit et peinture (façade)	Bollmann <i>et al.</i> (2014); Burkhardt <i>et al.</i> (2007, 2011, 2012); Schoknecht <i>et al.</i> (2009); Stysko <i>et al.</i> (2015)			Peinture (toiture)	Jungnickel <i>et al.</i> (2008)
IPBC	55406-53-6	Enduit et peinture (façade)	Burkhardt <i>et al.</i> (2007, 2011, 2012); Künniger <i>et al.</i> (2014); Schoknecht <i>et al.</i> (2009); Stysko <i>et al.</i> (2015)	TEB	60207-90-1	Traitement du bois (façade)	Bollmann <i>et al.</i> (2014); Künniger <i>et al.</i> (2014); Kukowski <i>et al.</i> (2016, 2018); Schoknecht <i>et al.</i> (2020)
IPU	34123-59-6	Enduit et peinture (façade)	Bollmann <i>et al.</i> (2014); Burkhardt <i>et al.</i> (2012); Schoknecht <i>et al.</i> (2009); Stysko <i>et al.</i> (2015)			Enduit (façade)	Stysko <i>et al.</i> (2015)
MCP	93-65-2	Membrane (toit plat)	Bollmann <i>et al.</i> (2014); Burkhardt <i>et al.</i> (2011, 2007); Bucheli <i>et al.</i> (1998); Jungnickel <i>et al.</i> (2008)	Mélange BAC-C12/C14	85409-22-9	Traitement du bois (façade)	Gromaire <i>et al.</i> (2015)
MIT	34123-59-6	Enduit et peinture (façade)	Bollmann <i>et al.</i> (2014); Stysko <i>et al.</i> (2015)	Mélange BAC-C12/C16	68424-85-1	Traitement du bois (façade)	Gromaire <i>et al.</i> (2015)
				Mélange BAC-C12/C18	68391-01-05	Traitement du bois (façade)	Gromaire <i>et al.</i> (2015)
				Mélange BAC-C16/C18	68607-20-5	Traitement du bois (façade)	Gromaire <i>et al.</i> (2015)

2.2.1.2 Biocides utilisés dans les peintures et les enduits de façade

Des biocides sont ajoutés aux formulations des peintures et des enduits de façades, ces dernières étant vulnérables à la croissance de micro-organismes sur leurs surfaces (Burkhardt *et al.* 2007; Paijens *et al.* 2020b). Les concentrations en biocides dans ces peintures sont comprises entre 0,1 et 2 g.kg⁻¹ ce qui implique, après application, une concentration en biocides de 0,3 à 4 g.m⁻². Les isothiazolinones (MIT, OIT, BIT), les phénylurées (DIU, IPU) et les carbamates (CBZ) sont les biocides utilisés en majorité dans les peintures et enduits de façade (Schoknecht *et al.* 2009; Burkhardt *et al.* 2011; Burkhardt *et al.* 2012; Bollmann *et al.* 2014b; Stysko *et al.* 2015; Amsler *et al.* 2017). La TB et l'IPBC sont également utilisés (Jungnickel *et al.* 2008; Schoknecht *et al.* 2009; Burkhardt *et al.* 2011; Burkhardt *et al.* 2012). Selon l'enquête menée par le SIBA en 2016, le BIT et le MIT sont les composés les plus utilisés à ce jour sur

les façades des bâtiments présents dans le bassin d'Arcachon (Stromboni 2016). De plus, Jungnickel et al. (2008) ont montré que les biocides contenus dans les peintures n'étaient pas toujours ceux indiqués par les fabricants.

2.2.1.3 Traitement des éléments en bois

Des biocides sont utilisés pour le traitement des éléments en bois, que ce soit en préventif ou en curatif. Les pyréthinoïdes et plus particulièrement la perméthrine, sont utilisés en tant qu'insecticide dans les traitements préventifs appliqués sur le bois (Schoknecht *et al.* 2020). Les benzoylurées, comme l'hexaflumuron et le diflbenzuron, sont utilisés dans les traitements contre les termites (Gambetta *et al.* 2000; Lewis and Forschler 2017). L'IPBC est utilisé en tant que fongicide et bactéricide dans les produits de traitement du bois (Bryld *et al.* 1997). Les azoles et plus particulièrement le tebuconazole et le propiconazole font partis des composés les plus utilisés dans les produits de traitement du bois en tant que fongicides (Kukowski *et al.* 2016; Kukowski *et al.* 2018; Schoknecht *et al.* 2020). Ces deux derniers sont très étudiés de par leur tendance à être dégradé et leur biodégradabilité, ce qui peut être bénéfique pour la réutilisation du bois traité mais peut aussi réduire la durée de vie du bois protégé et polluer l'environnement avec leurs produits de dégradation potentiellement plus mobiles (Kukowski *et al.* 2016). Ils peuvent être utilisés ensemble en raison de leur effet synergique et être appliqué en mélange avec d'autres matières organiques ou inorganiques, tels que l'IPBC (Kukowski *et al.* 2016), le cuivre ou le bore (Lupsea *et al.* 2013) dans le but d'élargir le spectre d'activité dans des traitement multiusages (Burkhardt *et al.* 2007).

2.2.2 Usages domestiques des biocides

Plusieurs études ont étudiées la présence et l'usage des substances biocides dans la sphère domestique, mettant en évidence que ces substances, surtout connues par leurs usages pesticides sont également largement utilisées à l'intérieur de nos habitations (Auburtin *et al.* 2005; Hahn *et al.* 2010; ANSES 2019).

Dans le milieu domestique, le diubenzuron et les pyréthinoïdes sont utilisés en tant qu'anti-moustiques (Guz *et al.* 2020). Les substances biocides peuvent également être appliquées en tant qu'herbicide comme c'est le cas de la TBZ (Jurina *et al.* 2014; Herrero-Hernández *et al.* 2017) et de la TB (Herrero-Hernández *et al.* 2017) ou en tant que fongicide comme la CBZ (Singh *et al.* 2016; Fares *et al.* 2021), le THB et le PPC (Fares *et al.* 2021).

Les substances biocides sont utilisées dans les cosmétiques en tant que conservateur. Les substances biocides retrouvés dans la littérature utilisés dans les cosmétiques sont les isothiazolinones (seuls ou en mélange) (Garcia-Hidalgo *et al.* 2017; Amsler *et al.* 2017; Bilal and Iqbal 2019; Canavez *et al.* 2021), les benzalkoniums (Bilal and Iqbal 2019) et l'IPBC en tant que fongicide (Palmer *et al.* 2017; Canavez *et al.* 2021). Les isothiazolinones sont retrouvés dans les produits d'entretien (Amsler *et al.* 2017).

Les benzalkoniums peuvent être utilisés en tant que conservateur dans les médicaments à usage humain et plus particulièrement dans les solutions ophtalmiques (Ayaki *et al.* 2010; Choi *et al.* 2018; Bilal and Iqbal 2019). Ils ont récemment été évalué pour être utilisés dans les gels bactéricides pour les mains dans le but de remplacer l'éthanol ou l'isopropanol (Aodah *et al.* 2021). Le fipronil, les néonicotinoïdes (ACE) et les pyréthinoïdes (PMT, DMT, CPMT) sont utilisés en tant que produit insecticides à destination des animaux domestiques comme les anti-puces (Anadón *et al.* 2009; Kužner *et al.* 2013; Franc *et al.* 2015; Pisa *et al.* 2015).

2.2.3 Usages agricoles des substances biocides

Les substances biocides peuvent être appliquées en tant qu'insecticide pour protéger les cultures. Les néonicotinoïdes (comprenant l'ACE) et le fipronil font partie des insecticides les plus utilisés (Bonmatin

et al. 2015; Pisa *et al.* 2015) avec les néonicotinoïdes représentant plus de 20 % du marché des insecticides (Dolatabadi *et al.* 2021). Les benzoylurées (HFU) (Khorshidi *et al.* 2019) et les pyréthrianoïdes (Weston and Lydy 2012) se sont également montrées efficaces en tant qu'insecticides pour la protection des cultures.

Les substances biocides sont également utilisées dans les produits à destination des animaux d'élevage. C'est le cas des benzoylurées (DFB) (Macken *et al.* 2015; Rico *et al.* 2019) et des pyréthrianoïdes (PMT, DMT, CPMT) (Rico *et al.* 2019), utilisés en tant qu'anti-parasitaires dans les élevages piscicoles. Les pyréthrianoïdes sont également utilisés dans les élevages de volailles et moutons (Anadón *et al.* 2009).

2.3 L'habitat urbain comme source d'émissions de biocides dans l'environnement

Afin de comprendre la contamination des milieux récepteurs en substances biocides, faire le lien entre usages et contaminations des eaux urbaines, et envisager une réduction à la source de cette contamination, une étude poussée des usages domestiques doit être menée. Pour cela, nous avons décidé d'inclure à l'étude de la contamination domestique, des matrices non aqueuses comme la poussière et l'air intérieur avec deux justifications : la première est que l'air intérieur et les poussières sont des matrices témoins des usages à l'intérieur de la maison, et la deuxième est que ces matrices permettent d'évaluer l'exposition humaine et donc le risque pour la santé et donc seront des éléments de sensibilisation des usagers pour un changement de pratiques et une réduction à la source des substances biocides domestiques comme nous l'avons montré dans le projet Cosmet'eau (Deroubaix *et al.* 2018).

2.3.1 Biocides dans l'air et les poussières intérieurs

Il a été prouvé que l'air intérieur est contaminé par des contaminants organiques (Garcia-Jares *et al.* 2009; Langer 2016; Wei *et al.* 2016; Lucattini *et al.* 2018; Salthammer 2020). La plupart des études ont porté sur les composés organiques semi-volatils (COVS) (Lucattini *et al.* 2018) et très peu de données ont été publiées sur nos substances d'intérêt, même si certaines études sur les substances biocides également utilisées comme pesticides ont été menées (Garcia-Jares *et al.* 2009; Lucattini *et al.* 2018), faisant état de concentrations allant jusqu'à 300 µg/m³ en intérieur. Ces études ont conclu que (i) les concentrations de pesticides domestiques courants étaient généralement plus élevées à l'intérieur qu'à l'extérieur, et (ii) les niveaux de pesticides dans l'air étaient positivement corrélés aux niveaux de ces substances ou de leurs métabolites dans les échantillons de plasma, ce qui soulève la question de l'exposition et de la santé humaine (Lucattini *et al.* 2018). Cependant, certaines de nos substances d'intérêt souffrent encore d'un manque total de données dans l'air intérieur, et le risque sanitaire associé est évidemment inconnu.

Les poussières sédimentées intérieures sont un traceur intéressant de l'usage des produits domestiques et de l'exposition humaine aux contaminants (Deziel *et al.* 2015; Shin *et al.* 2020; Yang *et al.* 2022b). Comme pour l'air intérieur, peu d'études se sont intéressées aux biocides dans les poussières, sauf pour étudier des usages pesticides ou faire le lien avec des traitements insecticides à l'intérieur de la maison (Blanchard *et al.* 2014; Deziel *et al.* 2015; Bennett *et al.* 2019; Wang *et al.* 2019a; Kim *et al.* 2021; Madrigal *et al.* 2021). Seule l'étude de (Shin *et al.* 2020), qui vise à caractériser le profil chimique de poussières domestiques et l'exposition chimique résidentielle, s'intéresse à des substances présentes dans les produits ménagers du quotidien comme l'OIT ou le DDAC. Les concentrations des autres isothiazolinones et benzalkoniums n'ont jamais été reportées à notre connaissance.

2.3.2 Biocides dans les eaux grises

Ces dernières années, un intérêt croissant a été porté à la mesure des contaminants organiques dans les eaux grises (Donner *et al.* 2010; Hernández Leal *et al.* 2010; Deshayes *et al.* 2017; Oteng-Peprah *et al.* 2018) car la réutilisation des eaux grises est l'une des solutions permettant de réduire la consommation d'eau potable, et donc de lutter contre les pénuries d'eau (Oteng-Peprah *et al.* 2018). De nombreux micropolluants ont été quantifiés dans les eaux grises, mais les études se sont principalement concentrées sur les substances prioritaires de la directive-cadre sur l'eau (2000/60/CE) (Donner *et al.* 2010; Deshayes *et al.* 2017), sur les produits pharmaceutiques ou de soins personnels (Hernández Leal *et al.* 2010), rapportant des concentrations atteignant le $\mu\text{g/L}$ ou le mg/L (Donner *et al.* 2010; Deshayes *et al.* 2017). Ces études ont mis en évidence que les eaux grises constituent un traceur des activités domestiques et ont établi un lien entre la contamination et l'exposition des habitants à ces substances (Deshayes *et al.* 2017; Oteng-Peprah *et al.* 2018). Il a également été prouvé pour les substances étudiées qu'elles sont l'une des principales sources de contamination des eaux usées (Deshayes *et al.* 2017). Une seule étude a étudié les chlorures de benzalkoniums dans les eaux grises et les a quantifiés jusqu'à $10 \mu\text{g/L}$ (Butkovskiy *et al.* 2016). À notre connaissance, il n'existe aucune autre donnée concernant la contamination des eaux grises par des biocides dans la littérature, même si des biocides ont été identifiés comme potentiellement présents dans les eaux grises du fait de leur présence dans les formulations des produits ménagers (Eriksson *et al.* 2002). La connaissance de la contamination des eaux grises par les biocides permettrait de mesurer l'utilisation de ces substances dans les activités domestiques, et donc d'avoir une approximation de l'exposition humaine pendant ces activités. Ces données permettraient également d'évaluer la contribution des sources domestiques à la contamination des milieux récepteurs. Enfin, ces connaissances sont nécessaires pour évaluer le risque associé à la réutilisation des eaux grises, en particulier l'effet des biocides sur les traitements biologiques des eaux ou le risque pour le sol et les cultures dans le cas d'une réutilisation pour l'irrigation.

2.3.3 Biocides dans le ruissellement de bâti

Les eaux de ruissellement de bâti sont contaminées en biocides par des processus de lixiviation. La lixiviation des biocides suit plusieurs étapes : (i) le transport de l'eau absorbée au sein du revêtement, (ii) la désorption du biocide du matériau et sa dissolution dans l'eau, (iii) le transport du biocide à travers le matériau, (iv) la dégradation du biocide par photolyse et hydrolyse et (v) le transfert du biocide vers l'eau qui ruisselle à la surface du matériau (Uhlig *et al.* 2019a; Pajens *et al.* 2020b).

La lixiviation des composés est dépendant des conditions météorologiques : la température, la durée et l'intensité des événements pluvieux ou l'exposition aux ultra-violets (UV). Il a été montré que l'émission des biocides augmente avec la température, probablement due à leur diffusion plus rapide à travers le matériau (Burkhardt *et al.* 2012; Wangler 2012). La concentration dans les eaux de ruissellement dépend fortement de l'intensité de la pluie (Jungnickel *et al.* 2008). En parallèle, le temps de contact des biocides avec l'eau et donc la durée de la pluie semble avoir une influence non négligeable sur la lixiviation (Burkhardt *et al.* 2011; Burkhardt *et al.* 2012; Wangler 2012; Erich and Baukh 2016). De plus, les conditions météorologiques peuvent avoir une influence sur la dégradation des biocides et par conséquent sur leur émission (Hensen *et al.* 2018a; Pajens *et al.* 2020b). Si l'émission des biocides diminue avec leur dégradation, une augmentation de l'émission de leurs produits de dégradation peut être observée (Linke *et al.* 2021a). De par la dépendance de la lixiviation aux conditions climatiques, la géométrie des bâtiments et donc leur exposition aux conditions climatiques va avoir une influence sur la lixiviation (Vega-Garcia 2020).

Les propriétés physico-chimiques des biocides ont également une influence sur la lixiviation de ces derniers. Par exemple, les biocides les plus hydrophobes se retrouvent plus lentement de la phase

aqueuse que les composés hydrophiles (Styszko *et al.* 2015). De même, les composés les plus solubles se retrouvent en plus grande quantité dans la phase aqueuse (Burkhardt *et al.* 2011). Il a été montré par ailleurs que certaines familles de composés chimiques comme les phényurées ou les triazines avaient des comportements similaires (Schoknecht *et al.* 2009; Burkhardt *et al.* 2012). Le transport des biocides dépend également du matériau lui-même (Burkhardt *et al.*, 2012).

De nombreuses données sur les émissions de biocides provenant des matériaux de construction sont rapportées dans la littérature (Gromaire *et al.* 2015; Bollmann *et al.* 2016a; Bandow *et al.* 2018; Paijens *et al.* 2020b; Junginger *et al.* 2022a) même si elles sont plus rares pour le MIT, le tébuconazole, le mécoprop et les benzalkoniums. Les concentrations mesurées dans les eaux de ruissellement de façades varient de quelques mg/L pour des matériaux neufs (plusieurs ordres de grandeur au-dessus des PNEC) à des dizaines de µg/L pour des matériaux plus anciens (Paijens *et al.* 2020b). Dans des conditions météorologiques naturelles, (Burkhardt *et al.* 2012) ont signalé des concentrations de diuron dans les eaux de ruissellement des façades comprises entre 2 et 25 mg/L. La terbutryne a été détectée entre 1 et 5 mg/L dans les premiers mois d'exposition et jusqu'à moins de 1 mg/L après un an d'exposition (Burkhardt *et al.* 2012; Bollmann *et al.* 2016a; Junginger *et al.* 2022a). Junginger *et al.* (2022a) ont montré un potentiel de lessivage de la terbutryne des façades pendant au moins 10 ans. Les concentrations d'OIT variaient de moins de 20 µg/L à 14 mg/L (Bollmann *et al.* 2017a). Dans les eaux de ruissellement de toitures, les concentrations mesurées en mécoprop varient entre 1 et 500 µg/L (Burkhardt *et al.* 2012) et celles en benzalkoniums de 5 à 30 mg/L immédiatement après le traitement à plus de 4 µg/L après un an (Gromaire *et al.* 2015), ce qui est un ordre de grandeur supérieur à la PNEC. Notre revue de la littérature a mis en évidence un déficit dans les bilans massiques entre les biocides présents dans les matériaux et les biocides lessivés, et donc la nécessité d'intégrer la surveillance des produits de transformation aux suivis environnementaux (Paijens *et al.* 2020b; Junginger *et al.* 2022c).

2.4 Transfert et devenir dans l'environnement

2.4.1 De l'habitat vers les milieux récepteurs

Les travaux de la littérature (Burkhardt *et al.* 2007; Bollmann *et al.* 2014a; Paíga *et al.* 2021; Wicke *et al.* 2021) ont mis en évidence la présence de biocides dans les eaux usées, les eaux pluviales, les eaux de surface et souterraines. Après avoir été lessivés des bâtiments, les biocides peuvent atteindre les eaux de surface *via* le ruissellement ou les eaux pluviales (Burkhardt *et al.* 2011; Wittmer *et al.* 2011; Bollmann *et al.* 2014a; Gallé *et al.* 2020; Junginger *et al.* 2022b), ou les eaux souterraines par infiltration (Hensen *et al.* 2018a; Linke *et al.* 2021a; Linke *et al.* 2021a). Les apports urbains de biocides dans les milieux récepteurs ont généralement été modélisés en considérant des facteurs d'émission des matériaux de construction (Burkhardt *et al.* 2007; Gromaire *et al.* 2015; Styszko *et al.* 2015; Bollmann *et al.* 2016a; Bandow *et al.* 2018) sans tenir compte des sources domestiques de biocides, peu étudiées (Wieck *et al.* 2016; Kresmann *et al.* 2018) du fait que ces usages ne sont pas tous couverts par le règlement européen sur les produits biocides (European Parliament and Council 2012). De ce fait, les connaissances concernant le devenir environnemental des substances biocides émises par les sources domestiques sont moins complètes. Certaines études ciblant les STEU de différents pays ont mis en évidence des concentrations significatives de biocides dans les eaux usées qui semblaient indépendantes des événements pluvieux, et ont donc été attribuées aux usages domestiques (Wittmer *et al.* 2011; Bollmann *et al.* 2014a; Bollmann *et al.* 2014b). Enfin, certaines publications ont comparé les rejets par temps sec et par temps de pluie à l'échelle de la ville, et ont montré l'importance des sources urbaines, en particulier celles provenant des eaux usées (Wittmer *et al.* 2011; López-Pacheco *et al.* 2019; Tauchnitz *et al.* 2020). Ces études se sont concentrées sur de petits bassins versants et sont

rarement à l'échelle d'une mégapole. De plus, elles n'ont pas pu établir de lien entre l'échelle amont (maison) et les eaux de surface.

2.4.2 Devenir des biocides dans l'environnement

Après usage, les substances biocides peuvent subir différentes dégradations. Les bilans de masse réalisés dans la littérature montrent l'importance d'intégrer les produits de transformation (TP) dans les études environnementales (Burkhardt *et al.* 2012; Bollmann *et al.* 2016a; Bollmann *et al.* 2017a). Une étude de la littérature scientifique sur les produits de dégradation des biocides a été conduite lors des stages de Justine Flochlay et Alexandre Bancourt.

2.4.2.1 Voies de dégradation

2.4.2.1.1 La photodégradation

Les biocides sont utilisés sur les surfaces extérieures murales afin de les protéger des développements de microorganismes et ainsi préserver leur état. Leur exposition aux événements pluvieux peut transférer ces polluants et leurs TP, formés lors de l'exposition aux rayons du soleil, jusqu'au milieu naturel. Selon Uhlig *et al.* (2019), l'eau est d'abord absorbée par le matériau et pénètre plus profondément dans celui-ci. Elle va ensuite entraîner la désorption du biocide puis sera transporté avec l'eau vers les surfaces supérieures du revêtement, là où des phénomènes de photolyse et d'hydrolyse pourront avoir lieu pour former des TP, et rejoindre le milieu naturel par ruissellement. Il a été montré, lors d'une expérience d'arrosage de façade, que des biocides tels que le diuron et la terbutryne sont retrouvés dans les eaux de ruissellement, ainsi que leurs TP (Hensen *et al.* 2018b). Pour autant, il est important de notifier que cette fraction quittant le matériau n'est pas majoritaire, une grande partie peut rester sur les façades (Bollmann *et al.* 2016b; Bollmann *et al.* 2017b).

Une première voie de dégradation à laquelle les biocides peuvent être exposés est la photodégradation, par les rayons solaires sur les surfaces murales traitées aux biocides, par les ultraviolets en traitement de finition dans des stations d'épuration, ou lors de procédés d'oxydation avancés dans le domaine du traitement de l'eau industrielle.

Pour identifier les TP, des chercheurs ont réalisé des dégradations contrôlées à l'échelle laboratoire par les ultraviolets (Ferrer et Barceló 2001; Li *et al.* 2021 ; Liu *et al.* 2010 ; Lu *et al.* 2014 ; Marsella, Jaskolka, et Mabury 2000 ; Nicol *et al.* 2020 ; Rodríguez-Cabo *et al.* 2018 ; Wang *et al.* 2017 ; Zhu *et al.* 2020) à l'aide de lampes à mercure basse ou haute pression par exemple. Les concentrations initiales en biocide lors des dégradations varient d'un article à l'autre, allant du $\mu\text{g/L}$ au g/L , avec les concentrations les plus faibles pour les composés les plus faiblement solubles dans l'eau ultra-pure comme le diflubenzuron (solubilité de $0,08 \text{ mg/L}$ à 25°C , PubChem) ou l'hexaflumuron (solubilité de $0,027 \text{ mg/L}$ à 18°C , International Chemical Safety Cards).

Certaines molécules étant plus stables que d'autres, les temps d'irradiation diffèrent à chaque expérience. En effet, Zhu *et al.* (2020) ont irradié la deltaméthrine durant une heure, dans des solvants organiques, pour obtenir des temps de demi-vie variant entre 8,17 et 10,56 min pour des longueurs d'onde d'irradiation de 210 et 230 nm respectivement. D'un autre côté, Bollmann *et al.* (2016) ont irradié la terbutryne dans un milieu aqueux (eau du robinet avec 1% de méthanol) durant 48h, en obtenant un temps de demi-vie de 11,9 h.

Des dégradations solaires, réelles ou simulées ont aussi été réalisées sur quelques composés : le DCOIT, l'OIT, la terbutryne et le propiconazole (Bollmann *et al.* 2016, 2017; Sakkas, Konstantinou, et Albanis 2002). Dans le cas des dégradations réelles, Bollmann *et al.* ont mis en place des panneaux artificiels de $1 \times 1 \text{ m}$, recouverts d'une couche d'enduit dopée en biocide et laissés exposés aux aléas

climatiques (lumière solaire, pluie, vent) durant 19 mois, avant de récolter les eaux de ruissellement pour pouvoir identifier les TP. D'un autre côté, la dégradation solaire simulée a été réalisée sur le DCOIT, en solution à 1 mg/L au sein d'un réacteur cylindrique sous une lampe à xénon durant 30 heures, donnant un temps de demi-vie de 14h (Sakkas *et al.* 2002).

2.4.2.1.2 La biodégradation

Dégradation des microorganismes des ouvrages de traitements des eaux usées

L'épuration des eaux usées fait appel aux bactéries pour dégrader la matière organique présente dans les eaux usées. Elles jouent un rôle essentiel dans la dépollution des eaux pour les différentes voies de traitement, qu'elles soient à biomasse fixée ou libre, afin d'éliminer la matière organique dissoute (MOD). Les biocides font partie de cette fraction dissoute et sont donc susceptibles d'être dégradés pour former des TP.

Pour mettre en avant la production de TP par les bactéries, la dégradation du BAC C12 et C14, seuls ou en mélange, par la bactérie *Pseudomonas sp* isolée d'une boue activée (Khan *et al.* 2015). Elle a pu mettre en lumière deux TP : dodecyl dimethyl amine et benzyl methyl amine. De même, la dégradation de la PMT par la bactérie *Acinetobacter baumannii ZH-14*, isolée elle aussi d'une boue activée a été étudiée, ce qui a permis d'identifier trois TP : 3-phenoxybenzenemethanol, 3-phenoxybenzaldehyde et 1,2-benzenedicarboxylic acid bis (2-methylpropyl) ester (Zhan *et al.* 2018).

Le MCPP a aussi été l'objet d'une étude de biodégradation par des bactéries d'un MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor), une voie de traitement utilisant des supports pour le développement du biofilm bactérien (Escolà Casas *et al.* 2017). Pour ce faire, une eau usée dopée à des concentrations de 10, 50 et 100 mg/L, a été mise en contact avec deux supports MBBR avec biofilm. Cette expérience a pu montrer la formation, puis la dégradation d'un TP du MCPP, le 4-chloro-2-methylphenol, ainsi que la découverte d'un nouveau TP, le 4-chloro-2-methylphenol sulfate.

Biodégradation dans les sols

Les substances biocides peuvent se trouver dans les sols leur via l'épandage sur les sols (pesticides agricoles ou urbains) ou par l'infiltration d'eaux contaminées (ouvrage d'infiltration d'eaux pluviales, ouvrage en sortie de station d'épuration...). La population microbienne présente dans les sols dégrade alors les biocides, entraînant la formation de TP. Les pyréthrinoïdes, une des familles de biocides les plus utilisées en tant qu'insecticide, peuvent fortement se lier au sol et à la matière organique par leur caractère hydrophobe (Cycoń and Piotrowska-Seget 2016). Des changements de populations microbiennes ont été constatés lors de la biodégradation de la deltaméthrine par un sol agricole dopé en biocide, avec la formation d'un TP : le 3-phenoxybenzoic acide (Bragança *et al.* 2019).

Les biochars, charbons obtenus par pyrolyse de matière organique d'origine variée, sont utilisés afin d'améliorer la qualité des sols, les rendements de culture, et de diminuer les besoins en irrigation et en pesticides (Drake *et al.* 2015). Ils sont aussi connus pour leur capacité à dégrader les polluants organiques. Il a été montré que le type de biochar influe sur sa capacité à dégrader les polluants : un biochar produit à 700°C a été plus efficace qu'à 500°C, lui-même meilleur qu'à 300°C puisque les temps de demi-vie de la CBZ ont été de 14,1 jours, 34,7 jours et 99,0 jours, respectivement (Huang *et al.* 2020).

2.4.2.2 Produits de transformation identifiés et présence dans l'environnement

2.4.2.2.1 Connaissance des produits de transformation dans la littérature

Les TP formés peuvent avoir des caractéristiques différentes de celles du composé parent : leurs fonctions chimiques, leur réactivité, toxicité ou biodégradabilité deviennent alors des inconnues. Il est donc nécessaire de s'intéresser aux TP dans un contexte de préservation de l'environnement, et plus particulièrement de la ressource en eau.

Une certaine inégalité peut être remarquée sur la quantité d'informations de ces composés. La Figure 1 exprime le nombre d'articles proposés par le site ScienceDirect avec les mots clés « transformation product » et le nom du biocide. Certains comme les isothiazolinones, le FIP ou encore la TB font partie des plus documentés sur le sujet car leur utilisation est une des plus répandue dans les domaines de l'agriculture, les cosmétiques ou dans l'industrie (Williams 2007; Qian *et al.* 2020; Linke *et al.* 2021b). D'autres biocides, de leur côté, semblent avoir été moins étudiés concernant leur stabilité et les métabolites susceptibles d'être formés, comme le diflubenzuron (DFB), certains benzalkoniums ou le butylcarbamate d'iodopropynyle (IPBC). Il faut tout de même rester prudent sur les chiffres fournis car la grande majorité ne fait qu'évoquer la thématique sans étudier les formules chimiques, leur présence dans l'environnement ou leur toxicité. Cette illustration est surtout présente pour montrer le différent degré d'étude selon le biocide sans tenir compte des informations quantitatives.

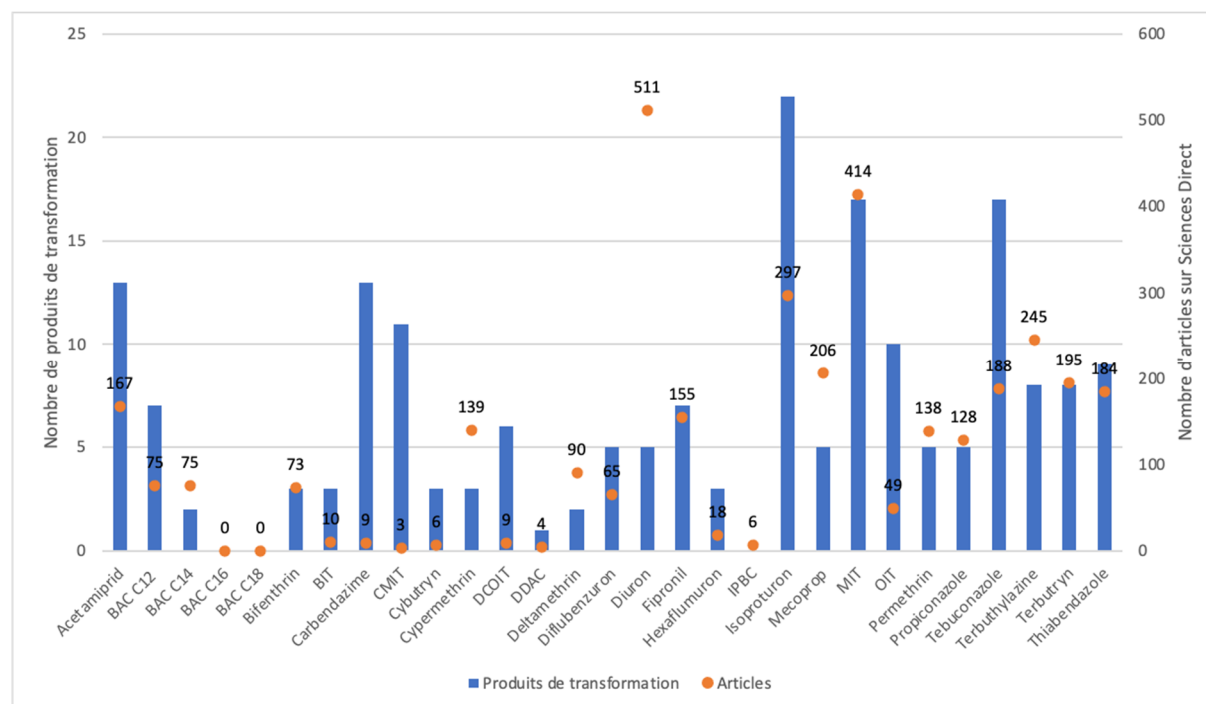


Figure 1 : Quantité de produits de transformation trouvés dans la littérature et d'articles de Sciences Direct traitant du sujet

2.4.2.2.2 Présence dans l'environnement des produits de transformation

Les TP, formés par les voies de dégradation présentées précédemment sont susceptibles de rejoindre l'environnement et polluer les milieux. En effet, l'utilisation massive des biocides entraîne la présence de ces polluants dans les cours d'eau, notamment pour ceux utilisés en agriculture ou par le grand public à cause de leur taux d'abattement trop faibles dans les stations d'épuration (Bourgin *et al.* 2018).

La présence dans l'environnement de certains TP ont fait l'objet d'études, notamment lorsqu'ils sont bien connus de la communauté scientifique. C'est le cas du FIP et de ses dérivés qui ont été recherchés dans plusieurs matrices environnementales dans plusieurs pays. Quatre TP de ce composé sont bien connus : le fipronil sulfide (FIP-SFI), le fipronil sulfone (FIP-SFO), le fipronil amide (FIP-AM) et le fipronil desulfinyl (FIP-DES). Ces TP ont par exemple été retrouvés à des concentrations médianes allant de 0,04 à 1,58 ng/L dans les eaux d'un lac près d'Hanoï, et à des concentrations plus faibles dans les eaux du robinet de la ville d'Hanoï, à 0,01 et 0,02 ng/L pour le FIP-SFI et FIP-SFO respectivement (Wan *et al.* 2021). Les TP étaient, pour certains d'entre eux, retrouvés à des concentrations plus importantes que le biocide. En France, le FIP-SFI et le FIP-SFO ont été retrouvés à des concentrations médianes entre 0,13 et 0,29 ng/L pour le premier et 0,43, et 0,85 ng/L pour le second (Cruz 2015), des valeurs parfois supérieures à leur PNEC (Predicted No Effect Concentration) de 0,77 ng/L (ANSES 2018).

Des biocides et leurs TP peuvent également se retrouver dans les eaux pluviales issues du ruissellement des surfaces des bâtiments. Il est possible de retrouver dans ces eaux les produits dégradés en plus grande quantité que les molécules mères, même après avoir traversé un système d'infiltration des eaux pluviales pour rejoindre les nappes (Hensen *et al.* 2018b).

2.4.3 Méthodes analytiques d'identification des produits de transformation

Les composés nouveaux et émergents sont beaucoup plus nombreux que les composés connus, ils représentent la partie immergée de l'iceberg. La spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) est utilisée dans le domaine de l'environnement afin de pouvoir détecter de nouveaux composés, tels que les TP, dans des matrices simples ou complexes. Cette haute résolution traduit l'aptitude de cette technologie à séparer 2 ions de masse proche grâce à plusieurs étapes :

L'ionisation pour passer d'une phase condensée à gazeuse et transformer les molécules en ion. Cette étape peut être réalisée par plusieurs techniques comme l'électrospray (ESI) ou encore l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI). Ces ionisations sont qualifiées de « douces » car elles forment peu de fragments.

L'analyseur de masse permet de séparer les ions produits en fonction de leur rapport m/z (m = masse de l'ion ; z = charge de l'ion). C'est cette partie de l'appareil qui définira sa résolution : les analyseurs Time Of Flight (TOF) et Orbitrap sont considérés comme des analyseurs haute résolution. Il est aussi possible de coupler plusieurs analyseurs entre eux (Triple Quadripôle, TOF-TOF, QTOF, ...) afin d'augmenter la sensibilité. En effet, cela permet de fragmenter l'ion précurseur en fragments, technique très utile pour déterminer la structure d'un composé.

La spectrométrie de masse est souvent couplée à une technique chromatographique, gazeuse (GC) ou liquide (LC). Le couplage à la chromatographie permet une séparation des composés d'un mélange afin de faciliter l'identification des molécules, détecter un maximum de composés et de fournir le plus d'informations possibles (tels que le temps de rétention RT).

Pour assurer un certain niveau de confiance lors de l'identification d'une nouvelle molécule par analyse non-ciblée, la Figure 2 présente les critères de validation des niveaux. Le niveau 1, le plus élevé, est atteint lorsque la structure de la molécule est confirmée par un standard. Le niveau 2, lui, est obtenu lorsque le produit d'intérêt est retrouvé à l'aide d'une librairie de données spectrales, ou par l'étude des fragments mettant en évidence une unique structure. Pour atteindre le niveau 3, des informations sont obtenues permettant d'émettre des hypothèses sur la structure, sans pouvoir en proposer une unique (isomères par exemple). Le niveau 4 indique seulement la connaissance de la formule brute alors que le niveau 5 ne permet d'obtenir d'information que la masse.

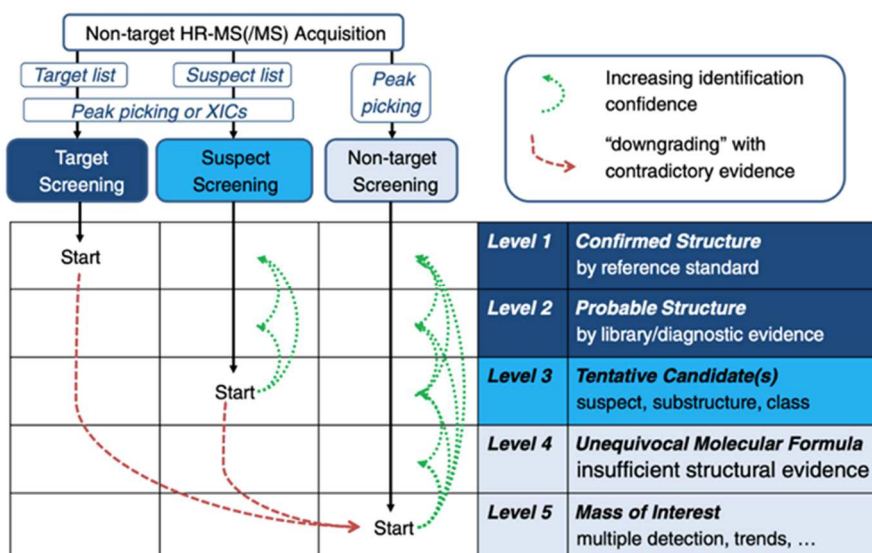


Figure 2 : Schéma de la classification du niveau de confiance d'identification des produits (issu de Schymanski et al. 2015)

L'analyse en mode suspect est une analyse qui a pour but de rechercher la présence d'une molécule dans un échantillon sans avoir la certitude de sa présence. Ce qui différencie ce mode d'analyse du mode non-ciblé est que la structure de la molécule est déjà connue.

2.5 Exposition humaine aux biocides et risque pour la santé

Dans l'idée de promouvoir la réduction à la source des contaminants dans les eaux urbaines, il est important de sensibiliser les consommateurs au risque pour la santé, qui est un moteur de changement plus efficace que le risque pour l'environnement d'après les résultats du projet Cosmet'eau (Deroubaix et al. 2018).

L'exposition humaine aux biocides dans les maisons a été peu étudiée. Alors que les données sur les biocides dans l'air intérieur sont rares, l'exposition des personnes aux biocides est pour l'instant estimée à partir de leur présence dans les produits du quotidien. Jusqu'à présent, les risques pour la santé humaine, liés à l'utilisation domestique de biocides, sont principalement évalués par des approches théoriques basées sur les formulations des produits (Hahn et al. 2010) et il semble nécessaire d'acquérir des données réelles sur l'exposition aux biocides à domicile.

Cette exposition peut induire des effets sur la santé du fait de la toxicité des substances. Les isothiazolinones et les benzalkoniums sont fortement allergènes (Hahn et al. 2010). Une épidémie d'allergie a été observée en Europe (Herman et al. 2019) avec l'augmentation de l'utilisation des isothiazolinones comme conservateur dans les cosmétiques (Bressy et al. 2019). Certaines substances, comme les insecticides, sont suspectées de diminuer la fertilité, de perturber le développement prénatal, d'augmenter les risques de leucémie (Saillenfait et al. 2015; Van Maele-Fabry et al. 2019) et de jouer un rôle dans la résistance aux antibiotiques (Wieck et al. 2016). Quelques études ont montré la contamination humaine des biocides en mesurant les biocides dans les urines, les cheveux ou le lait maternel (Fortin et al. 2009; Corcellas et al. 2012; Haraux et al. 2018; Béranger et al. 2020) mais les études épidémiologiques ne permettent pas encore de conclure sur les risques.

3 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, ce qui n'avait pas pu être fait au cours de la thèse de Claudia Paijens (2019). Les objectifs de ces travaux étaient : (i) d'identifier les familles de biocides contenus dans les matériaux de construction et leurs sources d'émission ; (ii) d'étudier la dynamique des biocides sélectionnés dans les eaux de l'agglomération parisienne ; et (iii) de prioriser les voies d'introduction des biocides vers le milieu récepteur.

Après un état de l'art (Paijens *et al.* 2020b), une méthodologie de priorisation des substances a été développée (Paijens *et al.* 2020c) basée sur leurs usages, l'exposition des populations aquatiques et leur écotoxicité. Vingt biocides ont été sélectionnés : diuron, isoproturon, méthylisothiazolinone (MIT), chloro-méthylisothiazolinone (CMIT), benzisothiazolinone (BIT), octylisothiazolinone (OIT), dichloro-octylisothiazolinone (DCOIT), chlorure de didécyldiméthyl ammonium (DDAC), chlorures de benzalkonium (BAC C12, C14, C16 et C18), terbutryne, cybutryne, terbuthylazine, carbendazime, butylcarbamate d'iodopropynyle (IPBC), thiabendazole, tébuconazole et mécoprop.

Une méthode d'analyse a été développée et validée pour analyser simultanément 18 d'entre eux dans les fractions dissoutes et particulaires d'échantillons d'eaux urbaines (Paijens *et al.* 2020d). Elle a été appliquée à différents échantillons d'une zone d'étude ciblant la Seine au niveau de l'agglomération parisienne entre Alfortville - en amont de Paris - et Conflans-Sainte-Honorine - en aval. Cette zone d'environ 80 km (Figure 3) est caractérisée par un fort degré d'urbanisation (environ 6 000 000 d'habitants sur environ 1 000 km²), un taux d'imperméabilisation élevé (environ 40 %) et un faible degré d'industrialisation (moins de 2 % des eaux usées sont des eaux usées industrielles (Bergé *et al.* 2014) ou d'agriculture (moins de 1 % de la zone étudiée). Le réseau d'assainissement de l'agglomération parisienne est principalement unitaire. Entre les points amont et aval, en plus de la Marne, les effluents de deux STEU sont rejetés en Seine, Seine centre (900 000 équivalents habitants - EH) et Seine aval (5 000 000 EH), ainsi que de multiples déversoirs d'orage (DO) de tailles diverses, déversant en cas de fortes pluies, un mélange d'eaux usées et pluviales non traitées. Parmi les principaux DO de la zone d'étude, deux DO exploités par le SIAAP, situés à Clichy et à La Briche, et sept DO exploités par la Ville de Paris, ont déversé respectivement 5,7 m³, 3,2 m³ et 1,7 m³ en 2018, ce qui représente ensemble plus de 90 % du volume total déversé par les DO de la zone. Les rejets d'eaux de ruissellement et d'eaux pluviales strictes n'ont pas été considérés du fait qu'ils sont minoritaires par rapport à l'unitaire et du fait de la difficulté à estimer leurs flux, leurs débits n'étant pas mesurés en continu comme pour les STEU et les DO.

Les campagnes d'échantillonnage des eaux urbaines ont ciblé la STEU Seine centre et le DO déversant le volume le plus important, celui de Clichy. Ces deux sites ont des bassins versants comparables. Les eaux de surface ont été échantillonnées (i) en amont de Paris, dans la Marne à Saint-Maurice et dans la Seine à Alfortville, et (ii) en aval de Paris, dans la Seine à Conflans-Sainte-Honorine. Ce plan d'échantillonnage (Figure 3) a permis d'acquérir une base de données de concentrations de biocides dans les eaux urbaines, certaines données étant uniques en France, base de données qui a été publiée dans l'entrepôt (Paijens *et al.* 2020a). Les résultats de ces travaux ont été publiés, pour les eaux urbaines dans (Paijens *et al.* 2021), et pour leur contribution à la contamination de la Seine, dans (Paijens *et al.* 2022). Une synthèse a été publiée en français dans TSM (Bressy *et al.* 2022).

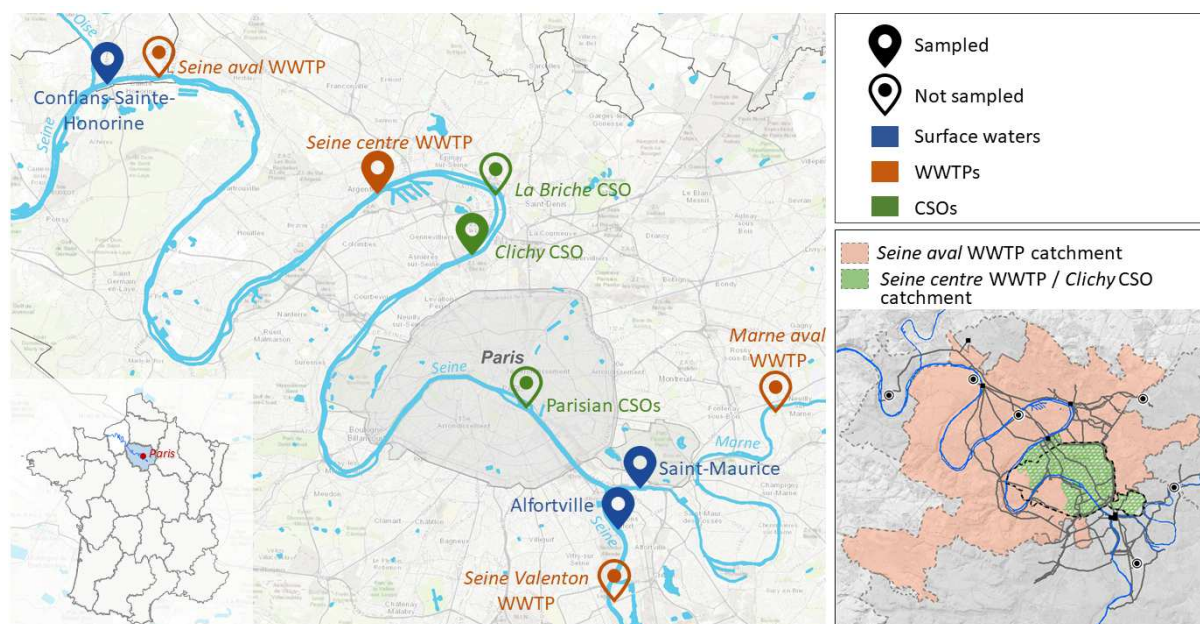


Figure 3 : Localisation de la zone d'étude et des différents points de rejets urbains en Seine (tiré de Paijens et al. (2022))

3.1.1 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 18 biocides ciblés à la fois dans les eaux des STEU et dans les DO. Les résultats pour les eaux usées brutes sont présentés Figure 4. Les biocides sont présents en entrée et en sortie de STEU, aussi bien dans la fraction dissoute que la fraction particulaire. 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.

La Figure 5 compare les concentrations pour les eaux de rejets de STEU et les DO. Dans ces matrices, les biocides étaient fréquemment quantifiés dans les fractions dissoutes et particulaires, même s'ils étaient principalement présents dans la fraction dissoute. Des concentrations élevées de MIT, BIT (0,2 - 0,9 mg/L pour les deux) et BAC C12 (0,5 - 6 µg/L) ont été mesurées dans les eaux usées. Dans les DO, les biocides dominants étaient les benzalkoniums (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).

Afin de discriminer les origines des biocides dans les rejets de DO (eaux usées vs. eaux pluviales), nous avons confronté les concentrations dans les DO aux proportions d'eaux pluviales estimées à partir de la conductivité électrique. Les concentrations de MIT et BIT diminuent avec l'augmentation de la proportion d'eaux pluviales dans le DO, suggérant une dilution des eaux usées par les eaux pluviales. Ces composés sont en effet largement utilisés comme conservateurs dans les produits domestiques. Au contraire, les concentrations de diuron, d'isoproturon, de terbutryne, de carbendazime, de tébuconazole et de mécoprop ont tendance à augmenter avec la proportion des eaux pluviales, ce qui suggère une contribution majeure des eaux pluviales à la contamination des DO par ces biocides. 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.).

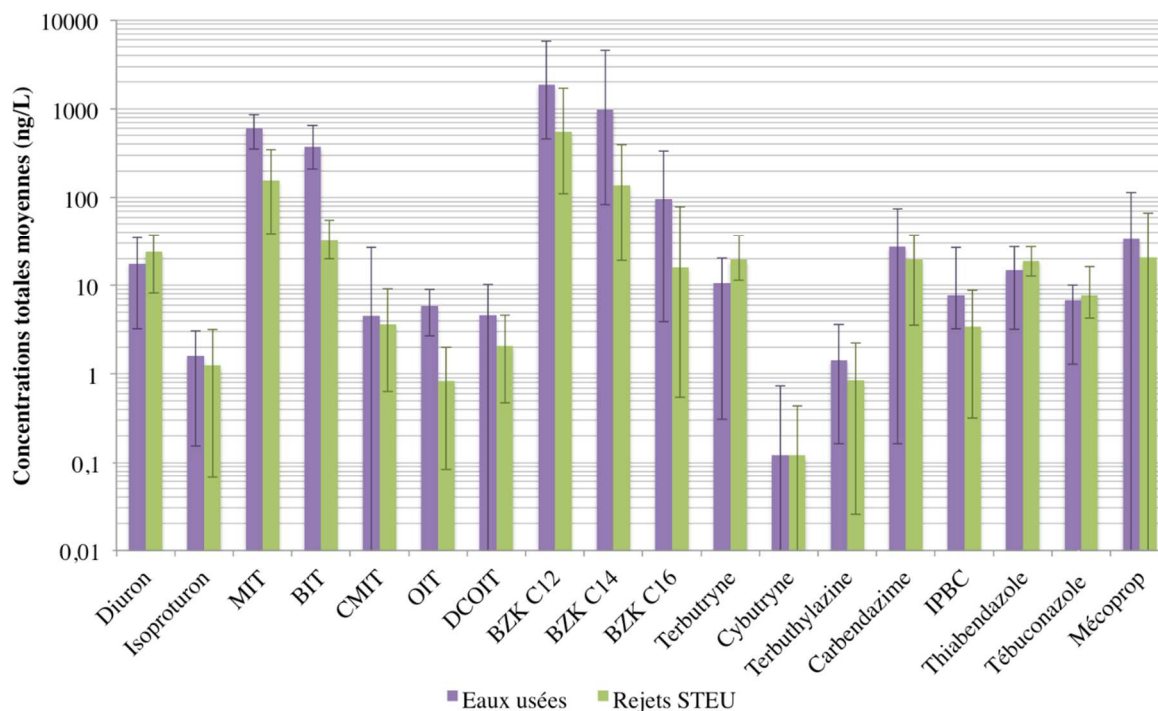


Figure 4 : Concentrations totales moyennes (min - max) mesurées par temps sec dans les eaux usées (n=6) et les rejets (n=6) de la STEU Seine centre (tiré de Paijens (2019))

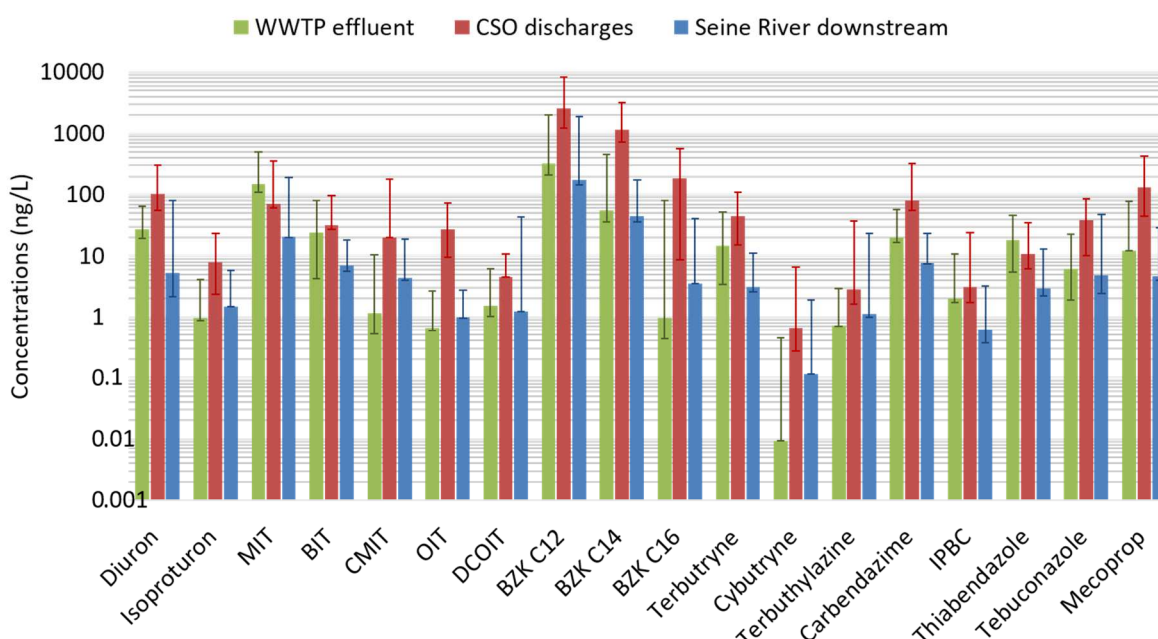


Figure 5 : Concentrations en biocides mesurées dans les eaux usées traitées, dans les DO et en Seine en aval de l'agglomération parisienne (moyennes, min et max en ng/L) (tiré de Bressy et al. (2021))

Afin de pouvoir les comparer, les contributions annuelles de toutes les STEU et de tous les DO entre nos deux points d'étude sur la Seine ont été estimées à l'aide de la méthode de Monte-Carlo, en collaboration avec Damien Tedoldi (INSA Lyon). L'objectif de cette approche de modélisation statistique est (i) de permettre une extrapolation stochastique des mesures aux événements et aux sources urbaines non échantillonnées (voir Figure 3) et (ii) de tenir compte explicitement des incertitudes, telles que les erreurs d'analyse pour les concentrations de biocides et les erreurs de mesure pour les débits. La méthode est détaillée dans l'article (Paijens *et al.* 2021). Rapidement, pour chaque composé ayant un nombre suffisant de valeurs quantifiées ($\geq 75\%$), la variabilité des concentrations a été modélisée par des distributions statistiques continues (uniforme pour les STEU et log-normale pour les DO). Ces distributions ajustées ont été utilisées pour reconstruire de manière aléatoire une série de concentrations journalières / événementielles de biocides sur un an, à laquelle un terme d'erreur gaussien a été ajouté pour modéliser les incertitudes analytiques. Ces concentrations, multipliées par les volumes journaliers traités (pour les STEU) ou par les volumes des événements déversés (pour les DO), tous additionnés d'un terme d'erreur, ont fourni une estimation ponctuelle des flux annuels de chaque biocide aux points échantillonnés. Cette procédure a été répétée 100 000 fois afin d'obtenir une distribution statistique des flux de biocides, permettant ainsi de caractériser l'incertitude sur chaque valeur.

Les résultats sont présentés Figure 6. Les flux de biocides dans les effluents des STEU s'échelonnent de la façon suivante : isoproturon, terbuthylazine (< 1 kg/an) < DCOIT, IPBC, thiabendazole, tébuconazole (1-10 kg/an) < diuron, BIT, terbutryne, carbendazime, mécoprop (10-100 kg/an) < MIT, BAC C12 (> 100 kg/an). L'ordre est approximativement le même pour les DO, mais les valeurs diffèrent d'un ou deux ordres de grandeur : isoproturon, DCOIT, terbuthylazine ($< 0,1$ kg/an) < BIT, terbutryn, thiabendazole, tébuconazole (0,1-1 kg/an) < diuron, MIT, carbendazime, mécoprop (1-10 kg/an) < BAC C12 (> 10 kg/an).

Par conséquent, à l'échelle de la ville et de l'année, les STEU semblent constituer la principale voie d'introduction des biocides dans le milieu récepteur, bien que les concentrations dans les effluents de STEU soient plus faibles que dans les DO, en raison de volumes rejetés beaucoup plus importants (620 m^3 contre 11 m^3 en 2018 sur la zone étudiée). Cependant, contrairement aux effluents de STEU, qui sont continuellement rejetés dans la rivière au cours de l'année, les DO constituent des rejets ponctuels à des débits pouvant dépasser ceux des rejets de STEU. Ils peuvent donc avoir un impact local et ponctuel plus important sur les organismes aquatiques.

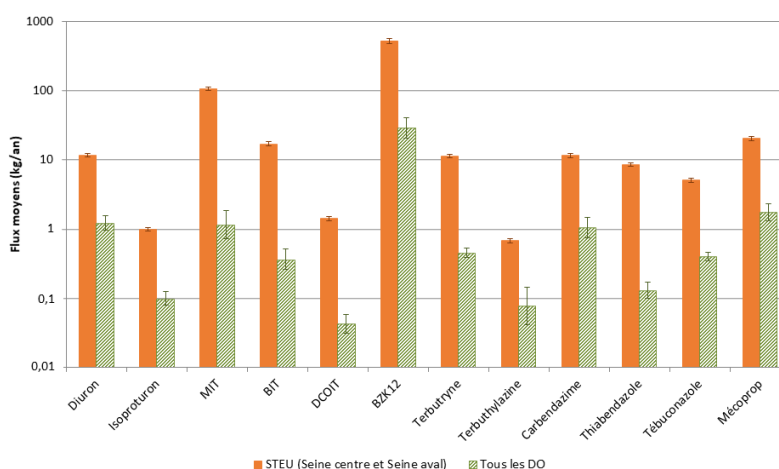


Figure 6 : Flux annuels de biocides rejetés en Seine entre nos points amont et aval par les STEU (Seine centre et Seine aval) et par les DO (Clichy, La Briche et les DO parisiens), estimés par les simulations Monte-Carlo, les barres d'erreur représentent les intervalles de confiance à 95 % (tiré de Bressy *et al.* (2022))

3.1.2 Biocides en Seine et contribution de la ville

La majorité des biocides a été quantifiée dans plus de huit échantillons sur dix en Marne et en Seine, en amont et aval de l'agglomération parisienne. Les BIT, OIT, DCOIT, IPBC et mécoprop ont été quantifiés dans plus de la moitié des échantillons, tandis que les CMIT, BAC C16 et cybutryne étaient plus fréquemment inférieurs à la LQ. Une augmentation des fréquences de détection entre l'amont et l'aval a été observée pour le BIT, l'OIT, le BAC C16, l'IPBC et le mécoprop.

Les biocides ciblés ont été quantifiés dans la plupart des échantillons 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 (voir Figure 4). Ces valeurs médianes sont entre 1 et 2 ordres de grandeur inférieures aux concentrations dans les rejets d'eaux urbaines.

L'évolution temporelle des concentrations de diuron et d'isoproturon en Seine a été représenté en Figure 8. Les concentrations diminuent d'un facteur 10 en quelques années suite à l'interdiction de ces substances comme pesticides, en 2008 pour le diuron et en 2017 pour l'isoproturon, ce qui souligne l'efficacité de ces mesures. Cependant, ces composés sont encore quantifiés dans les eaux de surface, et leur rémanence ne peut s'expliquer uniquement par la persistance de ces molécules dans les sols ou les sédiments (demi-vies de l'ordre de quelques années) mais aussi par les rejets urbains.

Les concentrations mesurées en Seine ont été comparées aux concentrations prédites sans effet (PNEC ou Predicted No Effect Concentration) et ont mis en avant le risque potentiellement élevé pour les populations aquatiques, notamment dû au diuron, à la DCOIT et aux benzalkoniums (voir Figure 7).

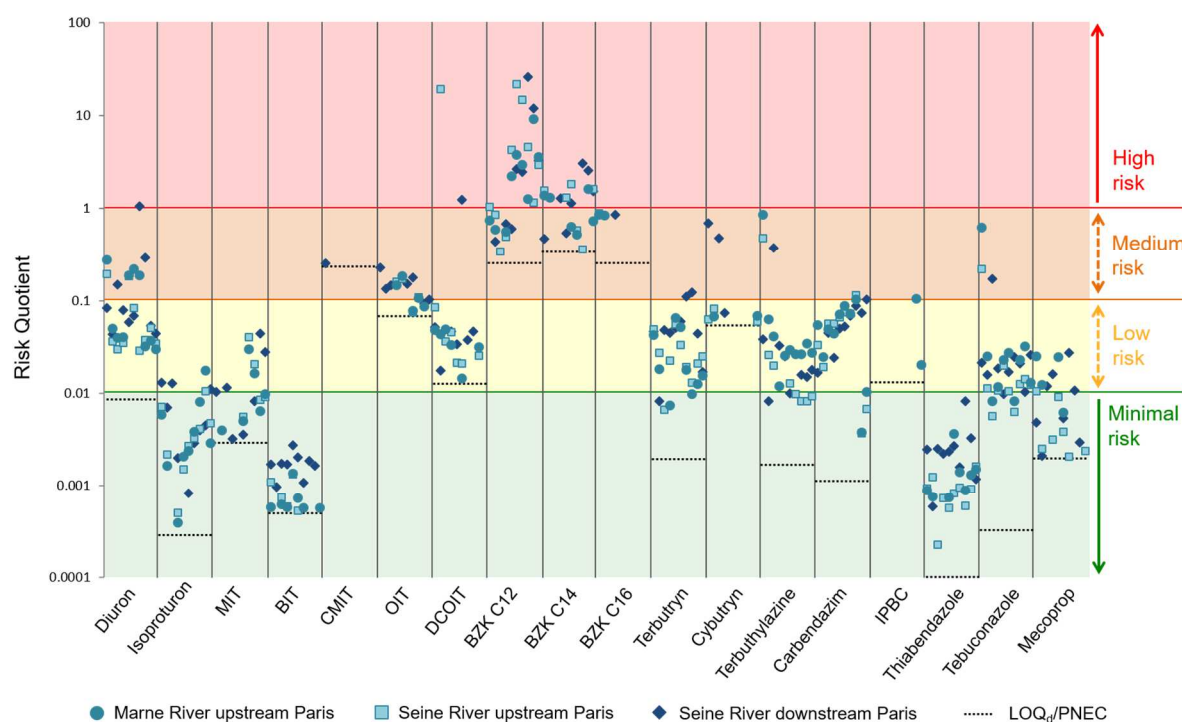


Figure 7 : Quotient risque calculé pour chaque biocide et à chacune des campagnes réalisées en Seine et en Marne (tiré de Paijens et al. (2022))

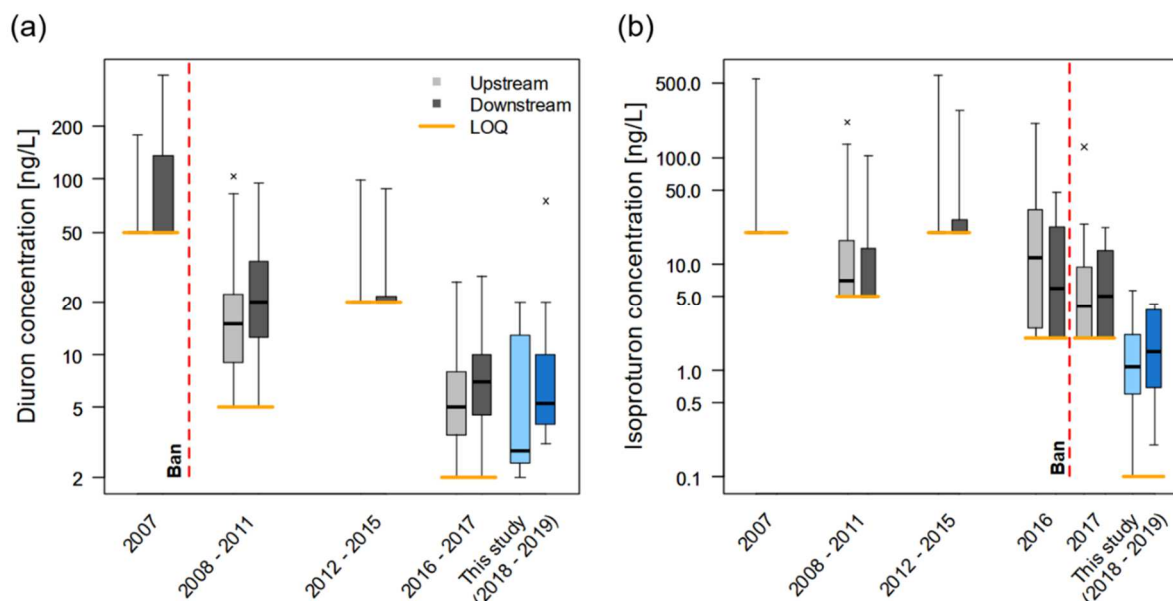


Figure 8 : Évolution des concentrations en diuron (a) et isoproturon (b) entre 2007 et 2019 en Seine (base de données Naiades et Paijens et al. (2020a)) (tiré de Paijens et al. (2022))

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. Ce choix vient du fait que nous n'avons pas pu considérer la variabilité des concentrations en Seine comme aléatoire (du fait de variabilités non maîtrisées entre l'amont et l'aval comme le temps de pluie par exemple) et que les campagnes amont / aval n'ont pas été réalisées en tenant compte des temps de transport de l'eau (difficultés logistiques). Les distributions statistiques des flux amont et aval ont été comparées en utilisant un test de Wilcoxon-Mann-Whitney. 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 : 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). Leurs distributions complètes sont présentées sur la Figure 9 (boxplots bleu clair et bleu foncé). 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.

Ces valeurs ont ensuite été mises en perspective avec les flux rejetés par les STEU et DO. Sur la Figure 9, les flux moyens quotidiens provenant des STEU (47 ± 3 g/jour pour le BIT, 31 ± 2 g/jour pour la terbutryn et 23 ± 2 g/jour pour la thiabendazole) ont été ajoutés aux distributions de flux transportés par la rivière en amont (boxplots jaune clair). Il est intéressant de noter que, pour les trois biocides susmentionnés, les flux en amont ajoutés aux rejets de la STEU ne peuvent plus être considérés comme différents des valeurs en aval. À l'échelle de l'événement, les flux de biocides rejetés par les DO étaient généralement plus faibles (valeurs médianes inférieures d'un facteur 3 à 25) et moins variables que celles transitant en Seine (Figure 9, boxplot orange). Néanmoins, les deux distributions se chevauchent partiellement pour la plupart des biocides. Ceci indique que les rejets des DO peuvent être ponctuellement responsables d'une multiplication par deux des flux massiques dans la rivière, en particulier pendant les périodes estivales en période d'étiage.

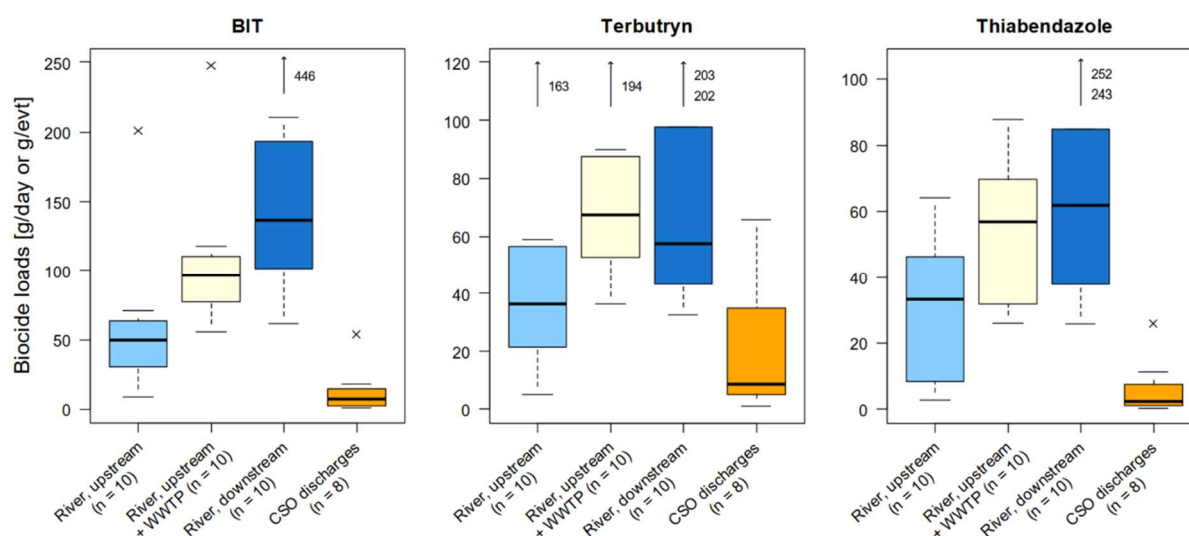


Figure 9 : Distribution statistique des flux journaliers de biocides dans la rivière en amont et en aval de l'agglomération parisienne et comparaison avec les rejets urbains (WWTP : stations d'épuration, CSO discharges : rejets de DO, Seine River downstream : Seine à l'aval de Paris ; tiré de Paijens et al. (2022))

4 Sources amont de biocides : enquêtes sur les usages domestiques et dans le bâtiment

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 et des projets associés Biocid@Home et BiociDust.

4.1 Bases de données nationales

Plusieurs bases de données nationales ont été consultées : la base de données nationale SIMMBAD² (maintenant BIOCID) qui liste les produits biocides mis sur le marché en France et en kg (voir Figure 10) ; la base de données de vente des pesticides par la Banque Nationale des Ventes Distributeurs (BNVD³) qui liste les achats et ventes de substances actives pesticides en France et en kg (voir Figure

² Base de données SIMMBAD consultée le 18/10/2021

³ Base de données BNVD consultée le 20/10/2021

11) ; la base de données de l'ANSM⁴ des quantités de substances vendues par les laboratoires aux officines et établissement de santé en kg (voir Figure 12) ; et la base de données de produits de consommation MINTEL⁵ qui liste les substances présentes dans les formulations, entre autres, de cosmétiques et de produits ménagers (voir Figure 13).

Ces bases de données récoltent des données très disparates, certaines étant en kg de substances actives, d'autres en kg de produits finis, d'autres en pourcentage de nouveaux produits mis sur le marché. Elles ne permettent pas, comme nous l'espérons, de pouvoir comparer et hiérarchiser les usages de façon quantitative. Par contre elles donnent des informations intéressantes sur l'évolution des usages en lien, ou pas, avec la réglementation.

La base de données SIMMBAD (Figure 10) met en évidence, pour les usages biocides, l'importance des benzalkoniums, majoritaires. L'évolution temporelle montre une augmentation des tonnages de biocides au cours du temps, avec une première augmentation jusqu'à 2012, puis une deuxième augmentation en 2019, à mettre en lien avec la crise du Covid-19. Cette augmentation concerne essentiellement les benzalkoniums utilisés comme désinfectants.

La Figure 11, qui montre l'évolution des ventes de pesticides (uniquement les molécules sélectionnées dans notre recherche) en France montre une baisse notable de cette utilisation. La figure met bien en évidence l'effet des réglementations avec les interdictions successives du diuron puis de l'isoproturon, puis la loi Labbé.

Concernant les usages dans les produits pharmaceutiques (Figure 12), très peu de nos molécules sont concernées : seuls les benzalkoniums, seuls ou en mélange, la perméthrine et la méthylisothiazolinone sont utilisés (désinfectants ou lutte contre certaines infections de peau). Nous pouvons noter que l'ordre de grandeur de substances vendues annuellement en France dans des médicaments (millier de kg) est beaucoup plus faible que pour les autres usages (million de kg pour les pesticides ou les produits biocides, même en rapportant les quantités de produits biocides aux quantités de substances actives biocides).

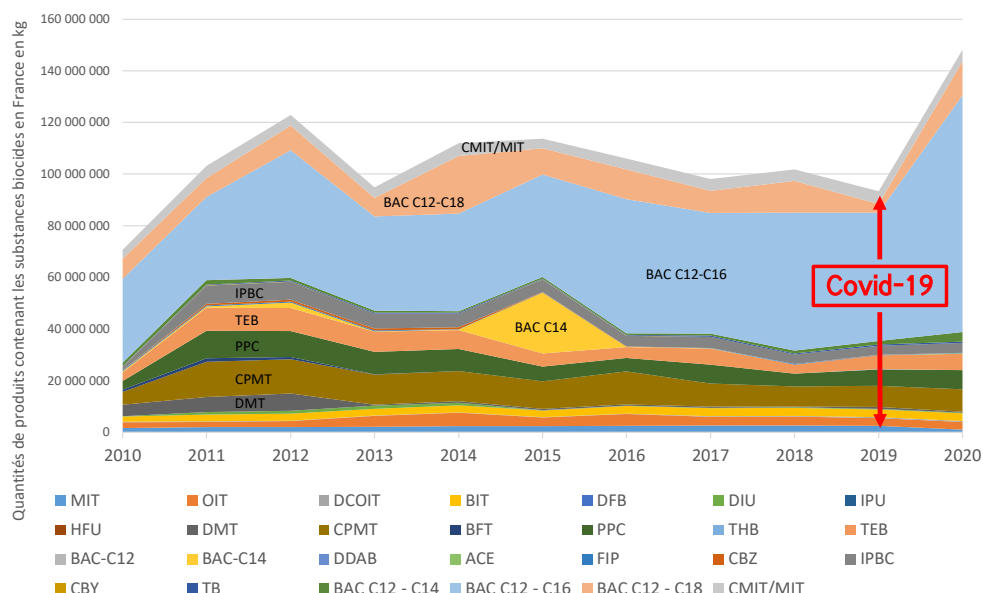


Figure 10 : Évolution des tonnages mis sur le marché biocides en France entre 2010 et 2020 (source SIMMBAD)

⁴ Base de données de l'ANSM consultée le 06/09/2022

⁵ Base de données MINTEL consultée en mai 2015

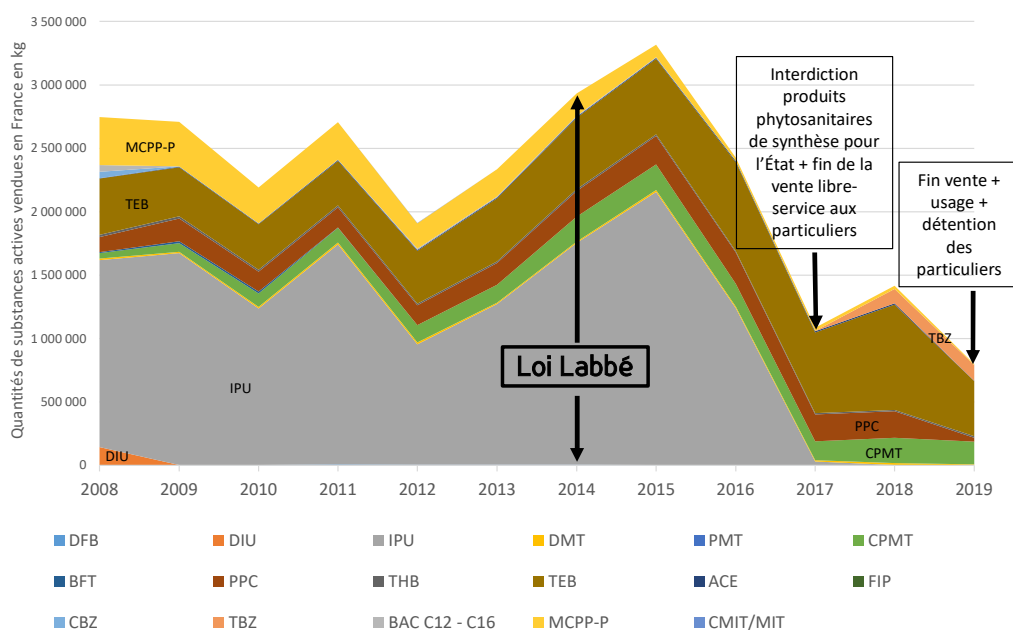


Figure 11 : Évolution des quantités de pesticides vendus en France entre 2008 et 2019 (source BNVD)

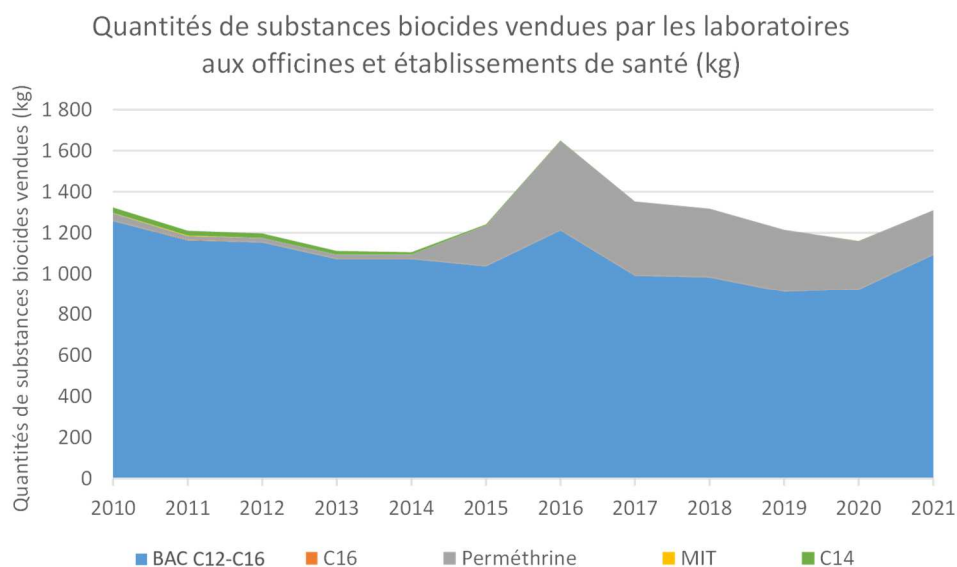


Figure 12 : Évolution des quantités de substances biocides vendues par les laboratoires aux officines et établissements de santé entre 2010 et 2021 (source ANSM)

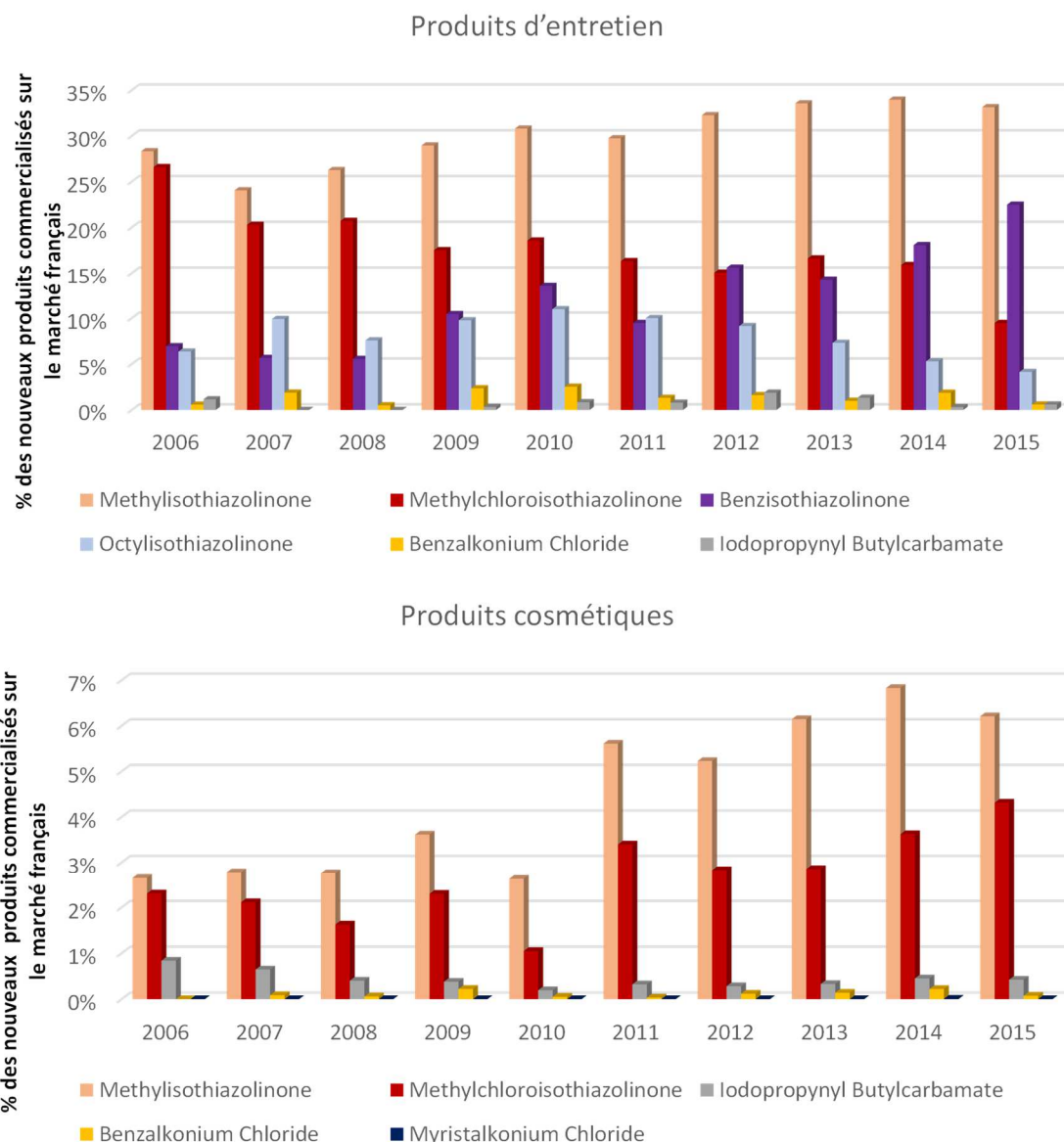


Figure 13 : Évolution du pourcentage de nouveaux produits mis sur le marché qui contiennent les substances biocides (source Mintel)

4.2 Enquête sur la présence de biocides dans les produits du quotidien

Une enquête a été menée dans un magasin de bricolage et deux supermarchés. L'ensemble des produits cosmétiques, des produits de lutte contre les nuisibles et des produits ménagers a été référencé et la présence des substances biocides sélectionnés notée. Plus de 3000 produits (n=3490) ont ainsi été recensés. La Figure 14 synthétise les résultats de l'enquête par substances retrouvées dans les produits recensés tandis que le Tableau 4 les synthétise par type de produits.

Plus de la moitié (57 %) des produits contiennent au moins une de nos substances. Les isothiazolinones sont les substances les plus retrouvées dans tous les types de produits. Les désinfectants, les lingettes et les algicides contiennent majoritairement des benzalkoniums. L'IPBC est présent dans les peintures et les traitements de surface. Les pyrèthrinoides sont essentiellement présents dans les insecticides et dans quelques produits de traitement.

Si l'on regarde en détails par types de produits, les peintures sont les produits qui contiennent le plus de biocides (80 % des articles en contiennent) avec les produits de traitements, les colorants et les insecticides. Les produits d'usage domestique courant contiennent également un grand nombre de substances biocides en particulier les lingettes et les désinfectants.

Ces données sont très intéressantes pour expliquer ensuite les données de contamination dans l'environnement intérieur.

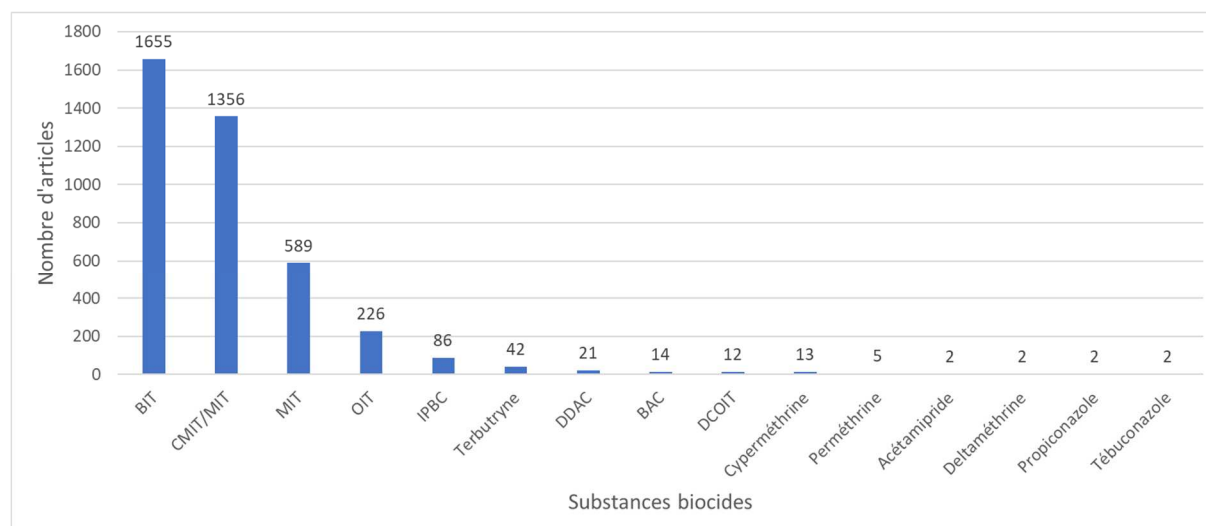


Figure 14 : Nombre d'articles recensés contenant les substances biocides d'intérêt

Tableau 4 : Nombres de produits commerciaux recensés lors de l'enquête contenant les substances biocides d'intérêt classés par usages

Usages	Nombre de produits (n=3490)	Nombre de produits avec biocides (%)	Substances biocides contenues dans le produit (nombre)
Peintures	1131	941 (83 %)	BIT (913) - MIT (903) - CMT (750) - OIT (187) - IPBC (41) - TB (33) - DCOIT (12)
Produits de traitement	795	559 (70 %)	MIT (508) - BIT (504) - CMT (394) - IPBC (41) - OIT (39) - TB (12) - CPMT (6) - TEB (2) - PPC (2) - BAC (2) - PMT (1)
Produits de nettoyage	350	61 (17 %)	MIT (48) - BIT (36) - CMT (18) - OIT (3) - BAC (3) - DDAC (2)
Cosmétiques	338	14 (4 %)	CMT (11) - MIT (11) - IPBC (3)
Produits lessiviels	257	75 (29 %)	BIT (46) - MIT (45) - OIT (18) - CMT (8) - BAC (3) - IPBC (2) - DDAC (2)
Colorants	190	168 (88 %)	BIT (168) - CMT (126) - MIT (126) - OIT (26)
Produits vaisselle	106	18 (17 %)	BIT (15) - MIT (13) - CMT (2) - DDAC (1)
Insecticides	96	19 (20 %)	CPMT (10) - PMT (4) - MIT (3) - ACE (2) - BIT (2) - DMT (2) - CMT (1) - BAC (1) - DDAC (1) - IPBC (1)
Revêtements	92	69 (75 %)	MIT (67) - BIT (64) - CMT (61) - OIT (2)
Désinfectants	41	26 (63 %)	DDAC (17) - BAC (12) - BIT (2) - MIT (2)
Lingettes	33	21 (64 %)	DDAC (9) - BIT (6) - BAC (5) - MIT (4) - OIT (4) - IPBC (2) - CMT (2)
Pesticides	30	0 (0 %)	
Autres	25	2 (8 %)	MIT (2) - OIT (2)
Algicides	6	2 (33 %)	BAC (2)

5 Sources amont de biocides : contamination des espaces intérieurs domestiques

5.1 Contamination des eaux grises

5.1.1 Collecte et traitement des échantillons d'eaux grises

Entre 2023 et 2024, dans le cadre de la thèse de Pierre Martinache, vingt échantillons d'eaux grises ont été prélevés dans 7 logements franciliens chez des volontaires selon le protocole développé lors de la thèse de Steven Deshayes (Deshayes *et al.* 2017). Des échantillons d'eau de douche (n=4), de lave-linge (n=4), de nettoyage de sols (n=5), de vaisselle manuelle (n=6) et d'évier (n=1) ont été analysés par LC/MSMS pour quantifier les substances biocides dans la phase dissoute avec une méthode adaptée de la méthode développée dans OPUR 4.5 (Paijens *et al.* 2020d). De plus, chaque volontaire a rempli un questionnaire sur ses habitudes, les produits qu'il utilise et sa perception des risques liés aux usages de substances biocides dans son quotidien.

5.1.2 Concentrations en substances biocides dans les eaux grises

Les concentrations en substances biocides dans les eaux grises sont présentées en Figure 15 pour chaque type d'eau grise et chaque logement. Les Tableau 5 (molécules quantifiées dans plus de la moitié des échantillons) et Tableau 6 (molécules quantifiées dans moins de la moitié des échantillons) synthétisent les fréquences de détection et quantification ainsi que les concentrations dans l'ensemble des 20 échantillons (sous forme de 1^{er} décile (d10), médiane (d50) et dernier décile (d90) ou sous forme de min – max).

26 molécules ont été quantifiées dans au moins un des 20 échantillons. La CMIT, la CBY et le TBZ étaient toujours en dessous des limites de quantification (LOQ). Quatre substances ont une fréquence de quantification supérieure à 75 % : BAC-C12, BAC-C14, DDAB/DDAC, OIT. Quatorze substances sont quantifiées dans plus de la moitié des échantillons. Il s'agit des benzalkoniums C12, C14, C16, DDAB/DDAC, des isothiazolinones,

Les substances quantifiées varient selon les habitations mais surtout selon le type d'eaux grises. Trois substances sont communes à chaque échantillon de douche (BAC-C12, BAC-C14, OIT), quatre pour les machines à laver (BAC-C12, BAC-C14, OIT, DIU) et huit pour le nettoyage des sols (BAC-C14, BAC-C16, DDAB/DDAC, TEB, CBZ, ACE, CPMT, DIU). Les échantillons pour le nettoyage des sols sont toujours les plus concentrés, tandis que les échantillons pour le lavage manuel de la vaisselle et la douche sont les moins concentrés. Les concentrations les plus élevées ont été mesurées pour le BAC-C16 (> 20 000 ng/L) dans les eaux grises de nettoyage des sols et dans les machines à laver.

5.1.3 Liens entre la contamination des eaux grises et les produits domestiques

Les résultats de l'étude de marché (paragraphe 4.1) et de l'enquête auprès des habitants mettent en évidence la prédominance dans les produits commercialisés des BAC-C12, BAC-C14, DDAB/DDAC et OIT, qui sont les quatre substances les plus quantifiées dans les eaux grises. Les composés d'ammonium quaternaire sont omniprésents dans les produits ménagers désinfectants (nettoyage des sols, lingettes) et l'OIT dans les peintures. Le troisième logement présente le niveau le plus élevé de MIT (750 ng/g) qui peut être lié à l'utilisation récente de peintures contenant cette substance. La concentration maximale de cyperméthrine mesurée dans les logements 2 et 5 dépasse 6 000 ng/L et peut s'expliquer par la présence de moquette dans les couloirs à l'extérieur du logement.

Tableau 5 : 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 6 : 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
MCPPP	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

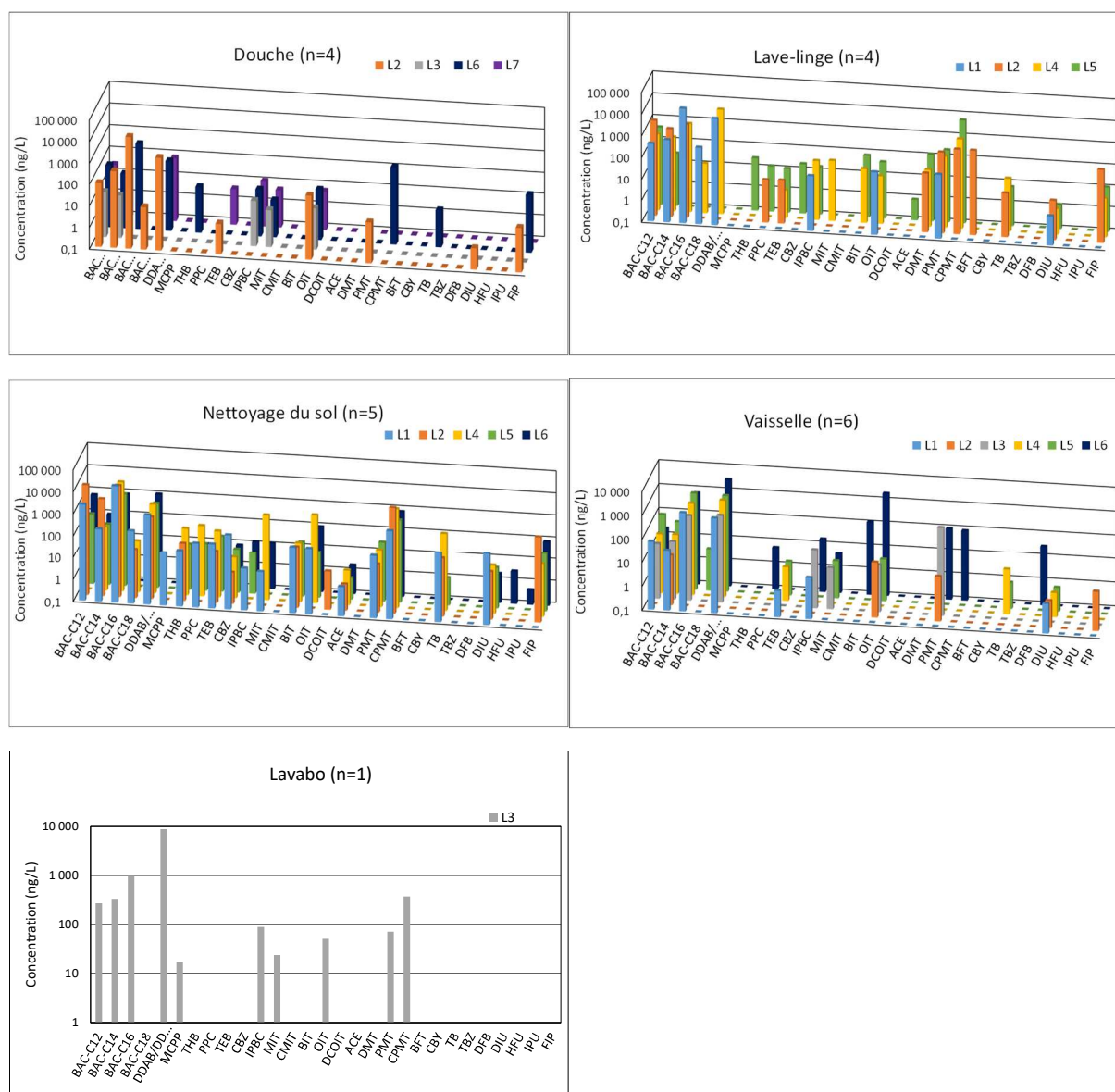


Figure 15 : Concentrations (ng/L) en substances biocides dans les eaux grises pour chaque type d'eau grise, pour les 6 logements échantillonnés

5.2 Contamination des poussières intérieures

La contamination des poussières intérieures sédimentées est à la fois un marqueur d'usages de substances et un marqueur d'exposition. Les étudier nous donne des informations sur les pratiques domestiques. De plus connaître la contamination des poussières permet d'estimer l'exposition humaine (pour l'instant nous avons fait le choix d'évaluer l'exposition par ingestion, une évaluation de l'exposition par inhalation est envisagée pour la suite).

5.2.1 Collecte et traitement des échantillons de poussières sédimentées

Vingt-sept échantillons de poussières sédimentées ont été prélevés dans 27 logements de volontaires, dans le cadre de la thèse de Pierre Martinache. Les échantillons sont prélevés à l'aide de l'aspirateur (à sac) du volontaire sur une durée d'un mois. Les échantillons sont tamisés à 100 μ m, la fraction inférieure à 100 μ m correspond à la fraction inhalable de la poussière. Les échantillons tamisés sont conservés au congélateur, extraits par micro-ondes à l'aide d'un mélange méthanol / dichlorométhane

(60/40, v/v), puis analysés par LC/MSMS par étalonnage interne selon le protocole adapté de Paijens *et al.* (2020d).

5.2.2 Teneurs en substances biocides dans les poussières sédimentées

La Figure 16 représente, sous forme de nuage de points, les concentrations en substances biocides mesurées dans les poussières sédimentées pour chacun des 27 logements tandis que les Tableau 7 et Tableau 8 synthétisent les fréquences de détection et de quantification, et les concentrations sous forme de 1^{er} décile (d10), médiane (d50) et dernier décile (d90) pour les substances quantifiées dans au moins la moitié des échantillons (Tableau 7) et de min – max pour les substances quantifiées dans moins de la moitié des échantillons (Tableau 8).

Vingt substances ont été quantifiées dans plus de la moitié des échantillons (f quanti > 62 %). Il s'agit des benzalkoniums, de certaines isothiazolinones (MIT, BIT, OIT, DCMIT), des azoles (propiconazole, tebuconazole), de la carbendazime, de l'IPBC, de l'acétamipride, de la terbutryne, du diuron et du fipronil. Les 9 autres substances ont été beaucoup moins quantifiées (f quanti < 46 %) bien que régulièrement détectées. Les substances biocides sont donc bien omniprésentes dans notre environnement intérieur.

On peut distinguer 3 niveaux de concentrations, en se basant sur les concentrations médianes. Les substances peuvent être classées suivant l'ordre :

- DCOIT, IPU, ACE, CBY, DFB < 10 ng/g
- 10 ng/g < TB, FIP, DIU, MCPP, CMIT, CBZ, TEB, IPBC, THB, PPC, OIT, BFT, DMT < 1 000 ng/g
- 1 000 ng/g < BAC-C18, PMT, MIT, BIT, BAC-C14, CPMT, BAC-C12, DDAB, BAC-C16

Ces différences d'ordre de grandeur peuvent être reliés aux résultats du paragraphe 4 sur les usages des substances biocides sélectionnées dans les produits du quotidien. Nous avons en effet montré que les benzalkoniums et les isothiazolinones étaient les substances les plus couramment utilisées dans l'habitat, soit dans les matériaux (peinture), soit dans les détergents/désinfectants.

La Figure 16 met en évidence une grande variabilité de teneur en substances biocides dans les poussières en fonction des logements, en lien avec des pratiques différentes en fonction des foyers, les gammes de teneurs couvrant 2 à 4 ordres de grandeur. Nous avons essayé de croiser les réponses des volontaires aux questionnaires sur leurs pratiques avec les teneurs mesurées. Par exemple, la présence du FIP dans le logement 3 se distingue par une quantité significativement plus élevée. Cette observation peut être expliquée par les réponses fournies dans le questionnaire, indiquant que le propriétaire de ce logement possède un chat pour lequel il a récemment effectué un traitement antipuce contenant très probablement du fipronil, une substance autorisée en tant qu'insecticide. Cela peut expliquer la concentration supérieure de cette substance par rapport aux autres logements. D'autre part, le logement 7 est le seul logement qui possède un potager en plus de plantes intérieures et extérieures. Il est également le seul qui utilise des produits de protection pour les plantes : cela pourrait expliquer qu'il possède les teneurs les plus élevées de substances biocides autorisées en tant que fongicides, telles que le PPC ou le TEB.

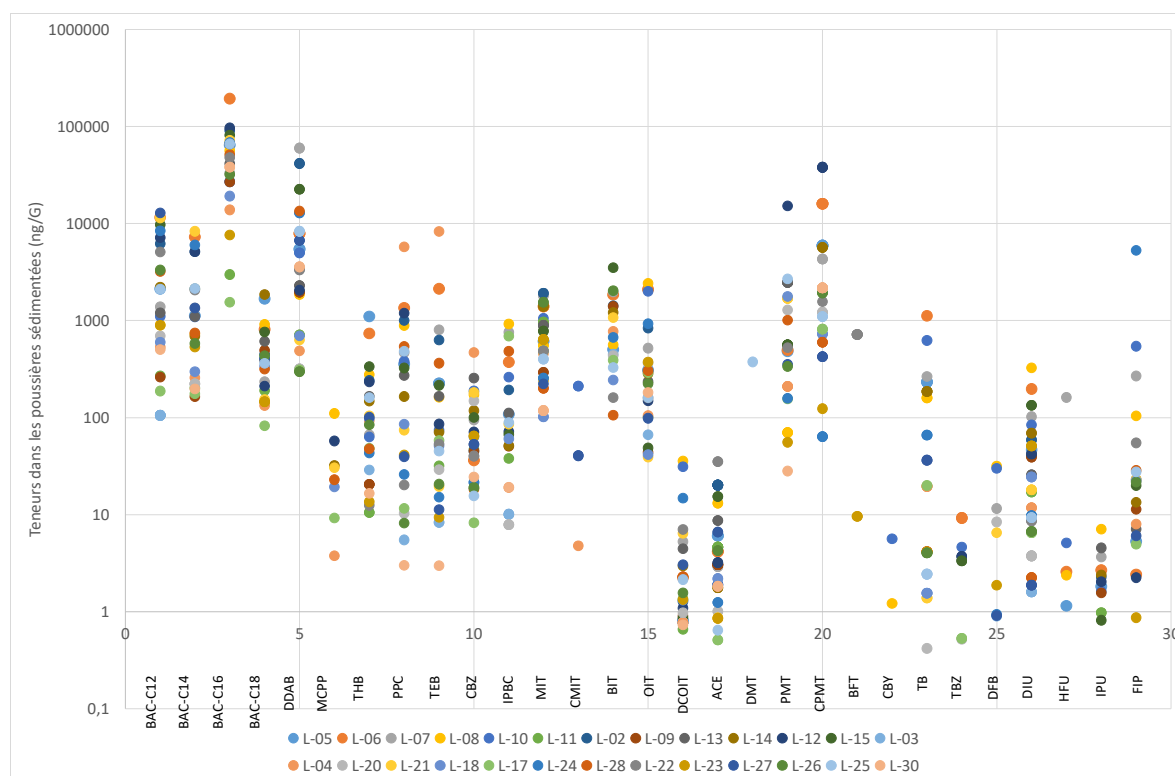


Figure 16 : Teneurs en substances biocides dans les poussières sédimentées des 27 logements en ng/g (les points représentent les différents logements dont l'identifiant commence par L)

Tableau 7 : 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 8 : 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

5.2.3 Calcul de quotients risque liés à l'ingestion de poussières

5.2.3.1 Méthodologie

Pour estimer si l'exposition chronique à la poussière sédimentée représente un danger, nous avons choisi de comparer les valeurs de doses ingérées estimées à partir de nos mesures aux limites d'exposition acceptable chronique (AEL). L'AEL est une valeur toxicologique de référence (VTR) permettant la caractérisation du risque des effets systémiques. Elle correspond à la dose maximale sans effet néfaste observable (No Observed Adverse Effect Level ; NOAEL) avec un facteur de sécurité correspondant à différentes incertitudes spécifiques à l'évaluation des risques sur la santé humaine. Pour les substances qui en avaient, nous avons utilisé les AEL issues des rapports d'évaluation de l'European Chemical Agency (ECHA).

Le calcul de l'estimation de la dose ingérée au quotidien par les poussières (Estimated Daily Intake ; EDI_{dust} en mg/kg pc/j) permet d'estimer la quantité de substances biocides ingérée par les poussières par jour en considérant 100% d'absorption des composés. L'équation pour calculer l' EDI_{dust} est la suivante (Wang *et al.* 2019b) : $EDI_{dust} = \frac{C \times DIR}{BW}$ [avec C la teneur moyenne du composé dans les poussières en (mg/g) ; DIR le taux d'ingestion de poussières (g/j) ; BW le poids corporel (kg)].

Le quotient de danger (HQ) des substances biocides peut être calculé pour vérifier si les expositions par la voie d'ingestion dépassent les VTR recensées. HQ est le rapport entre la dose journalière chronique (CDI) par ingestion et la dose chronique de référence (AEL) suivant l'équation (Yang *et al.* 2022a) : $HQ = \frac{EDI_{dust}}{AEL}$.

L' EDI_{dust} et la HQ seront établies pour plusieurs classes d'âge : les nourrissons (<1 an), les tout-petits (1 à 5 ans), les enfants (6 à 11 ans), les adolescents (12 à 19 ans) et les adultes (≥ 20 ans) (Liao *et al.* 2012) en utilisant les valeurs de poids corporels, de taux d'ingestion de poussière par jour et de fractions d'exposition intérieure du Tableau 9 pour chaque population (Yang *et al.* 2022a; CRESS- Epidemiology statistics n.d.).

Tableau 9 : Paramètres pour le calcul des EDI_{dust} des cinq populations étudiées

Paramètres	Bébé	Tout-petit	Enfant	Adolescent	Adulte
Poids corporel (kg)	7,5	14	27,5	53,5	71,5
Taux d'ingestion de poussière (g/j)	0,02	0,1	0,05	0,05	0,05
Fraction d'exposition intérieure	0,88	0,79	0,88	0,88	0,88

5.2.3.2 Résultats

La Figure 17 représente les quotients risques liés à l'ingestion de poussière pour les 5 profils en utilisant les concentrations médianes (HQ_med) et maximales (HQ_max) dans les différents logements.

Pour 17 substances le HQ ne présente pas de risque quelle que soit le profil considéré. Pour le propiconazole, la cyperméthrine, la perméthrine et les benzalkoniums, les profils les plus fragiles (bambin>bébé>jeunes enfants>adolescents>adultes) présentent un risque faible quand on considère la valeur max d'exposition. Pour le fipronil, le risque est même moyen pour les bébés.

Ces premiers résultats montrent l'intérêt de notre travail avec la mise en lumière d'une contamination de nos environnements intérieurs, due à nos activités quotidiennes, qui peut potentiellement présenter un risque lors d'une exposition chronique, en particulier pour les profils fragiles comme les jeunes enfants. Cette alerte sur les risques pour la santé humaine pourrait être un élément de la stratégie à mettre en œuvre pour promouvoir la réduction à la source des contaminants dans l'environnement.

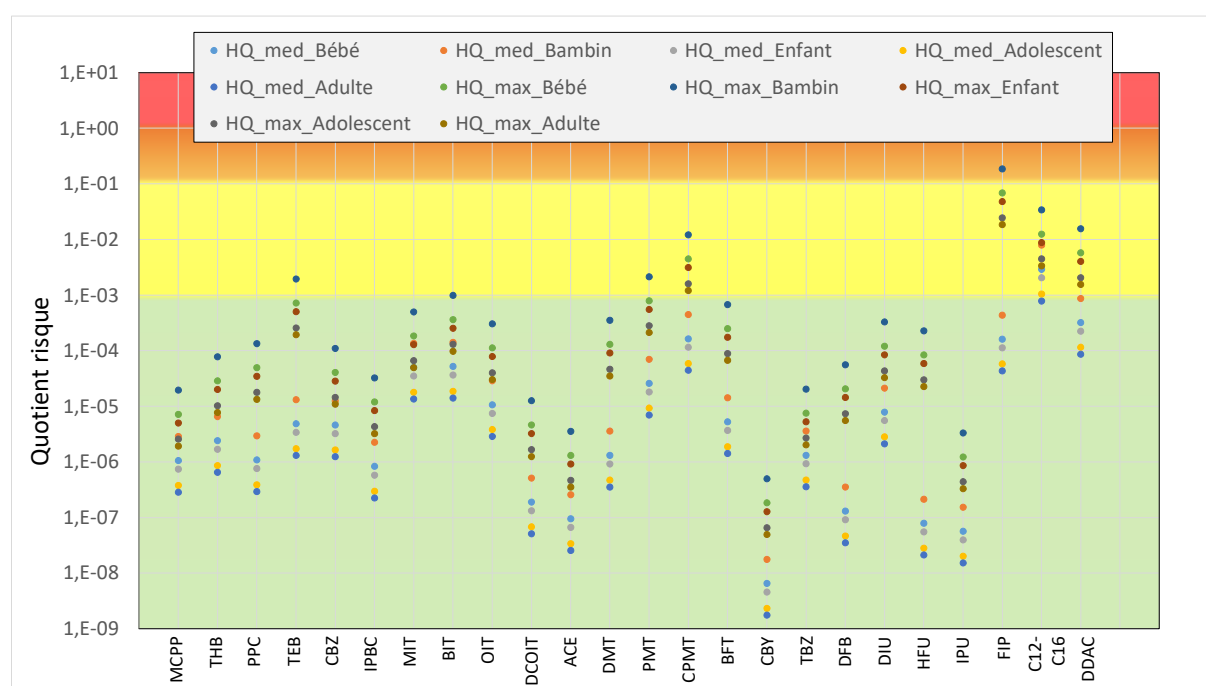


Figure 17 : Quotients risque (HQ) calculés pour l'ingestion de poussières prélevés dans 27 logements franciliens et pour 5 profils (bébé, bambin, enfant, adolescent et adulte), HQ_med quand la concentration médiane a été utilisée et HQ_max quand la concentration maximale a été utilisée

5.3 Conclusions sur la contamination en biocides des environnements intérieurs

Les résultats de la thèse de Claudia Paijens (2019) ont mis en évidence que des substances présentes dans le milieu récepteur, et qui avaient été sélectionnées pour leur usage fréquent dans le bâtiment et leur lixiviation par temps de pluie, avaient également une origine domestique (Paijens *et al.* 2021) qui a été sous-estimée dans les évaluations environnementales (Wieck *et al.* 2016; Kresmann *et al.* 2018; Wieck *et al.* 2018). Les résultats que nous avons mis en évidence dans les paragraphes 4 et 5 confirment effectivement 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. 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.

6 Étude des produits de transformation des biocides

La partie sur l'identification des TP des biocides a commencé en 2020 avec le stage bibliographique de Justine Flochlay et a continué en 2021 avec le stage de M2 d'Alexandre Bancourt, puis en 2022 avec le post-doctorat de Bertille Bonnaud. L'objectif de cette partie est de développer une méthodologie pour suivre le devenir des biocides dans l'environnement.

6.1 Méthode pour étudier les produits de transformation

6.1.1 Protocole de photodégradation mis en œuvre

Les biocides ont été dégradés sous UV grâce à un pilote de dégradation, illustré Figure 18. Le pilote est équipé de 3 lampes UVC à 253,7 nm de la marque Philips, d'une puissance de 16 watts chacune, refroidies à l'aide de deux ventilateurs. Le bécher de 50 mL est placé au plus près de ces lampes, à une distance de 17 cm et sous agitation magnétique, entouré d'une feuille d'aluminium. La solution aqueuse de biocide d'un volume initial de 35 mL est à une concentration de 1 mg/L pour tous les biocides, excepté pour le DFB, moins soluble dans l'eau, à une concentration de 0,2 mg/L. Des volumes de 0,5 mL ont été prélevés pour suivre la cinétique de dégradation des biocides à $t = 0, 30, 60, 90, 180$ et 360 minutes pour le DCOIT, DFB, IPBC et TB. Plus de points ont été prélevés pour les dégradations du CBZ, TEB et THB avec l'ajout de prélèvements à $t = 10$ min et 20 min.

6.1.2 Protocoles d'analyse des biocides et de leurs TP dans les eaux

Différents échantillons d'eaux usées (WWTP) et d'eaux souterraines (GW) ont été filtrés à 0,7 μm (GF/F Whatman®) puis extraits sur phase solide (SPE – Solid Phase Extraction). Cette étape utilise des cartouches préparées au laboratoire à partir des cartouches SPE Oasis® HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) de Waters™. À cette cartouche sont ajoutées plusieurs phases pour améliorer la sélectivité de celle-ci : ISOLUTE® ENV+ de Biotage®, SPE Strata X-AW (Anion Weak) de Phenomenex®, et SPE Strata X-CW (Cation Weak) de Phenomenex® selon le protocole de Huynh *et al.* (Huynh *et al.* 2021), puis analysés par UPLC-HRMS en utilisant un Vion ESI-IMS-QTOF (Waters) de la plate-forme PRAMMICS.

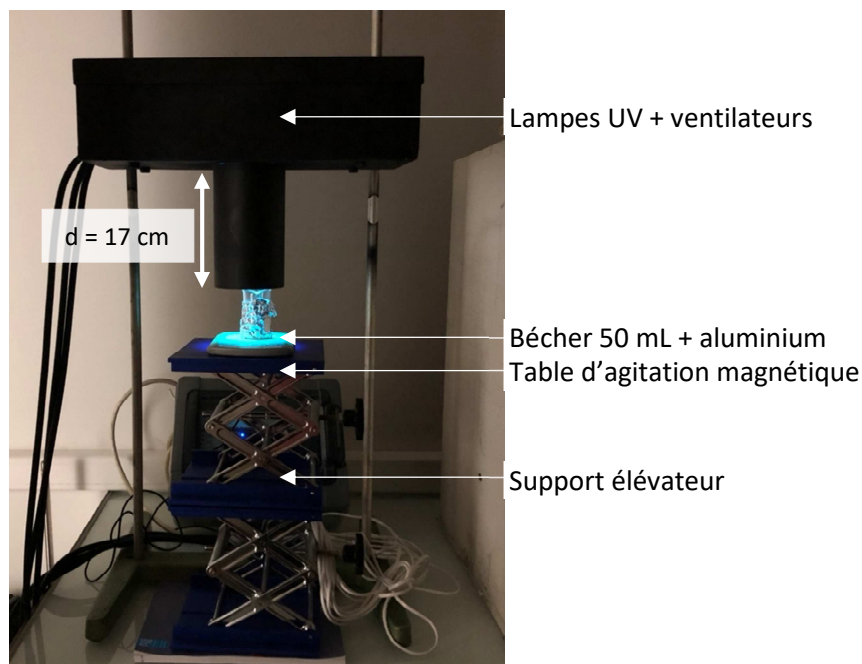


Figure 18 : Montage des expériences de photodégradation

Les échantillons ont été injectés en triplicats pour tenir compte de la variabilité des résultats du QTOF, et de manière aléatoire pour limiter l'effet des variations temporelles de l'instrument au cours de l'analyse. Les listes d'échantillons ont été randomisées à l'aide de la fonction Excel ALEA. Les données ont été acquises en mode MS^E pour obtenir des spectres MS/MS à basse et haute énergie, afin d'obtenir le plus d'informations possible. Les pics ont été traités en utilisant la détection de pics 4D, en tenant compte du RT, du rapport m/z , du temps de dérive (Drift Time - DT) et de la section transversale de collision (Collision Cross-Section - CCS). Le DT est le temps que met l'ion à traverser le tube de dérive traversé par un champ électrique et le CCS est une propriété physique des ions reflétant la forme des ions.

6.1.3 Traitement de données

Le logiciel utilisé pour traiter les données du spectromètre de masse est Unifi, développé par Waters.

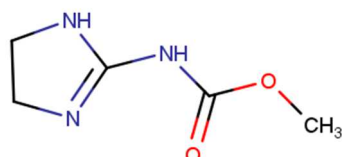
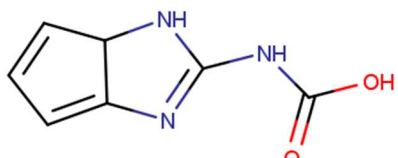
Pour pouvoir traiter des données fiables, une étape de prétraitement des données est nécessaire. En effet, les analyses HRMS produisent un nombre de données très élevé et l'identification des produits peut être faussée par le bruit de fond. Les blancs sont alors réalisés afin de pouvoir corriger les analyses des échantillons de biocides dégradés en éliminant les composés détectés dans les blancs. Lors de l'analyse suspecte, des composés peuvent être détectés à des intensités faibles. Ces composés identifiés sont donc éliminés manuellement dans le reste des échantillons qui sont détectés, eux aussi, à de faibles intensités.

Une fois ce premier tri effectué, le screening en mode suspect permet de détecter les composés présents dans les échantillons ayant une intensité minimale de 80 unités. En revanche, concernant le screening non ciblé, l'identification des sous-produits sera réalisée pour les pics ayant une intensité minimale de 1000 unités. En effet, les pics inconnus étant présents par milliers (aux alentours de 10 000), cette diminution des composés à étudier permet de réduire le temps de traitement.

Une première étape de l'analyse a été de réaliser une analyse suspecte des échantillons à partir d'une librairie personnelle, créée après l'étude bibliographique sur les TP déjà identifiés dans la littérature. Cette librairie contient 196 TP ainsi que les 29 biocides étudiés par le laboratoire, et renseigne des

informations telles que la structure de la molécule, le mode d'ionisation préférable, l'adduit et les fragments possibles. Il est aussi possible d'attribuer un « Item tag » à chaque composé, tel que « Transformation Product » ou « Biocide » afin de les retrouver plus facilement dans le logiciel. La structure du produit est donnée par un fichier au format « .mol ». Ces structures ont été dessinées grâce au logiciel MarvinSketch. Un extrait de cette librairie (sans les adduits, fragments et l'ionisation préférable) est présenté Tableau 10. Des valeurs de tolérance sont fixées pour l'identification des composés en mode suspect : pour le RT, cette valeur est de 0,2 min ; la masse est attribuée à un composé avec une incertitude de 5 ppm (pour l'attribution des fragments, 2 mDa d'erreur sont acceptés) ; et la CCS est donnée à 5% près.

Tableau 10 : Extrait de la librairie utilisée pour l'analyse en mode suspect : exemple de deux produits de la CBZ

Nom du produit	Item tag	Structure
CBZ_TP143	Transformation product	
CBZ_TP165	Transformation product	

Après avoir identifié certains composés en mode suspect, d'autres restent inconnus : l'objectif est de les identifier via l'analyse non-ciblée. Deux types de spectres de masse sont utilisés : à basse et haute énergie. Le premier type de spectre permet de détecter la molécule à identifier, alors que le second fournit les fragments de cette même molécule pour en déduire sa structure. Les seuils d'intensité des spectres à haute et basse énergie ont été fixés à des valeurs faibles, respectivement à 50 et 80 unités, afin de détecter le plus grand nombre possible de composants, et le nombre maximal de pics à conserver a été fixé à 20 000 par spectre. Concernant les masses, les pics correspondant à des masses entre 100 à 1000 Da sont conservés. Lors de ce mode de détection, le logiciel présente les composés inconnus selon les différents paramètres mesurés lors de l'analyse : la masse, le RT, la CCS, le DT et l'intensité du pic de détection. Chaque composé détecté dispose de son spectre de masse à basse et haute énergie. Grâce à ces données, le logiciel Unifi permet de proposer des structures probables des composés en les croisant à plusieurs bases de données. En plus des structures, la formule brute, l'indice de confiance et le nombre de fragments en commun sont précisés. Une autre fonctionnalité du logiciel utile à l'identification des TPs est le mode « Transformations ». Dans ce mode, il est possible de préciser au logiciel des transformations susceptibles d'être subies par la molécule (dans notre cas le biocide). Les transformations sélectionnées sont celles susceptibles d'avoir lieu lors de la photolyse : désaturation, réduction, oxydation, déshydratation, décarbonylation, décarboxylation, méthylation et d'autres. Lorsque les masses correspondent, des propositions de transformation sont alors faites par le logiciel. Le site MetFrag a été utilisé pour vérifier des hypothèses sur les structures probables des TPs. Ce site utilise les résultats de la spectrométrie de masse, plus précisément les fragments des spectres MS/MS, pour proposer la structure de la molécule mère.

6.2 Résultats

6.2.1 Dégradations en laboratoire

6.2.1.1 Cinétiques de dégradation

L'efficacité de la dégradation des substances biocides par les ultraviolets au cours de l'expérience a été étudiée. La Figure 19 représente le pourcentage de dégradation calculé grâce à l'intensité du signal entre le moment initial et après exposition aux ultraviolets durant 6 heures. La TB est le seul composé qui est totalement éliminé durant l'irradiation, suivi du DFB (75 %) et du DCOIT (63 %). La CBZ et le TEB ont été dégradés dans des proportions similaires (52 % et 51 % respectivement) alors que l'IPBC et le THB, des composés issus des mêmes familles respectives que les biocides précédents, présentent des taux de dégradation beaucoup plus faibles (16 % et 14 % respectivement).

Pour traduire la vitesse de dégradation des composés, en plus du taux de dégradation précédemment calculé, les temps de demi-vie ($T_{1/2}$) ont été déterminés. Le biocide ayant un temps de demi-vie le plus court, en plus d'être le seul à s'être dégradé en totalité, est la TB avec un temps de demi-vie de $13 \pm 0,2$ min. Ensuite, le DFB a le deuxième temps de demi-vie le plus court (196 ± 20 min), s'en suivent le DCOIT (299 ± 25 min), le TEB (323 ± 16 min) et le THB (1204 ± 67 min). Le temps de demi-vie de l'IPBC n'a pas pu être calculé à cause d'un coefficient de corrélation trop faible lors de la régression linéaire.

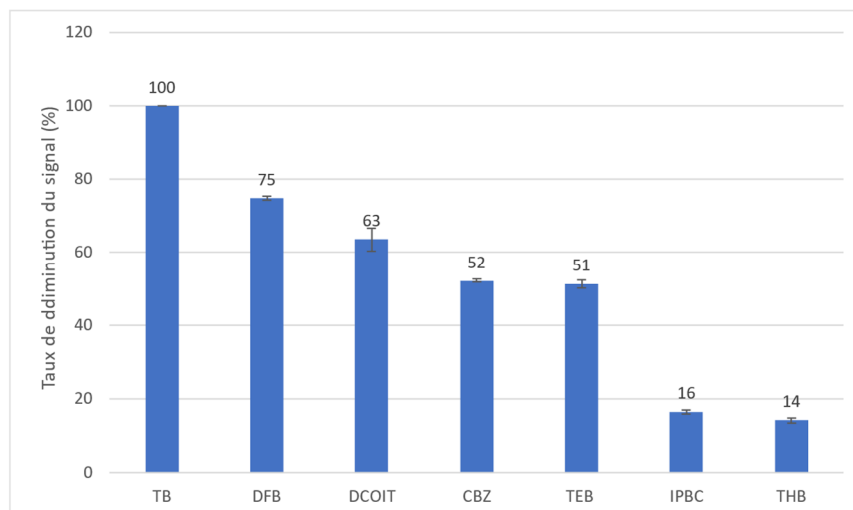


Figure 19 : Pourcentage de dégradation des biocides sous irradiation UV durant 6 heures

6.2.1.2 Identification des TP en mode suspect

Les TP ont ensuite été identifiés à l'aide la méthode d'analyse en mode suspect. Les résultats de la terbutryne sont présentés Figure 20. Comme pressenti après le calcul du temps de demi-vie, le biocide s'est dégradé rapidement pour atteindre une intensité nulle aux alentours de 100 minutes d'exposition. Cette dégradation a entraîné la formation de deux produits majeurs : le TP 196 et le TP 212 qui sont les plus intenses. D'autres TP ont été identifiés à des intensités plus faibles et avec des répétabilités moins fiables que pour les composés précédents : TP 155, TP 168, TP 226 et TP 184. Le TP 258, lui, voit son intensité diminuer avec le temps, en ayant un pic maximal au temps initial. Nous pouvons formuler plusieurs hypothèses sur sa présence : la TB présente dans la solution mère peut s'être dégradée en cette molécule avant l'expérience de photodégradation. Mais les conditions de conservation (réfrigérateur, obscurité) semblent limiter ce phénomène. Une autre possibilité est que le composé commercialisé ne soit pas assez pur (98%) et contiendrait déjà des TP. Un dernier scénario envisageable est la dégradation rapide du biocide du TB en TP 258 au contact de l'air ou de la lumière du laboratoire lors de la préparation de la solution à dégrader. Finalement, le TP 258 suit un profil de

dégradation proche de celui de la TB, et est totalement dégradé au bout des six heures d'irradiation. Sept des huit TP présents dans la librairie ont été détectés lors de cette analyse.

Il est aussi possible de représenter la dégradation du biocide et la formation de ses TP sous forme de graphique en barres, représenté Figure 21, moyennant les deux réplicats. Cette façon d'exprimer les résultats peut porter à confusion sur le fait que le bilan n'est pas complet. En effet, l'intensité finale n'est pas égale à celle de l'intensité initiale. Deux raisons à cela : la première raison est que la TB a pu se dégrader en des sous-produits non détectés à cause de leur intensité trop faible. La seconde, la plus importante, est que tous les composés ne sont pas détectés de la même manière. En effet, pour une même concentration, les intensités de deux composés différents ne seront pas forcément équivalentes.

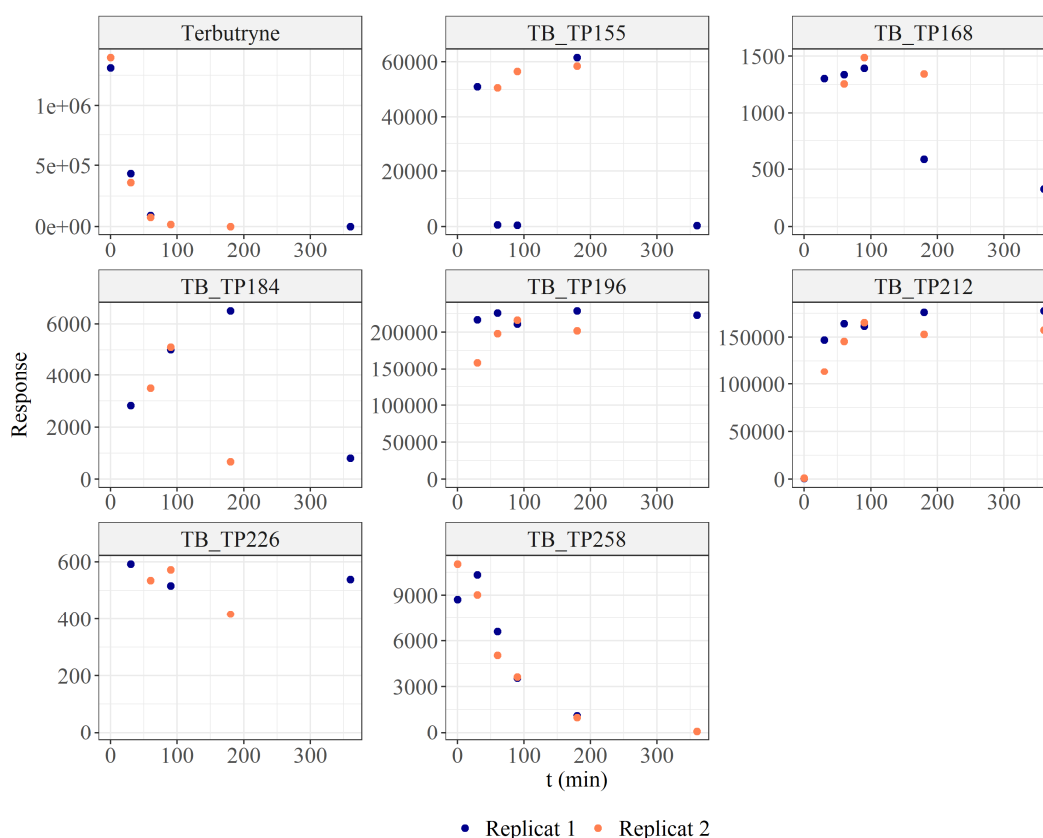


Figure 20 : Dégradation de la TB et formation de ses sous-produits

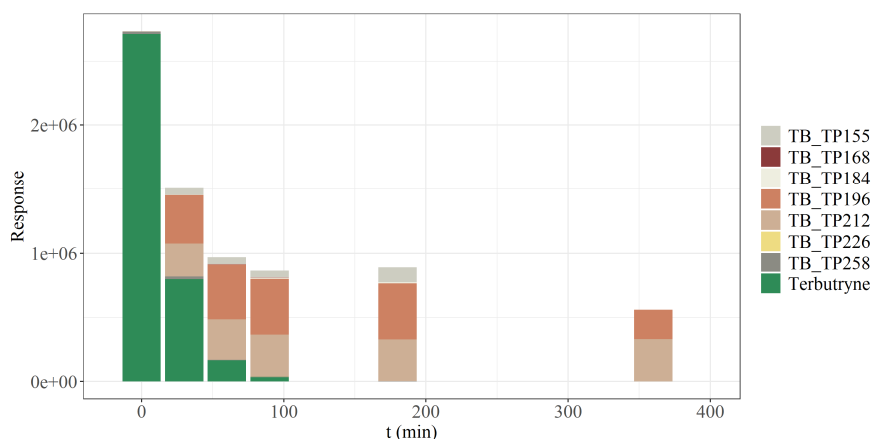


Figure 21 : Cinétique de dégradation de la TB et de formation de ses sous-produits

L'ensemble des résultats concernant les autres composés sont présentés Tableau 11, qui répertorie l'ensemble des TPs identifiés par analyse suspecte. Pour ces molécules, contrairement à la TB (7 TPs identifiés/8 présents dans la librairie), une faible part des produits potentiellement formés a été détectée lors de l'analyse. Ce résultat est dû à une raison principale : les produits présents dans la librairie ne sont pas obligatoirement connus pour être formés par photolyse UV, mais aussi par biodégradation, par oxydation, ou encore par photolyse UV couplée à l'H₂O₂. Il est donc normal de ne pas retrouver la totalité des molécules. L'étude de l'IPBC, qui a été faiblement dégradé durant la photolyse, n'a pas permis d'identifier de TPs.

Tableau 11 : Résumé des TPs identifiés en analyse suspecte

Biocide	TPs identifiés	Nombre de TPs identifiés/nombre présents dans la librairie
CBZ	CBZ_TP133	1/13
DCOIT	DCOIT_TP172, OIT_TP216, OIT_TP130	3/6
DFB	DFB_TP158	1/5
IPBC	/	0/0
TEB	TEB_TP242, TEB_TP274, TEB_TP3, TEB_TP32, TEB_TP324d, TEB_TP38	6/25
THB	THB_TP119, THB_TP147, THB_TP162, THB_TP163	4/7

6.2.1.3 Recherche de nouveaux TPs en mode non ciblé

Ensuite, nous avons appliqué le mode non ciblé aux échantillons issus de la dégradation des biocides afin de d'identifier d'éventuels nouveaux produits de transformation.

Terbutryne

Après avoir identifié de nombreux composés par analyse suspecte, l'analyse non-ciblée n'a pas permis de déceler de nouveaux composés.

Tébuconazole

Grace aux fonctionnalités d'identification de produits inconnus par analyse non-ciblée, il a été possible d'identifier des TPs non répertoriés dans la littérature pour plusieurs des biocides étudiés. À commencer par le TEB dont le chromatogramme de l'échantillon dégradé 6 heures aux ultraviolets est représenté Figure 22. Le pic majoritaire, pour RT = 13,25 min, est le pic du TEB.

Ensuite, plusieurs composés ont été détectés, dont les 4 composés les plus intenses : RT = 7,73 min ; RT = 8,52 min ; RT = 8,85 min ; RT = 12,82 min. En réalité, les trois premières molécules ont été reconnues par le logiciel à travers la librairie en analyse suspecte, mais détectées en étant la même molécule, surnommée TEB_TP290, illustré Figure 23. Nous avons donc ici affaire à des isomères : les masses sont identiques, la CCS et le DT sont proches voir même égales pour les composés en RT = 8,52 min et RT = 8,85 min, seul le RT varie réellement.

Le composé B ayant le RT le plus faible, sa polarité serait la plus élevée des trois. Nous pouvons émettre l'hypothèse que l'alcool présent sur le cycle benzénique peut se positionner en ortho, meta ou para, ce qui pourra influencer sur la polarité de la molécule. De plus, on remarque que le composé A présente un pic plus intense que les deux autres isomères. Nous pouvons émettre l'hypothèse que celui-ci a été formé par substitution nucléophile du chlore présent en para du cycle benzénique du TEB. Il aura alors la structure présentée Figure 23.

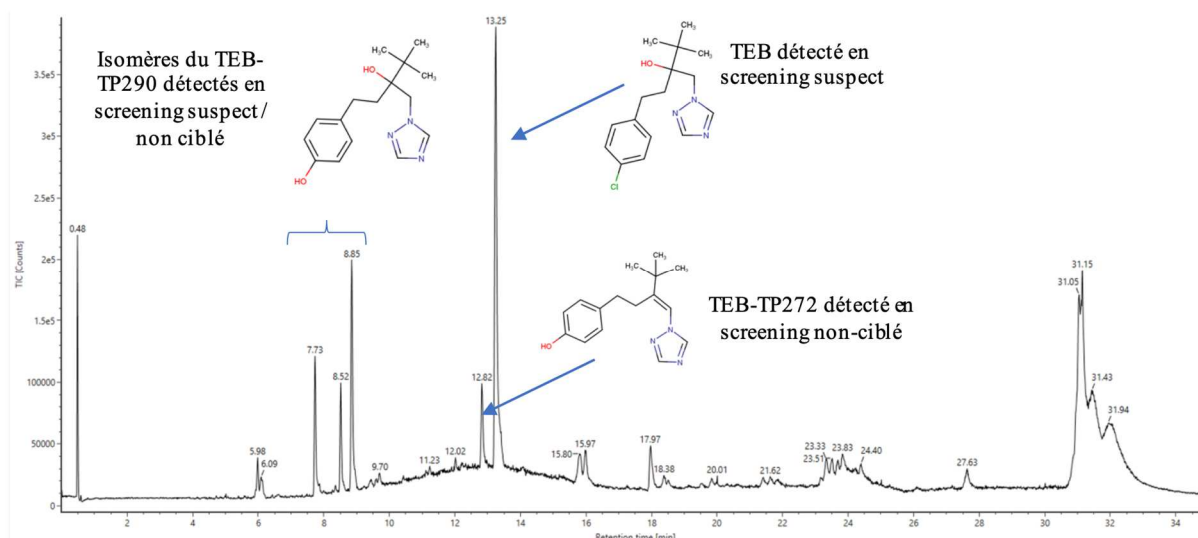


Figure 22 : Chromatogramme de l'échantillon de TEB dégradé six heures aux ultraviolets

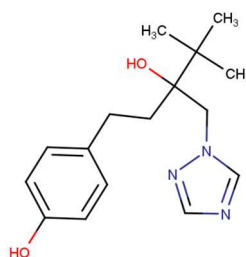


Figure 23 : Structure du TEB_TP290

Tableau 12 : Résultats analytiques des trois isomères du TEP_TP290

Composé	m/z mesurée	RT (min)	CCS (Å)	DT (ms)	Intensité
TEB_TP290A	290,1859	8,85	165,43	3,86	88 478
TEB_TP290B	290,1858	7,73	169,81	4,05	47 910
TEB_TP290C	290,1856	8,52	165,46	3,87	15 357

Tableau 13 : Résultats analytiques des deux isomères du TEB_TP272

Composé	m/z mesurée	RT (min)	CCS (Å)	DT (ms)	Intensité
TEB_TP272A	272,1750	8,52	162,97	3,75	22 551
TEB_TP272B	272,1753	12,82	163,55	3,77	38 431

Le RT du composé TEB_TP272A est identique à celui du composé TEB_TP290C. Cette information capitale nous permet d'en déduire qu'il s'agit d'un fragment cationique de ce dernier, formé par la perte d'un groupe -OH. L'étude des fragments nous a permis de savoir que le groupe éliminé est celui présent sur la chaîne carbonée.

Les structures possibles du TEB_272B sont présentées Figure 24. Plusieurs critères peuvent être pris en compte pour déterminer laquelle des deux structures sera la plus majoritaire : la règle de Zaitsev, ou encore la présence de liaisons conjuguées. La première règle ne peut pas être utilisée dans notre cas : pour les deux structures, la double liaison est substituée le même nombre de fois. Cependant, pour la structure (b), on peut remarquer la présence d'une liaison conjuguée entre la double liaison créée par déshydratation, et le doublet non liant de l'azote, ce qui rend la molécule plus stable. On peut observer sur la Figure 25 : Profil de dégradation du TEB et formation de ses sous-produits identifiés par analyse non-ciblée une dégradation linéaire du TEB, tout comme la formation de ses sous-produits qui ont été identifiés par analyse non ciblée.



Figure 24 : Structures possibles du TEB_TP272B

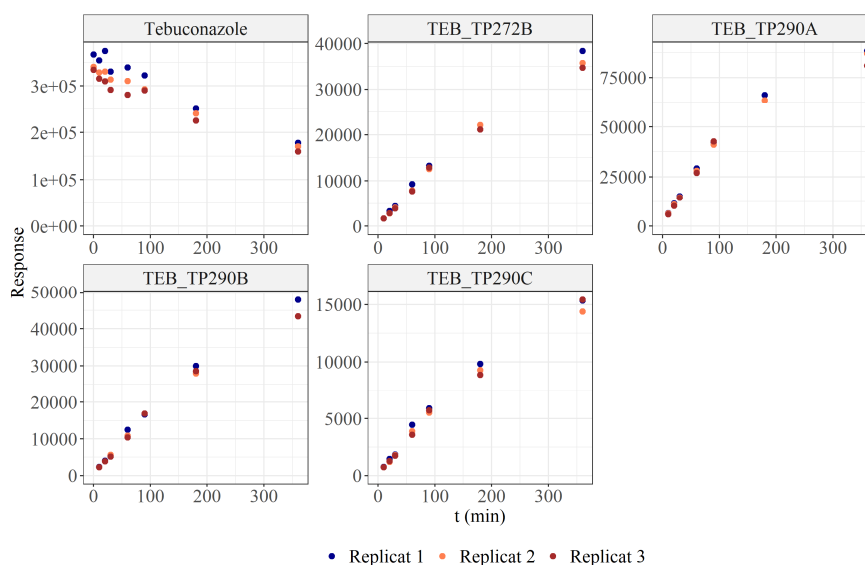


Figure 25 : Profil de dégradation du TEB et formation de ses sous-produits identifiés par analyse non-ciblée (réplicats d'analyse 1,2 et 3)

La Figure 26 présente graphiquement les dégradations des nouveaux composés identifiés mais aussi de ceux identifiés à partir de la librairie. L'intensité totale des composés augmente avec le temps, avec deux paliers pouvant être distingués entre 60 et 90 min, et entre 180 et 360 min. Tout comme précédemment, ces variations sont dues à la variabilité de la réponse de l'appareil suivant le composé. On observe tout de même une diminution du signal pour le biocide, et une augmentation de la réponse pour ses TP.

Thiabendazole

Pour le THB, trois TP ont été identifiés par analyse non ciblée, répertoriés Tableau 14 et dont l'évolution au cours de l'irradiation est présentée Figure 27. Le THB_TP218 a une différence de masse avec le biocide de $m/z = 16$, masse de O ou de CH_4 . La modification la plus probable est l'oxydation du soufre. Le THB_TP177 et le THB_TP165 peuvent être formé par une voie qui reste encore à déterminer, et leur structure reste à vérifier.

Carbendazime

L'étude de la CBZ a mis en lumière deux produits inconnus, dont les paramètres sont présentés Tableau 15 et leur profil de formation/dégradation Figure 28.

Pour le CBZ_TP160, la première remarque est que sa détection est maximale à t_0 , avant irradiation, et que l'intensité du signal diminue tout le long de la photolyse. Il est possible que cela soit causé par une pureté trop faible du standard analytique utilisé pour faire la solution à dégrader (98,7 %). Mais en prenant en compte le RT de celui-ci, on remarque qu'il est le même que celui de la molécule mère, la CBZ. Nous n'avons donc pas affaire ici à un TP formé par photolyse mais à une molécule qui a été formée dans la source du spectromètre de masse.

Le second, nommé CBZ_TP237, est bien un TP, dont la structure est présentée Figure 30. D'après (Temgoua *et al.* 2021), l'azote central de la CBZ peut perdre son atome d'hydrogène et devenir réactif. Il est alors possible de former un dimère lorsque les deux azotes se lieront d'une liaison simple. Une fois le dimère formé, il peut à son tour être dégradé pour finalement former le composé CBZ_TP237.

Par étude des fragments du spectre haute énergie, la formule du fragment cationique a été proposée Figure 29 : Structure du CBZ_TP160.

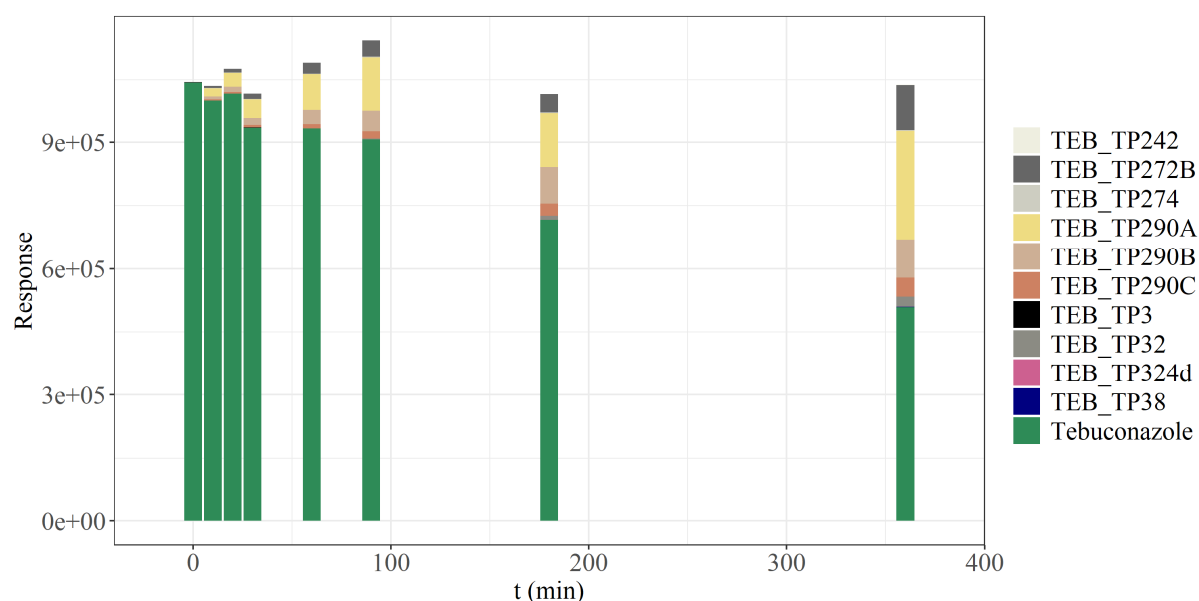
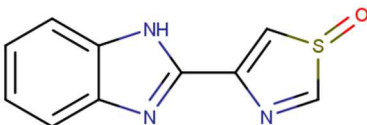
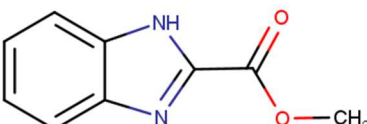
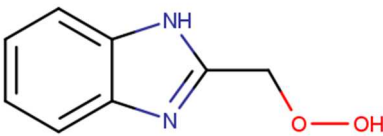


Figure 26 : Graphique à barres de la dégradation du TEB et la formation de ses sous-produits

Tableau 14 : Produits de transformation identifiés par analyse non-ciblée

Composé	m/z mesurée	Structure
THB_TP218	218,0381	
THB_TP177	177,0657	
THB_TP165	165,0659	

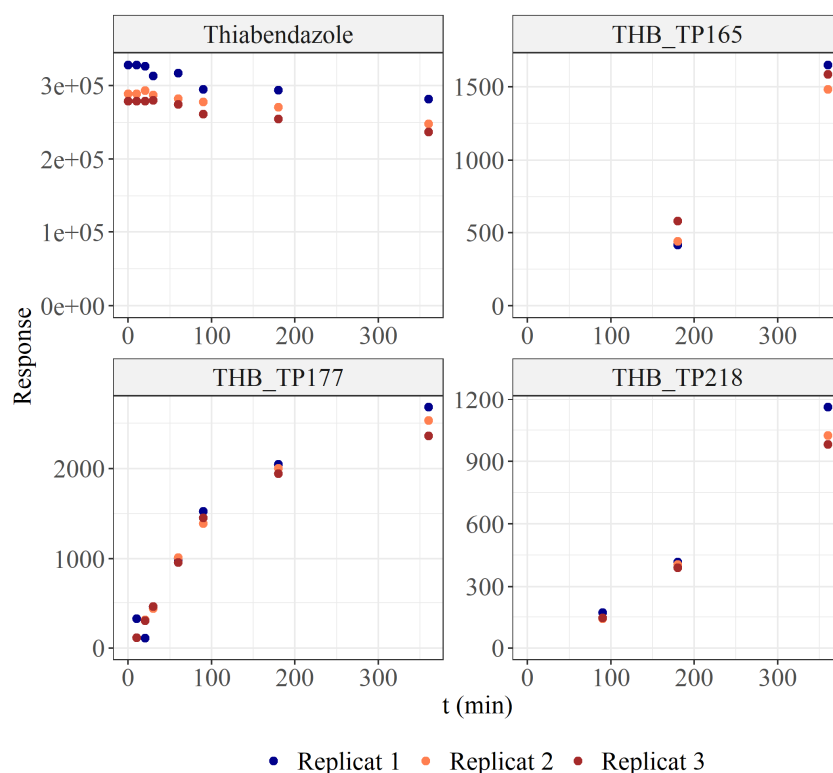


Figure 27 : Formation des sous-produits du THB identifiés par analyse non-ciblée

Tableau 15 : Paramètres des composés détectés pour la CBZ

Composé	m/z mesurée (Da)	RT (min)
CBZ	192,0763	3,53
CBZ_TP160	160,0501	3,52
CBZ_TP237	237,0615	6,39

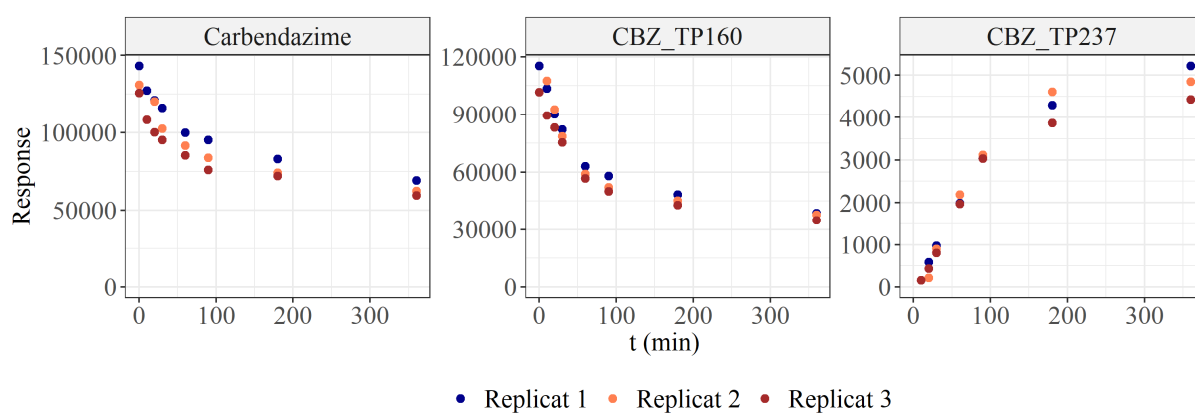


Figure 28 : Profil de formation/dégradation associés à l'analyse de la CBZ (réplicats d'analyse 1,2 et 3)

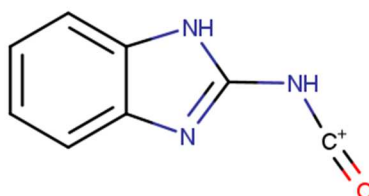


Figure 29 : Structure du CBZ_TP160

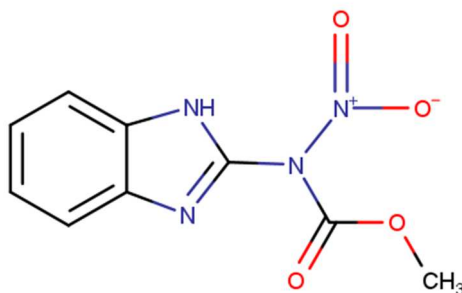


Figure 30 : Structure proposée du CBZ_TP237

Diflubenzuron

Enfin, pour le DFB, un TP a été identifié : le DFB_TP293, dont la structure est présentée Figure 31.

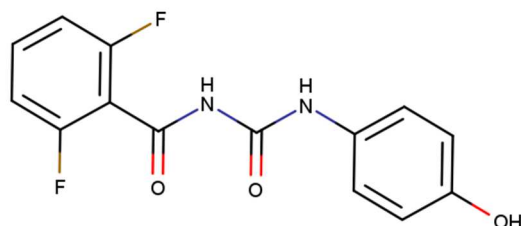


Figure 31 : Structure proposée du DFB_TP293

Ce produit a été formé par substitution nucléophile du chlore avec un groupement -OH. Son profil de formation ainsi que le profil de dégradation du DFB sont présentés Figure 32.

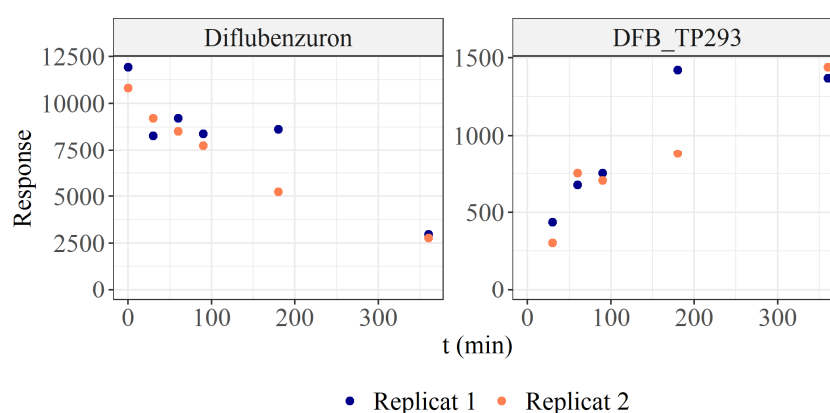


Figure 32 : Formation du DFB_TP293 et dégradation du DFB

Finalement, différents niveaux de confiance peuvent être attribués suite à l'identification de ces nouveaux TP (Tableau 16). Le DFB_TP293 est celui ayant l'indice de confiance le plus élevé car sa structure a été retrouvée dans une librairie présente dans Unifi. L'indice de confiance 3 regroupe la plupart des composés car ils sont issus de l'étude des spectres de masse (plus particulièrement les fragments). L'indice de confiance 4 a été attribué pour les isomères du TEB_TP290 car la position du groupe alcool n'est pas déterminée.

Tableau 16 : Niveaux de confiance attribués à l'identification des nouveaux TP, suivant l'échelle de Schymanski

Niveau de confiance	CBZ_TP237, DFB_TP293, TEB_TP272, THB_TP218, THB_TP177, THB_TP165	TEB_TP290B,C
1 : Confirmation par un standard		
2 : Proposition de structure par étude spectrale et/ou correspondance avec une librairie spectrale	✓	
3 : Structures possibles, manque d'information pour structure exacte		✓
4 : Connaissance de la formule brute, doute sur la structure		
5 : Connaissance seulement de la masse		

6.2.2 Produits de transformation dans des eaux réelles

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 33 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.

Il est important de noter que le mode non ciblé ne permet, pour l'instant, de supposer que les TP sont présents dans l'échantillon mais il faudrait ensuite le vérifier par des méthodes ciblées.

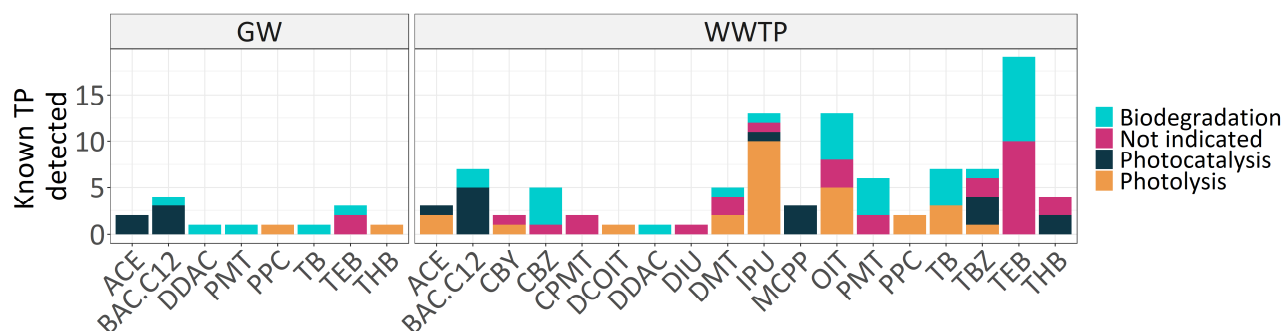


Figure 33 : Produits de transformation de biocides détectés dans des eaux de nappe (GW) et eaux usées (WWTP)

6.3 Conclusion sur le suivi des produits de transformation

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.

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. Ce travail a été valorisé sous forme de poster à la conférence Micropol & Ecohazard de l'IWA (Bonnaud *et al.*, 2022)

7 Conclusions et perspectives

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 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. Mais ces émissions urbaines de biocides et leur incidence sur les milieux récepteurs sont peu documentées.

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 TPs 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.).**

Références bibliographiques

- Amsler E, Aerts O, Raison-Peyron N, Debons M, Milpied B, Giordano-Labadie F, Waton J, Ferrier-Le Bouëdec MC, Lartigau I, Pecquet C, Assier H, Avenel-Audran M, Bernier C, Castelain F, Collet E, Crépy M-N, Genillier N, Girardin P, Pralong P, Tetart F, Vital-Durand D, Soria A, Barbaud A, of Dermatology on behalf of the DAG (DAG) of the FS (2017). Airborne Allergic Contact Dermatitis Caused by Isothiazolinones in Water-Based Paints: A Retrospective Study of 44 Cases. *Contact Dermatitis* **77**, 163–170. doi:10.1111/cod.12795
- Anadón A, Martínez-Larrañaga MR, Martínez MA (2009). Use and Abuse of Pyrethrins and Synthetic Pyrethroids in Veterinary Medicine. *The Veterinary Journal* **182**, 7–20. doi:10.1016/j.tvjl.2008.04.008
- 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.
- ANSES (2018). Synthèse des données de surveillance du Fipronil.
- Aodah AH, Bakr AA, Booq RY, Rahman MJ, Alzahrani DA, Alsulami KA, Alshaya HA, Alsuabeyl MS, Alyamani EJ, Tawfik EA (2021). Preparation and Evaluation of Benzalkonium Chloride Hand Sanitizer as a Potential Alternative for Alcohol-Based Hand Gels. *Saudi Pharmaceutical Journal* **29**, 807–814. doi:10.1016/j.jsps.2021.06.002
- Auburtin G, Lecomte J, Moreau J (2005). L'utilisation des biocides en milieu domestique et la perception des risques liés à cette utilisation dans une population française.
- Ayaki M, Iwasawa A, Inoue Y (2010). Toxicity of Antiglaucoma Drugs with and without Benzalkonium Chloride to Cultured Human Corneal Endothelial Cells. *Clinical Ophthalmology*, 1217. doi:10.2147/OPHTH.S13708
- Bandow N, Gartiser S, Ilvonen O, Schoknecht U (2018). Evaluation of the impact of construction products on the environment by leaching of possibly hazardous substances. *Environmental Sciences Europe* **30**, 14. doi:10.1186/s12302-018-0144-2
- Bennett B, Workman T, Smith MN, Griffith WC, Thompson B, Faustman EM (2019). Longitudinal, Seasonal, and Occupational Trends of Multiple Pesticides in House Dust. *Environmental Health Perspectives* **127**, 017003. doi:10.1289/EHP3644
- Béranger R, Hardy EM, Binter A-C, Charles M-A, Zaros C, Appenzeller BMR, Chevrier C (2020). 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**, 22–33. doi:10.1016/j.ijheh.2019.10.010
- Bergé A, Gasperi J, Rocher V, Gras L, Coursimault A, Moilleron R (2014). Phthalates and alkylphenols in industrial and domestic effluents: Case of Paris conurbation (France). *Science of The Total Environment* **488–489**, 26–35. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.04.081
- Bilal M, Iqbal HMN (2019). An Insight into Toxicity and Human-Health-Related Adverse Consequences of Cosmeceuticals — A Review. *Science of The Total Environment* **670**, 555–568. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.03.261

- Blanchard O, Glorennec P, Mercier F, Bonvallot N, Chevrier C, Ramalho O, Mandin C, Bot BL (2014). Semivolatile Organic Compounds in Indoor Air and Settled Dust in 30 French Dwellings. *Environmental Science & Technology* **48**, 3959–3969. doi:10.1021/es405269q
- Bollmann UE, Fernández-Calviño D, Brandt KK, Storgaard MS, Sanderson H, Bester K (2017a). Biocide Runoff from Building Facades: Degradation Kinetics in Soil. *Environmental Science & Technology* **51**, 3694–3702. doi:10.1021/acs.est.6b05512
- Bollmann UE, Minelgaite G, Schlüsener M, Ternes T, Vollertsen J, Bester K (2016a). Leaching of Terbutryn and Its Photodegradation Products from Artificial Walls under Natural Weather Conditions. *Environmental Science & Technology* **50**, 4289–4295. doi:10.1021/acs.est.5b05825
- Bollmann UE, Minelgaite G, Schlüsener M, Ternes T, Vollertsen J, Bester K (2016b). Leaching of Terbutryn and Its Photodegradation Products from Artificial Walls under Natural Weather Conditions. *Environmental Science & Technology* **50**, 4289–4295. doi:10.1021/acs.est.5b05825
- Bollmann UE, Minelgaite G, Schlüsener M, Ternes T, Vollertsen J, Bester K (2017b). Photodegradation of octylisothiazolinone and semi-field emissions from facade coatings. *Scientific Reports* **7**, 41501. doi:10.1038/srep41501
- Bollmann UE, Minelgaite G, Schlüsener M, Ternes TA, Vollertsen J, Bester K (2017c). Photodegradation of octylisothiazolinone and semi-field emissions from facade coatings. *Scientific Reports* **7**, 41501. doi:10.1038/srep41501
- Bollmann UE, Tang C, Eriksson E, Jönsson K, Vollertsen J, Bester K (2014a). Biocides in urban wastewater treatment plant influent at dry and wet weather: Concentrations, mass flows and possible sources. *Water Research* **60**, 64–74. doi:10.1016/j.watres.2014.04.014
- Bollmann UE, Vollertsen J, Carmeliet J, Bester K (2014b). Dynamics of biocide emissions from buildings in a suburban stormwater catchment – Concentrations, mass loads and emission processes. *Water Research* **56**, 66–76. doi:10.1016/j.watres.2014.02.033
- Bonmatin J-M, Giorio C, Girolami V, Goulson D, Kreutzweiser DP, Krupke C, Liess M, Long E, Marzaro M, Mitchell EAD, Noome DA, Simon-Delso N, Tapparo A (2015). Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil. *Environmental Science and Pollution Research* **22**, 35–67. doi:10.1007/s11356-014-3332-7
- Bonnaud B, Bancourt A, Mebold E, Huynh N, Roux JL, Moilleron R, Bressy A (2022). Determination of biocide transformation products using suspect and non-target screenings by high-resolution mass spectrometry. In 12th Micropol & Ecohazard Conference 2022. Available at: <https://hal-enpc.archives-ouvertes.fr/hal-03699250> [accessed 1 July 2022]
- Bourgin M, Beck B, Boehler M, Borowska E, Fleiner J, Salhi E, Teichler R, von Gunten U, Siegrist H, Mc Ardell C (2018). Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water Research* **129**, 486–498. doi:10.1016/j.watres.2017.10.036
- Bragança I, Mucha A, Tomasino M, Santos F, Lemos P, Delerue-Matos C, Domingues V (2019). Deltamethrin impact in a cabbage planted soil: Degradation and effect on microbial community structure. *Chemosphere* **220**, 1179–1186. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.01.004

Bressy A, Caupos É, Garrigue-Antar L, Mailler R, Marconi A, Mazerolles R, Morin C, Paulic L, Zedek S, Neveu P, Moilleron R (2019). Estimation des sources, des flux et des impacts de produits cosmétiques dans le milieu récepteur. Livrable 4.2 du projet Cosmet'eau.

Bressy A, Paijens C, Tedoldi D, Frère B, Mailler R, Rocher V, Moilleron R (2021). How to estimate biocide mass loads in urban water discharges and their impact on the river contamination? In '17th International Conference on Environmental Science and Technology'. (Athens, Greece) Available at: <https://hal.science/hal-03429502> [accessed 14 May 2024]

Bressy A, Paijens C, Tedoldi D, Frere B, Mailler R, Rocher V, Moilleron R (2022). Transfert de biocides de la ville vers le milieu aquatique :exemple de l'agglomération parisienne: Biocide transfer from the city to the aquatic environment: the example of the Paris conurbation. *Techniques Sciences Méthodes*, 47–91. doi:10.36904/tsm/202112047

Bryld LE, Agner T, Rastogi SC, Menné T (1997). Iodopropynyl Butylcarbamate: A New Contact Allergen. *Contact Dermatitis* **36**, 156–158. doi:10.1111/j.1600-0536.1997.tb00400.x

Bucheli TD, Müller SR, Heberle S, Schwarzenbach RP (1998). Occurrence and Behavior of Pesticides in Rainwater, Roof Runoff, and Artificial Stormwater Infiltration. *Environmental Science & Technology* **32**, 3457–3464. doi:10.1021/es980317n

Burkhardt M, Kupper T, Hean S, Haag R, Schmid P, Kohler M, Boller M (2007). Biocides used in building materials and their leaching behavior to sewer systems. *Water Science and Technology* **56**, 63–67. doi:10.2166/wst.2007.807

Burkhardt M, Zuleeg S, Vonbank R, Bester K, Carmeliet J, Boller M, Wangler T (2012). Leaching of Biocides from Façades under Natural Weather Conditions. *Environmental Science & Technology* **46**, 5497–5503. doi:10.1021/es2040009

Burkhardt M, Zuleeg S, Vonbank R, Schmid P, Hean S, Lamani X, Bester K, Boller M (2011). Leaching of additives from construction materials to urban storm water runoff. *Water Science and Technology* **63**, 1974–1982. doi:10.2166/wst.2011.128

Burri NM, Weatherl R, Moeck C, Schirmer M (2019). A Review of Threats to Groundwater Quality in the Anthropocene. *Science of The Total Environment* **684**, 136–154. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.05.236

Butkovskiy A, Rijnaarts HHM, Zeeman G, Hernandez Leal L (2016). Fate of personal care and household products in source separated sanitation. *Journal of Hazardous Materials* **320**, 427–434. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.08.059

Canavez ADPM, de Oliveira Prado Corrêa G, Isaac VLB, Schuck DC, Lorencini M (2021). Integrated Approaches to Testing and Assessment as a Tool for the Hazard Assessment and Risk Characterization of Cosmetic Preservatives. *Journal of Applied Toxicology* **41**, 1687–1699. doi:10.1002/jat.4156

Choi SM, Roh TH, Lim DS, Kacew S, Kim HS, Lee B-M (2018). Risk Assessment of Benzalkonium Chloride in Cosmetic Products. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B* **21**, 8–23. doi:10.1080/10937404.2017.1408552

Corcellas C, Feo ML, Torres JP, Malm O, Ocampo-Duque W, Eljarrat E, Barceló D (2012). Pyrethroids in human breast milk: occurrence and nursing daily intake estimation. *Environment International* **47**, 17–22. doi:10.1016/j.envint.2012.05.007

CRESS- Epidemiology statistics Courbes de croissance 2018. *Centre of Research in Epidemiology and Statistics Sorbonne Paris Cité - CRESS UMR1153*. Available at: <https://cress-umr1153.fr/index.php/courbes-carnet-de-sante/> [accessed 28 August 2023]

Cruz JM (2015). Etude de la contamination par les pesticides des milieux eau, air et sols: développement de nouveaux outils et application à l'estuaire de la Gironde. , 485.

Cunff JL, Tomašić V, Gomzi Z (2018). Photocatalytic degradation of terbuthylazine: Modelling of a batch recirculating device. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **353**, 159–170. doi:10.1016/j.jphotochem.2017.11.020

Cycoń M, Piotrowska-Seget Z (2016). Pyrethroid-Degrading Microorganisms and Their Potential for the Bioremediation of Contaminated Soils: A Review. *Frontiers in Microbiology* **7**. doi:10.3389/fmicb.2016.01463

Deroubaix J-F, Carré C, Coulibali L, de Gouvello B, Neveu P, Moilleron R, Bressy A (2018). Identification des mécanismes de changement de perceptions et de pratiques concernant les produits cosmétiques ? Livrable 4.1 du projet Cosmet'eau. Livrable du projet Cosmet'eau.

Deshayes S, Eudes V, Bigourie M, Droguet C, Moilleron R (2017). Alkylphenol and phthalate contamination of all sources of greywater from French households. *Science of The Total Environment* **599–600**, 883–890. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.05.038

Deziel NC, Colt JS, Kent EE, Gunier RB, Reynolds P, Booth B, Metayer C, Ward MH (2015). Associations between self-reported pest treatments and pesticide concentrations in carpet dust. *Environmental Health* **14**, 27. doi:10.1186/s12940-015-0015-x

Dolatabadi M, Naidu H, Ahmadzadeh S (2021). A Green Approach to Remove Acetamiprid Insecticide Using Pistachio Shell-Based Modified Activated Carbon; Economical Groundwater Treatment. *Journal of Cleaner Production* **316**, 128226. doi:10.1016/j.jclepro.2021.128226

Donner E, Eriksson E, Revitt Dm, Scholes L, Lützhøft H-CH, Ledin A (2010). Presence and fate of priority substances in domestic greywater treatment and reuse systems. *Science of The Total Environment* **408**, 2444–2451. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.02.033

Drake JA, Carrucan A, Jackson WR, Cavagnaro TR, Patti AF (2015). Biochar application during reforestation alters species present and soil chemistry. *Science of The Total Environment* **514**, 359–365. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.02.012

Erich SJF, Baukh V (2016). Modelling biocide release based on coating properties. *Progress in Organic Coatings* **90**, 171–177. doi:10.1016/j.porgcoat.2015.10.009

Eriksson E, Auffarth K, Henze M, Ledin A (2002). Characteristics of grey wastewater. *Urban Water* **4**, 85–104. doi:10.1016/S1462-0758(01)00064-4

Escolà Casas M, Nielsen TK, Kot W, Hansen LH, Johansen A, Bester K (2017). Degradation of mecoprop in polluted landfill leachate and waste water in a moving bed biofilm reactor. *Water Research* **121**, 213–220. doi:10.1016/j.watres.2017.05.031

European Parliament and Council (2012). 'Regulation (EU) No 528/2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products. Off J Eur Union L 167:1–122'

Fares NV, Hassan YAA, Hussein LA, Ayad MF (2021). Determination of Fungicides' Residues and Their Degradation Kinetics in Orange Tree Fruits Using Liquid Chromatography – Tandem Mass Spectrometry

Coupled with QuEChERS Method. *Microchemical Journal* **168**, 106376. doi:10.1016/j.microc.2021.106376

Ferrer I, Barceló D (2001). Identification of a new degradation product of the antifouling agent Irgarol 1051 in natural samples. *Journal of Chromatography A* **926**, 221–228. doi:10.1016/S0021-9673(01)01068-8

Fortin M-C, Bouchard M, Carrier G (2009). Comparison of the urinary excretion of biomarkers of exposure to pyrethroids and pyrethrins between residents of urban and rural areas of the province of Quebec, Canada. *Revue D'épidémiologie Et De Santé Publique* **57**, 395–401. doi:10.1016/j.respe.2009.08.009

Franc M, Liénard E, Jacquet P, Bonneau S, Navarro C, Bouhsira E (2015). Efficacy of a New Combination of Fipronil and Permethrin (Effitix®) against *Phlebotomus Perniciosus* in Dogs. *Veterinary Parasitology* **212**, 156–160. doi:10.1016/j.vetpar.2015.05.030

Gallé T, Bayerle M, Pittois D, Huck V (2020). Allocating biocide sources and flow paths to surface waters using passive samplers and flood wave chemographs. *Water Research* **173**, 115533. doi:10.1016/j.watres.2020.115533

Gambetta A, Zaffagnini V, De Capua E (2000). Use of Hexaflumuron Baits against Subterranean Termites for Protection of Historical and Artistic Structures: Experiment Carried out in Selected Test Areas at the Church of Santa Maria Della Sanità in Naples. *Journal of Cultural Heritage* **1**, 207–216. doi:10.1016/S1296-2074(00)01080-3

Garcia-Hidalgo E, Sottas V, von Goetz N, Hauri U, Bogdal C, Hungerbühler K (2017). Occurrence and Concentrations of Isothiazolinones in Detergents and Cosmetics in Switzerland. *Contact Dermatitis* **76**, 96–106. doi:10.1111/cod.12700

Garcia-Jares C, Regueiro J, Barro R, Dagnac T, Llompart M (2009). Analysis of industrial contaminants in indoor air. Part 2. Emergent contaminants and pesticides. *Journal of Chromatography A* **1216**, 567–597. doi:10.1016/j.chroma.2008.10.020

Gromaire MC, Van de Voorde A, Lorgeoux C, Chebbo G (2015). Benzalkonium runoff from roofs treated with biocide products – In situ pilot-scale study. *Water Research* **81**, 279–287. doi:10.1016/j.watres.2015.05.060

Guz N, Cagatay NS, Fotakis EA, Durmusoglu E, Vontas J (2020). Detection of Diflubenzuron and Pyrethroid Resistance Mutations in *Culex Pipiens* from Muğla, Turkey. *Acta Tropica* **203**, 105294. doi:10.1016/j.actatropica.2019.105294

Hahn S, Schneider K, Gartiser S, Heger W, Mangelsdorf I (2010). Consumer exposure to biocides - identification of relevant sources and evaluation of possible health effects. *Environmental Health* **9**, 7. doi:10.1186/1476-069X-9-7

Haraux E, Tourneux P, Kouakam C, Stephan-Blanchard E, Boudailliez B, Leke A, Klein C, Chardon K (2018). Isolated hypospadias: The impact of prenatal exposure to pesticides, as determined by meconium analysis. *Environment International* **119**, 20–25. doi:10.1016/j.envint.2018.06.002

Hensen B, Lange J, Jackisch N, Zieger F, Olsson O, Kümmerer K (2018a). Entry of biocides and their transformation products into groundwater via urban stormwater infiltration systems. *Water Research* **144**, 413–423. doi:10.1016/j.watres.2018.07.046

- Hensen B, Lange J, Jackisch N, Zieger F, Olsson O, Kümmerer K (2018b). Entry of biocides and their transformation products into groundwater via urban stormwater infiltration systems. *Water Research* **144**, 413–423. doi:10.1016/j.watres.2018.07.046
- Herman A, Aerts O, de Montjoye L, Tromme I, Goossens A, Baeck M (2019). Isothiazolinone derivatives and allergic contact dermatitis: a review and update. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology* **33**, 267–276. doi:10.1111/jdv.15267
- Hernández Leal L, Vieno N, Temmink H, Zeeman G, Buisman CJN (2010). Occurrence of Xenobiotics in Gray Water and Removal in Three Biological Treatment Systems. *Environmental Science & Technology* **44**, 6835–6842. doi:10.1021/es101509e
- Herrero-Hernández E, Rodríguez-Cruz MS, Pose-Juan E, Sánchez-González S, Andrades MS, Sánchez-Martín MJ (2017). Seasonal Distribution of Herbicide and Insecticide Residues in the Water Resources of the Vineyard Region of La Rioja (Spain). *Science of The Total Environment* **609**, 161–171. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.07.113
- Huang T, Ding T, Liu D, Li J (2020). Degradation of Carbendazim in Soil: Effect of Sewage Sludge-Derived Biochars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **68**, 3703–3710. doi:10.1021/acs.jafc.9b07244
- Huynh N, Caupos E, Soares Peirera C, Le Roux J, Bressy A, Moilleron R (2021). Evaluation of Sample Preparation Methods for Non-Target Screening of Organic Micropollutants in Urban Waters Using High-Resolution Mass Spectrometry. *Molecules* **26**, 7064. doi:10.3390/molecules26237064
- Junginger T, Payraudeau S, Imfeld G (2022a). Comment la terbutryne se retrouve-t-elle dans l'environnement? : essais sur le terrain concernant le lessivage des façades, Fiche d'information du projet NAVEBGO. doi:10.6094/UNIFR/229948
- Junginger T, Payraudeau S, Imfeld G (2022b). De la façade à l'environnement : que deviennent les biocides ? Fiche d'information du projet NAVEBGO. doi:10.6094/UNIFR/229950
- Junginger T, Payraudeau S, Imfeld G (2022c). Transformation and stable isotope fractionation of the urban biocide terbutryn during biodegradation, photodegradation and abiotic hydrolysis. *Chemosphere* **305**, 135329. doi:10.1016/j.chemosphere.2022.135329
- Jungnickel C, Stock F, Brandsch T, Ranke J (2008). 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**, 258–265. doi:10.1065/espr2007.12.465
- Jurina T, Terzić S, Ahel M, Stipičević S, Kontrec D, Kurtanek Ž, Udiković-Kolić N (2014). Catabolism of Terbutylazine by Mixed Bacterial Culture Originating from S-Triazine-Contaminated Soil. *Applied Microbiology and Biotechnology* **98**, 7223–7232. doi:10.1007/s00253-014-5774-8
- Khan AH, Topp E, Scott A, Sumarah M, Macfie SM, Ray MB (2015). Biodegradation of benzalkonium chlorides singly and in mixtures by a *Pseudomonas* sp. isolated from returned activated sludge. *Journal of Hazardous Materials* **299**, 595–602. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.07.073
- Khorshidi M, Pour Abad RF, Saber M, Zibae A (2019). Effects of Hexaflumuron, Lufenuron and Chlorfluazuron on Certain Biological and Physiological Parameters of *Helicoverpa Armigera* (Hübner) (Lepidoptera: Noctuidae). *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* **21**, 101270. doi:10.1016/j.bcab.2019.101270
- Kim K, Shin H-M, Wong L, Young TM, Bennett DH (2021). Temporal variability of indoor dust concentrations of semivolatile organic compounds. *Indoor Air* **31**, 693–701. doi:10.1111/ina.12759

Kresmann S, Arokia AHR, Koch C, Sures B (2018). Ecotoxicological potential of the biocides terbutryn, octhiline and methylisothiazolinone: Underestimated risk from biocidal pathways? *Science of the Total Environment*, 9.

Kukowski K, Hatton J, Kozliak EI, Kubátová A (2018). The Extent of Tebuconazole Leaching from Unpainted and Painted Softwood. *Science of The Total Environment* **633**, 1379–1385. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.03.274

Kukowski K, Martinská V, Krishnamoorthy G, Kubátová A, Kozliak E (2016). Diffusion of Tebuconazole into Softwood under Ambient Conditions and Its Distribution in Freshly Treated and Aged Wood. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **102**, 1257–1266. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.06.097

Kužner J, Turk S, Grace S, Soni-Gupta J, Fourie JJ, Marchiondo AA, Rugg D (2013). Confirmation of the Efficacy of a Novel Fipronil Spot-on for the Treatment and Control of Fleas, Ticks and Chewing Lice on Dogs. *Veterinary Parasitology* **193**, 245–251. doi:10.1016/j.vetpar.2012.11.006

Langer S (2016). Indoor environmental quality in French dwellings and building characteristics. *Atmospheric Environment*, 10.

Lewis JL, Forschler BT (2017). 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**, 224–233. doi:10.1080/09670874.2016.1241911

Li X, Li Z, Xing Z, Song Z, Ye B, Wang Z, Wu Q (2021). UV-LED/P25-based photocatalysis for effective degradation of isothiazolone biocide. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* **15**, 85. doi:10.1007/s11783-020-1379-x

Liao C, Liu F, Guo Y, Moon H-B, Nakata H, Wu Q, Kannan K (2012). Occurrence of Eight Bisphenol Analogues in Indoor Dust from the United States and Several Asian Countries: Implications for Human Exposure. *Environmental Science & Technology* **46**, 9138–9145. doi:10.1021/es302004w

Linke F, Olsson O, Preusser F, Kümmerer K, Schnarr L, Bork M, Lange J (2021a). Sources and pathways of biocides and their transformation products in urban storm water infrastructure of a 2ha urban district. *Hydrology and Earth System Sciences* **25**, 4495–4512. doi:10.5194/hess-25-4495-2021

Linke F, Olsson O, Preusser F, Kümmerer K, Schnarr L, Bork M, Lange J (2021b). Sources and pathways of biocides and their transformation products in urban water infrastructure of a 2 ha urban district. preprint. Urban Hydrology/Instruments and observation techniques. doi:10.5194/hess-2021-143

Liu P, Liu Y, Liu Q, Liu J (2010). Photodegradation mechanism of deltamethrin and fenvalerate. *Journal of Environmental Sciences* **22**, 1123–1128. doi:10.1016/S1001-0742(09)60227-8

López-Pacheco IY, Silva-Núñez A, Salinas-Salazar C, Arévalo-Gallegos A, Lizarazo-Holguin LA, Barceló D, Iqbal HMN, Parra-Saldívar R (2019). Anthropogenic contaminants of high concern: Existence in water resources and their adverse effects. *Science of The Total Environment* **690**, 1068–1088. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.07.052

Lu C, Yin X, Liu X, Wang M (2014). Study of the Photodegradation Kinetics and Pathways of Hexaflumuron in Liquid Media. *Photochemistry and Photobiology* **90**, 1219–1223. doi:10.1111/php.12314

Lucattini L, Poma G, Covaci A, de Boer J, Lamoree MH, Leonards PEG (2018). A review of semi-volatile organic compounds (SVOCs) in the indoor environment: occurrence in consumer products, indoor air and dust. *Chemosphere* **201**, 466–482. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.02.161

Lupsea M, Tiruta-Barna L, Schiopu N, Schoknecht U (2013). Modelling Inorganic and Organic Biocide Leaching from CBA-amine (Copper–Boron–Azole) Treated Wood Based on Characterisation Leaching Tests. *Science of The Total Environment* **461–462**, 645–654. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.05.037

Macken A, Lillicrap A, Langford K (2015). Benzoylurea Pesticides Used as Veterinary Medicines in Aquaculture: Risks and Developmental Effects on Nontarget Crustaceans. *Environmental Toxicology and Chemistry* **34**, 1533–1542. doi:10.1002/etc.2920

Madrigal JM, Jones RR, Gunier RB, Whitehead TP, Reynolds P, Metayer C, Ward MH (2021). Residential exposure to carbamate, organophosphate, and pyrethroid insecticides in house dust and risk of childhood acute lymphoblastic leukemia. *Environmental Research* **201**, 111501. doi:10.1016/j.envres.2021.111501

Marsella AM, Jaskolka M, Mabury SA (2000). Aqueous solubilities, photolysis rates and partition coefficients of benzoylphenylurea insecticides. *Pest Management Science* **56**, 789–794. doi:10.1002/1526-4998(200009)56:9<789::AID-PS209>3.0.CO;2-L

Nicol E, Varga Z, Vujovic S, Bouchonnet S (2020). Laboratory scale UV–visible degradation of acetamiprid in aqueous marketed mixtures - Structural elucidation of photoproducts and toxicological consequences. *Chemosphere* **248**, 126040. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126040

Oteng-Peprah M, Acheampong MA, deVries NK (2018). Greywater Characteristics, Treatment Systems, Reuse Strategies and User Perception—a Review. *Water, Air, & Soil Pollution* **229**, 255. doi:10.1007/s11270-018-3909-8

Paíga P, Sousa S, Vera J, Bitencourt L, Vieira J, Jorge S, Silva JG, Correia M, Domingues VF, Delerue-Matos C (2021). Multi-residue analysis of fifty pesticides in river waters and in wastewaters. *Environmental Science and Pollution Research* **28**, 66787–66803. doi:10.1007/s11356-021-15134-4

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, Bethouart F, Briand C, Caupos É, Frère B, Mailler R, Neveu P, Rocher V, Saad M, Moilleron R (2020a). Biocide concentrations in the dissolved and particulate fractions of urban waters in the Paris conurbation (France, 2018-2019), dataset in Pangaea database, <https://doi.pangaea.de/10.1594/PANGAEA.910472>. Available at: <https://doi.pangaea.de/10.1594/PANGAEA.910472> [accessed 3 March 2020]

Paijens C, Bressy A, Frère B, Moilleron R (2020b). 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**, 3768–3791. doi:10.1007/s11356-019-06608-7

Paijens C, Bressy A, Frère B, Moilleron R (2020c). Priorisation des biocides émis par les matériaux de construction en vue de leur surveillance dans le milieu aquatique. *Techniques Sciences Méthodes*, 197–219. doi:10.36904/tsm/201912197

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, Frère B, Caupos E, Moilleron R, Bressy A (2020d). 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. doi:10.1007/s11270-020-04546-6

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

Palmer KB, LaFon W, Burford MD (2017). Determination of Iodopropynyl Butylcarbamate in Cosmetic Formulations Utilizing Pulsed Splitless Injection, Gas Chromatography with Electron Capture Detector. *Journal of Chromatography A* **1516**, 131–134. doi:10.1016/j.chroma.2017.07.064

Pinasseau L, Wiest L, Volatier L, Mermillod-Blondin F, Vulliet E (2020). Emerging polar pollutants in groundwater: Potential impact of urban stormwater infiltration practices. *Environmental Pollution* **266**, 115387. doi:10.1016/j.envpol.2020.115387

Pisa LW, Amaral-Rogers V, Belzunces LP, Bonmatin JM, Downs CA, Goulson D, Kreutzweiser DP, Krupke C, Liess M, McField M, Morrissey CA, Noome DA, Settele J, Simon-Delso N, Stark JD, Van der Sluijs JP, Van Dyck H, Wiemers M (2015). Effects of Neonicotinoids and Fipronil on Non-Target Invertebrates. *Environmental Science and Pollution Research* **22**, 68–102. doi:10.1007/s11356-014-3471-x

Qian C, Dai J, Tian Y, Duan Y, Li Y (2020). Efficient degradation of Fipronil in water by microwave-induced argon plasma: Mechanism and degradation pathways. *Science of The Total Environment* **725**, 138487. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.138487

Rico A, Vighi M, Van den Brink PJ, ter Horst M, Macken A, Lillicrap A, Falconer L, Telfer TC (2019). Use of Models for the Environmental Risk Assessment of Veterinary Medicines in European Aquaculture: Current Situation and Future Perspectives. *Reviews in Aquaculture* **11**, 969–988. doi:10.1111/raq.12274

Rodríguez-Cabo T, Rodríguez I, Ramil M, Cela R (2018). Evaluation of the aqueous phototransformation routes of phenyl ethyl azolic fungicides by liquid chromatography accurate mass spectrometry. *Science of The Total Environment* **615**, 942–954. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.10.003

Saillenfait A-M, Ndiaye D, Sabaté J-P (2015). Pyrethroids: exposure and health effects--an update. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **218**, 281–292. doi:10.1016/j.ijheh.2015.01.002

Sakkas VA, Konstantinou IK, Albanis TA (2002). Aquatic phototransformation study of the antifouling agent Sea-Nine 211: identification of byproducts and the reaction pathway by gas chromatography–mass spectroscopy. *Journal of Chromatography A* **959**, 215–227. doi:10.1016/S0021-9673(02)00430-2

Salthammer T (2020). Emerging indoor pollutants. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **224**, 113423. doi:10.1016/j.ijheh.2019.113423

Schoknecht U, Drescher P, Fischer M, Fürhapper C, Gunschera J, Hill R, Melcher E, Wegner R, Wilken U, Wittenzellner J (2020). Suitability of Analytical Methods to Determine Tebuconazole, Propiconazole and Permethrin in Aged Wood Samples. *European Journal of Wood and Wood Products* **78**, 271–279. doi:10.1007/s00107-020-01496-y

Schoknecht U, Gruycheva J, Mathies H, Bergmann H, Burkhardt M (2009). Leaching of Biocides Used in Façade Coatings under Laboratory Test Conditions. *Environmental Science & Technology* **43**, 9321–9328. doi:10.1021/es9019832

Schymanski EL, Singer HP, Slobodnik J, Ipolyi IM, Oswald P, Krauss M, Schulze T, Haglund P, Letzel T, Grosse S, Thomaidis NS, Bletsou A, Zwiener C, Ibáñez M, Portolés T, de Boer R, Reid MJ, Onghena M, Kunkel U, Schulz W, Guillon A, Noyon N, Leroy G, Bados P, Bogialli S, Stipaničev D, Rostkowski P, Hollender J (2015). Non-target screening with high-resolution mass spectrometry: critical review using a collaborative trial on water analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **407**, 6237–6255. doi:10.1007/s00216-015-8681-7

Shin H-M, Moschet C, Young TM, Bennett DH (2020). Measured concentrations of consumer product chemicals in California house dust: Implications for sources, exposure, and toxicity potential. *Indoor Air* **30**, 60–75. doi:10.1111/ina.12607

Singh S, Singh N, Kumar V, Datta S, Wani AB, Singh D, Singh K, Singh J (2016). Toxicity, Monitoring and Biodegradation of the Fungicide Carbendazim. *Environmental Chemistry Letters* **14**, 317–329. doi:10.1007/s10311-016-0566-2

Stromboni T (2016). Usages de produits biocides dans la construction - Etude de pratiques menée auprès de professionnels de la construction et du bâtiment exerçant sur le Bassin d'Arcachon : professionnels du bois, de la lutte anti-termite, de la maçonnerie et de la peinture. REPAR.

Styszko K, Bollmann UE, Bester K (2015). Leaching of biocides from polymer renders under wet/dry cycles – Rates and mechanisms. *Chemosphere* **138**, 609–615. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.07.029

Tauchnitz N, Kurzius F, Rupp H, Schmidt G, Hauser B, Schrödter M, Meissner R (2020). Assessment of pesticide inputs into surface waters by agricultural and urban sources - A case study in the Querne/Weida catchment, central Germany. *Environmental Pollution* **267**, 115186. doi:10.1016/j.envpol.2020.115186

Tedoldi D, Chebbo G, Pierlot D, Branchu P, Kovacs Y, Gromaire M-C (2017). Spatial distribution of heavy metals in the surface soil of source-control stormwater infiltration devices – Inter-site comparison. *Science of the Total Environment*.

Temgoua RCT, Bussy U, Alvarez-Dorta D, Galland N, Hémez J, Thobie-Gautier C, Tonlé IK, Boujtita M (2021). Using electrochemistry coupled to high resolution mass spectrometry for the simulation of the environmental degradation of the recalcitrant fungicide carbendazim. *Talanta* **221**, 121448. doi:10.1016/j.talanta.2020.121448

Uhlig S, Colson B, Schoknecht U (2019a). A mathematical approach for the analysis of data obtained from the monitoring of biocides leached from treated materials exposed to outdoor conditions. *Chemosphere* **228**, 271–277. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.04.102

Uhlig S, Colson B, Schoknecht U (2019b). A mathematical approach for the analysis of data obtained from the monitoring of biocides leached from treated materials exposed to outdoor conditions. *Chemosphere* **228**, 271–277. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.04.102

Van Maele-Fabry G, Gamet-Payraastre L, Lison D (2019). Household exposure to pesticides and risk of leukemia in children and adolescents: Updated systematic review and meta-analysis. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **222**, 49–67. doi:10.1016/j.ijheh.2018.08.004

Vega-Garcia P (2020). Influence of façade orientation on the leaching of biocides from building façades covered with mortars and plasters. *Science of the Total Environment*.

Wan Y, Tran TM, Nguyen VT, Wang A, Wang J, Kannan K (2021). Neonicotinoids, fipronil, chlorpyrifos, carbendazim, chlorotriazines, chlorophenoxy herbicides, bentazon, and selected pesticide transformation products in surface water and drinking water from northern Vietnam. *Science of The Total Environment* **750**, 141507. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.141507

Wang A, Mahai G, Wan Y, Jiang Y, Meng Q, Xia W, He Z, Xu S (2019a). Neonicotinoids and carbendazim in indoor dust from three cities in China: Spatial and temporal variations. *Science of The Total Environment* **695**, 133790. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.133790

Wang A, Mahai G, Wan Y, Jiang Y, Meng Q, Xia W, He Z, Xu S (2019b). Neonicotinoids and carbendazim in indoor dust from three cities in China: Spatial and temporal variations. *Science of The Total Environment* **695**, 133790. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.133790

Wang T, Wu Q-Y, Wang W-L, Chen Z, Li B-T, Li A, Liu Z-Y, Hu H-Y (2017). Self-sensitized photodegradation of benzisothiazolinone by low-pressure UV-C irradiation: Kinetics, mechanisms, and the effect of media. *Separation and Purification Technology* **189**, 419–424. doi:10.1016/j.seppur.2017.08.031

Wangler TP (2012). Laboratory scale studies of biocide leaching from faCade coatings. *Building and Environment*.

Wei W, Boumier J, Wyart G, Ramalho O, Mandin C (2016). Cleaning practices and cleaning products in nurseries and schools: to what extent can they impact indoor air quality? *Indoor Air* **26**, 517–525. doi:10.1111/ina.12236

Weston DP, Lydy MJ (2012). Stormwater input of pyrethroid insecticides to an urban river. *Environmental Toxicology and Chemistry* **31**, 1579–1586. doi:10.1002/etc.1847

Wicke D, Matzinger A, Sonnenberg H, Caradot N, Schubert R-L, Dick R, Heinzmann B, Dünnebier U, von Seggern D, Rouault P (2021). Micropollutants in Urban Stormwater Runoff of Different Land Uses. *Water* **13**, 1312. doi:10.3390/w13091312

Wieck S, Olsson O, Kümmerer K (2018). Not only biocidal products: Washing and cleaning agents and personal care products can act as further sources of biocidal active substances in wastewater. *Environment International* **115**, 247–256. doi:10.1016/j.envint.2018.03.040

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

Williams TM (2007). The Mechanism of Action of Isothiazolone Biocides. , 9.

Wintz M, Christen G, Strub J, Bork M, Lange J (2022). Catalogue de mesures pour une ville sans biocides. Projet Navegbo. Available at: <https://www.navegbo.uni-freiburg.de/de/material/projektoutputs/navegbo-massnahmenkatalog-fr.pdf> [accessed 14 April 2023]

Wittmer IK, Scheidegger R, Bader H-P, Singer H, Stamm C (2011). Loss rates of urban biocides can exceed those of agricultural pesticides. *Science of The Total Environment* **409**, 920–932. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.11.031

Yang J, Ching YC, Kadokami K (2022a). Occurrence and exposure risk assessment of organic micropollutants in indoor dust from Malaysia. *Chemosphere* **287**, 132340. doi:10.1016/j.chemosphere.2021.132340

Yang J, Ching YC, Kadokami K, Ching KY, Xu S, Hu G, Wang J (2022b). Distribution and health risks of organic micropollutants from home dusts in Malaysia. *Chemosphere* **309**, 136600. doi:10.1016/j.chemosphere.2022.136600

Zhan H, Wang H, Liao L, Feng Y, Fan X, Zhang L, Chen S (2018). Kinetics and Novel Degradation Pathway of Permethrin in *Acinetobacter baumannii* ZH-14. *Frontiers in Microbiology* **9**, 98. doi:10.3389/fmicb.2018.00098

Zhu Q, Yang Y, Lao Z, Zhong Y, Zhang K, Zhao S (2020). Photodegradation kinetics, mechanism and aquatic toxicity of deltamethrin, permethrin and dihaloacetylated heterocyclic pyrethroids. *Science of The Total Environment* **749**, 142106. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.142106

Annexes

I Participants à l'action

Adèle BRESSY, CR ENPC, adele.bressy@enpc.fr
Régis MOILLERON, Pr UPEC, moilleron@u-pec.fr
Julien Le Roux, MCf UPEC, julien.le-roux@u-pec.fr

Post-doctorante

Bertille BONNAUD (2021 – 2022), OPUR/BRIQUE

Doctorants

Claudia PAIJENS (2016 – 2019), doctorante LCPP/Leesu
Pierre MARTINACHE (2021 – 2024), doctorant ITPE (OPUR / Biocid@Home),
pierre.martinache@enpc.fr

Stagiaires

Justine FLOCHLAY, M1 Ecotoxicologie et Chimie de l'environnement. Recherche bibliographique sur les produits de transformation des biocides (2020, 2 mois)
Alexandre BANCOURT, M2 Qualité et traitement de l'eau. Devenir des biocides dans les ouvrages de gestion/traitement des eaux : identification de produits de transformation (2021, 6 mois)
Clément HAMEL, L3 Enquête sur la présence de biocides dans la formulation de produits du quotidien et les risques d'exposition liés (2022, 2 mois).
Amandine NAPRIX, M2 Biocides dans les eaux grises (2023, 6 mois)

II Communications OPUR en lien avec l'action R2.3

- *Manuscrit de thèse*

Paijens C (2019). Biocides émis par les bâtiments dans les rejets urbains de temps de pluie et transfert vers la Seine. Thèse de doctorat de l'université Paris-Est. 296 p.

Synthèse de la thèse de Claudia Paijens :
https://www.leesu.fr/opur/IMG/pdf/synthese_opur_claudia_paijens-1.pdf

Thèse de Claudia Paijens : https://www.leesu.fr/opur/IMG/pdf/manuscrit_paijens_opur.pdf

- *Articles dans des journaux à comité de lecture*

Moilleron R, Bergé A, Deshayes S, Rocher V, Eudes V, Bressy A. (2019a). Importance des émissions d'origine domestique dans les réseaux d'assainissement urbains : cas des alkylphénols, phtalates et parabènes dans l'agglomération parisienne. *Techniques Sciences Méthodes*. Vol. 5, 75–88. DOI : 10.1051/tsm/201905075.

Paijens C, Bressy A, Frère B, Moilleron R. (2020a). Biocide emissions from building materials during wet weather: identification of substances, mechanism of release and transfer to the aquatic environment. *Environ Sci Pollut Res*. 27 (4), 3768-3791. DOI : 10.1007/s11356-019-06608-7

Paijens C, Bressy A, Frère B, Moilleron R. (2020b). Priorisation des biocides émis par les matériaux de construction en vue de leur surveillance dans le milieu aquatique. *Techniques Sciences Méthodes* (12), 197-219. DOI : 10.36904/tsm/201912197

Paijens C., Caupos E., Frere B., Moilleron R., Bressy A. (2020c). Determination of 18 biocides in both the dissolved and particulate fractions of urban and surface waters by HPLC-MS/MS *Water, Air & Soil Pollution*. Vol. 231, Issue 5, 210, DOI : 10.1007/s11270-020-04546-6.

Paijens C., Bressy A., Frere B., Tedoldi D., Mailler R., Rocher V., Neveu P., Moilleron R. (2020d). Urban pathways of biocides towards surface waters during dry and wet weathers: assessment at the Paris conurbation scale. *Journal of Hazardous Materials*, acceptée, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123765

Bressy A., Paijens C. Tedoldi D., Frere B., Mailler R., Rocher V., Moilleron R. (2021a). Transfert de biocides de la ville vers le milieu aquatique récepteur : exemple de l'agglomération parisienne, *Techniques Sciences et Méthodes*, Issue 12, 47-91. DOI : 10.36904/tsm/202112047

Paijens C., Frere B., Tedoldi D., 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*, Vol. 8, Issue 10, 2358-2372, DOI :10.1039/d2ew00253a.

- *Communications en colloques*

Moilleron R., Bergé A., Rocher V., Eudes V., Bressy A. (2019b). Importance des rejets domestiques dans le diagnostic des réseaux d'assainissement : cas de l'agglomération parisienne. *Colloque Fonctionnement des systèmes d'assainissement : l'arrêté du 21juillet 2015, esprit et pratiques*, séminaire conjoint ASTEE - SHF, 5-6 février 2019, Colombes, France.

Bressy A., Bergé A., Deshayes S., Rocher V., Eudes V., Moilleron R. (2019). Importance of domestic releases in urban sewer networks: case of alkylphenols, phthalates and parabens in the Paris agglomeration. *17th International Conference on Chemistry and the Environment*, 16 - 20 June 2019, Thessaloniki, Greece.

Deshayes S., Bressy A., Zedek S., Eudes V., Caupos E. and Moilleron R. (2019). Sources of contamination of greywater in Paris conurbation. *17th International Conference on Chemistry and the Environment*, 16 - 20 June 2019, Thessaloniki, Greece.

Paijens C., Bressy A., Frère B., Caupos E., Mailler R., Rocher V., Neveu P. and Moilleron R. (2019a). Origins of biocides in combined sewer overflows in urban areas. *17th International Conference on Chemistry and the Environment*, 16 - 20 June 2019, Thessaloniki, Greece.

Paijens C., Bressy A., Frère B., Garrigue-Antar L., Mailler R., Neveu P., Rocher V., Moilleron R. (2019b) Transfert des biocides à l'échelle de l'agglomération parisienne. *7^e conférence Eau et Santé*, Lyon, 7-8 novembre 2019.

Bressy A., Paijens C., Frere B., Tedoldi D., Mailler R., Neveu P., Rocher V., Moilleron R. (2020a). Surveillance dans les eaux urbaines de l'agglomération parisienne des biocides issus des matériaux de construction. *99^e congrès de l'ASTEE*, 14 au 16 septembre 2020, Lyon, France.

Bressy A., Paijens C., Tedoldi D., Frere B., Mailler R., Neveu P., Rocher V., Moilleron R. (2020b). Des sources urbaines à la Seine : étude du transfert des biocides à l'échelle de l'agglomération parisienne. *Colloque Zone-Atelier Seine*, 22 et 23 octobre 2020, Paris, France.

Bressy A., Paijens C., Tedoldi D., Frère B., Mailler R., Rocher V., Moilleron R. (2021b) How to estimate biocide mass loads in urban water discharges and their impact on the river contamination? *17th International Conference on Environmental Science and Technology - CEST*, 1 - 4 September 2021, Athens, Greece.

Bressy A., Martinache P., Paijens C., Tedoldi D., Bonnaud B., Moilleron R. (2022a). Isothiazolinones : from their domestic uses to their release into the environment. *12th Micropol and Ecohazard Conference*, 6 - 10 June 2022, Santiago de Compostela, Spain.

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

Bonnaud B., Bancourt A., Mebold E., Huynh N., Le Roux J., Moilleron R., Bressy A. (2022). Determination of biocide transformation products using suspect and non-target screenings by high-resolution mass spectrometry, *12th Micropol and Ecohazard Conference*, 6th - 10th June 2022, Santiago de Compostela, Spain [poster]

Bressy A., Carré C., Deroubaix J.-F., de Gouvello B., Mailler R., Neveu P., Rocher V., Moilleron R. (2022b). Contribution of domestic water to urban pollutant flows : characterization and solutions for source control. The case of cosmetics in the Paris conurbation, *Second UNESCO International Conference Water, Megacities and Global Change*, 11th - 14th January 2022, Paris, France. [poster]

Gobert J., Arbarotti A., Martinache P., Deroubaix J.-F., Moilleron R., Bressy A. (2023). Tenir compte des pratiques des usagers dans les analyses sur le métabolisme urbain : exemple des biocides dans les eaux urbaines. *102e congrès de l'ASTEE*, 6 au 8 juin 2023, Nice, France. [oral]

Martinache P., Naprix A., Boudhamane L., Caupos E., Moilleron R., Bressy, A. (2024). Biocide Contamination of Domestic Greywater : an Indicator of Uses by Inhabitants. *SETAC*, mai 2024, Séville, Espagne. [poster]

Martinache P., Naprix A., Boudhamane L., Caupos E., Moilleron R., Bressy, A. (2024). Contamination en substances biocides des eaux grises domestiques. *Journées Information Eaux (JIE)*, Poitiers, novembre 2024. [oral]

- *Base de données*

Paijens C., Bressy A., Bethouart F., Briand C., Caupos E., Frère B., Mailler R., Neveu P., Rocher V., Saad M., and Moilleron R. (2020e). Biocide concentrations in the dissolved and particulate fractions of urban waters in the Paris conurbation (France, 2018-2019). *LEESU, LCPP, Mairie de Paris, SIAAP*. DOI : doi.pangaea.de/10.1594/PANGAEA.910472