



**HAL**  
open science

## Contamination des rejets urbains de temps de pluie par les biocides issus des matériaux de construction et impacts sur la seine

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

### ► To cite this version:

Claudia Paijens, Adèle Bressy, Bertrand Frère, Emilie Caupos, Régis Moilleron. Contamination des rejets urbains de temps de pluie par les biocides issus des matériaux de construction et impacts sur la seine. Journée information eau (JIE), Oct 2018, Poitiers, France. hal-04049351

**HAL Id: hal-04049351**

**<https://enpc.hal.science/hal-04049351v1>**

Submitted on 28 Mar 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# CONTAMINATION DES REJETS URBAINS DE TEMPS DE PLUIE PAR LES BIOCIDES ISSUS DES MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION ET IMPACTS SUR LA SEINE

Claudia PAIJENS<sup>1,2</sup>, Adèle BRESSY<sup>1</sup>, Bertrand FRERE<sup>2</sup>, Emilie CAUPOS<sup>1</sup>, Régis MOILLERON<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (Leesu UMR MA 102), Université Paris-Est Créteil, École des Ponts ParisTech, AgroParisTech, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cédex, France, [claudia.paijens@enpc.fr](mailto:claudia.paijens@enpc.fr)

<sup>2</sup>Laboratoire Central de la Préfecture de Police, 39bis rue de Dantzig, Paris, France

## INTRODUCTION

Parmi les micropolluants émergents, les biocides ont été peu étudiés dans l'environnement aquatique. Bien que leur mise sur le marché et leur utilisation soient contrôlées en Europe par le Règlement des Produits Biocides (Règlement UE 528/2012), peu de programmes de surveillance prennent en compte ce type de substances. Selon Dulio et al. (2015), 60 % des biocides sur le marché sont insuffisamment surveillés en dépit de leur toxicité forte pour les organismes aquatiques (Mohr et al., 2008). Les biocides sont pourtant des substances aux multiples utilisations : désinfectants, conservateurs dans les produits cosmétiques ou dans les matériaux de construction, produits anti-moisissure, insecticides, etc. Jusqu'à récemment, il a été considéré que les apports en biocides et pesticides issus de l'agriculture dans le milieu aquatique étaient majoritaires par rapport aux apports issus des zones urbanisées. Cependant, même s'ils y sont utilisés en plus petites quantités, les transferts peuvent être dix fois supérieurs en ville (Wittmer et al., 2010) et contribuent à une pollution diffuse du milieu récepteur. Afin de réduire les émissions des biocides dans l'environnement, il est nécessaire d'identifier leurs sources. Parmi les sources possibles en milieu urbain, les rejets urbains de temps de pluie (RUTP) sont à considérer. Ces rejets sont principalement contaminés par le ruissellement sur les surfaces urbaines, notamment sur les bâtiments. En effet, des biocides sont souvent ajoutés dans les matériaux de construction (matériaux en bois, béton, tuiles, enduits, peintures, etc.) pour lutter contre la croissance de micro-organismes pouvant dégrader les matériaux. De récentes études ont montré qu'ils pouvaient être émis par temps de pluie dans les eaux ruisselant à la surface des matériaux par lixiviation (Bollmann et al., 2014; Burkhardt et al., 2011; Schoknecht et al., 2009; Van de Voorde et al., 2012). Les eaux contaminées sont ensuite soit (i) rejetées sans traitement dans le milieu soit (ii) traitées en station de traitement des eaux usées mais les traitements sont encore peu adaptés à ces micropolluants (Geissen et al., 2015; Kahle et al., 2008; Stamatis et al., 2010).

A ce jour, peu de données sont disponibles sur les niveaux de concentrations de biocides dans les RUTP et dans le milieu récepteur, notamment en région parisienne, ce qui rend complexe l'évaluation de la contribution du temps de pluie à la contamination du milieu par les biocides. Dans ce contexte, le Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP) en collaboration avec le Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (Leesu) ont amorcé une étude sur les biocides émis par les bâtiments dans les RUTP de l'agglomération parisienne dans le cadre du programme OPUR (Observatoire des Polluants Urbains en Île-de-France). Trois objectifs ont été identifiés :

- Identifier les familles de biocides contenus dans les matériaux de construction et leurs sources d'émission.
- Caractériser les RUTP concernant les biocides sélectionnés grâce :

- (i) au développement d'une méthode analytique multi-résidus par UPLC-MS/MS, permettant de quantifier à l'état de traces (ng/L) les biocides dans les diverses matrices évoquées,
- (ii) à des campagnes d'échantillonnage (retombées atmosphériques totales, eaux pluviales urbaines, rejets de déversoir d'orage et eaux usées non traitées).
- Evaluer l'impact environnemental du bâti sur le milieu récepteur grâce à des campagnes d'échantillonnage en Seine.

Cette communication présente la sélection des biocides d'intérêt, la stratégie d'échantillonnage et la méthode d'analyse ainsi que les résultats des premières campagnes.

## I. BIOCIDES ISSUS DES MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION ET PRIORISATION

### I.1. Lixiviation des biocides contenus dans les matériaux de construction par temps de pluie

#### I.1.1. Mécanisme de lixiviation

Selon Styszko et al. (2014), le processus de lixiviation des biocides est contrôlé par 3 étapes : (i) le partage du composé entre le matériau et l'eau à sa surface, (ii) le transport du biocide au sein du matériau, des couches profondes vers la surface, et (iii) l'élimination du biocide à la surface par l'eau qui ruisselle. À l'interface entre le matériau et l'eau, un équilibre de partage s'établit. Les biocides sont alors éliminés par l'eau qui ruisselle et la portion de biocides restante doit migrer des couches plus profondes vers la surface afin de rétablir cet équilibre (figure 1). Trois mécanismes de transport du biocide au sein du matériau ont été proposés dans la littérature : (i) le transport « évaporatif », (ii) le transport à travers le polymère et (iii) le transport à travers les pores remplis d'eau du matériau, qui est prédominant (Wangler et al., 2012; Schoknecht et al., 2009; Styszko et al., 2015).

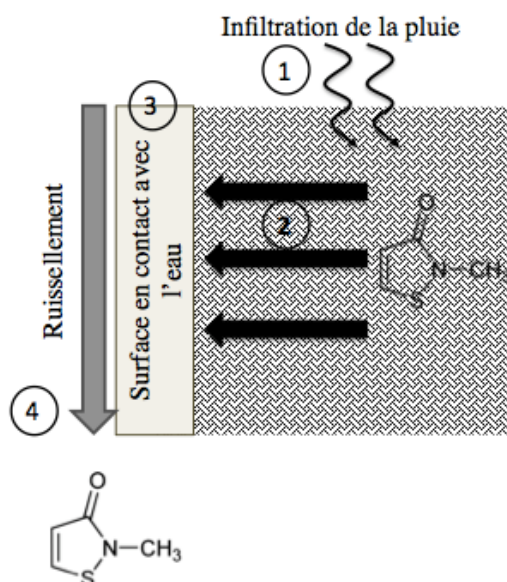


Figure 1 : Schématisation de la lixiviation d'un biocide (méthylisothiazolinone)  
 1. L'eau de pluie s'infiltrate dans les pores du matériau à partir de la surface en contact avec la pluie.  
 2. Le biocide migre vers la surface via les pores remplis d'eau. 3. A la surface, un équilibre de partage se crée entre l'eau qui ruisselle et l'eau contenue dans les pores en surface. 4. Une partie du biocide se retrouve donc dans l'eau de ruissellement et est constamment éliminée.

Le phénomène de lixiviation peut être aussi influencé par de nombreux facteurs tels que la température, la durée entre deux événements pluvieux, l'exposition UV, les propriétés des biocides, la composition du matériau, etc. (Burkhardt et al., 2012; Wangler et al., 2012; Erich & Baukh, 2016). Afin de limiter ce phénomène de lixiviation, quelques publications évoquent l'encapsulation de biocides au sein du matériau. Edge et al. (2001) ont montré que les biocides pouvaient être encapsulés dans la silice du matériau. De même, Nordstierna et al. (2010) proposent l'encapsulation des biocides dans des microsphères de poly(méthyl méthacrylate). Cependant, aujourd'hui ce phénomène reste problématique pour la pollution des eaux.

### **I.1.2. Biocides contenus dans les matériaux de construction**

Selon le Règlement des Produits Biocides (RPB), cinq types de produits (TP) peuvent être utilisés dans les bâtiments : conservateurs pendant le stockage (TP 6), conservateurs pour les films (TP 7), conservateurs pour les matériaux en bois (TP 8), conservateurs pour les matériaux en fibres, cuir, caoutchouc ou polymères (TP 9) et conservateurs pour les matériaux de construction (TP 10). Ainsi, les biocides peuvent être émis dans les RUTP par différentes sources au sein des matériaux de construction : les façades (peintures, enduits, etc.), les matériaux en bois ainsi que les toitures.

En Europe, ces dernières années, la demande croissante d'isolation thermique pour les bâtiments a impliqué l'utilisation de matériaux plus vulnérables pour les façades, contenant notamment de grandes quantités de polymères organiques. Or, ces matériaux sont susceptibles d'être infestés par des bactéries, algues ou champignons. Outre une possible perte de fonctionnalité, cela pose un problème également esthétique puisque les surfaces peuvent changer de couleur par exemple. Pour pallier ce problème, les industriels utilisent des biocides pour protéger leurs matériaux (Urbanczyk et al., 2016; Bester & Lamani, 2010). Fongicides et algicides sont fréquemment utilisés dans les peintures et enduits à base de résine pour prévenir la croissance des organismes qui pourraient détériorer la formulation pendant son stockage ou coloniser les façades dans des conditions humides (Shirakawa et al., 2002; Gaylarde et al., 2011). Les familles de biocides les plus retrouvées dans la littérature sont les isothiazolinones, les phénylurées, les carbamates et les triazines (Bester & Lamani 2010 ; Burkhardt et al., 2011 ; Jungnickel et al., 2008 ; Schoknecht et al., 2009 ; Styszko et al. 2014 ; Wangler et al., 2012 ; Paulus 2005).

De même, les matériaux en bois sont conservés par des biocides. Des azoles, ammoniums quaternaires, pyréthriinoïdes, métaux, etc. sont couramment utilisés (Künniger et al., 2014 ; Adam et al., 2009 ; Kupper et al., 2005). Selon le RPB, seules les autorisations de quatre composés enregistrés sont en révision et aucun n'est interdit.

Enfin, des agents anti-mousses, en particulier les benzalkoniums (Van de Voorde et al., 2012), peuvent être utilisés sur les tuiles afin d'éviter la croissance de microorganismes. Dans le cas des toitures plates, des biocides de type herbicides peuvent être ajoutés au béton afin d'éviter la croissance de racines qui pourraient causer des problèmes d'étanchéité. Deux études (Bucheli et al., 1998 ; Burkhardt et al., 2011) ont reporté l'utilisation du mécoprop dans ce but.

La surveillance des micropolluants est complexe en raison du grand nombre de substances utilisées, de la diversité de leurs structures et parfois le manque d'outils analytiques pour les analyser à l'état de traces dans diverses matrices. Ainsi, peu de biocides font l'objet de programme de surveillance. Par exemple, seuls cinq biocides (terbutryne, cybutryne, diuron, isoproturon, cyperméthrine) sont considérés comme substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), principalement en raison de leur utilisation en tant que produits de protection pour les plantes. La priorisation de substances permettrait ainsi de cibler celles qui nécessitent une surveillance accrue.

## **I.2. Mise en place d'une méthodologie de priorisation des biocides**

### **I.2.1. Méthodologies de priorisation dans la littérature**

De nombreux composés chimiques sont utilisés massivement dans le monde entier et ces utilisations sont en constante augmentation. De ce fait, de récentes études ont présenté des listes de priorisation de substances (Bürgi et al., 2009 ; Deborde., 2016 ; Dulio & Andres, 2014). La plupart des méthodologies utilisées se basent sur une combinaison de la probabilité de retrouver le composé dans les eaux et du danger qu'il représente, c'est-à-dire son écotoxicité.

Par exemple, dans le cadre du second cycle de la DCE (2016-2021), l'Agence Française pour la Biodiversité (AFB) et l'INERIS ont créé un comité d'experts dédié à la priorisation de substances chimiques à surveiller dans le milieu aquatique. Ce comité a pour objectif d'étendre la surveillance des substances dites « pertinentes », au-delà de celles de la DCE, afin d'acquérir de nouvelles données sur leurs niveaux d'occurrence et de pouvoir préciser le risque sur les ressources aquatiques. Ainsi, pour chaque molécule, un score est calculé en fonction de son occurrence, de ses propriétés dangereuses (persistance, bioaccumulation, toxicité, propriétés cancérigènes, mutagènes, reprotoxiques et effet perturbateur endocrinien) ainsi que du risque (fréquence et degré de dépassement de la concentration prédite sans effet). 129 substances ont donc été priorisées dont 49 pesticides/biocides (majoritairement pesticides) dont la carbendazime et la terbuthylazine.

Plus spécifiquement, Bürgi et al., 2009 ont hiérarchisé des biocides qui pourraient représenter une pollution dangereuse pour les eaux de surface suisses. Selon les utilisations, une liste de 277 biocides a été élaborée puis ils ont été sélectionnés selon trois critères : (i) leurs émissions (consommation, concentration dans les eaux de surface), (ii) leur devenir dans les eaux (dégradation) et (iii) leur écotoxicité. Selon les valeurs de chacun des paramètres, une pertinence (faible, moyenne ou élevée) a été attribuée à chacun des biocides et ces derniers ont été répartis en trois catégories. 22 biocides ont été classés potentiellement dangereux pour les eaux de surface suisses.

Enfin, au cours du projet BIOTECH (Biocides, Occurrence, Traitement et Effluents Hospitaliers), financé par l'AFB et l'Agence de l'Eau Loire Bretagne, huit biocides couramment utilisés dans le domaine hospitalier ont été sélectionnés et analysés dans les eaux usées de la communauté d'agglomération du grand Poitiers et dans les rejets d'hôpitaux (Deborde et al., 2016). A partir de la liste des substances biocides existantes présente dans le règlement CE 1451/2007 du 4 décembre 2007, les biocides ont été triés selon les critères suivants : (i) périmètre d'étude (types de produits, autorisés ou non, pays demandeur, etc.), (ii) priorisation/pertinence (quantités mises sur le marché, devenir dans les eaux usées et risques associés), (iii) faisabilité technique et (iv) application au contexte local (Poitiers).

### **I.2.2. Choix des critères de sélection dans notre étude**

Plusieurs critères de sélection ont été considérés dans le cadre de notre étude :

- Le périmètre d'étude et les sources de biocides en fonction du contexte local
- Les émissions (occurrence dans les eaux, consommation, etc.)
- L'exposition des populations aquatiques (biodégradation, solubilité dans l'eau, etc.)
- L'écotoxicité (bioaccumulation, PNEC, etc.)
- La faisabilité technique

Une liste réduite de 21 biocides ou familles de biocides a été élaborée à partir des utilisations des biocides (TP 6, 7, 8, 9 et 10 du RPB) et des composés retrouvés dans la littérature. Puis, des scores ont été attribués, pour chacun des critères d'émissions, d'exposition et d'écotoxicité, en fonction des valeurs extrêmes. Ainsi, pour la valeur représentant le moins de risques, un seul point a été attribué. Au contraire, pour la valeur représentant le plus de risques, les 10 points maximum ont été attribués (tableau I). Lorsque la donnée n'était pas connue, le maximum de

point a été attribué.

Tableau I : Attribution des scores pour la priorisation des biocides utilisés dans les matériaux de construction

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

Il est à noter que peu de données de consommation sont disponibles. De ce fait, ce critère de sélection n'a pas forcément été discriminant. Une fois les scores attribués, les biocides ont été classés en quatre catégories et la faisabilité technique a été évaluée, l'objectif de ce projet étant de développer une méthode d'analyse unique pour l'ensemble des composés sélectionnés.

### I.3. Résultats de la priorisation

Le tableau II reporte les scores pour chaque biocide ainsi que la catégorie associée, les biocides de la catégorie I représentant le plus de risques et ceux de la catégorie IV le moins de risques.

Tableau II : Résultats de la priorisation

Biocides	Score	Catégorie
Octylisothiazolinone (OIT)	81	I
Dichloro-octylisothiazolinone (DCOIT)	71	
Thiabendazole	68	
Isoproturon	67	
Permethrine	64	
Benzisothiazolinone (BIT)	64	
Diuron	61	
Butylcarbamate d'iodopropynyle (IPBC)	59	II
Chlorure de didécyl-diméthyl ammonium (DDAC)	56	
Méthylisothiazolinone (MIT)	54	
Terbutylazine	53	
Bronopol	52	
Terbutryne	51	
Carbendazime	49	III
Mécoprop	47	
Chlorométhylisothiazolinone (CMIT)	47	
Cybutryne	46	
Chlorure de benzalkoniums	41	
Tébuconazole	40	IV
Pyrithione de zinc	33	
Propiconazole	26	

L'étude de Bürgi et al. (2009) a mis en avant 22 produits biocides qui pourraient représenter un risque pour les eaux de surface suisses et qui nécessitent donc une surveillance accrue. Parmi cette liste, plusieurs composés sont communs avec ceux des catégories I et II obtenues ici : OIT, IPBC, terbutryne, carbendazime, cybutryne, diuron, BIT, bronopol et perméthrine.

La plupart des biocides pré-sélectionnés et présentés ci-dessus ont été sélectionnés pour la suite du projet, à l'exception du propiconazole et du pyrithione de zinc, se trouvant dans la dernière catégorie. De plus, le pyrithione de zinc est impossible à analyser avec la même méthode que pour les autres composés. De même, la perméthrine et le bronopol ne sont pas analysables par la méthode choisie (HPLC-MS<sup>2</sup>) et ne sont donc pas conservés pour la suite. La liste des biocides sélectionnés est donc la suivante : méthylisothiazolinone, chlorométhylisothiazolinone, benzisothiazolinone, octylisothiazolinone, dichlorooctylisothiazolinone, diuron, isoproturon, carbendazime, IPBC, terbutryne, cybutryne, terbuthylazine, mécoprop, tébuconazole, thiabendazole, DDAC et benzalkoniums (C12-C18).

## **II. METHODOLOGIE**

### **II.1. Plan d'échantillonnage**

#### **II.1.1. Objectifs**

L'objectif de ce travail est de réaliser une première évaluation de la contamination des rejets urbains de temps de pluie et leur potentielle contribution à la contamination du milieu récepteur. Pour cela, différents types d'eau sont analysés :

- Des eaux de pluie qui servent de référence,
- Des eaux pluviales et des eaux de déversoirs d'orage pour évaluer la contamination des RUTP par les biocides,
- Des eaux usées brutes pour mieux appréhender l'origine de la contamination,
- De l'eau de surface de la Seine à l'amont et à l'aval de Paris ainsi que de l'eau de surface de la Marne avant la confluence avec la Seine,
- Des rejets de station de traitement des eaux usées (STEU) qui permettront d'avoir un bilan plus complet des rejets dans le milieu récepteur afin d'évaluer la contribution des RUTP.

#### **II.1.2. Campagnes d'échantillonnage**

Les campagnes d'échantillonnage ont été amorcées en avril 2018 et sont réalisées avec plusieurs partenaires : le Service Technique de l'Eau et de l'Assainissement de la Mairie de Paris (STEA), la Brigade Fluviale de la Gendarmerie et la Brigade Fluviale de la Préfecture de Police, et le Service public de l'assainissement francilien (SIAAP). Les sites de prélèvements sont présentés sur la figure 2 et les différents modes de prélèvement sont reportés dans le tableau III.



Figure 2 : Localisation des sites de prélèvements en agglomération parisienne

Tableau III : Types d'échantillons, sites et modes de prélèvements

Type d'échantillon	Site	Partenaire	Fréquence d'échantillonnage	Mode de prélèvements	Nombre d'échantillons souhaités
Pluie	LCPP, Paris 15 <sup>ème</sup>		Par temps de pluie	flacon ambré de 20 L surmonté par un entonnoir en acier inox de surface 1 m <sup>2</sup>	10
Eaux pluviales	Bassin de stockage Tolbiac-Masséna	STEA, Mairie de Paris	Par temps de pluie	Préleveur automatique asservi à la hauteur d'eau dans le bassin. Prélèvement à pas de temps constant toutes les 2 min pendant le remplissage du bassin	10
Déversoirs d'orage	Vincennes-Charenton	STEA, Mairie de Paris	Par temps de pluie	Préleveur automatique asservi au débit	10
	Clichy	SIAAP	Par temps de pluie	Préleveur automatique asservi au débit	10
Eaux usées	Station Seine-Centre Colombes	SIAAP	Tous les 2 mois pendant 1 an	Préleveur automatique. Prélèvement moyen 24 h	6
Rejets de STEU	Station Seine-Centre Colombes	SIAAP	Tous les 2 mois pendant 1 an	Préleveur automatique. Prélèvement moyen 24 h	6
Eaux de surface	Marne (48.8161948,2.4237027)	Brigade fluviale de la Préfecture de Police	Tous les mois pendant 1 an	Prélèvement ponctuel à 0.5 m de profondeur environ	12
	Seine amont (48.7992323,2.4160283)	Brigade fluviale de la Préfecture de Police	Tous les mois pendant 1 an	Prélèvement ponctuel à 0.5 m de profondeur environ	12
	Seine aval (48.988193,2.079972)	Brigade fluviale de la Gendarmerie	Tous les mois pendant 1 an	Prélèvement ponctuel à 0.5 m de profondeur environ	12



## II.2. Analyse par SPE-HPLC-MS<sup>2</sup>

### II.2.1. Extraction des échantillons

Une fois réceptionné, l'échantillon est filtré sur des filtres en fibres de verre de porosité 0,7 µm. Dans le cas d'échantillons très chargés en particules, une filtration préalable sur 2,7 µm est nécessaire. Le pH de l'échantillon est ensuite ajusté à 2,5 par 0,1 % en volume d'acide formique et les étalons d'extraction (carbendazime D3 et OTMAC) sont introduits. Le volume d'échantillon extrait dépend du type d'échantillon : 100 mL pour les déversoirs d'orage et les eaux usées, 200 mL pour les eaux pluviales et les rejets de STEU et 500 mL pour les eaux de surface et les eaux de pluie. L'échantillon est extrait sur phase solide (SPE). La cartouche SPE (HR-X, 6 mL, 200 mg, Macherey-Nagel) est conditionnée par successivement 5 mL de dichlorométhane, 10 mL d'acétate d'éthyle, 10 mL de méthanol et 10 mL d'eau ultra pure acidifiée par 0,1 % d'acide formique (en volume). Une fois le chargement de l'échantillon fini (10 mL/min), la cartouche est lavée par 2 mL d'eau ultra pure acidifiée puis elle est séchée sous flux d'azote pendant 30 min. Les biocides sont ensuite élués par 6 mL de méthanol, 3 mL d'acétate d'éthyle et 2 mL de dichlorométhane successivement. Enfin, 500 µL d'eau ultra pure acidifiée sont introduits dans l'éluat et le mélange de solvants est évaporé sous flux d'azote jusqu'à 500 µL environ. L'extrait est ajusté à 1 mL par du méthanol et de l'eau ultra pure afin d'obtenir un extrait final dans 80/20 d'eau ultra pure/méthanol (v/v). Les étalons d'injection (isoproturon D6, terbuthylazine D5 et mécoprop D3) sont introduits dans chaque extrait afin de vérifier le bon déroulement des injections et également de corriger certains effets matrices. Les rendements d'extraction sont reportés sur la figure 3. Une variabilité plus importante est observée pour quelques composés et dans différentes matrices, c'est le cas de la CMIT dans les rejets de déversoirs d'orage ou encore de l'IPBC et du mécoprop dans les eaux de pluie. En raison d'effets matrices, la réponse en spectrométrie de masse peut être exacerbée (les taux de récupération de certains composés peuvent alors dépasser 100 %) ou diminuée. Par ailleurs, les composés les plus polaires, comme la MIT, présentent des rendements moindres car ils sont en partie élués par l'eau de l'échantillon au cours de son chargement. Les rendements des ammoniums quaternaires n'ont pas encore pu être déterminés en raison d'un problème de contamination du système analytique par ces composés non résolu à ce jour.

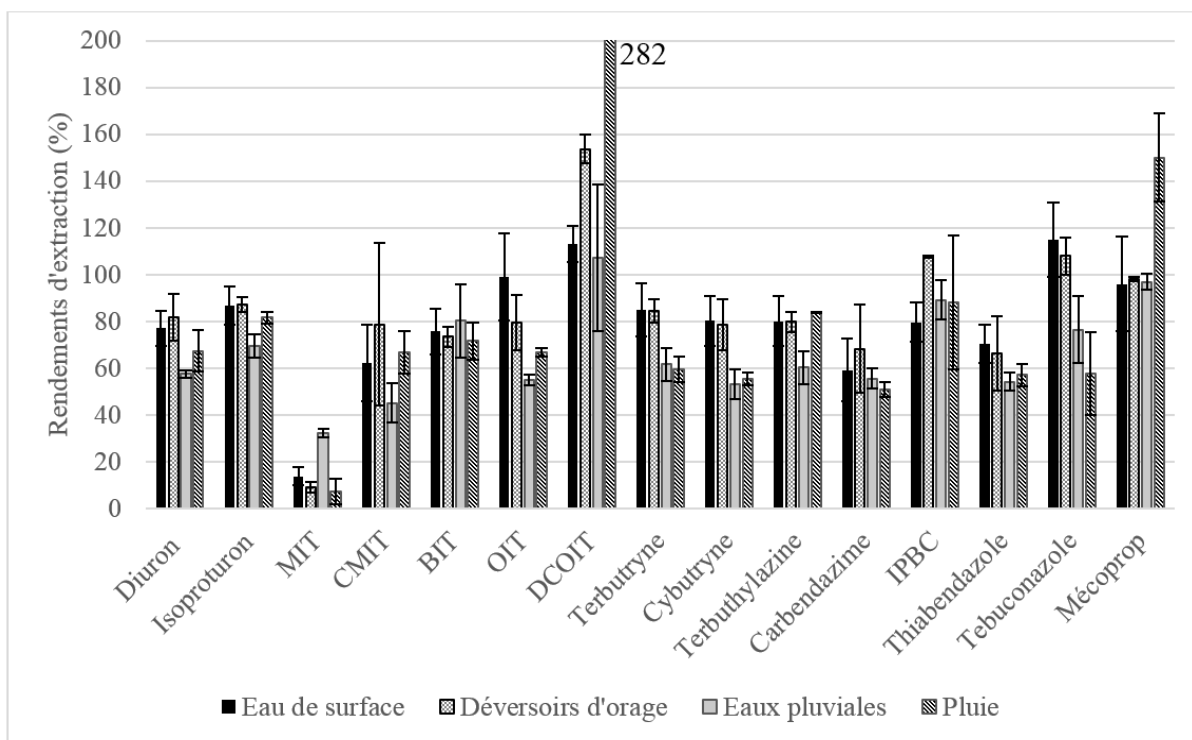


Figure 3 : Rendements d'extraction SPE dans les eaux de surface (n=6), les rejets de déversoirs d'orage (n=3), les eaux pluviales (n=3) et les eaux de pluie (n=2).

## II.2.2. Séparation et détection par UPLC-MS<sup>2</sup>

Les échantillons sont ensuite analysés par UPLC-MS<sup>2</sup> sur un appareil Ultra Haute-Performance LC Acquity-TQD, Waters. La séparation des composés est réalisée à 40°C et à 0,4 mL/min sur une colonne Acquity UPLC HSS T3 (2,1\*100 mm, 1,8 µm, Waters) munie d'une colonne de protection Acquity UPLC HSS T3 1,8 µm (Waters). Un gradient d'eau ultra pure acidifiée avec 0,1 % en volume d'acide formique (A) et de méthanol acidifié avec 0,1 % en volume d'acide formique (B) est utilisé : 0-2 min 5 % B, 2 min 20 % B, 2-19 min 20-100 % B, 19-29 min 100 % B, 29-30 min 100-5 % B, 30-35 min 5 % B. Les composés sont ionisés à l'aide d'une source d'ionisation *electrospray* (ESI), en mode positif à l'exception du mécoprop, et détectés à l'aide d'un triple quadripôle grâce à leurs transitions majoritaires. Les performances instrumentales (HPLC-MS<sup>2</sup>) de la méthode ont été évaluées par des répétitions de gammes de concentrations (0,05 à 25 µg/L) durant plusieurs jours. Les coefficients de variation ont été calculés pour chaque point de gamme et ont permis de tester la fidélité intermédiaire (au moins un facteur a été modifié entre chaque répétition de gamme : le jour et/ou la préparation de la gamme). La linéarité a été vérifiée par un test de défaut d'adéquation (« *lack of fit test* »). Les limites de détection et quantification ont été déterminées par le coefficient de variation (Vial et al., 2003) et sont reportées dans le tableau IV.

Ainsi, grâce à l'étape d'extraction sur phase solide, les biocides peuvent être détectés et quantifiés à l'état de traces (de l'ordre du ng/L ou de la dizaine de ng/L). La méthode d'extraction étant partiellement validée, les limites de détection et quantification de la méthode globale ne peuvent pas encore être communiquées dans cet article.

Tableau IV : Limites de détection et quantification instrumentales (HPLC-MS<sup>2</sup>)

<b>Biocides</b>	<b>LOD (µg/L)</b>	<b>LOQ (µg/L)</b>
<b>Diuron</b>	0,25	0,5
<b>Isoproturon</b>	0,05	0,05
<b>MIT</b>	0,75	0,75
<b>CMIT</b>	5	5
<b>BIT</b>	0,75	2,5
<b>OIT</b>	0,05	0,25
<b>DCOIT</b>	0,75	2,5
<b>DDAC</b>	2,5	20
<b>Benzalkonium C12</b>	1	10
<b>Benzalkonium C14</b>	1	5
<b>Benzalkonium C16</b>	1	5
<b>Benzalkonium C18</b>	20	20
<b>Terbutryne</b>	0,05	0,05
<b>Cybutryne</b>	0,05	0,05
<b>Terbuthylazine</b>	0,05	0,05
<b>Carbendazime</b>	0,05	0,05
<b>IPBC</b>	0,75	0,75
<b>Thiabendazole</b>	0,05	0,1
<b>Tébuconazole</b>	0,1	0,25
<b>Mécoprop</b>	0,75	2,5

### III. PREMIERS RÉSULTATS

Des essais préliminaires ont été réalisés. Plusieurs types d'eau ont été analysés conformément à la méthode décrite précédemment. La méthode analytique globale n'étant que partiellement validée, seules des données qualitatives sont reportées dans le tableau V. La majorité des biocides sélectionnés ont été détectés dans les différentes matrices. Il est à noter que les chlorures de benzalkoniums C16 et C18 ne sont jamais détectés. Cela n'est pas surprenant car ce sont les moins utilisés parmi les ammoniums quaternaires d'intérêt.

Ces premiers résultats montrent que :

- L'eau de pluie analysée n'est pas ou peu contaminée par les biocides, à l'exception de la MIT, de la terbuthylazine et du tebuconazole. Ces résultats seront à confirmer au cours de prochaines campagnes.
- Les ordres de grandeur des concentrations sont similaires dans les eaux pluviales strictes et dans les rejets de déversoirs d'orage. De manière générale, l'ordre de grandeur des concentrations est de quelques dizaines de ng/L. Quelques études ont montré des concentrations similaires concernant les biocides aussi utilisés en tant que produits pour la protection des plantes tels que les phénylurées, les triazines, la carbendazime ou encore le mécoprop (Bressy et al., 2012 ; Birch et al., 2011 ; Launay et al., 2016).
- Dans les eaux pluviales, seuls les benzalkoniums C16 et C18 ne sont pas détectés parmi l'ensemble des biocides d'intérêt. Dans les rejets de DO, ils ne sont également pas détectés tout comme la BIT et l'IPBC.

- Une contamination des rejets urbains de temps de pluie est donc observée. La lixiviation des matériaux de construction pourrait être une source de cette pollution.

Bollmann et al. (2014) ont comparé l'occurrence de treize biocides (triazines, carbamates, isothiazolinones, phénylurées, triazoles et mécoprop) dans les influents de station de traitement des eaux usées au Danemark et en Suède par temps secs et par temps de pluie. Dans les deux cas, les niveaux de concentration des biocides sont similaires. La plupart des composés sont donc émis par temps sec mais également par temps de pluie. Ce constat met en évidence la difficulté d'identifier l'ensemble des sources d'émission de ces polluants. Ainsi, de la même manière que dans cette étude, les concentrations dans les déversoirs d'orage seront mises au regard des concentrations dans les eaux usées non traitées par temps sec afin de mieux discriminer les deux origines.

Dans le milieu récepteur (analyse de trois échantillons de Seine en aval de l'agglomération parisienne), seuls quatre des biocides ne sont pas détectés (benzalkoniums C14 et C18, cybutryne et IPBC). Les autres biocides sont détectés et les concentrations sont de l'ordre du ng/L.

Tableau V : Biocides détectés dans les différentes matrices au cours des tests préliminaires

Biocides	Pluie	Eaux pluviales	DO Vincennes-Charenton	Eau de surface en aval de Paris
<b>Diuron</b>	-	++	+++	+
<b>Isoproturon</b>	-	+	+	+
<b>MIT</b>	++	++	+++	(+)
<b>CMIT</b>	+	(++)	++	+
<b>BIT</b>	ND	++	ND	+
<b>OIT</b>	+	++	++	(+)
<b>DCOIT</b>	-	(+)	+	+
<b>DDAC</b>	ND	+++	+++	+
<b>Benzalkonium C12</b>	ND	+++	+++	+
<b>Benzalkonium C14</b>	ND	+++	+++	ND
<b>Benzalkonium C16</b>	ND	ND	ND	ND
<b>Benzalkonium C18</b>	ND	ND	ND	ND
<b>Terbutryne</b>	-	++	++	+
<b>Cybutryne</b>	ND	+	+	ND
<b>Terbuthylazine</b>	++	++	+	+
<b>Carbendazime</b>	+	++	+++	+
<b>IPBC</b>	+	(+)	ND	ND
<b>Thiabendazole</b>	ND	++	++	+
<b>Tebuconazole</b>	++	++	++	+
<b>Mécoprop</b>	ND	+++	+++	+

NA : Non applicable

ND : Non détecté

- : détecté mais inférieur au ng/L

+ : détecté mais faible intensité comparativement aux points de gamme (de l'ordre de quelques ng/L)

++ : détecté avec une intensité moyenne comparativement aux points de gamme (de l'ordre de quelque dizaines de ng/L)

+++ : détecté avec une intensité élevée comparativement aux points de gamme (de l'ordre de quelque centaines de ng/L)

(+) : pas détecté dans tous les échantillons analysés.

## CONCLUSION

Bien que leur utilisation soit très répandue, les biocides sont encore peu suivis dans l'environnement aquatique et dans les rejets urbains de temps de pluie, ce qui rend complexe l'évaluation de la contribution du temps de pluie à la contamination du milieu par les biocides. Au vu du nombre conséquent de substances utilisées, des études de priorisation émergent afin de cibler les substances dangereuses à surveiller dans divers types d'eau. Dans le cadre de ce travail, une liste restreinte de biocides a été élaborée en fonction de leur utilisation dans les matériaux de construction. Des scores ont ensuite été attribués à ces biocides pour divers critères d'émissions, d'exposition des populations aquatiques et d'écotoxicité. Ils ont été classés en quatre catégories en fonction de leurs scores. Quatre composés n'ont pas été retenus, deux en raison de leurs faibles scores et les deux autres en raison de difficultés analytiques. Les biocides sélectionnés dans le cadre de ce travail, sont donc les suivants : méthylisothiazolinone, chloro-méthylisothiazolinone, benzisothiazolinone, octylisothiazolinone, dichloro-octylisothiazolinone, diuron, isoproturon, carbendazime, IPBC, terbutryne, cybutryne, terbuthylazine, mécoprop, tébuconazole, thiabendazole, DDAC et benzalkoniums (C12-C18). La méthode analytique (SPE-HPLC-MS<sup>2</sup>) est en cours de validation. Des premiers tests ont permis de détecter la présence de la plupart des biocides d'intérêt dans la fraction dissoute de plusieurs matrices, notamment dans les rejets de déversoirs d'orage et les eaux pluviales strictes, ce qui suppose une contribution du temps de pluie à la contamination du milieu récepteur par les biocides. La suite de ces travaux consistera à poursuivre le développement de l'extraction de la fraction particulaire des échantillons, valider la méthode analytique et poursuivre les campagnes d'échantillonnage (retombées atmosphériques totales, eaux pluviales urbaines, rejets de déversoirs d'orage, eaux usées non traitées et eaux de surface). Les concentrations dans les eaux de surface pourront être comparées à des valeurs de référence (PNEC par exemple) et des ordres de grandeur des flux rejetés en Seine par temps de pluie pourront être calculés.

## RÉFÉRENCES

- Adam, O.; Badot, P.-M.; Degiorgi, F.; Crini, G. Mixture Toxicity Assessment of Wood Preservative Pesticides in the Freshwater Amphipod *Gammarus Pulex* (L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2009**, 72 (2), 441–449.
- Bester, K.; Lamani, X. Determination of Biocides as Well as Some Biocide Metabolites from Facade Run-off Waters by Solid Phase Extraction and High Performance Liquid Chromatographic Separation and Tandem Mass Spectrometry Detection. *Journal of Chromatography A* **2010**, 1217 (32), 5204–5214.
- Birch, H., Mikkelsen, P. S., Jensen, J. K., Lützhof, H.-C. H. Micropollutants in stormwater runoff and combined sewer overflow in the Copenhagen area, Denmark. *Water Science & Technology* **2011**, 64 (2), 485.
- Bollmann, U. E.; Tang, C.; Eriksson, E.; Jönsson, K.; Vollertsen, J.; Bester, K. Biocides in Urban Wastewater Treatment Plant Influent at Dry and Wet Weather: Concentrations, Mass Flows and Possible Sources. *Water Research* **2014**, 60, 64–74.

Bressy, A., Gromaire, M.-C., Lorgeoux, C., Saad, M., Leroy, F., Chebbo, G. Towards the determination of an optimal scale for stormwater quality management: Micropollutants in a small residential catchment. *Water Research* **2012**, 46 (20), 6799-6810.

Bucheli, T. D.; Müller, S. R.; Voegelin, A.; Schwarzenbach, R. P. Bituminous Roof Sealing Membranes as Major Sources of the Herbicide (R-S)-Mecoprop in Roof Runoff Waters: Potential Contamination of Groundwater and Surface Waters. *Environmental Science & Technology* **1998**, 32 (22), 3465–3471.

Bürgi, D.; Knechtenhofer, L.; Meier, I.; Giger, W. Priorisierung von bioziden Wirkstoffen aufgrund der potenziellen Gefährdung schweizerischer Oberflächengewässer. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* **2009**, 21 (1), 16–26.

Burkhardt, M.; Zuleeg, S.; Vonbank, R.; Schmid, P.; Hean, S.; Lamani, X.; Bester, K.; Boller, M. Leaching of Additives from Construction Materials to Urban Storm Water Runoff. *Water Science & Technology* **2011**, 63 (9), 1974.

Burkhardt, M.; Zuleeg, S.; Vonbank, R.; Bester, K.; Carmeliet, J.; Boller, M.; Wangler, T. Leaching of Biocides from Façades under Natural Weather Conditions. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46 (10), 5497–5503.

Deborde, M.; Printemps-Vacquier, C.; Nicolas-Herman, T.; Lasek, F. *Projet BIOTECH « Biocides, Occurrence, Traitement et Effluents Hospitaliers » - PHASE 1 : Identification Des Principaux Émetteurs de Biocides Dans Le Système de Collecte et Évaluation de La Contribution Du CHU À L'échelle de l'Agglomération - Rapport Intermédiaire*; 2016.

Dulio, V.; Andres, S. *Recommandations Du CEP Auprès Du MEDDE Pour La Sélection Des Substances Pertinentes À Surveiller Dans Les Milieux Aquatiques Pour Le Second Cycle de La DCE (2016-2021)*; AQUAREF, 2014; p 102.

Dulio, V.; von der Ohe, P. C.; Botta, F.; Ipolyi, I.; Ruedel, H.; Slobodnik, J. The NORMAN Network - Special View on Biocides as Emerging Substances, Workshop Presentation, 25-26 June 2015, Berlin, Germany, Accessible at [Http://Www.norman-Network.net/?q=node/230](http://Www.norman-Network.net/?q=node/230), 2015.

Edge, M.; Allen, N. S.; Turner, D.; Robinson, J.; Seal, K. The Enhanced Performance of Biocidal Additives in Paints and Coatings. *Progress in organic coatings* **2001**, 43 (1), 10–17.

European Parliament and of the Council. Regulation (EU) No 528/2012 Concerning the Making Available on the Market and Use of Biocidal Products. *Off. J. Eur. Union* **2012**, L 167, 1–122.

Erich, S. J. F.; Baukh, V. Modelling Biocide Release Based on Coating Properties. *Progress in Organic Coatings* **2016**, 90, 171–177.

Geissen, V.; Mol, H.; Klumpp, E.; Umlauf, G.; Nadal, M.; van der Ploeg, M.; van de Zee, S. E. A. T. M.; Ritsema, C. J. Emerging Pollutants in the Environment: A Challenge for Water Resource Management. *International Soil and Water Conservation Research* **2015**, 3 (1), 57–65.

Gaylarde, C.C. ; Morton, L.H.G. ; Loh, K. and Shirakawa, M.A. Biodeterioration of External Architectural Paint Films – A Review. *International Biodeterioration & Biodegradation* **2011**, 65 (8), 1189–98.

- Jungnickel, C.; Stock, F.; Brandsch, T.; Ranke, J. Risk Assessment of Biocides in Roof Paint: Part 1: Experimental Determination and Modelling of Biocide Leaching from Roof Paint. *Environmental Science and Pollution Research* **2008**, *15* (3), 258–265.
- Kahle, M.; Buerge, I. J.; Hauser, A.; Müller, M. D.; Poiger, T. Azole Fungicides: Occurrence and Fate in Wastewater and Surface Waters. *Environmental Science & Technology* **2008**, *42* (19), 7193–7200.
- Künniger, T.; Gerecke, A. C.; Ulrich, A.; Huch, A.; Vonbank, R.; Heeb, M.; Wichser, A.; Haag, R.; Kunz, P.; Faller, M. Release and Environmental Impact of Silver Nanoparticles and Conventional Organic Biocides from Coated Wooden Façades. *Environmental Pollution* **2014**, *184*, 464–471.
- Kupper, T.; Burkhardt, M.; Rossi, L.; Chevre, N.; De Alencastro, F.; Boller, M. *Biocidal Products in Urban Water Systems-Occurrence, Fate and Impacts. Literature Review and Proposal for Further Studies Carried out within the Project Urbic*; Eawag, 2005.
- Launay, M. A., Dittmer, U., Steinmetz, H. Inclusion of emerging organic contaminants in groundwater monitoring plans. *MethodsX* **2016**, *3*, 459-476.
- Nordstierna, L.; Abdalla, A. A.; Masuda, M.; Skarnemark, G.; Nydén, M. Molecular Release from Painted Surfaces: Free and Encapsulated Biocides. *Progress in Organic Coatings* **2010**, *69* (1), 45–48.
- Paulus, W., *Directory of Microbicides for the Protection of Materials: A Handbook*, Ed.; Springer: Dordrecht, Netherlands, 2005.
- Schoknecht, U.; Gruycheva, J.; Mathies, H.; Bergmann, H.; Burkhardt, M. Leaching of Biocides Used in Façade Coatings under Laboratory Test Conditions. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (24), 9321–9328.
- Shirakawa, M. A. ; Gaylarde, C. C. ; Gaylarde, P. M. ; John, V. and Gambale, W. Fungal Colonization and Succession on Newly Painted Buildings and the Effect of Biocide. *FEMS Microbiology Ecology* **2002**, *39* (2), 165–173.
- Stamatis, N.; Hela, D.; Konstantinou, I. Occurrence and Removal of Fungicides in Municipal Sewage Treatment Plant. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *175* (1–3), 829–835.
- Styszko, K.; Bollmann, U. E.; Bester, K. Leaching of Biocides from Polymer Renders under Wet/Dry Cycles – Rates and Mechanisms. *Chemosphere* **2015**, *138*, 609–615.
- Styszko, K.; Bollmann, U. E.; Wangler, T. P.; Bester, K. Desorption of Biocides from Renders Modified with Acrylate and Silicone. *Chemosphere* **2014**, *95*, 188–192.
- Urbanczyk, M. M. ; Bollmann, U. E. and Bester K. Partition of Biocides between Water and Inorganic Phases of Renders with Organic Binder. *Science of The Total Environment* **2016**, *573*, 639–44.
- Van de Voorde, A.; Lorgeoux, C.; Gromaire, M.-C.; Chebbo, G. Analysis of Quaternary Ammonium Compounds in Urban Stormwater Samples. *Environmental Pollution* **2012**, *164*, 150–157.
- Vial, J., Le Mapihan, K., Jardy, A. What is the best means of estimating the detection and quantification limits of a chromatographic method? *Chromatographia* **2003**, *57* (1), S303-S306.

Wangler, T. P.; Zuleeg, S.; Vonbank, R.; Bester, K.; Boller, M.; Carmeliet, J.; Burkhardt, M. Laboratory Scale Studies of Biocide Leaching from Façade Coatings. *Building and Environment* **2012**, *54*, 168–173.

Wittmer, I. K.; Bader, H.-P.; Scheidegger, R.; Singer, H.; Lück, A.; Hanke, I.; Carlsson, C.; Stamm, C. Significance of Urban and Agricultural Land Use for Biocide and Pesticide Dynamics in Surface Waters. *Water Research* **2010**, *44* (9), 2850–2862.