UNIVERSITÉ PARIS-EST

Mémoire de thèse présenté pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS EST

Spécialité Sciences et Techniques de l'Environnement

Incidence des pratiques d'entretien des toitures sur la qualité des eaux de ruissellement

Cas des traitements par produits biocides

par

Antoine Van de Voorde

A soutenir le 6 Juin 2012 devant le jury composé de :

Véronique RUBAN	Rapporteur
Jean-Marie MOUCHEL	Rapporteur
Catherine LORGEOUX	Examinateur
Cécile CREN-OLIVE	Examinateur
Yves PERRODIN	Examinateur
Ute SCHOKNECHT	Membre invité
Ghassan CHEBBO	Directeur de thèse
Marie-Christine GROMAIRE	Co-Directeur de thèse

Remerciements

Cette thèse a été menée au Leesu (Laboratoire Eau, Environnement et Systèmes Urbains). Ce laboratoire représentera beaucoup dans l'ensemble de mon cursus, puisque tous mes stages successifs (Licence, Master 2 recherche) ainsi que la thèse s'y sont déroulés. Aussi, c'est avec un pincement au cœur que je quitte cette équipe qui m'a tant apporté, sur un plan scientifique bien sûr, mais aussi au niveau humain.

Je souhaiterais tout d'abord remercier Monsieur Bruno Tassin, Directeur du Leesu, grâce à qui cette thèse s'est déroulée dans les meilleures conditions. Sa bonne humeur et ses remarques pertinentes durant mes différentes présentations m'ont également aidé dans mon travail.

Mes remerciements vont également bien sûr à mes deux encadrants. Monsieur Ghassan Chebbo, coordinateur du programme OPUR a été mon directeur de thèse. Je souhaite en premier lieu le remercier de m'avoir accepté au sein de ce programme à la fois passionnant et représentant tant de défis. Par ailleurs, nos réunions ont toujours donné lieu à des idées intéressantes qui m'ont beaucoup apporté. Madame Marie-Christine Gromaire a co-encadré cette thèse. Je tiens à lui faire part de ma plus grande reconnaissance pour son investissement et sa patience, durant toute la durée du travail, notamment lors de la rédaction de ce manuscrit. Je sais que pour certaines elle fut « Maman Marie-Christine », et je comprends maintenant tout à fait pourquoi.

Je tiens à remercier chaleureusement l'ensemble des membres du jury : Madame Véronique Ruban et Monsieur Jean-Marie Mouchel, tous deux rapporteurs de ce travail, ainsi que Mesdames Catherine Lorgeoux et Cécile Cren-Olivé et Monsieur Yves Perrodin qui ont eux accepté leurs rôles d'examinateur. Enfin je remercie Madame Ute Schoknecht qui a accepté, malgré la barrière de la langue, de juger de mon travail en tant qu'invitée.

Je remercie l'ensemble des partenaires opérationnels et financiers des programmes Qualico et OPUR, la Région Ile-de-France, l'Agence de l'Eau Seine-Normandie, la Ville de Paris, la Direction de l'Eau et de l'Assainissement de la Seine Saint-Denis, la Direction des Services de l'Environnement et de l'Assainissement du Val de Marne et le Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne. Je tiens également à remercier la mairie de Jouy le Châtel qui n'a pas hésité à nous fournir une partie des tuiles de son église pour nos bancs d'essais. Je remercie également Monsieur Alain Rabier qui nous a ouvert les portes de notre site d'étude à Valenton.

Je tiens à adresser à nouveau mes remerciements à Catherine Lorgeoux, qui m'a pris sous son aile, et qui m'a non seulement formé et encadré durant les phases d'analyses de la thèse, mais qui m'a aussi relu malgré son emploi du temps chargé. Sur un plan plus personnel je tiens à lui adresser toutes mes pensées pour nos fou rire et notre relation amicale, qui font d'elle une personne à part dans ma thèse.

Je tiens à adresser mes remerciements à Bernard de Gouvello qui a encadré les différents travaux d'enquête. Par ailleurs ses conseils et son soutien ont été très importants pour moi.

Une phase importante de la thèse a été menée sur le terrain, aussi je souhaite adresser mes remerciements à la cellule technique du Leesu, Mohammed Saad et Alex Segor, ainsi que Florent Leroy. Tout trois m'ont accompagné et aidé durant les campagnes de prélèvement, et ce par tous les temps. Merci à vous !

Certains résultats se sont basés sur les travaux de stagiaires que je voudrais saluer : Adrien Tchang-Minh, Arnaud Laurent, Mathilde de la Bigne, Baptiste Manessi et Geoffroy Mattoni.

Je tiens a adressé mes pensées à Régis Moilleron, Professeur au Leesu, et encadrant de mes stages de Licence et de Master. Son encadrement et sa bonne humeur m'ont permis d'avoir une autre idée de la recherche, et je pense sans me tromper qu'il est en grande partie responsable de mon envie de faire une thèse.

Je souhaite à présent remercier chaleureusement celles et ceux qui m'ont porté, voir supporté, durant l'ensemble de la thèse :

Je (re)pense bien sûr à Catherine Lorgeoux que je ne remercierai jamais assez (cela fait déjà trois fois) pour son aide et son dévouement. Je n'ose pas compter le nombre de fois où j'ai toqué à ta porte Catherine, et tu as toujours été là, un grand Merci à toi.
Je pense également à mon fidèle collègue de bureau Ali « Pain » Hannouche pour nos discussions et nos éclats de rire.
Une pensée toute particulière pour Guido Petrucci et Marielle Naah avec qui j'ai pu aller au Brésil pour le WWW-YES, que je recommande d'ailleurs à l'ensemble des nouveaux doctorants du Leesu.
Comment pourrais-je oublier Mathieu Cladière alias « Lapin » ? Merci pour tout et bon courage pour la fin, nos moments de délire et nos petites blagues vont me manquer !
Je remercie également Daniel Thévenot, qui non seulement m'a permis de voyager vers le pays de samba pour le 9ème WW-YES, mais aussi pour toutes nos discussions.

Enfin je remercie tous les autres membres du Leesu, que se soit à Champs sur Marne ou à Créteil (dans le désordre : Annick, Catherine, Katerine, Lila, Damien, Zeinab, Emilie, Françoise, Cécile, Gilles, Johnny, Auguste, Bernard, José-Frédéric, Martin, Bruno, Brigitte, Céline et Adèle… j'espère n'oublier personne), avec qui j'ai eu tant de plaisir à partager un thé, un gâteau ou un barbecue.

Je ne pourrais clôturer mes remerciements sans adresser toutes mes pensées à mes amis, ainsi qu'à ma famille qui m'a soutenu et encouragé. J'espère que la nouvelle génération fraîchement arrivée sera également intéressée par la recherche, en tout cas je ferai tout pour !
En dernier lieu, je voudrais adresser une pensée toute particulière à Nooriinah, avec qui je partage tant depuis toute ces années. Merci d'être là, si j'en suis ici aujourd'hui c'est aussi (et surtout) grâce à toi.

Résumé

Ce travail de thèse a dans un premier temps permis de mettre en évidence les différentes pratiques de traitement des toitures existantes en France. Après avoir sélectionné la pratique de traitement majoritaire (à savoir le traitement biocide), le protocole d'analyse de la molécule la plus répandue dans les différents produits : le benzalkonium (ou alkyldiméthylbenzylammonium) a été développé. Ce protocole a ensuite été appliqué pour évaluer les niveaux de concentration en biocide dans l'eau de ruissellement de toiture après un traitement. Une double approche a été mise en œuvre :

- Suivi sur une durée d'un an des flux de benzalkonium dans les eaux de ruissellement de 12 bancs d'essais exposés en conditions naturelles,

- Evaluation en condition de pluie simulée au laboratoire de différents paramètres (nature du matériau de couverture, dosage du produit et intensité de la pluie) sur les processus d'émission du benzalkonium.

Enfin, l'ensemble des données acquises ont permis d'évaluer l'incidence sur la contamination des eaux de ruissellement de toiture après un traitement biocide, à une échelle locale et à l'échelle d'un petit bassin versant résidentiel.

Le suivi de la contamination des eaux de ruissellement par bancs d'essais a permis de mettre en évidence une très forte contamination en benzalkonium dans les premiers millimètres de pluie (5 à 27 mg/L), très supérieures aux EC50 disponibles pour les organismes aquatiques (5,9 µg/L) et dépendante de la nature du matériau de toiture utilisé, les tuiles en terre cuite ayant émis moins de biocide que les tuiles en béton. La contamination diminue avec la succession des pluies, mais reste significative plusieurs mois après le traitement. Par ailleurs, l'étude au laboratoire a montré que l'état de surface des tuiles influence beaucoup le lessivage. Ainsi, les tuiles très imperméables en surface ont émis une quantité de benzalkonium proportionnelle à la masse épandue lors du traitement, alors que les tuiles sans traitement de surface ne sont pas sensibles au dosage du produit

A l'échelle locale, des précautions doivent être prise lors d'un traitement de toiture vis-à-vis de la collecte / utilisation des eaux de ruissellement. En effet, les très fortes concentrations en benzalkonium dans les premières pluies suivant le traitement peuvent avoir des impacts sur les végétaux arrosés, sur l'équilibre microbien de la cuve de récupération, voir des effets irritants sur l'homme. Une déconnexion minimale de 3 à 5 mois de la cuve permettrait de limiter les risques.

Enfin, sur la base des résultats des bancs d'essais et d'un travail d'enquête sur l'étendue des pratiques de traitement, les concentrations et flux de benzalkonium susceptibles d'être émis dans les eaux pluviales d'un bassin versant résidentiel ont été modélisés. Les résultats mettent en évidence une contamination significative des eaux pluviales, liée essentiellement à la phase particulaire .La masse annuelle de benzalkonium exportée dans les eaux pluviales pourrait être de l'ordre de 1,25 kg/ha imperméabilisé/an.

Mots-clés : Ruissellement de toiture, Biocide, Benzalkonium, Contamination, Récupération des eaux de pluie

Abstract

Firstly, this thesis listed the different roof treatment practices in France. Once the major treatment practice selected (biocidal treament), the analytical protocol of the most widely used molecule (benzalkonium or alkyldimethylbenzylammonium) was developed. This protocol has been followed to evaluate the biocide concentration levels in roof runoff after a treatment. A double approach was considered :

- Follow up of the benzalkonium flux for one year in runoff using 12 bench tests exposed to natural conditions.

- Evaluation of the influence of different parameters (material, product dosage and rain intensity) on benzalkonium emmission processes with simulated rains

Finally, all the data acquired allowed the evaluation of the incidence of biocidal treatments on roof runoff contamination at different scales (local and residential watershed)

The results of the bench tests showed a very high benzalkonium contamination during the millimetres of rain (5 to 27 mg/L), higher than the different EC50s of aquatic organisms (5.9 µg/L). Furthermore, the results showed an influence of the tile material on the release of benzalkonium : clay tiles were less washed off than concrete tiles. The contamination decreased with successive rains, but remained significantly high several months after treatment. Moreover, laboratory studies showed a proportional release of benzalkonium from waterproofed tiles with respect to the biocidal mass spread. On the contrary, tiles without any surface treatment were not sensitive to the product's dosage.

On a local scale, precautions have to be taken during treatment with respect to the harvest/ reuse of the runoff. Indeed, high benzalkonium concentrations during the first rains may have a potential impact on watered plants, microbial equilibrium in the collection tank and irritating effects on human. A deconnection of the tank for at least three to five months will reduce the risks.

Finally, based upon the bench tests results and a survey on roof treatment practices, the benzalkonium concentrations and fluxes were injected in a mathematical model on a watershed scale. the results showed a significant contamination linked to the particles. The annual mass of benzalkonium transferred to the rainwaters could reach 1.25 kg/waterproofed ha/year.

Keywords : Roof runoff, Biocide, Benzalkonium, Contamination, Rainwater harvesting

SOMMAIRE

SOMMAIRE 7

INTRODUCTION GENERALE 19

I. Contexte de la thèse 19
I.1 Prise en compte des eaux pluviales comme une problématique environnementale en ville 19
I.2 Règlementation en lien avec notre cas d'étude 20
II. La thèse au sein du projet Qualico et du Programme OPUR 22
III. Objectifs de la thèse et plan du manuscrit 22
III.1 Objectifs du travail de thèse 22
III.2 Structuration du manuscrit 23

PARTIE I : LE TRAITEMENT DE TOITURE : IDENTIFICATION DES PRATIQUES, DES BIOCIDES UTILISES ET DE LEUR TOXICITE 25

I. Remise en contexte et objectifs 26
II. Altérations des matériaux de toiture non métalliques au cours de leur vie en œuvre 26
III. Modes d'entretien curatifs des matériaux de toiture 29
III.1 Obtention des informations auprès des professionnels 29
III.2 Résultats de l'enquête 31
III.2.1 Détails des entreprises interrogées 31
III.2.2 Types de traitements, produits utilisés et conditions de mise en œuvre 33
III.2.3 Clientèle et motivation du traitement 36
III.2.4 Traitement de toiture et récupération des eaux de ruissellement 36
III.3 Conclusion 36
IV. Recensement des produits de traitement et identification des substances actives 37
IV.1 Produits de nettoyage 38
IV.2 Produits anti-mousses 39
IV.3 Produits imperméabilisants 44
IV.4 Peintures 46
IV.5 Limites des informations fournies par les fabricants 46
IV.6 Choix de la pratique et des composés pour la suite de l'étude 48
IV.7 Le benzalkonium 48
IV.7.1 Propriétés physico-chimiques 48
IV.7.2 Propriétés biocides 50
IV.7.3 Toxicité et écotoxicité 50
IV.7.4 Source et devenir dans l'environnement 54
IV.7.5 Utilisation du benzalkonium dans les produits de démoussage de toiture 56
V. Conclusion de la Partie I 57

PARTIE II : MISE AU POINT DE LA TECHNIQUE D'ANALYSE DU BENZALKONIUM 59

I. Objectifs du protocole analytique en liaison avec les objectifs du projet 60
II. Bibliographie 61
II.1 L'analyse du benzalkonium : détection et quantification 61
II.2 Extraction du benzalkonium 62
II.2.1 Extraction de la fraction dissoute 63
II.2.2 Extraction de la fraction particulaire 64
II.3 Choix des molécules analysées 65
III. Mise au point de la partie chromatographie de l'analyse 66
III.1 Molécules et solvants utilisés 66
III.2 Préparation des solutions étalons 67
III.3 Paramètres utilisés au niveau du LC-MS/MS 68
III.4 Résultats de l'optimisation 68
III.4.1 Optimisation du spectromètre de masse 68
III.4.2 Séparation des composés 70

III.4.3 Quantification des échantillons ... 72
III.4.4 Limites de détection et de quantification de la LC-MS/MS ... 73
III.5 Suivi qualité de la méthode ... 74
IV. Développement et optimisation de l'extraction ... 75
IV.1 Phase dissoute ... 75
IV.1.1 Sélection de la cartouche d'extraction ... 75
IV.1.2 Optimisation du protocole SPE ... 78
IV.1.2.1 pH de l'échantillon ... 78
IV.1.2.2 Chargement de l'échantillon sur la cartouche SPE ... 78
IV.1.2.3 Linéarité de l'extraction ... 81
IV.1.3 Protocole SPE final et rendement ... 82
IV.1.4 Analyse d'échantillons très contaminés ... 83
IV.2 Phase particulaire ... 84
IV.2.1 Matériels et méthodes de la mise au point de l'extraction ... 84
IV.2.2 Choix du solvant d'extraction et premiers résultats ... 85
IV.2.3 Optimisation du protocole d'extraction particulaire ... 85
IV.2.4 Rendement de l'extraction particulaire ... 87
V. Calcul des LODs et LOQs du protocole global ... 89
V.1 LOD et LOQ de l'extraction SPE ... 89
V.2 LOD et LOQ de l'extraction particulaire ... 89
VI. Protocole en final utilisé en routine ... 90
VII. Incertitudes analytiques ... 91

PARTIE III : ETUDE EXPERIMENTALE DU COMPORTEMENT AU RUISSELLEMENT DU BENZALKONIUM EPANDU SUR UN TOIT ... 96

CHAPITRE I : SUIVI A PETITE ECHELLE DE L'EMISSION DE COMPOSES PAR LE BATI – SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE ... 98
I. Etat des connaissances sur la contamination des eaux de ruissellement par les matériaux et produits d'entretien du bâti ... 98
I.1 Émission de métaux par les matériaux urbains ... 98
I.1.1 Émission de métaux par les toitures métalliques ... 98
I.1.2 Émission de métaux par le béton ... 99
I.1.3 Émission de métaux par les peintures ... 99
I.2 Émissions de molécules organiques par les matériaux urbains et produits d'entretien ... 99
I.2.1 Émissions de composés organiques par les bitumes et les goudrons ... 99
I.2.2 Émissions de micropolluants organiques par les toitures et les façades ... 100
I.2.3 Lessivage de pesticides épandus sur des surfaces imperméables ... 100
II. Méthodologies d'étude ... 100
II.1 Essais de lixiviation : analyses laboratoire en conditions contrôlées ... 101
II.2 Essais à l'échelle pilote : analyses *in situ* ... 102
III. Identifications des dynamiques d'émission des contaminants ... 104
III.1 Dynamiques d'émissions observées lors d'essais de lixiviation en conditions contrôlées ... 104
III.2 Dynamiques d'émission observées in situ ... 107
IV. Conclusion ... 112
CHAPITRE II : METHODOLOGIE MISE EN ŒUVRE POUR LE SUIVI DU LESSIVAGE DU BENZALKONIUM A PETITE ECHELLE ... 114
I. Réflexions sur le mécanisme de lessivage du benzalkonium après un traitement ... 114
I.1 Processus mis en jeu dans le devenir du composé ... 114
I.2 Création du stock lors de l'épandage du produit : ... 117
I.3 Evolution du stock durant la pluie : ... 118
I.4 Evolution du stock lors du séchage : ... 119
I.5 Evolution du stock par temps sec : ... 120
II. Objectifs des expérimentations et méthodologie générale ... 120
II.1 Ordres de grandeur des flux émis dans le ruissellement à l'échelle d'une année ... 120
II.2 Compréhension des facteurs influençant le lessivage ... 121
CHAPITRE III : ANALYSE PRELIMINAIRE DU LESSIVAGE D'UNE TUILE TRAITEE PAR UN PRODUIT BIOCIDE DE DEMOUSSAGE ... 122
I. Objectifs ... 122
II. Méthodologie ... 122
III. Résultats ... 125

III.1 Analyse du produit anti-mousse utilisé ... 125
III.2 Ruissellements réalisés ... 125
III.3 Concentrations dans le ruissellement et fraction de benzalkonium lessivée ... 126
III.4 Bilan de masse ... 128
III.5 Conclusion de l'analyse préliminaire ... 130
CHAPITRE IV : SUIVI DU LESSIVAGE DU BENZALKONIUM EN CONDITION *IN SITU* ... 132
I. Plan d'expérience du suivi du lessivage du benzalkonium par une approche *in situ* ... 132
I.1 Site d'étude et instrumentation ... 132
I.1.1 Descriptif du site d'étude ... 132
I.1.2 Instrumentation du site ... 132
I.2 Architecture des bancs d'essais et mise en place ... 133
I.2.1 Conception des bancs d'essais ... 133
I.2.2 Installation des bancs d'essais ... 136
I.2.3 Traitement des bancs d'essais ... 137
I.3 Echantillonnage ... 138
II. Bilan de l'efficacité du produit ... 138
II.1 Elimination des salissures ... 138
II.2 Recolonisation du support ... 140
III. Caractéristiques des évènements pluvieux échantillonnés ... 140
IV. Niveaux de concentration dans le ruissellement et inter-comparaisons des résultats obtenus ... 141
IV.1 Paramètres globaux ... 141
IV.1.1 pH et conductivité ... 141
IV.1.2 Matières En Suspension (MES) ... 143
IV.1.3 Carbone Organique Particulaire (COP) & Carbone Organique Dissous (COD) ... 144
IV.2 Concentration en benzalkonium mesurées ... 146
IV.2.1 Atmosphère et blancs ... 146
IV.2.2 Effet de l'orientation ... 147
IV.2.3 Influence de la nature du matériau ... 148
IV.2.3.1 Matériaux anciens ... 148
IV.2.3.2 Matériaux neufs ... 153
IV.2.4 Répartition dissous / particulaire ... 155
IV.2.5 Evolution de la concentration dans les particules ... 157
IV.3 Bilan massique ... 159
IV.3.1 Evolution de la masse cumulée de benzalkonium lessivée au cours du temps ... 159
IV.3.2 Fraction de benzalkonium présente au sein du matériau et ajout au bilan ... 162
V. Conclusion de l'analyse par bancs d'essais ... 164
CHAPITRE V : LA SIMULATION DE PLUIE POUR L'ETUDE DU LESSIVAGE EN CONDITIONS CONTROLEES ... 166
I. Construction du plan d'expérience ... 166
I.1 Objectifs des essais en conditions contrôlées ... 166
I.2 Choix des tuiles ... 167
I.3 Choix des conditions d'épandage ... 168
I.4 Choix des intensités de pluie ... 169
I.5 Plan d'expérience ... 170
II. Dispositif expérimental ... 172
II.1 Simulation de la pluie ... 172
II.1.1 Caractéristiques physiques des pluies à simuler ... 172
II.1.2 Choix d'un simulateur de pluie ... 174
II.1.2.1 Simulateurs à haute pression ... 174
II.1.2.2 Simulateurs gravitaires ... 176
II.1.2.3 Le disque tournant pour générer la pluie : choix et justification ... 176
II.2 Nature de l'eau de pluie synthétique ... 179
II.3 Scénarios de pluie et montage expérimental ... 180
II.4 Etalonnage du simulateur ... 182
II.4.1 Homogénéité de l'aspersion ... 182
II.4.2 Paramètres microphysiques de la pluie simulée ... 184
III. Résultats ... 185
III.1 Intensités apparentes appliquées aux tuiles de tests ... 185
III.2 Comportement des matériaux au mouillage ... 187
III.3 Concentrations dans le ruissellement et masses lessivées ... 191
III.3.1 Calcul des concentrations et des masses émises par le matériau ... 191

III.3.2 Impact du matériau ... 192
III.3.2.1 Impact du matériau sur la concentration dans le ruissellement ... 192
III.3.2.2 Impact du matériau sur la masse lessivée ... 194
III.3.3 Impact de la pratique de traitement sur la dynamique de lessivage du benzalkonium ... 195
III.3.3.1 Effet du surdosage ... 195
III.3.3.2 Effet de la concentration du produit appliqué ... 199
III.3.4 Impact de l'intensité de la pluie ... 202
III.4 Ajustement numérique des résultats obtenus et compréhension des processus ... 203
III.4.1 Principes d'ajustement des données utilisés ... 203
III.4.1.1 Tuiles terre cuite naturelles ... 205
III.4.1.2 Tuiles béton ... 208
III.4.2 Compréhension des processus d'émission ... 210
IV. Conclusion ... 214

PARTIE IV : EVALUATION DE L'IMPACT DU TRAITEMENT DE TOITURE A DIFFERENTES ECHELLES ... 218

I. Enjeux de l'évaluation des impacts pour l'étude ... 219
II. Impacts locaux liés à l'utilisation d'une eau de ruissellement contaminée en benzalkonium ... 219
II.1 Niveaux de concentration en benzalkonium observables dans une cuve de récupération ... 219
II.2 Incidences de la contamination en benzalkonium sur la faune et la flore aquatique locale ... 220
II.3 Toxicité sur l'homme ... 220
II.4 Toxicité sur les végétaux ... 221
II.4.1 Objectifs et méthodologie ... 221
II.4.2 Résultats ... 223
II.4.2.1 Test de croissance ... 223
II.4.2.2 Test de vigueur végétative ... 225
II.5 Conclusion ... 225
III. Modélisation des flux de benzalkonium en réseau séparatif à l'échelle d'un bassin versant ... 226
III.1 Objectifs de la modélisation et méthodologie ... 226
III.2 Le bassin versant d'étude ... 226
III.3 Construction du modèle ... 227
III.3.1 Principes de la modélisation ... 227
III.3.2 Modélisation du traitement ... 229
III.3.2.1 Enquête sur les pratiques de traitement de toiture en Ile de France ... 229
III.3.2.2 Description probabiliste des pratiques de traitement ... 231
III.3.3 Modélisation de la pluie ... 234
III.3.4 Modélisation du lessivage de benzalkonium ... 234
III.3.5 Calcul de la masse lessivée et de la concentration à l'exutoire du bassin versant ... 235
III.4 Flux et concentration de benzalkonium dans les eaux de pluie d'un bassin versant résidentiel : Résultats de la modélisation ... 236
III.5 Flux réel mesuré à l'exutoire du bassin versant de Sucy en Brie et comparaison au modèle ... 238
III.6 Impacts environnementaux ... 241
III.7 Analyse de la sensibilité du modèle ... 242
III.7.1.1 Répartition des matériaux ... 242
III.7.1.2 Quantité de toitures traitées ... 244
III.7.1.3 Prise en compte de l'incertitude de la loi de lessivage ... 245
IV. Conclusion ... 246

CONCLUSION GENERALE ... 248

I. Rappel des objectifs et de la méthodologie employée ... 248
II. Synthèse des principaux résultats obtenus ... 249
II.1 Les pratiques de traitement de toiture mises en œuvre en Ile de France ... 249
II.2 Méthode d'analyse du benzalkonium ... 249
II.3 Emission du benzalkonium par des toitures traitées ... 250
II.3.1 Les bancs d'essais ... 250
II.3.2 Les analyses laboratoire ... 250
II.4 Incidences potentielles de la contamination des eaux de ruissellement ... 251
II.4.1 A l'échelle locale ... 251
II.4.2 A l'échelle du bassin versant ... 251
III. Retombées scientifiques et opérationnelles ... 252
IV. Perspectives de recherche ... 253

IV.1 Pour compléter l'étude…. 253
IV.1.1 Enrichissement de la compréhension des processus d'émission du benzalkonium 253
IV.1.1.1 Des expérimentations complémentaires à mener pour mieux cerner l'importance des certains processus et facteurs 253
IV.1.1.2 Une modélisation des processus nécessaire pour aller plus loin 254
IV.1.2 Amélioration du modèle d'évaluation des flux à l'échelle d'un basin versant 254
IV.2 … et pour aller plus loin 255
IV.2.1 Bilan des flux de benzalkonium dans les RUTP et devenir dans les milieux aquatiques 255
IV.2.2 L'isothiazolinone : un autre biocide d'intérêt identifié dans certains produits de traitement des toitures 255
IV.2.3 Emissions de micropolluants organiques par les matériaux urbains 256

BIBLIOGRAPHIE 257

ANNEXES 266

Liste des Figures

Figure 1 : Exemples de développements biologiques sur les surfaces de bâti 27
Figure 2 : Exemple d'une toiture avant et après traitement biocide (source : *http://www.habitat-conseil-sud.fr*) 28
Figure 3 : Tailles des entreprises interrogées 32
Figure 4 : Activités principales des entreprises interrogées 32
Figure 5 : Types de traitement pratiqués par les professionnels 33
Figure 6 : Structure générale des ammoniums quaternaires et du benzalkonium 49
Figure 7 : Mécanisme de biodégradation par *Aeromonas Hydrophila* (Patrauchan and Oriel, 2003) 56
Figure 8 : Formule générale du DADMAC 65
Figure 9 : Structure des différents étalons utilisés 66
Figure 10 : Schéma de la fragmentation du benzalkonium (Ferrer and Furlong, 2001) 69
Figure 11 : Chromatogramme obtenu pour un échantillon contrôle 72
Figure 12 : Droites d'étalonnage obtenues via la méthode d'analyse mise au point 73
Figure 13 : Sorbant des cartouches SPE Strata-X CW (source Phenomenex) 78
Figure 14 : Rendements obtenus sur Visiprep et extracteur automatique 79
Figure 15 : Histogramme des rendements obtenus lors du test "dopage avant / après" (n = 2) 80
Figure 16 : Droites d'étalonnage avant et après l'extraction 81
Figure 17 : Résultat du rendement d'extraction via le protocole SPE (n = 9, ± écart type) 83
Figure 18 : Rendements d'analyse pour les échantillons non extraits (n = 5, ± écart type) 83
Figure 19 : Contamination en Benzalkonium C12 issue du matériel de laboratoire utilisé pour l'extraction particulaire (exprimée en ng injectés) 87
Figure 20 : Rendements de l'extraction particulaire 88
Figure 21 : Rendements d'extraction obtenus sur des tuiles broyées dopées (250 µg/g, n = 4) 88
Figure 22 : Protocole en routine de l'analyse du benzalkonium dans les eaux de ruissellement de toiture 90
Figure 23 : Maison témoin utilisée pour l'étude des nanoparticules d'argent (Kaegi et al., 2008) 103
Figure 24 : Ajustements en double exponentielles aux résultats de lessivage (Wittmer et al., 2011) 105
Figure 25 : Modèle à 4 boîtes proposé par (Wittmer et al., 2011) 105
Figure 26 : Résultat de la dynamique d'émission en biocide obtenue par (Schoknecht et al., 2009) 106
Figure 27 : Emission de biocide cumulée en fonction du temps (échelle "log-log"), une droite de pente 0,5 indique un mécanisme de diffusion (Schoknecht, 2011) 107
Figure 28 : Modélisation de la création du stock en surface lors du séchage de la surface (Wangler, 2011) 107
Figure 29 : Evolution de la concentration en argent (ronds noirs) et titane (carrés blancs) à l'aval des façades traitées (Kaegi et al., 2010) 108
Figure 30 : Evolution de l'émission cumulée d'argent (ronds noirs) et de titane (carrés blancs) issue des façades (Kaegi et al., 2010) 109
Figure 31 : Evolution de la masse émise cumulée de zinc issue de trois types de matériaux, en fonction de la hauteur de pluie cumulée (Robert-Sainte, 2009) 110
Figure 32 : Résultats d'émission obtenus en conditions (a) *in situ* et (b) au laboratoire par (Lindner, 1997) 111
Figure 33 : Résultats des processus et paramètres associés issus de la réflexion initiale 116
Figure 34 : Création des différents stocks de benzalkonium sur une tuile lors d'un traitement 117
Figure 35 : Evolution possible du gradient de concentration dans le matériau après une pluie 119
Figure 36 : Evolution possible du gradient de concentration dans le matériau durant le séchage de la surface 120
Figure 37 : Lessivage manuel de la tuile préliminaire 124
Figure 38 : Concentrations en benzalkonium (C12 + C14) mesurée lors de l'analyse préliminaire 127
Figure 39 : Evolution de la fraction de benzalkonium ruisselée lors des différents lessivages 129
Figure 40 : Photographie saltellite du site d'étude VL2 (Source Google Maps®) 132
Figure 41 : Répartition de la vente des petits éléments de toiture en Ile de France en pour l'année 2005 (MSI-Etude, 2006) et repris par 133
Figure 42 : Installation des charpentes utilisées pour les bancs d'essais 136
Figure 43 : Configuration des bancs d'essais 137
Figure 44 : Photographies comparatives entre les bancs blancs et traités, après 13 mois d'exposition 139

Figure 45 : Gros plan sur le développement de mousse d'une tuile terre cuite du pan Nord 140
Figure 46 : Valeurs de pH mesurées durant les campagnes de terrains sur bancs d'essais 142
Figure 47 : Conductivités mesurées lors des campagnes de terrain 143
Figure 48 : Evolution des MES au cours des campagnes de prélèvement dans les matériaux anciens 144
Figure 49 : Evolution du COD et COP pour les différents matériaux 145
Figure 50 : Concentrations en benzalkonium mesurées dans les retombées atmosphériques et les blancs 146
Figure 51 : Evolution de la concentration en benzalkonium dans les retombées atmosphériques et les bancs d'essais blancs 146
Figure 52 : Evolution de la concentration en benzalkonium dans le ruissellement (somme dissous & particulaire, benzalkonium C12 et C14) 149
Figure 53 : Evolution de la concentration en benzalkonium dans le ruissellement (a) des bancs neufs et (b) des bancs anciens Nord (somme benzalkonium C12 et C14, dissous et particulaire) 155
Figure 54 : Evolution de la concentrations dans les fractions dissoutes et particulaires (somme des benzalkonium C12 et C14) 156
Figure 55 : Evolution de la concentration en benzalkonium issue des particules en fonction de la concentration en MES 158
Figure 56 : Evolution de la concentration en benzalkonium dans les particules lessivées 159
Figure 57 : Ajustement des données de concentrations (en logarithme) et intervalles de confiance, (a) tuiles béton et (b) tuiles terre cuite 160
Figure 58 : Evolution de la masse cumulée de benzalkonium émise dans le ruissellement 162
Figure 59 : Broyage des tuiles pour l'analyse 163
Figure 60 : Fréquences au non dépassement (en volume) des intensités de pluies à Paris sur la période 2004 – 2009 169
Figure 61 : Distribution granulométrique des gouttes de pluie d'après la relation de (Marshall and Palmer, 1948) 173
Figure 62 : Relation entre le diamètre des gouttes et la vitesse de chute 174
Figure 63 : Vue schématique du simulateur testé par (Perez-Latorre et al., 2010) 175
Figure 64 : Photographie de la génération de gouttes en périphérie d'un disque tournant (source Sprai) 176
Figure 65 : Evolution de la taille des gouttes générées par un disque tourant (a) à débit constant, (b) à vitesse de rotation constante 177
Figure 66 : Photographie de la tête d'aspersion du simulateur de pluie à disque tournant 178
Figure 67 : Impact de la mise en place de la tête de simulation sur la surface aspéergée 178
Figure 68 : Evolution du pH de l'eau synthétique durant l'ensemble des tests au laboratoire 180
Figure 69 : Photographie de la mise en oeuvre des tuiles 181
Figure 70 : Flacons de récupération de l'eau de ruissellement 181
Figure 71 : Schéma de la vue de profil de l'installation (échelle 1/10) 182
Figure 72 : Maillage réalisé pour l'étude de l'homogénéité de l'aspersion 183
Figure 73 : Résultats de l'homogénéité du simulateur (tête d'aspersion en 0;0, en rouge) 183
Figure 74 : Représentation théorique des impacts et des trajectoires des gouttes issues d'un disque tournant (a) vue de dessus, (b) vue de face 187
Figure 75 : Etat de surface des tuiles terre cuite après un mouillage 188
Figure 76 : Evolution du volume d'eau absorbé en fonction de la racine carrée du temps (a) pour les tuiles terre cuite et (b) pour les tuiles béton 190
Figure 77 : Evolution de la concentration en benzalkonium 192
Figure 78 : Evolution de la masse de benzalkonium lessivée pour les différents matériaux 194
Figure 79 : Evolution de la concentration à l'aval des tuiles béton à différents dosages 195
Figure 80 : Evolution de la concentration à l'aval des tuiles terre cuite naturelles a différents dosages 197
Figure 81 : Hypothèse d'évolution de la concentration en benzalkonium dans la tuile pour un triplement du dosage de produit biocide 197
Figure 82 : Evolution de la concentration à l'aval des tuiles terre cuite siliconées a différents dosages 198
Figure 83 : Concentration en benzalkonium dans le ruissellement pour les tuiles béton (test de concentration du produit) 200
Figure 84 : Concentrations obtenues pour les tuiles terre cuite (naturelles (a) et siliconées (b)) durant les tests de concentration du produit 201
Figure 85 : Concentration en benzalkonium à l'aval des tuiles béton, à 6,2 mm/h et 17,7 mm/h 202

Figure 86 : Comparaison des résultats de concentrations et de masses ajustées pour les différentes tuiles terre cuite (préliminaire, naturelles, bancs neuves et anciennes) 206
Figure 87 : Comparaison des résultats de concentrations et de masses ajustées pour les différentes tuiles béton (ALN, ALX3, CADil, CAConc, anciennes et neuves des bancs d'essais) 209
Figure 88 : Modèle de localisation et d'émission des stocks de benzalkonium sur les toitures traitées 211
Figure 89 : Modèle d'émission du benzalkonium appliqué aux tuiles fortement imperméables en surface 212
Figure 90 : Modèle d'émission du benzalkonium appliqué aux tuiles anciennes 213
Figure 91 : Modèle d'émission du benzalkonium appliqué aux tuiles terre cuite naturelles (neuves) .. 214
Figure 92 : Mise en place des plants d'essais pour l'analyse de la toxicité sur les végétaux 222
Figure 93 : Taux de levé des plants de radis durant le test de croissance 224
Figure 94 : Poids (a) et hauteur (b) des plants obtenus durant le test de croissance 225
Figure 95 : Etat des feuilles des plants aspergés par l'eau à 100 mg/L (25ème jour) 225
Figure 96 : Localisation et limites du bassin versant de Sucy en Brie 227
Figure 97 : Schéma synthétique des modules constitutifs du modèle 229
Figure 98 : Structuration du questionnaire en ligne 231
Figure 99 : Répartition de la vente des petits éléments de couverture en Ile de France en 2005 (MSI-Etude, 2006) 232
Figure 100 : Distribution des traitements par les professionnels durant l'année 233
Figure 101 : Relation utilisée entre la variable aléatoire u et le mois de traitement 233
Figure 102 : Evolution de la concentration et de la masse mensuelle de benzalkonium émises à l'éxutoire, calculées par le modèle (n=1000) 237
Figure 103 : Profils d'évolution des (a) pluies simulées et (b) du volume d'eau pluviale à l'exutoire .. 238
Figure 104 : Pluviométrie réelle utilisée et évolution de (a) la concentration et de (b) la masse mensuelle de benzalkonium émises à l'éxutoire 241
Figure 105 : Evolution de l'émission de benzalkonium pour les tuiles (a) terre cuite et (b) béton 243
Figure 106 : Evolution de la masse de benzalkonium émise en fonction de la répartition des matériaux de toiture 244
Figure 107 : Impact de la quantité de toitures traitées par an 245
Figure 108 : Evolution de la masse de benzalkonium lessivée pour 3 scénarios de masses lessivables. 246
Figure 109 : Extraction par le dichlorométhane de l'anti-mousses dilué 268
Figure 110 : Composés observés lors de l'analyse du produit anti-mousses 268

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Questionnaire proposé aux professionnels 30
Tableau 2 : Protocoles de traitement déclarés par les professionnels 35
Tableau 3 : Produits de décrassage de toiture 38
Tableau 4 : Produits anti-mousses 40
Tableau 5 : Produits imperméabilisants 45
Tableau 6 : Peintures pour toiture 46
Tableau 7 : Valeurs de EC50 et de LC50 pour divers organismes aquatiques 52
Tableau 8 : Résumé des données de toxicité aigüe pour le benzalkonium (USEPA, 2006) 53
Tableau 9 : Calcul de la masse de benzalkonium épandue sur une toiture de 100m² 57
Tableau 10 : Paramètres analytiques utilisés pour l'analyse des ammoniums quaternaires en LC-MS/MS 62
Tableau 11 : Rendements d'extraction du benzalkonium de la phase dissoute 64
Tableau 12 : Protocoles d'extraction du benzalkonium en fraction particulaire issus de la bibliographie 65
Tableau 13 : Liste des molécules analysées et des traceurs 67
Tableau 14 : Liste des paramètres retenus pour l'optimisation du LC-MS/MS 70
Tableau 15 : Gradient d'élution ("inlet"), à débit = 0,4mL/min 71
Tableau 16 : Limites de détection et de quantification du LC-MS/MS 74
Tableau 17 : Liste des cartouches SPE testées 76
Tableau 18 : Rendements obtenus lors des tests d'extraction (n = 3) 77
Tableau 19 : Protocole SPE final pour l'extraction du benzalkonium 82
Tableau 20 : Tests effectués pour l'extraction micro-ondes 85
Tableau 21 : Protocole de vaisselle utilisé au laboratoire 86
Tableau 22 : Limites de détection et de quantification calculées pour des échantillons réels 89
Tableau 23 : Limites de détection et de quantification calculées pour des échantillons réels 90
Tableau 24 : Incertitudes sur l'extraction du dissous (t = 1,3968) 92
Tableau 25 : Incertitudes sur l'extraction des particules (t = 1,6377) 92
Tableau 26 : Incertitudes sur l'extraction des matériaux de tuile (t = 1,8856) 93
Tableau 27 : Descriptif de la tuile utilisée pour l'analyse préliminaire 123
Tableau 28 : Analyse du produit « anti-mousses Casto' » 125
Tableau 29 : Détails des lessivages réalisés au laboratoire (J_0 le jour du traitement) 126
Tableau 30 : Résultat du bilan de masse des benzalkoniums C12 et C14 pour l'analyse préliminaire 130
Tableau 31 : Descriptif des tuiles utilisées sur les bancs d'essais 134
Tableau 32 : Tableau de synthèse des bancs d'essais mis en place 136
Tableau 33 : Détails des pluies échantillonées lors du suivi par bancs d'essais 141
Tableau 34 : Coefficients de ruissellement moyens des différents matériaux de toiture utilisés 151
Tableau 35 : Taux d'absorption en eau des matériaux aniens 152
Tableau 36 : Résultats de l'extraction des tuiles des bancs d'essai 163
Tableau 37 : Descriptif des tuiles utilisées pour les analyses laboratoire 167
Tableau 38 : Plan d'expérience optimisé pour les tests au laboratoire 171
Tableau 39 : Minéraux majeurs dans l'eau de Volvic (brute et diluée) et l'eau de pluie 179
Tableau 40 :Paramètres du simulateur et caractéristiques des gouttes formées 184
Tableau 41 : Intensités apparentes pour chque tuile des tests laboratoire (débit de 6,1 L/h, moyenne ± écart type) 185
Tableau 42 : Intensités apparentes pour chque tuile des tests laboratoire (débit de 24,4 L/h) 186
Tableau 43 : Hauteurs de pluie cumulée (mm) à chaque temps de prélèvement 187
Tableau 44 : Absorption initiale en eau des tuiles utilisées pour les analyses laboratoire 188
Tableau 45 : Liste des facteurs d'ajustements utilisés pour la terre cuite 205
Tableau 46 : Paramètres des loi d'ajustement pour les tuiles en béton 208
Tableau 47 : Impact du matériau sur l'émission du benzalkonium après un traitement 215
Tableau 48 : Effets sur l'émission du benzalkonium des paramètres d'épandage et de l'intensité de la pluie 216
Tableau 49 : Scénarios de collecte après un traitement biocide (toiture ancienne en béton) 220
Tableau 50 : Conditions expérimentales recommandées (Canada, 2005) 221
Tableau 51 : Conditions expérimentales utilisées pour les tests sur plantes 222

Tableau 52 : Données MapInfo® pour le bassin versant de Sucy en Brie 227
Tableau 53 : Méthode de détermination de l'année de traitement pour chaque toit du bassin versant 232
Tableau 54 : Paramètres des lois d'ajustement à la masse lessivée utilisées dans le modèle 235
Tableau 55 : Pluies échantillonnées et résultats de concentration en benzalkonium à l'exutoire du réseau pluviale de Sucy en Brie.....239
Tableau 56 : Scénarios utilisés pour l'étude de l'impact de la loi d'émission.....245
Tableau 57 : Résumé des tests laboratoires menés sur le produit anti-mousses.....267

Liste des Annexes

Annexe 1 : Dilutions et volumes utilisés pour les gammes d'étalonnage..... 266
Annexe 2 : Tentative de screening en CPG-SM..... 267
Annexe 3 : Comparaison des dynamiques de lessivage entre les différents orientations des bancs *in situ* pour les tuiles béton (a) et terre cuite (b)..... 270
Annexe 4 : Evolution de la masse lessivée issues des différents bancs *in situ* (a) tuiles béton et (b) tuiles terre cuite 271
Annexe 5 :Détail du questionnaire mis en place par (Laurent, 2010)..... 272
Annexe 6 :Hauteurs de pluie mensuelles de Paris - Montsouris pour la période 1976 à 2005..... 276
Annexe 7 : Communications et articles 277

INTRODUCTION GENERALE

I. Contexte de la thèse

I.1 Prise en compte des eaux pluviales comme une problématique environnementale en ville

Historiquement, la nécessité de gestion des eaux en ville est apparue durant le XVII^{ème} siècle. Au fur et à mesure des âges et du fait de l'exode rural, les villes se sont densifiées et imperméabilisées, augmentant la demande en eau et la production d'eaux usées domestique et pluviale. Au milieu du XIX^{ème} siècle, le mode de gestion promu a été le « tout à l'égout ». Ceci a engendré la mise en place massive de réseaux unitaires, collectant les eaux usées et les eaux de ruissellement.

Un premier tournant apparaît au milieu du XX^{ème} siècle via l'apparition de la notion de réseau séparatif. Ce réseau permettait de diminuer le surdimensionnement des anciens réseaux unitaires et acheminait l'eau collectée directement vers le milieu récepteur, du fait que ces eaux étaient considérées comme propres. Durant de nombreuses années, l'eau de pluie en ville n'a pas été considérée comme une source de pollutions. Ce n'est qu'au début des années 90 qu'est apparue la notion de « Rejets Urbains de Temps de Pluie » (RUTP) (Chebbo et al., 1995). Les RUTP regroupent les rejets à l'exutoire des réseaux d'assainissement de type séparatifs, les surverses de collecteurs unitaires (comme les déversoirs d'orage ou les by-pass de station d'épuration) et les rejets des stations d'épuration. Ces rejets sont en croissance, du fait de l'imperméabilisation grandissante des villes, qui engendre une augmentation des volumes d'eau de ruissellement lors du temps de pluie. Ceci crée au final de nouvelles problématiques environnementales en ville, en lien avec les flux d'eau à gérer durant le temps de pluie.

Le ruissellement de l'eau de pluie sur les surfaces urbaines engendre une remobilisation de polluants atmosphériques qui se sont accumulés via les retombées de temps sec, des polluants issus de la circulation automobile, mais aussi d'autres substances pouvant être incluses dans le matériau urbain. L'étude menée par (Eriksson et al., 2007) a permis de lister des polluants prioritaires (organiques, métalliques et des nutriments) nécessitant une attention particulière dans les eaux pluviales. Ces auteurs soulignent par ailleurs le manque de données concernant ces composés. Récemment, les matériaux utilisés dans le bâtiment ont été pris en compte comment étant une source de contamination des eaux de ruissellement. Nous pouvons citer les travaux de (Robert-Sainte, 2009) qui a étudié l'émission de métaux par les toitures en zinc de la région parisienne. D'autres matériaux ont été analysés, comme les membranes d'étanchéité utilisées pour les toitures végétalisées (Bucheli et al., 1998). Ces auteurs ont ainsi montré que certaines membranes peuvent émettre des quantités importantes d'un biocide (Mecoprop) lors de la pluie. Enfin, de récentes

études se sont focalisées sur la présence d'agents biocides dans la composition de peintures et de crépis (Burkhardt et al., 2007a; Jungnickel et al., 2008; Schoknecht et al., 2009) ou du bois (Schoknecht et al., 2003; Miyauchi et al., 2005; Miyauchi and Mori, 2008). L'ensemble de ces travaux montrent que le bâtiment peut être considéré comme une source de contaminants par temps de pluie.

Cependant, ces études tiennent compte de composés inclus et/ou fixés dans le matériau ou dans sa couche de finition (peinture, vernis, crépis, etc). De rares travaux se sont intéressés au lessivage de pesticides épandus sur des surfaces urbaines imperméables (Ramwell et al., 2002; Blanchoud et al., 2007; Jiang et al., 2012). Dans le cas de ce type de pratiques, un produit est appliqué à la surface d'un matériau afin qu'un ou plusieurs composés agissent. Aussi, lors de la pluie, les molécules vont être directement en contact avec l'eau de ruissellement, ce qui leur confèrera une dynamique de lessivage particulière, et très certainement différente des précédentes études.

I.2 Règlementation en lien avec notre cas d'étude

La réglementation phare concernant le milieu aquatique est la Directive Cadre sur l'Eau du 23 octobre 2000 (DCE, 2000/60/CE). Elle vise à atteindre le « bon état écologique et chimique des milieux aquatiques d'ici à 2015 ». Cette directive a ainsi listé 33 substances pour lesquels les émissions doivent être réduites, voir même supprimer dans un délai de 20 ans pour les composés les plus dangereux. Cette règlementation est globale, et ne concerne pas spécifiquement la gestion des eaux en ville.

A la fin des années 80, le bâti a été pris en compte comme une source de contamination des eaux. C'est ainsi que la Directive Produits de Construction de 1989 (Directive 89/106/CEE, modifiée en 1993 par la Directive 93/68/CEE) comporte au sein de son Article 3 une référence quant aux *exigences essentielles de l'ouvrage*. Le troisième point de ces exigences (aspect « hygiène, santé et environnement ») déclare ainsi que « l'ouvrage doit être conçu et construit de manière à ne pas constituer une menace pour l'hygiène ou la santé des occupants ou des voisins, du fait notamment de la pollution ou de la contamination de l'eau ou du sol ». Cette directive concerne donc l'eau en générale, et pourrait s'appliquer au ruissellement.

Le traitement des toitures utilise différents produits que se soit pour réparer une dégradation, ou pour en prévenir l'apparition. Il peut ainsi être utilisé des produits dis biocides, qui vont avoir pour but d'éliminer les végétaux pouvant se développer à la surface du toit, phénomène aussi appelé « verdissement » (CTMNC, 2011). La Directive Biocide (DE, 98/8/CE) définit les produits biocides comme « les substances actives et les préparations contenant une ou plusieurs substances actives qui sont présentées sous la forme dans laquelle elles sont livrées à l'utilisateur, qui sont destinées à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action

ou à les combattre de toute autre manière, par une action chimique ou biologique ». Ces produits sont divisés en 23 types présentés en annexe V de la DE 98/8/CE. Les produits biocides utilisés pour le traitement de toiture appartiennent au Type 10 : Protection des ouvrages de maçonnerie. Cette catégorie est définie comme regroupant les produits utilisés pour « traiter à titre préventif ou curatif les ouvrages de maçonnerie ou les matériaux de construction (autres que le bois), par la lutte contre les attaques microbiologiques ou les algues » (DE, 98/8/CE). Les molécules actives de ces différents produits sont listées dans l'annexe II du (Règlement, 2032/2003/CE) du 24 novembre 2003. Pour les produits de Type 10, il existe 93 substances, dont font partit à titre d'exemple le Diuron ou le Terbutryne. D'une manière générale, la Directive Biocide a eu pour objectif d'assurer un niveau de protection de l'homme, des animaux et de l'environnement élevé, en plus d'harmoniser la réglementation des Etats membres jusqu'alors très inégale. Ceci passe par la mise sur le marché des seuls biocides efficaces et ne présentant pas de risques inacceptables. Depuis lors, toute utilisation d'une molécule biocide dans la composition d'un produit doit faire l'objet d'une autorisation de mise sur le marché très encadrée.

En dernier lieu, depuis une dizaine d'années il est constaté en France un succès grandissant chez les particuliers de la récupération et la réutilisation des eaux de ruissellement de toiture. Ce succès a été renforcé dans un cadre légal, puisque depuis le 30 décembre 2006 un crédit d'impôts a été instauré par l'Article 49 de la loi n° 2006-1772, pour les personnes s'équipant d'une cuve de récupération des eaux pluviales. Ce dispositif s'est complété 2 ans plus tard par l'(Arrêté, du 21/08/08) qui encadre la collecte et la réutilisation des eaux de ruissellement à l'intérieur et à l'extérieur du bâtiment et l'édition en 2012 d'une norme concernant les systèmes de récupération de l'eau de pluie (AFNOR, 2012). A l'intérieur du bâtiment, les usages autorisés ont été l'alimentation des chasses d'eau, le nettoyage des sols et l'alimentation des lave linge (pour ce dernier point uniquement à titre expérimental, nécessitant une déclaration en mairie et un « dispositif de traitement de l'eau adapté »). A l'extérieur du bâtiment, les usages autorisés sont plus classiques comme l'arrosage du jardin, le nettoyage des sols ou des véhicules. Cet arrêté s'intègre parfaitement dans les réflexions récentes sur la gestion des eaux de pluie à l'amont, en permettant de retenir une partie du flux d'eau au niveau de la parcelle plutôt que de l'envoyer au milieu récepteur au travers du réseau d'assainissement.

Cependant, la promotion de la collecte / utilisation des eaux de ruissellement ne s'est pas accompagnée d'une étude approfondie concernant l'adéquation de la qualité de l'eau collectée et les usages promus, ni du mode d'entretien de la surface de collecte et de la cuve de récupération des eaux. Nous pouvons donc voir que de nos jours encore, l'eau de ruissellement de toiture reste considérée comme propre.

II. La thèse au sein du projet Qualico et du Programme OPUR

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de 2 projets dirigés par le Leesu : le programme OPUR (Observatoire des Polluants URbains), soutenu par l'Agence de l'Eau Seine-Normandie, la Ville de Paris, la Direction de l'Eau et de l'Assainissement de la Seine Saint-Denis (DEA 93), la Direction des Services de l'Environnement et de l'Assainissement du Val de Marne (DSEA 94) et le Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP) et le projet Qualico, financé par la Région Ile-de-France dans le cadre des appels à projets R2DS (Réseau de Recherche sur le Développement Soutenable).

Le programme OPUR a débuté en 1994. Il est divisé en phases de recherche de 6 ans. La Phase 1 s'est focalisée sur les sources et le transport des polluants en réseau unitaire. Les résultats ont ensuite été utilisés dans la Phase 2 du programme, qui a visé à intégrer les données dans des bassins versant emboîtés de tailles croissantes. La Phase 3 d'OPUR, débutée en 2007, s'intéresse plus particulièrement aux micropolluants listés par la Directive Cadre sur l'Eau de 2000, avec la prise en compte de zones d'études plus vastes que durant les phases précédentes, allant du périurbain à l'urbain dense, et le tout pour différentes techniques de gestions des eaux.

Le projet Qualico (action 2 du thème 1 : sources et flux de contaminants dans les eaux de ruissellement des infrastructures urbaines) porte sur la qualité et le potentiel d'usage des eaux de ruissellement collectées sur les toitures des pavillons en Ile de France. Ce projet vise à établir un cadre de référence (concernant la qualité physicochimique et microbiologique des eaux de ruissellement) pour la collecte et la réutilisation des eaux issues des toitures franciliennes. La thèse fait partie du volet physicochimique, en lien avec l'entretien des toitures qui peut être mis en œuvre par les propriétaires des pavillons.

III. Objectifs de la thèse et plan du manuscrit

III.1 Objectifs du travail de thèse

Ce travail de thèse vise à répondre aux objectifs suivants :

1. Identifier et hiérarchiser les pratiques d'entretien de toiture mises en œuvre et les molécules présentes dans la formulation des produits utilisés,

2. Evaluer le niveau de contamination des eaux de ruissellement après un traitement de toiture et identifier les principaux facteurs influençant l'émission des composés,

3. Discuter de l'incidence de la contamination des eaux de ruissellement induite par les pratiques de traitement des toitures à l'échelle locale (en lien avec les usages autorisés

par l'Arrêté du 21/08/2008), ainsi qu'à l'échelle du bassin versant, dans le cas de la collecte des eaux de pluie par un réseau d'assainissement séparatif.

III.2 Structuration du manuscrit

Le document a été divisé en 4 grandes parties :

- *Partie I : Le traitement de toiture : Identification des pratiques, des biocides utilisés et de leur toxicité.* Cette partie répond au premier objectif de la thèse. Elle a permis d'orienter la suite du travail vers la pratique de traitement la plus répandue ainsi que vers la molécule la plus intéressante.

- *Partie II : Mise au point de la technique d'analyse du benzalkonium.* Dans cette partie, nous décriront le protocole analytique qui a été mis au point au Leesu pour quantifier, dans l'eau de ruissellement, la molécule qui a été identifiée dans la Partie I.

- *Partie III : Etude expérimentale du comportement au ruissellement du benzalkonium épandu sur un toit.* Cette partie vise à établir les niveaux de concentration à l'aval de toitures traitées et à étudier l'impact de certains paramètres sur le lessivage du biocide. Elle répond à l'objectif 2 de la thèse.

- *Partie IV : Evaluation de l'impact du traitement de toiture à différentes échelles.* Il s'agit ici de répondre à l'objectif 3 du projet. Pour cela, nous avons choisi de travailler à une échelle locale (en lien avec les pratiques de réutilisation des eaux de ruissellement) et à l'échelle d'un petit bassin versant résidentiel.

- *Conclusion général.* Synthèse des résultats et mise en perspective du travail.

PARTIE I : LE TRAITEMENT DE TOITURE : IDENTIFICATION DES PRATIQUES, DES BIOCIDES UTILISES ET DE LEUR TOXICITE

I. Remise en contexte et objectifs

Cette première partie vise à connaître les traitements de toiture existants en France, et les pratiques de mise en œuvre de ces traitements par les personnes (privées et professionnelles). Elle s'appuie sur un travail en trois étapes :

- Une étude bibliographique qui a visé à identifier les altérations que peuvent subir les matériaux de toiture durant leur vie en œuvre,
- Une enquête auprès de professionnels pour identifier les différents modes d'entretien des toitures,
- Un inventaire le plus exhaustif possible des produits de traitement de toiture disponibles sur le marché afin d'identifier les produits utilisés, les molécules biocides jouant le rôle de principe actif dans ces produits et les données de toxicités liées aux biocides listés.

L'objectif de cette première partie a été de sélectionner la pratique de traitement et la molécule biocide associée la plus importante, qui sera ensuite analysée dans la suite du travail. En effet, il n'est pas possible d'analyser simultanément l'ensemble des produits et des molécules utilisées pour des raisons de développement analytique et de temps. Nous avons donc sélectionné la pratique dominante du traitement de toiture, ainsi que la molécule dominante de ce type de produit.

II. Altérations des matériaux de toiture non métalliques au cours de leur vie en œuvre

La toiture est un élément critique d'une habitation. Elle doit pouvoir être parfaitement imperméable, tout en laissant « respirer » la maison. Pour cela, de nombreux matériaux peuvent être utilisés, correspondant chacun à des spécificités régionales particulières (couleurs, matériaux, forme). Une toiture fait également partie du gros œuvre de l'habitat et doit donc être conçue pour résister aux altérations du temps durant une longue période. En effet, durant toute sa vie en œuvre, la toiture est directement soumise aux agressions extérieures. Celles-ci sont de plusieurs natures :

- Physiques : Principalement dues à la température et à l'ensoleillement,
- Chimiques : Liées aux attaques acides de la pluie ou des déjections animales par exemple,
- Biologiques : Engendrées par le développement de végétaux et de bactéries à la surface du matériau.

Les altérations biologiques ont été étudiées depuis quelques années, au niveau des façades et de la toiture (Gaylarde et al., 2003; Gaylarde and Gaylarde, 2005; Barberousse, 2006). Les travaux de (Gaylarde et al., 2003; Gaylarde and Gaylarde, 2005) ont montré que la colonisation par les microorganismes (notamment les bactéries nitrifiantes telles que *Nitrobacter* ou *Nitrosomonas*) d'une surface en béton engendre une solubilisation plus rapide du calcium présent dans ce béton. Ceci dégrade la qualité du béton et diminue donc sa résistance au temps. Les auteurs ont également montré qu'il existe une différence régionale importante au niveau des microorganismes se développant sur les surfaces urbaines. Par exemple, en Europe les organismes majoritaires sont les algues, tandis qu'en Amérique Latine il s'agit des cyanobactéries. Le travail de thèse de (Barberousse, 2006) a permis de comprendre comment les façades des bâtiments peuvent être colonisées par des organismes. Il a ainsi été montré que cinq types d'organismes sont responsables de la colonisation et donc de la dégradation de la façade : les bactéries, les algues et cyanobactéries, les champignons, les lichens et les mousses (Figure 1). Cette colonisation naturelle des supports bâtis, aussi appelée verdissement pour les toitures, s'explique majoritairement par le dépôt de microorganismes par le vent ou la pluie, phénomène connu depuis de nombreuses années et décrit par (Brown et al., 1964).





Source : http://www.blog-ecolo.fr (Barberousse, 2006)

Figure 1 : Exemples de développements biologiques sur les surfaces de bâti

Toujours d'après (Barberousse, 2006), les bactéries sont les premiers organismes à coloniser la façade. La production d'acide engendre la dissolution de calcaire en surface, comme précédemment expliqué (Gaylarde et al., 2003; Gaylarde and Gaylarde, 2005), ce qui peut aller jusqu'à la fissure du matériau. Les algues et les cyanobactéries sont liées aux dépôts humides. Les effets peuvent être esthétiques (coloration du support sous forme de traînées noires ou rouges), voir même physique du fait d'une élévation de l'humidité du béton, pouvant entraîner sont éclatement en cas de gel important. Les champignons sont issus de divers dépôts atmosphériques, et engendreront des effets similaires aux bactéries. Les lichens résultent d'une symbiose entre les algues et les champignons. Certains lichens vont pouvoir pénétrer la façade par la sécrétion d'acides qui vont éroder la surface.

Enfin les mousses vont avoir un fort impact esthétique, en plus de favoriser le développement des organismes précédents. L'effet principal des mousses est une dégradation esthétique de la façade.

Le développement de ces organismes est influencé par de nombreux paramètres, notamment l'humidité et la température. Typiquement, le verdissement des toitures est favorisé par des périodes tièdes et humides. De plus, les propriétés de la surface colonisée jouent un grand rôle dans le verdissement. En effet, un support rugueux va permettre aux organismes de mieux se fixer, et la porosité du matériau aura pour rôle de garder l'humidité plus longtemps. C'est ainsi que le Centre Technique des Matériaux Naturels de Construction (CTMNC) a montré qu'un traitement de surface, à la fabrication, de certaines tuiles permettait de limiter son humidification, et par conséquent son verdissement. Dans le cas des toitures, la présence de microorganismes peut poser un certain nombre de problèmes spécifiques : l'aspect esthétique de la toiture peut être nettement impacté, notamment dans le cas d'une forte présence d'algues et de champignons, donnant un aspect sale et de vétusté au bâtiment, comme illustré dans la Figure 2.



Figure 2 : Exemple d'une toiture avant et après traitement biocide (source : *http://www.habitat-conseil-sud.fr*)

Les conséquences de la présence de végétaux peuvent également être d'ordre technique. Le (CTMNC, 2011) souligne ainsi que les organismes vont augmenter la teneur en eau des tuiles en limitant les phénomènes d'évaporation. En hiver, la présence de cette humidité au sein des tuiles pourra créer une plus grande sensibilité au gel, pouvant aller jusqu'à l'éclatement de tuiles lors de grands froids. Les amas de mousses les plus épais peuvent avoir pour effet un soulèvement des tuiles, entrainant des fuites. Enfin, les noues et les gouttières peuvent être obstruées par la présence de blocs de mousses se détachant du toit.

Les professionnels du domaine (fabricants de tuiles et spécialistes du nettoyage) ont donc cherché des moyens de lutte contre les attaques biologiques sur les tuiles. Deux types de techniques existent : le traitement préventif, qui permet de limiter le développement des microorganismes ; et le traitement curatif, visant à éliminer les végétaux déjà présents sur la surface de toiture.

En ce qui concerne le traitement préventif, deux approches ont été employées. La première repose sur le développement de tuiles peu sensibles au développement biologique. Pour cela, un traitement de surface est mis en œuvre durant la fabrication. Ce revêtement de surface vise à limiter la présence d'eau dans le matériau, qui est un facteur favorisant le verdissement. Certains de ces traitements sont mis en place depuis plusieurs années. Nous pouvons citer le siliconage, l'engobage ou encore l'émaillage. L'ensemble de ces traitements induisent la création d'un film hydrophobe de surface, créant un effet perlant de l'eau, bloquant sa pénétration. D'autres types de traitement sont plus innovants, et font encore l'objet aujourd'hui d'études approfondies au CTMNC. Le but est de conférer aux tuiles une propriété de « superhydrophobie », observable à l'état naturel sur la feuille de lotus. Enfin, nous pouvons noter que de très récentes recherches portent sur le développement de surfaces biocides (Fassier et al., 2009). Le but est ici d'inhiber le développement biologique, par une action chimique. Ceci peut être réalisé par l'utilisation d'oxydes de titane, de fer, de zinc ou d'étain qui, sous l'action du soleil, vont pouvoir dégrader les microorganismes. De toutes récentes études ont porté sur l'utilisation de nano particules d'argent en tant que biocides inclus notamment dans les peintures (Monteiro et al., 2009; Kaegi et al., 2010). La deuxième approche utilisée dans les traitements préventifs est l'utilisation d'un matériau biocide directement sur la toiture. Nous pouvons citer par exemple la mise en place de lames de cuivres sur le faîtage de la toiture. En effet le cuivre est connu pour être un biocide puissant.

Le traitement curatif fait quant à lui intervenir un nettoyage de la surface de toiture pour restaurer son état initial. Ce traitement est effectué durant la vie en œuvre du matériau, après sa colonisation. C'est sur ce dernier type de traitement que porte cette étude.

III. Modes d'entretien curatifs des matériaux de toiture

III.1 Obtention des informations auprès des professionnels

Pour mettre en évidence les modes d'entretien employés dans la lutte contre le verdissement des toitures, une enquête téléphonique a été menée auprès de professionnels du secteur, en Ile de France (Laurent, 2010). Celle-ci a visé à :

- Identifier les principaux traitements de toiture et les hiérarchiser,
- Evaluer l'importance de cette pratique en Ile de France et les clients majoritaires (particuliers, entreprises ou collectivités),

- Mettre en évidence les pratiques liées aux différents traitements (type de produit majoritaire et dosage, mise en œuvre, préconisations apportées en lien avec la récupération d'eau de ruissellement,…)

Pour cela, un questionnaire a été construit, divisé en 5 grandes parties portant chacune sur un aspect de l'activité. Afin que cette enquête ne soit pas rébarbative pour le professionnel sondé, la plupart des questions ont été de type QCM (Questionnaire à Choix Multiples). L'architecture globale du questionnaire est présentée dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Questionnaire proposé aux professionnels

Partie	Thème
1	Description de l'entreprise : - *Nom* - *Date de création* - *Localisation* - *Nombre de salariés*
2	Description générale de l'activité : - *Rayon d'action* - *Types de travaux proposés* - *Types de clientèle* - *Mode de contact / publicité*
3	Traitement de toiture : - *Principaux clients* - *Raisons du traitement* - *Période de traitement* - *Contraintes climatiques* - *Part dans l'activité totale de l'entreprise*
4	Mise en œuvre du traitement : - *Types de traitements effectués* - *Produits utilisés et raisons du choix du produit* - *Protocole de traitement* - *Précautions mises en place (sécurité, environnement)* - *Part dans l'activité totale de l'entreprise*
5	Autres commentaires

Du fait de la disponibilité limitée des professionnels, nous avons privilégié un contact téléphonique. De même, lors de la rédaction des questions, nous avons porté attention à ce que la longueur de l'entretien soit assez courte pour ne pas décourager les sondés. La durée des appels a donc été comprise entre 4 et 20 minutes.

L'ensemble des résultats obtenus est à considérer comme un retour d'expérience d'un nombre limité de professionnels sur les produits. Ceci est donc subjectif, et doit être manipulé avec précaution. Cependant, cette approche est tout à fait intéressante dans le but d'avoir une vue d'ensemble du marché de traitement de toiture et d'orienter le recensement des produits de traitement de toiture et d'en valider les résultats.

III.2 Résultats de l'enquête

III.2.1 Détails des entreprises interrogées

Dans un premier temps, les professionnels franciliens ont été listés à l'aide d'un annuaire électronique, et de prospectus publicitaires distribués dans les boîtes aux lettres. La liste totale a compté 112 coordonnées. Grâce au démarchage téléphonique, 30 entreprises ont répondu à l'enquête. Celles-ci sont principalement localisées dans les départements de la grande couronne francilienne, à savoir la Seine et Marne, les Yvelines, l'Essonne et le Val d'Oise. Néanmoins 5 entreprises interrogées (17%) sont localisées dans les départements de Paris, de la Seine Saint Denis et des Hauts de Seine. Cette répartition géographique hétérogène peut s'expliquer par le simple fait que la plupart des maisons individuelles (et par conséquent les clients potentiels) en Ile de France sont concentrées dans la grande couronne. Les départements de la petite couronne et de Paris comptent beaucoup plus d'habitations collectives, à toiture terrasse ou métalliques, et par conséquent pas ou peu traités contre les mousses. En termes de taille, les entreprises ayant participé à l'enquête sont majoritairement de Très Petites Entreprises (TPE), comptant moins de 5 salariés comme l'illustre la Figure 3.

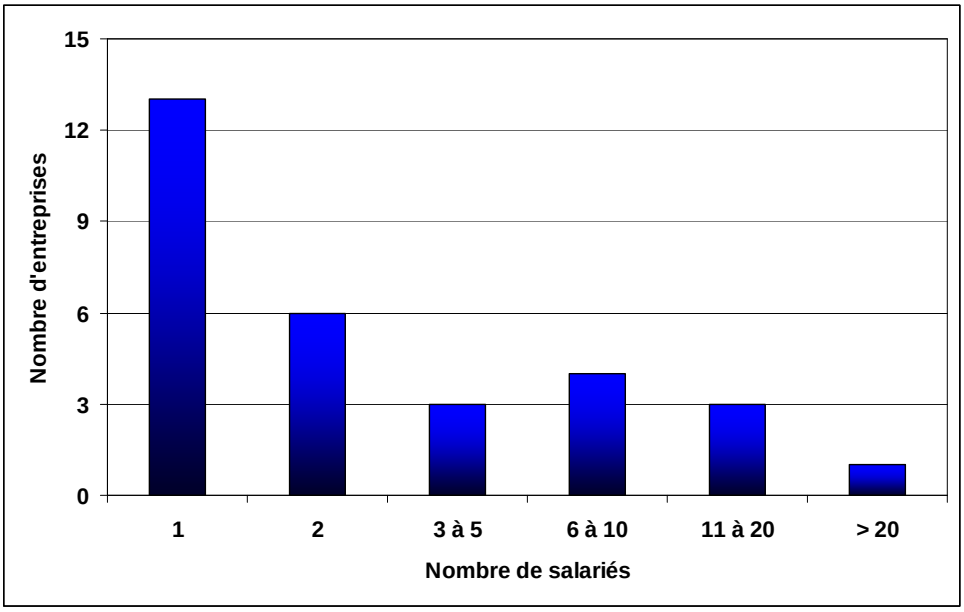


Figure 3 : Tailles des entreprises interrogées

Le résultat montre que 43% des entreprises sondées (13 sur 30) sont composées d'un seul employé / patron, et 60% (22 sur 30) comptent moins de 5 salariés. Ceci permet de se rendre compte que le traitement de toiture ne nécessite pas une grande main d'œuvre puisqu'une seule personne peut être suffisante. Par ailleurs l'activité principale des professionnels interrogés montre une forte disparité de nature (Figure 4).

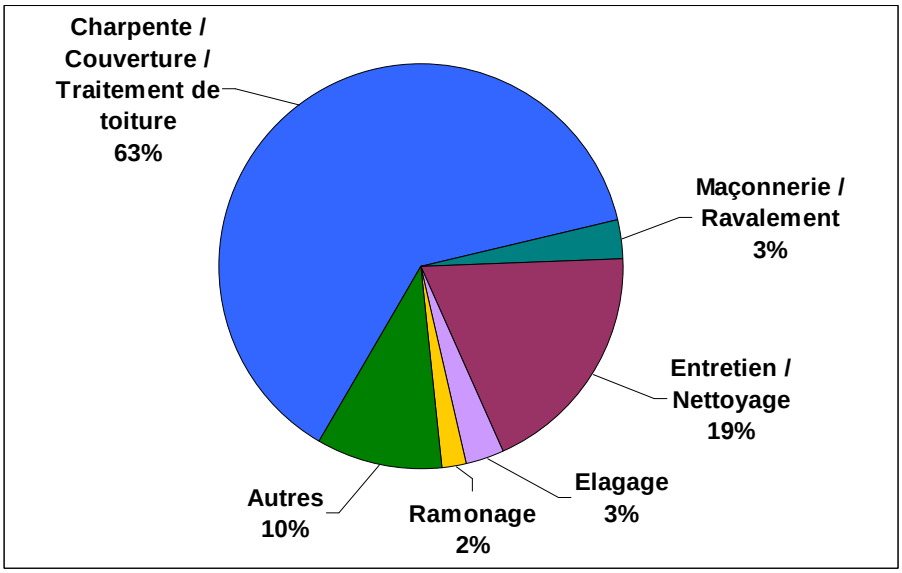


Figure 4 : Activités principales des entreprises interrogées

Cette répartition montre qu'à l'échelle de notre échantillon, 66% des entreprises pratiquant le traitement de toiture ont une activité en liaison direct avec la toiture en général (catégories « charpente / couverture / traitement de toiture » et « ramonage » sur la Figure 4). Les entreprises

restantes sont soit spécialisées dans les travaux en hauteur comme l'élagage, dans le nettoyage en général (intérieur et/ou extérieur) ou encore plus globalement dans le bâtiment (maçonnerie / ravalement). Au final le traitement de toiture ne représente donc pas une spécialité à part entière, et peut être mis en œuvre par des acteurs très divers. Une précaution importante quant à cette répartition doit cependant être prise compte tenu de la faible taille de l'échantillon interrogé.

Durant les interviews, il a souvent été fait mention de l'existence de personnes non déclarées, et proposant un traitement de toitures. Il est difficile d'obtenir beaucoup de détails concernant ces personnes, mais les informations recueillies auprès des professionnels interrogés permettent de dresser un profil type. Il s'agit en général de personnes seules, se présentant spontanément au domicile (contrairement aux professionnels) et proposant un traitement rapide et peu cher, très souvent dans la journée même, avec un paiement en liquide. Les tarifs pratiqués ne sont pas connus, mais d'après les sondés, ils pourraient être 5 à 10 fois moins cher qu'un traitement pratiqué par un professionnel, soit de l'ordre de 2 à 5 €/m² de toiture. Dans le cas de cette activité non déclarée, nous n'avons pas de données sur les produits utilisés ou leur mise en œuvre. Toujours selon les sondés, il peut s'agir de javel, voir même d'acide, pouvant donc engendrer une forte détérioration des tuiles, et une faible durabilité du traitement.

III.2.2 Types de traitements, produits utilisés et conditions de mise en œuvre

Les entreprises ayant répondues à l'enquête réalisent à elles toutes entre 10 et 500 chantiers par an. Le traitement de toiture représente 10% à 50% des chantiers, selon la spécialisation de l'entreprise.

La Figure 5 présente les types de traitements mis en œuvre par les entreprises interrogées.

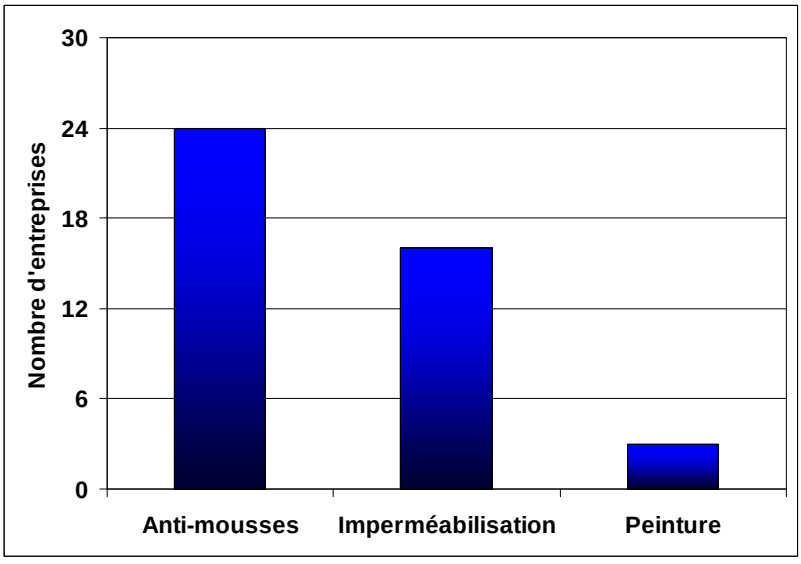


Figure 5 : Types de traitement pratiqués par les professionnels

Tout d'abord il est possible de voir que 3 types de traitement de toiture sont habituellement proposés par les professionnels :

- Le décrassage, dont le but est d'éliminer les mousses et les algues de surface,
- Le démoussage, qui vise à éliminer les végétaux (mousses, algues), champignons, lichens et bactéries présents sur la toiture,
- L'imperméabilisation, pour augmenter l'imperméabilité à l'eau des tuiles,
- La peinture, pour redonner une teinte neuve à des matériaux ternis par le temps.

Le démoussage est le traitement le plus demandé et le plus mis en œuvre par les professionnels (73% des entreprises interrogées réalisent ce traitement), suivi par l'imperméabilisation (53%). La peinture reste une activité marginale, voir même mal perçue par certains sondés. En effet, d'après ceux qui ne pratiquent pas la peinture, le fait de peindre une toiture peut avoir pour conséquences de coller les tuiles les unes aux autres, rendant ainsi les futurs remplacements de tuiles très difficiles.

En ce qui concerne les produits utilisés, une marque ressort pour le démoussage : Algimouss®. En effet, près de la moitié des entreprises ayant répondu à la question du produit déclare utiliser le produit anti-mousses de cette marque. Pour les autres types de traitement, il n'existe pas de produit privilégié. Le choix du produit par le professionnel se base soit sur une offre commerciale intéressante de la part du fabricant, soit sur un retour d'expérience positif concernant un produit. La marque Algimouss® est connue dans le domaine, sans toutefois être utilisée majoritairement pour tous les traitements, à l'exception du démoussage.

Pour la mise en œuvre, la période de traitement s'étale de mars à novembre. En effet le traitement de toiture doit s'effectuer dans une gamme de température comprise entre 5 et 35°C, sur une toiture bien sèche, et en l'absence de pluies dans les jours suivant le traitement. Ces nécessités météorologiques expliquent aussi en partie le fait que les entreprises ne sont pas centrées sur le traitement de toiture, du fait que l'activité est très hétérogène dans l'année, avec une absence d'activité en hiver. De plus, les réponses des professionnels ont montré qu'il existe plusieurs protocoles d'utilisation des produits. Il est ainsi possible de distinguer 6 scénarios, classés du plus simple au plus complet (Tableau 2) :

Tableau 2 : Protocoles de traitement déclarés par les professionnels

Scénario	Etapes		
Scénario 1	Grattage manuel et/ou karcher	-	-
Scénario 2	Application produit anti-mousses	-	-
Scénario 3	Grattage manuel et/ou karcher	Application produit anti-mousses	-
Scénario 4	Grattage manuel et/ou karcher	Application produit imperméabilisant	-
Scénario 5	Application produit anti-mousses	Application produit imperméabilisant	-
Scénario 6	Grattage manuel et/ou karcher	Application produit anti-mousses	Application produit imperméabilisant

Certains produits peuvent ainsi être utilisés les uns après les autres, notamment les produits anti-mousses et les imperméabilisants. En règle générale, l'imperméabilisation est réalisée uniquement après le nettoyage de la toiture (par jet haute pression ou par traitement anti-mousses). Concernant le choix des professionnels pour les différents scénarios, les explications avancées sont les suivantes :

- L'utilisation du karcher endommage la surface de la tuile et la rend poreuse,
- L'utilisation de produits anti-mousses n'est pas satisfaisante et/ou pas écologique,
- Les produits imperméabilisants protègent la tuile en surface mais empêchent sa «respiration», ce qui engendre une accumulation d'humidité sous la toiture.

Enfin, sur un plan de dosage des produits, il n'existe là encore pas de consensus entre les professionnels. Chacun utilise le produit de sa manière propre, qui peut être un suivi strict des préconisations du fabricant, ou un épandage adapté au niveau d'encrassement de la toiture. Il s'agit ici encore d'habitudes de travails et d'expérience qui justifient le choix de la dose appliquée.

Ce retour d'expérience des professionnels montre qu'il n'existe pas une pratique de traitement de toiture qui pourrait être considérée comme référence. Au contraire, chacun des interrogés possède

son propre protocole, basé sur une expérience propre des produits ou sur un avis plus ou moins objectif et documenté quand à l'effet négatif de tel ou tel traitement.

III.2.3 Clientèle et motivation du traitement

La clientèle est majoritairement représentée par des particuliers, vivant en maisons individuelles. En effet, la plus grande partie des traitements de toitures sont réalisés sur des toitures en tuiles. Or celles-ci se retrouvent pour la très grande majorité au niveau des maisons individuelles. Une autre part importante de client vient des entreprises et des bâtiments publics. Dans tous les cas, le facteur déclenchant du traitement est plus lié à l'esthétique et la protection préventive de la toiture que sur de réelles dégradations des fonctions techniques de la toiture, liées aux mousses et lichens. En effet, et c'est également un point souligné par le CTMNC, l'aspect esthétique est dégradé bien avant que les dégradations fonctionnelles de la toiture n'interviennent. Aussi, les toitures colonisées par les végétaux ayant engendré une perte d'étanchéité représentent des cas extrêmes et plutôt rares.

III.2.4 Traitement de toiture et récupération des eaux de ruissellement

Lors des entretiens, une question a porté sur la récupération des eaux de pluie, et plus particulièrement concernant les conseils du professionnel quant à la possibilité ou non de récupérer et réutiliser l'eau de pluie après le traitement. A ce niveau divers discours ont été relevés. Mis à part deux exceptions, il est recommandé de déconnecter la cuve de récupération de la gouttière après un traitement. Les durées préconisées sont variables et s'échelonnent de 3 jours à 3 mois, en passant par « le temps de 2 à 3 pluies ». Dans le cas des professionnels ne recommandant pas la déconnexion de la cuve, la raison invoquée vient de la biodégradabilité du produit, qui n'engendrerait donc pas d'effets néfastes. En effet la plupart des produits de démoussage notamment sont déclarés comme étant biodégradables (comme pour le produit Algimouss®).

III.3 Conclusion

Le travail d'enquête auprès des professionnels a apporté des informations quant aux pratiques de traitement de toitures existantes, leur mise en œuvre et les raisons pour lesquelles un particulier aura recours à un traitement.

Nous avons donc vu qu'il existe 4 grands types de pratiques, mais qu'une seule domine : le démoussage. De plus, pour cette pratique, un produit fait référence : le produit de la marque Algimouss®. Pour la mise en œuvre, il est nécessaire que la toiture soit sèche, et qu'il ne pleuve pas immédiatement après le traitement. La période de mise en œuvre privilégiée est comprise entre Mars et Novembre. Par ailleurs, la température doit être comprise entre 5°C et 35°C, ce qui justifie une baisse d'activité des entreprises durant les mois de Juillet et Août (renforcé par les départs en

vacances). Enfin, pour la mise en œuvre, il n'existe pas de protocole type, chaque professionnel utilisant les produits selon les recommandations du fabricant, ou selon son expérience propre.

Deux informations en marge des questions concernant les pratiques de traitement ont été apportées par les professionnels : la présence sur le marché d'une activité non déclarée, et dont les traitements effectués sont inconnus, et la prise en compte variable de la toxicité du produit dans le cas des personnes récupérant l'eau de ruissellement de leur toit.

IV. Recensement des produits de traitement et identification des substances actives

Une seconde phase du travail a porté sur un inventaire des différents produits de traitement de toiture disponibles dans le commerce. L'objectif est ici d'identifier les principales substances chimiques entrant dans la composition des produits de traitement de toiture et susceptibles d'être émises dans le ruissellement.

Pour réaliser cet inventaire, nous avons consulté un grands nombre de sites Internet commercialisant des produits de traitement de toiture. Ces sites ont été ceux d'enseignes de bricolage, ainsi que les pages web de fabricants de produits. Nous nous sommes également déplacés en magasin afin de lister les produits disponibles. Par ailleurs une analyse plus fine de chaque produit a permis d'identifier la molécule biocide utilisée ainsi que les préconisations d'emploi fournies par le fabricant. De nombreuses données concernant les produits ont ainsi été extraites des FDS[1].

Les résultats de cet inventaire montrent qu'il existe en France une offre importante et diversifiée de produits de traitement de toitures. Le panel de produits est large, représenté par de nombreux fabricants ou revendeurs. Il existe également une grande variété de prix entre les produits, sans qu'aucune donnée précise (composition, critère de qualité, efficacité) ne justifie ces écarts. Aux regards des produits listés, il est possible de les classer selon les quatre grandes familles de produits, correspondant aux quatre types de traitement précédemment listés lors de l'enquête auprès des professionnels :

- les produits de nettoyage simple (utilisés pour le décrassage grossier des toitures),

[1] Les Fiches de Données Sécurité (FDS) constituent, avec l'étiquetage du produit, un volet réglementaire permettant au fabricant, importateur ou vendeur d'une substance ou préparation, d'informer l'utilisateur de ce produit sur les dangers liés à son utilisation et sur les mesures préventives à adopter INRS (2005a) La fiche de données sécurité. *Aide-mémoire technique* **ED 954**.. La réglementation en vigueur en France concernant la rédaction et l'utilisation des FDS se base sur le Code du travail et notamment l'article R. 231-53 qui définit le champ d'application de ces fiches, et sur l'arrêté du 5 janvier 1993 (modifié par l'arrêté du 9 novembre 2004) qui fixe les modalités d'élaboration et de diffusion de ces documents. Au final, les FDS se divisent en 16 chapitres rassemblant des données physico-chimiques, éco toxicologiques ou encore de conservation et de manipulation des produits.

- les produits anti-mousses (qui auront une action biocide d'élimination des mousses et lichens incrustés),
- les imperméabilisants (utilisés sur les matériaux de toiture poreux tels que les tuiles afin d'augmenter leur résistance au mouillage),
- les peintures (qui vont permettre d'une part un embellissement de la toiture, ainsi qu'une imperméabilisation du support).

Cet inventaire n'est pas exhaustif, mais il regroupe les produits les plus courants, ce qui donne un bon aperçu du marché en France.

IV.1 Produits de nettoyage

Ce type de produit est employé dans le but d'éliminer les salissures les plus grossières. Cette pratique s'accompagne très souvent d'un nettoyage mécanique par jet haute pression pour décoller ces salissures. Le Tableau 3 rassemble les différents produits que nous avons listés sur le marché français.

Tableau 3 : Produits de décrassage de toiture

Nom du produit	Client	Molécule active & Concentration	Adjuvant & Concentration	Dosage, Rendement	Informations complémentaires des FDS ou de l'étiquette du produit
Algimouss Nettoyant toiture	Particulier	Détergents alcalins C<5%	Tensioactifs anioniques, C<5%	Produit prêt à l'emploi, 5m²/L	Eviter les projections sur la flore environnante, rinçage haute pression
Algimouss Alginet toiture	Professionnel	Détergents alcalins C<5%	-	-	-
Xylobell Decrasstuil®	Professionnel	NaOCl 12,58% de chlore actif	-	Produit prêt à l'emploi, 5m²/L	Eviter les projections sur la flore environnante, rinçage haute pression

Ces produits sont préconisés par les fabricants pour un décrassage de la toiture avant l'application d'un autre type de produit (anti-mousses ou imperméabilisant notamment). Il s'agit donc plutôt d'une préparation du support avant un autre traitement.

L'enquête auprès des applicateurs et les conseils obtenus en magasin ont montré qu'un nettoyage physique par jet haute pression ou un simple brossage manuel étaient privilégiés pour la préparation de la surface, l'application d'un produit anti-mousses pouvant également se faire dans de nombreux cas sans traitement préalable de la toiture. De plus, les produits anti-mousses incluent cette action de décrassage, du fait qu'ils vont détruire toutes végétations sur le support.

Ces produits ne sont pas classés comme dangereux pour l'homme et pour les milieux aquatiques d'après les FDS. Néanmoins certains peuvent être corrosifs (pH 12) du fait de la présence d'hypochlorite de sodium (eau de Javel).

IV.2 Produits anti-mousses

Les produits anti-mousses représentent la majorité de l'offre des produits de traitement de toiture, et donc l'offre la plus diversifiée. Le Tableau 4 propose un aperçu des produits disponibles. Le nombre de revendeurs et de fabricants, notamment via Internet, pouvant être assez important il est difficile de réaliser un inventaire complètement exhaustif. Cependant, les produits rencontrés sont très souvent identiques d'un point de vue de leur composition. Au final la vision donnée par le Tableau 4 est considérée comme représentative du marché.

Tableau 4 : Produits anti-mousses

Nom du produit	Client	Molécule active & Concentration	Adjuvant & Concentration	Dosage, Rendement	Informations complémentaires des FDS ou de l'étiquette du produit
Castorama **Antimousses Casto'**	Particulier	Chlorure de benzalkonium, 100g/L	-	1L d'eau pour 5L de produit, 5m²/L	-
Castorama **Antimousses Qualité**	Particulier	Chlorure de benzalkonium, 50<C<100g/L ; Isothiazolone, 5<C<20g/L	-	-	-
Castorama **Antimousses**	Particulier	Chlorure de benzalkonium, 50g/L	-	-	-
Sika **Sikastop Mousses**	Particulier	Chlorure de benzalkonium, 1%<C<3%	-	Produit prêt à l'emploi, 7à 10m²/L	Action rémanente, retirer les amas de mousses, ne pas rincer
Guard industrie **Antimousses'Guard**	Particulier	Alkyldiméthylammonium, 1%<C<25%	-	Produit prêt à l'emploi ≤20m²/L	Sans rinçage, laisser faire la pluie
DIP Etanch Traitement Anti-mousses	Particulier	Chlorure de benzalkonium, 2,5<C<10%	-	Produit prêt à l'emploi, 5 à 6m²/L	Sans rinçage, préventif et curatif, respecte les matériaux
Julien – Hammerite **OT'mousses**	Particulier	Bromure de benzalkonium, 0%<C<2,5%	Chlorhydrate biguanide polymérique, 0%<C<2,5%	Produit prêt à l'emploi	Dangereux pour l'environnement
Brunel Chimie Dérivés S.A.S.	Particulier	Chlorure de benzalkonium, 25<C<50% (49,6g/100g)	Isopropanol, 2,5<C<10%	Produit à dilué, 200m²/L	Rincer le support pour stopper l'action biocide, éviter le

Starwax® Destructeur de mousses			Ethanol, 2,5<C<10%		ruissellement vers fosse septique ou bassin poissonneux
Henkel **Rubson Stop Mousse Concentré**	Particulier	Chlorure de benzalkonium, 10%<C<15%	-	Produit à diluer, 4m²/L	Eviter les projections sur la flore environnante, efficace en moins de 24H, protection durable (3 ans), rinçage ou non
Scotts **KB antimousse surface dure prêt à l'emploi**	Particulier	Chlorure de benzalkonium, 1%<C<5%	Alcool gras éthoxylé, <1%	Produit prêt à l'emploi, 10m²/L	Rincer, existe en version concentrée à diluer
Bayer **Dimanin® A**	Particulier	Chlorure de benzalkonium, 33%	-	Produit à diluer, 200m²/L	
Durieu **ATM 007**	Particulier	Chlorure de benzalkonium, 10%<C<25% Isothiazolone, 0%<C<2,5%	Oxydiethanol, 10%<C<25%	Produit à diluer, 5m²/L	Efficace sur pierre, brique, ardoise, tuile, shingles, béton, fibres ciment, enduit, plastique
Algimouss **Algi 201**	Professionnel	Dichloro-octylisothiazolinone, <1,25%	-	Produit prêt à l'emploi, 3 à 5m²/L	Ne pas rincer, Eviter l'écoulement dans les plans d'eau, bassins,… action imperméabilisante incluse
Algimouss **Algimouss**	Professionnel	Chlorure de benzalkonium, C<2,5%	-	Produit prêt à l'emploi, 5m²/L	Effet rémanent, ne pas rincer

Xylobell **Demousstuil®**	Professionnel	Ammonium quaternaire, 50%	Isopropanol, 20%	-	Produit inflammable, solution concentrée pour meilleurs résultats
BHS **Exomousse®**	Particulier	Chlorure de benzalkonium, 30% (300g/L)	Agents de surface cationiques	Produit à diluer 10 fois, 5m²/L	Produit pur corrosif, dangereux pour l'environnement et nocif
Puteaux SA **Net'Toit pro**	Professionnel	Chlorure de benzalkonium, >30% (400g/L)	Alcool alkyl éthoxylé, <5%	Produit à diluer 2 ou 3 fois, 3m²/L	
Centre Distribution Sud **Bulle Verte®**	Particulier	Tensioactifs sur bases végétales non ionique, 5<C<10% Ammoniums quaternaires, C<5% Amphotère, C<5%	-	Produit à diluer, 5m²/L	Sans risque pour la végétation environnante, mise en contact sur la toiture au moins 24h, puis rinçage possible
Technichem **Technicide +** **(produit belge)**	Professionnel	Benzalkonium, 4%<C<6% Terbutryn, 0,08<C<0,12% 2-octyl-isothiazol-3-one, 0,05<C<0,07%	-	Produit prêt à l'emploi, 2 à 5m²/L	Ne pas rincer, déconnecter la cuve de récupération

Note : Les produits ont été classés selon un ordre décroissant de disponibilité et de visibilité sur les sites Internet et en magasin.

Nous avons référencé un total de dix neuf produits différents. Beaucoup de ces produits sont annoncés comme utilisable sur à peu près tous les types de matériaux de toiture non métalliques, allant de la tuile en terre cuite à l'ardoise en passant par le béton et le shingles. Il est également fait mention de l'utilisation possible du produit sur d'autres types de surfaces que la toiture, comme les façades ou les terrasses.

Ces produits sont majoritairement (95% des produits rapportés) des solutions aqueuses de sels d'ammoniums quaternaires, notamment l'alkyldiméthylbenzylammonium (ou benzalkonium). Dans quatre des dix neuf produits listés (21%), une autre molécule biocide est utilisée, seule ou en complément des ammoniums quaternaires. Nous avons répertorié l'isothiazolinone, et le terbutryne (dans le cas d'un produit belge). D'après les FDS, le chlorure de benzalkonium est une molécule dangereuse pour l'environnement aquatique (poissons, algues,…). Il est aussi indiqué, surtout pour les produits concentrés (à plus de 10g/L) que le produit est corrosif et irritant.

En ce qui concerne la mise en œuvre des produits anti-mousse, 2 types de produits sont commercialisés : les produits prêts à l'emploi et les produits concentrés, à diluer avant usage. Les produits prêts à l'emploi présentent une concentration de 5 à 30 g/L de benzalkonium, tandis que les produits nécessitant une dilution peuvent atteindre des concentrations jusqu'à 100 g/L. Pour ces produits concentrés, un facteur de dilution est préconisé par le fabricant, la concentration finale de la solution à épandre est alors proche des produits prêt à l'emploi.

Les modes d'emploi des produits préconisent le plus souvent de laisser agir le vent et la pluie après l'épandage, leurs actions conjuguées éliminant les résidus des contaminants morts durant le traitement. Cependant, il est possible de trouver également pour les mêmes types de produits des modes d'emploi comprenant un rinçage du support après épandage (comme pour les produits Starwax® ou KB® par exemple).

D'une manière générale, la quantité d'ammoniums quaternaires épandue par mètre carré de toiture est toujours du même ordre de grandeur quelques soient les produits, dans un intervalle de 5 à 10 g/m². Cependant, certains mode d'emploi conseillent, dans le cas d'une toiture fortement encrassée ou pour une action plus rapide et plus efficace, soit d'augmenter la masse épandue (en utilisant plus de volume de produit par mètre carré de toiture) soit de renouveler le traitement.

Les préconisations d'emploi recommandent d'utiliser le produit anti-mousses sur une toiture bien sèche. Pour que le produit pénètre bien la toiture et ait le temps d'agir, il est également nécessaire qu'il n'y ait pas de pluie durant les 2 à 3 jours suivant le traitement. La température durant l'épandage doit être comprise en 5°C et 35°C. De fait, la saison d'épandage s'étend de février/mars à octobre/novembre, avec parfois la recommandation de ne pas épandre le produit en été (juin à

août). Les recommandations d'emploi données par les étiquettes des produits en termes de température et de pluie correspondent aux pratiques des professionnels enquêtés. De plus, l'offre de produit est large, ce qui semble aller dans le sens d'un succès de la pratique, comme cela a été relevé au travers de l'enquête.

IV.3 Produits imperméabilisants

Le traitement imperméabilisant répond soit à un besoin lié à une dégradation d'un matériau de toiture ancien (porosité engendrant des fuites), soit à un souhait de protection d'un matériau plus récent afin d'en augmenter la durée de vie. Ces imperméabilisants sont assez divers en composition comme le montre le Tableau 5. Dans tous les cas il est recommandé de ne pas rincer la surface après épandage. Le recensement effectué révèle une offre de produit plus élevée pour l'imperméabilisation que pour le décrassage, mais moins riche que le démoussage (7 produits contre 19).

Tableau 5 : Produits imperméabilisants

Nom du produit	Client	Molécule active & Concentration	Adjuvant & Concentration	Dosage, Rendement	Informations complémentaires des FDS ou de l'étiquette du produit
DIP DIP Etanchéité Traitement Anti-mousse et Imperméabilisant	Particulier	Résines siloxane et styrène acrylique, 0%<C<2,5%	-	Produit prêt à l'emploi, 3 à 5m²/L	Appliquer jusqu'à saturation du support
Sika Sikagard-710	Particulier	Naphta lourd, >90%	Dichlorooctyl-isothizolinone, 0,1%<C<1%	Produit prêt à l'emploi, 1m²/L	Produit dangereux pour l'environnement et allergène
Henkel Rubson imperméabilisant façade, toiture invisible	Particulier	Naphta lourd, 95%<C<100% Dérivé silane, >5%	-	Produit prêt à l'emploi, 1m²/L	Produit dangereux pour l'environnement
Henkel Rubson Stop infiltration façade, toiture	Particulier	Asphalte, 20<C<40%	-	Produit prêt à l'emploi	Application jusqu'à saturation du support
Algimouss Algifuge	Professionnel	Dispersion de polymères en solution aqueuse	-	Produit prêt à l'emploi, 3à 5m²/L	Ne pas utiliser sur des matériaux non poreux (verre,…), ne pas rincer
Algimousse Algi 21	Professionnel	Agents cationiques et oligosiloxane	Chlorure de benzalkonium, <2,5% (16g/L)	Produit prêt à l'emploi, 3à 5m²/L	Ne pas appliquer sur surface lisse, ne pas rincer
Xylobell Impertuil 2S®	Professionnel	Résine et composé organique de l'aluminium	Chlorure de benzalkonium, agents mouillants	Produit prêt à l'emploi, 3à 5m²/L	Action anti-mousses via benzalkonium

Note : Le Naphta lourd est un mélange d'hydrocarbures dont la composition chimique dépend de la nature des pétroles bruts dont il dérive et des procédés de raffinage qu'il a subi (source fiche toxicologique INRS n° FT106)

De cette liste ressortent deux grands types d'imperméabilisants : les premiers en phase aqueuse (à base de résines siloxane) et les autres en phase solvant (à base de composés organique en solution de naphta lourd). Les produits à base solvant sont systématiquement indiqués comme dangereux pour l'environnement aquatique ce qui n'est pas le cas des produits aqueux. Certains produits couplent à l'action imperméabilisante une action biocide. Dans ce cas la molécule active peut être le chlorure de benzalkonium (comme dans les produits anti-mousses) ou le dichlorooctyl-isothiazolinone (également relevé dans 2 produits anti-mousses).

En ce qui concerne la mise en œuvre de ces produits, les modes d'emploi recommandent l'utilisation préalable d'un traitement biocide (de type anti-mousses) pour assainir la toiture, suivi par ce traitement imperméabilisant. En effet le support doit être bien propre afin que le produit soit effectivement en contact avec le matériau. La température doit être comprise entre 5 et 35°C

environ, ce qui fait que ces produits ne doivent pas être épandus en hiver, ni en plein été, tout comme les produits anti-mousses.

IV.4 Peintures

Pour certaines toitures, il est possible d'épandre une peinture, dont le rôle sera comparable à un imperméabilisant, mais avec une action colorante, redonnant un aspect plus neuf au toit. Le Tableau 6 recense les produits du marché qui ont été listés. Pour cette pratique, l'offre est peu riche, comparable au décrassage.

Tableau 6 : Peintures pour toiture

Nom du produit	Client	Molécule active & Concentration	Adjuvant & Concentration	Dosage, Rendement	Informations complémentaires des FDS ou de l'étiquette du produit
Xylobell **Colortuil® / lasuretuil®**	Professionnel	Peinture acrylique	-	Produit prêt à l'emploi	-
Xylobell **Hydrocolortuil®**	Professionnel	Microémulsion aqueuse d'un terpolymère + agent hydrophobe	-	Produit prêt à l'emploi	-
Zolpan S.A.S. **Revtoit Acryl Tuile**	Particulier et professionnel	Peinture acrylique	Zinc pyrithione, 0%<C<1% Terbutryne, 0%<C<1%	Produit prêt à l'emploi, 5 à 6m²/L	Toxique et nocif, 2 couches nécessaires
Seigneurie **Garnotec Mat**	Particulier et professionnel	-	Zinc pyrithione 0,1%<C<1%	Produit prêt à l'emploi	Toxique et nocif

Les peintures se présentent sous forme de solutions aqueuses (via l'utilisation de microémulsions de polymères) ou de peintures acrylique. Pour certaines d'entre elles, une action biocide est incluse, avec dans un cas l'utilisation de terbutryne, un herbicide de la famille de l'atrazine (les triazines), mais aussi le zinc pyrithione. En ce qui concerne la mise en œuvre, comme pour les produits imperméabilisants la température atmosphérique doit être comprise entre 5 et 35°C, avec une humidité relative peu élevée (<80%). Ceci sous-entend une utilisation au printemps/automne, hors périodes de pluies.

IV.5 Limites des informations fournies par les fabricants

Les informations recueillies permettent de dresser un panorama du marché des produits de traitement de toiture. Elles soulignent par ailleurs le manque de précision des informations fournies

par les fabricants. Nous relevons ainsi une diversité de préconisations d'usage, parfois même antinomiques (comme le rinçage ou non du produit). Des incohérences sont parfois présentes dans les FDS : les concentrations déclarées en molécules actives sont dans certains cas très imprécises (intervalle s'étalant de 1% à 25% par exemple pour le produit Guard Industrie), une dénomination erronée du composé a été rencontrée dans un cas (produit Castorama, molécule déclarée : dialkyldiméthylbenzylammonium, soit 5 groupements carbonés liés à l'atome d'azote), pouvant ainsi induire en erreur quant à la molécule effectivement présente.

Les recommandations d'usage, les données d'efficacité ou encore les données de toxicité (présentes sur les étiquettes des produits ou au sein des FDS) ne sont pas toujours directement obtenues par le fabricant du produit. Il existe un ensemble d'acteurs sur lesquels les producteurs s'appuient pour obtenir ces données. Le Centre d'Etude des Bâtiments et Travaux Publics (CEBTP) est un exemple de ces acteur. Cet organisme teste in situ l'efficacité d'un produit à la demande d'un fabricant. Concernant les produits anti-mousses, le CEBTP a été mandaté pour évaluer l'efficacité d'un produit à base d'ammoniums quaternaires. Nous avons donc contacté l'organisme afin d'avoir des informations sur le protocole de test et l'efficacité du produit. L'étude a consisté à épandre le produit fournit par le fabricant (Algimouss®) sur une façade colonisée par des microorganismes (champignons, algues). L'ouvrage a ensuite été laissé en conditions *in situ* pendant 2 ans (d'après l'interlocuteur que nous avons eu, cette durée est habituelle pour les produits utilisés dans les bâtiments). Après 2 ans, une observation visuelle a conclu qu'il n'y avait pas eu de recolonisation du support. Ce test ne tient en aucun cas compte du lessivage de la surface, ni de la composition du produit testé. Il n'est recherché ici que des données d'efficacité. Le CEBTP a également pu tester un certain nombre de peintures et de produits imperméabilisant. Dans ce cas les tests ont portés, en laboratoire, sur la résistance des produits au craquelage ou aux successions gel/dégel. Il n'a cependant pas été réalisé de tests concernant le devenir du produit dans l'environnement.

Des organismes comme le CEBTP peuvent également attribuer un label, ajoutant un argument commercial concernant la qualité ou le respect de l'environnement du produit. Ce label n'est pas règlementé par un organisme public indépendant. Nous avons par exemple listé un produit bénéficiant du « Label Vert » décerné par le laboratoire Excell. Nous avons donc pris contact avec ce laboratoire pour avoir des détails sur ce label. Cette distinction est ainsi apposée sur un produit si les analyses menées au laboratoire ne relèvent la présence d'aucun des contaminants ciblés par Excell. Les composés recherchés ont été retenus par retour d'expérience d'Excell, et concernent principalement les composés Cancérigènes / Mutagènes / Reprotoxiques (CMR), ou appartenant à la liste des polluant prioritaire de la Directive Cadre sur l'Eau de 2000 (DCE 2000/60/CE). Or, d'après les FDS, nous avions déjà constaté l'absence de ces composés dangereux. La présence de

ce type de label peut donc orienter le choix d'un particulier pour un produit qui pourrait apparaître comme respectueux de l'environnement, sans que cela ait été réellement prouvé.

IV.6 Choix de la pratique et des composés pour la suite de l'étude

Le but de l'enquête auprès des professionnels et de l'inventaire des produits était de hiérarchiser les pratiques de traitement des toitures et d'isoler le ou les composés à prendre en compte dans la suite du travail. Les données ont montré que le traitement anti-mousses est la pratique la plus proposée et la plus mise en œuvre par les professionnels, et bénéficiant de l'offre en produit la plus large du marché. L'imperméabilisation semble également être une pratique courante, mais elle reste en net retrait par rapport au démoussage. Les 2 autres pratiques (décrassage et peinture) semblent quant à elles beaucoup plus marginales.

Concernant les molécules, la quasi totalité des produits de traitement de toiture utilise une même molécule biocide, le chlorure d'alkyldiméthylbenzylammonium. Ce composé est utilisé en majorité seul mais il peut être complété d'une autre substance dans de rares cas. Les produits utilisés par les professionnels ne contiennent que du benzalkonium. De plus, du fait des contraintes analytiques liées au développement de la technique d'analyse de la molécule, nous n'avons sélectionné que le benzalkonium, ce qui est représentatif de 74% des produits anti-mousses disponibles sur le marché français.

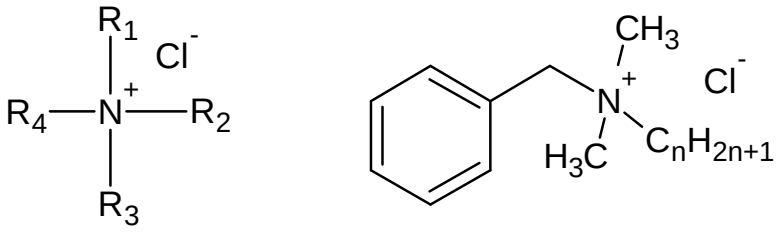
Les concentrations en benzalkonium dans les produits sont élevées, typiquement à hauteur de plusieurs grammes par litre de produit. Les masses épandues sur les toits sont comprises entre 5 et 10 g/m² de toiture. Le benzalkonium est déclaré dans les FDS comme dangereux pour l'environnement aquatique. Par conséquent, compte tenu de la masse de composé présente sur un toit après un traitement, et de sa dangerosité, il est tout à fait intéressant et justifié de se pencher de façon précise sur le devenir du benzalkonium lors des évènements pluvieux.

IV.7 Le benzalkonium

IV.7.1 Propriétés physico-chimiques

L'alkyldiméthylbenzylammonium (plus communément appelé benzalkonium) est un biocide organique de la famille des ammoniums quaternaires. Les ammoniums quaternaires (ou QACs pour Quaternary Ammonium Compounds) sont des cations polyatomiques de structure NR_4^+, où R est une liaison carbonée quelconque. Le premier produit contenant du chlorure de benzalkonium a été enregistré auprès de l'United States Environmental Protection Agency en 1947 (USEPA, 2006). La formule générale du benzalkonium est donnée dans la Figure 6. La structure générique des ammoniums quaternaires est composée d'un atome d'azote central qui possède quatre liaisons avec

des groupements carbonés (R_1 à R_4 sur la Figure 6). Dans le cas du benzalkonium, ces groupements sont composés d'une longue chaîne alkyle, un cycle benzénique et deux groupes méthyles.



Formule générale des QACs

Chlorure de benzalkonium

(n = 8, 10, 12, 14, 16 ou 18)

(n° CAS : 8001-54-5)

Figure 6 : Structure générale des ammoniums quaternaires et du benzalkonium

Du fait que l'atome d'azote soit alkylé quatre fois, la charge de celui-ci est indépendante du pH, en opposition notamment avec l'ion ammonium NH_4^+ (NH_4^+/NH_3, pKa = 9,2). Cette charge explique le fait que les ammoniums quaternaires en général, et le benzalkonium en particulier, se présentent sous forme de sels d'halogénures, très solubles dans les solvants polaires comme l'eau, les alcools et l'acétone.

Les ammoniums quaternaires font partis des surfactants cationiques. Pour rappel un surfactant est une molécule qui a le pouvoir de modifier la tension superficielle d'une solution, c'est pourquoi on parle aussi de tensio-actifs. Cette propriété sur la tension superficielle d'un liquide va permettre par exemple d'en augmenter son mouillage. Un surfactant présente aussi la particularité d'être amphiphile. Ceci veut dire que ce type de composé possède à la fois une partie hydrophobe (non miscible à l'eau) apolaire, ainsi qu'une partie hydrophile (miscible à l'eau) polaire. Dans le cas des tensio-actifs cationiques la partie hydrophile est chargée positivement. Pour le benzalkonium il s'agit de l'atome d'azote. La partie hydrophobe est elle représentée par la longue chaîne carbonée. Du fait de cette double propriété hydrophile / hydrophobe et de cette charge positive, le benzalkonium aura un comportement très particulier dans l'environnement aquatique. Il pourra être observé à la fois dans la phase dissoute du fait de sa forte miscibilité à l'eau, mais également dans les particules du fait d'interactions hydrophobes (par la chaîne carbonée) et ioniques (du fait de la charge positive de l'atome d'azote).

Le benzalkonium n'est pas une molécule naturelle. Il peut être synthétisé dans l'industrie par la réaction du chlorure de benzyle(alpha-chlorotoluène) sur un mélange de diméthylalkylamines (INRS, 2005b). Un autre procédé de fabrication utilise des huiles issues de la noix de coco (Ferrer and Furlong, 2001). Ces réactions expliquent la présence d'une chaîne carbonée de 8 à 18 atomes de carbones (C_nH_{2n+1}) avec une prédominance des chaînes à 12, 14 voir même 16 carbones.

Cependant, d'après d'autres auteurs, les benzalkoniums les plus communs possèdent une chaîne de 12 et 14 carbones (Suzuki et al., 2005). Au final, dans la littérature il est communément recherché les benzalkoniums comptant 12 à 18 carbones (Kummerer et al., 1997; Ferrer and Furlong, 2001; Kreuzinger et al., 2007; Martinez-Carballo et al., 2007a; Martinez-Carballo et al., 2007b; Sutterlin et al., 2007; Sutterlin et al., 2008b; Li and Brownawell, 2010). Par habitude, les molécules seront identifiées comme benzalkonium C12, C14, C16 et C18, le terme Cx correspondant au nombre d'atomes de carbone de la longue chaîne. En 2006, il existait 15 mélanges différents de benzalkoniums (différenciés par la proportion présente de benzalkonium C12, C14, C16 et C18), utilisés comme substances actives dans des produits commerciaux (USEPA, 2006). Ces mélanges étaient, et sont encore, utilisés dans certains processus industriels, dans les piscines, le traitement du bois et des équipements médicaux ou encore dans l'agroalimentaire ; en définitive dans de nombreux domaines d'activité où il est recherché une action d'élimination des germes, bactéries, champignons ou virus. Cette molécule est très soluble dans l'eau (jusqu'à plusieurs centaines de grammes par litre), ce qui explique l'usage de solutions aqueuses.

IV.7.2 Propriétés biocides

Le caractère bactéricide semble issu de la constitution de la molécule, et plus précisément de la présence de la charge positive de l'atome d'azote. En effet cette charge va permettre une absorption des composés par les groupements chargés négativement présents à la surface des microorganismes. Ceci va induire une modification de la perméabilité de la membrane des cellules de ces organismes, entraînant ainsi une inhibition des protéines enzymatiques (indispensables au fonctionnement de la cellule) ou une dénaturation des lipoprotéines et une désorganisation des structures membranaires entraînant la lyse cellulaire (Sènécal-Fouquoire et al., 2000). Néanmoins cette étude est la seule qui ait été trouvée et elle décrit uniquement l'action du benzalkonium sur les bactéries. Sur les mousses, le mécanisme d'action est inconnu. Les étiquettes des produits indiquent simplement que les végétaux présents sur la toiture vont, après le traitement, jaunir sécher et se désagréger. Cependant, aucune donnée disponible ne détaille cette action. Il est possible que lors de son effet, le benzalkonium soit modifié par la plante, produisant ainsi des produits de dégradation. A l'heure actuelle ces produits, s'ils existent, sont inconnus.

IV.7.3 Toxicité et écotoxicité

La mesure de l'effet toxique d'une molécule peut être réalisée par l'identification d'une concentration particulière communément appelée EC50. L'EC50 (pour Effective Concentration) est la concentration seuil à partir de laquelle une molécule exerce un effet sur la moitié d'une population d'organismes. Cet effet peut être très variable. Il peut s'agir d'une baisse de mobilité, d'un changement de couleur, etc. Les FDS ont apporté une information selon laquelle le

benzalkonium est très dangereux pour l'environnement aquatique (phrase de risque R50). Cette phrase de risque est obligatoire lorsque l'EC50 d'un composé est inférieure à 1 mg/L. Toujours dans les FDS, une EC50 a été relevée sur les poissons : EC50 = 820µg/L. Cette EC50 est bien inférieure à 1 mg/L. Aussi la phrase R50 est justifiée. Malheureusement, cette donnée est la seule disponible au sein de toutes les FDS consultées. Un travail de bibliographie a apporté des données de toxicité complémentaires sur un certain nombre d'organismes aquatiques (bactéries, algues, invertébrés, poisson, protozoaires et rotifères), le rat et enfin l'homme.

Les données de toxicités obtenues sur les organismes aquatiques n'ont pas été que des valeurs d'EC50, nous avons également eu accès à des mesures de LC50 (Lethal Concentration, équivalent de l'EC50, mais adapté à la mort de l'organisme). Les résultats montrent une variabilité importante selon les espèces utilisées pour les essais (Tableau 7). Les plus sensibles sont les invertébrés, avec des LC50 comprises entre 5,9 µg/L et 972 µg/L. Cependant, 4 valeurs sur les 6 disponibles sont inférieures à 50 µg/L, ce qui est très faible par rapport au seuil de 1 mg/L pour la phrase de risque R50. Les algues sont également très sensibles au benzalkonium, les EC50 pouvant être de l'ordre de 40 µg/L. Dans le cas des algues, il est intéressant de voir que les résultats de (Perez et al., 2009) montrent que le benzalkonium est plus toxique sur une association d'algues que sur chaque population séparée. Sur les poissons, certaines espèces sont très sensibles (*Acipenser transmontanus* : LC50 à 96h = 2,5 µg/L) tandis que d'autres le sont beaucoup moins, comme *Platichtys pellatus* (LC50 à 96h = 2000 µg/L). Enfin pour les bactéries, *Pseudomonas putida* est peu sensible (EC50 comprise en 4000 µg/L et 6000 µg/L), tandis que les données sur *Vibrio fischeri* montrent une toxicité plus forte (EC50 = 500 µg/L).

Tableau 7 : Valeurs de EC50 et de LC50 pour divers organismes aquatiques

Type d'organisme	Nom	Test de toxicité	Valeur	Source
Algues	*P.subcapitata*	EC50 à 72h	41µg/L	(Kreuzinger et al., 2007)
	Isochrysis galbana	EC50 à 24h	> 120 µg/L	(Perez et al., 2009)
	Chaetoceros gracilis	EC50 à 24h	> 120 µg/L	
	Assemblage naturelle des 2 espèces	EC50 à 24h	36,4 µg/L	
Rotifères	*B.calyciflorus*	EC50 à 48h	125 µg/L	(Kreuzinger et al., 2007)
Protozoaires	*T.thermophila*	EC50 à 24h	2941 µg/L	(Kreuzinger et al., 2007)
	T.thermophila	EC50 à 24h (test Protoxkit)	12000 µg/L	(Nalecz-Jawecki et al., 2003)
Poissons	*Acipenser transmontanus*	LC50 à 96h	2,5 µg/L	(Kreuzinger et al., 2007)
	Pimephales promelas	LC50 à 96h	300 µg/L	
	Platichtys pellatus	LC50 à 96h	2000 µg/L	
	N.C.	LC50	280 µg/L	(USEPA, 2006)
Invertébrés	*Daphnia magna*	EC50 à 48h	41 µg/L	(Kreuzinger et al., 2007)
		LC50 à 48h	37 µg/L	
	Mysisdopsis bahia	LC50 à 48h	39 µg/L	
	Halella azteka	LC50 à 48h	110 µg/L	(USEPA, 2006)
	Neomysis mercedis	LC50 à 48h	972 µg/L	
	N.C.	LC50	5,9 µg/L	
	N.C.	NOAEC	4,15 µg/L	
Bactéries	*Pseudomonas putida*	EC50	6000 µg/L	(Sutterlin et al., 2008a)
	Vibrio fischeri	EC50	500 µg/L	
	Pseudomonas putida	EC50	4000 µg/L	(Kummerer et al., 1997)
	Vibrio fischeri	EC50 à 15 min (test Microtox)	62,7 µg/L	(Nalecz-Jawecki et al., 2003)

Note : LC50 (Lethal Concentration) est la concentration à partir de laquelle la mortalité de la moitié de la population est observée. NOAEC (No Observable Adverse Effects Concentration) est la concentration limite en dessous de laquelle aucun effet toxique n'est observé.

Certains auteurs (Grillitsch et al., 2006) pointent également du doigt le manque d'informations à long terme sur les problèmes causés par les ammoniums quaternaires sur la reproduction ou la

croissance des organismes aquatiques. Par ailleurs l'USEPA, qui souligne l'absence d'effets cancérigènes ou mutagènes liés au benzalkonium, propose cependant de réaliser un suivi plus poussé de la molécule en ce qui concerne son aspect de perturbateur endocrinien, une fois les protocoles d'analyse validés (USEPA, 2006). Ces données contradictoires sont renforcées par celles obtenues lors de tests de génotoxicité. En effet, si certains auteurs concluent que les ammoniums quaternaires ne présentent pas d'activité modifiant le génome, d'autres au contraire ont obtenus des résultats d'une possible altération de l'ADN (Ferk et al., 2007).

En ce qui concerne la toxicité sur l'animal, le Tableau 8 résume les tests qui ont été menés en laboratoire sur le rat et rassemblés par l'USEPA. L'étude a porté sur la toxicité aigüe par ingestion orale et transdermique, ainsi que sur l'aspect d'irritation de l'œil et de la peau.

Tableau 8 : Résumé des données de toxicité aigüe pour le benzalkonium (USEPA, 2006)

Test	Résultat	Catégorie de toxicité
Toxicité aigüe orale BQ451-8 biocides (pureté : 82,26%)	Population globale : LD50=304,5mg/kg Mâles : LD50=510,9mg/kg Femelles : LD50=280,8mg/kg	II
Toxicité aigüe transdermique BQ451-8 biocides (pureté : 82,26%)	Population globale : LD50=930mg/kg Mâles : LD50=1100mg/kg Femelles : LD50=704mg/kg	III
Irritation primaire de l'œil	N/A	I
Irritation primaire de la peau BQ451-8 biocides (pureté : 82,26%)	Corrosif	I

Note : Toxicité catégorie I : Forte toxicité/irritations, Toxicité catégorie II : Toxicité/irritations modérées, Toxicité catégorie III : Légèrement toxique/irritant (référentiel interne à l'USEPA)

La toxicité chez le rat est faible à modérée en ce qui concerne les voies orales et transdermiques. *A contrario* le benzalkonium engendre une forte irritation de l'œil et de la peau.

Sur l'homme, c'est ce fort aspect irritant du produit concentré qui peut poser problème pour la peau et les yeux (Debbasch et al., 1999). Ceci explique les précautions liées à la manipulation des produits anti-mousses concentrés (port de gants et de lunettes de protection). La mise en contact entre le benzalkonium et l'homme peut se faire au travers de différents produits, notamment les collyres et les pulvérisateurs nasaux, ainsi que par certains désinfectants cutanés. De plus en plus

d'études soulèvent un possible problème d'allergie lorsqu'il est utilisé dans les pulvérisateurs nasaux (Graf, 2001; Marple et al., 2004). De plus, le benzalkonium est très utilisé en milieu professionnel, notamment à l'hôpital ou dans l'industrie agroalimentaire en tant que désinfectant de surface où il est suspecté d'être responsable de pathologies professionnelles, notamment dans des réactions allergiques de type eczéma de contact ou dermite irritative (Hemery, 2008). Dans des cas plus rares le benzalkonium a été incriminé dans des atteintes respiratoires en milieu médical (Burge and Richardson, 1994). L'Office National de l'Asthme Professionnel (ONAP) a déterminé dans un mémoire qu'entre 1996 et 1998, 11% des asthmes professionnels chez les agents d'entretien étaient issus des détergents à base d'ammoniums quaternaires, la plupart de ces molécules étant du benzalkonium (Sènécal-Fouquoire et al., 2000). Une autre étude a montré qu'en milieu agricole, l'utilisation d'ammoniums quaternaires était un facteur de risque non négligeable de sensibilisation à l'allergie et pouvait entraîner l'apparition d'asthme chez les éleveurs (Preller et al., 1996).

Ces données de toxicité, mises en relation avec les doses de benzalkonium épandues sur les toits pourrait engendrer des situations à risque après un traitement en cas de collecte / utilisation des eaux de ruissellement. En effet, que se soit pour des usages de l'eau extérieurs (arrosage) ou intérieurs (chasses d'eau, nettoyage des sols, lavage du linge), il peut exister un contact entre les usagers et l'eau de ruissellement de toiture contaminée qui a été collectée. Ce contact peut prendre la forme d'une ingestion accidentelle, ou d'un contact entre l'eau contaminée et la peau ou les yeux. Une évaluation de la contamination des eaux de ruissellement paraît donc nécessaire. Par ailleurs, les impacts de la contamination des eaux de ruissellement pourraient s'étendre à une échelle plus large. En effet, notamment dans le cas d'un réseau d'assainissement de type séparatif, les eaux contaminée en benzalkonium vont être acheminées quasiment sans traitement au milieu récepteur. Il est donc important d'obtenir des informations quant au mode d'entrée et le devenir du benzalkonium dans l'environnement.

IV.7.4 Source et devenir dans l'environnement

Les sources de benzalkonium en réseau d'assainissement par temps sec sont assez multiples, mais il semblerait que les hôpitaux soient un point d'entrée très important (Kummerer et al., 1997; Kummerer, 2001). Ces chercheurs ont en effet quantifié pour un hôpital autrichien des rejets de l'ordre de 4132 g de benzalkonium sur 24h, avec un débit journalier de 2171 m^3, soit une concentration moyenne journalière de 1900 µg/L. De plus, d'autres équipes ont mesuré des concentrations dans les eaux usées comprises entre 0,03 µg/L et 2800 µg/L toujours en Autriche (Kreuzinger et al., 2007). La variation des concentrations a été expliquée par la présence d'hôpitaux, mais aussi de laveries, qui semblent être un point d'entrée important de benzalkonium en réseau d'assainissement. Cependant, aucune étude n'a à notre connaissance analysé la présence de benzalkonium par temps de pluie, que se soit en réseau unitaire ou séparatif.

La concentration moyenne relevée en entrée de station d'épuration (STEP) est de l'ordre de 30 à 170 µg/L en fonction du benzalkonium considéré (Kreuzinger et al., 2007; Martinez-Carballo et al., 2007b). En ce qui concerne le devenir de cette molécule dans les STEP, il semblerait qu'elle soit facilement adsorbable sur les boues d'épuration (Kummerer et al., 2002; Ren et al., 2011; Zhang et al., 2011). L'étude de (Kummerer et al., 2002) portant sur la biodégradation du benzalkonium en laboratoire sur des échantillons d'eau et de boues d'épuration a montré que :

- La molécule est adsorbée sur les boues d'épuration et ce jusqu'à 40% de la masse initiale en seulement 3h,
- Malgré sa forte sorption elle reste active contre les bactéries,
- La disparition du benzalkonium dans l'échantillon étudié sur les 3h de test semble plus issue de la sorption de la molécule plutôt que de sa biodégradation.

Il a été relevé des concentrations dans les boues d'épuration de l'ordre de 1000 à 8000 µg/kg pour chaque benzalkonium, soit 23000 µg/kg pour la somme des benzalkoniums C12, C14, C16 et C18 (Martinez-Carballo et al., 2007a). Il a également été montré que la présence de benzalkonium en égout avait un effet inhibiteur sur la biodégradation d'anions organiques (Sutterlin et al., 2008b) du fait d'interactions ioniques et hydrophobe entre ces molécules et le benzalkonium. Enfin, de part ses propriétés bactéricides, il se pose la question du dérèglement de la biomasse en station d'épuration (Kummerer et al., 2002). Au niveau des effluents de STEP, des concentrations de l'ordre de 0,05 µg/L ont été mesurées en Autriche, tandis qu'en Chine, certaines concentrations ont atteint 95 µg/L (Liu and Ding, 2008).

En ce qui concerne les eaux de surface, les concentrations relevées pour chaque benzalkonium sont variables mais proches de 0,03 µg/L en Autriche pour une somme C12 à C18 égale à 0,12 µg/L (Kreuzinger et al., 2007; Martinez-Carballo et al., 2007a). Ces concentrations correspondent *a priori* pour la somme « dissous + Matières En Suspension (MES) ». Néanmoins (Martinez-Carballo et al., 2007b) ont montrés que pour les échantillons riches en MES, les concentrations relevées sont plus fortes, ce qui laisse entendre que la fraction de benzalkonium liée aux particules est non-négligeable. Aux Etats-Unis, des concentrations de l'ordre de 2,4 µg/L ont été mesurées en rivière (Ferrer and Furlong, 2001). Pour les sédiments il est relevé de 10 à 3600 µg/kg de benzalkonium soit un total de 50 à 6000 µg/kg (somme C12 à C18) (Martinez-Carballo et al., 2007a). Une autre étude menée sur les sédiments de l'estuaire de New York montrent une contamination très importante des sédiments pouvant atteindre 8900 µg/kg (Li and Brownawell, 2010).

Toujours en ce qui concerne le devenir dans l'environnement du benzalkonium, diverses études ont été menées concernant sa biodégradation. Il a ainsi été montré que les bactéries du genre *Acinetobacter* étaient capable de dégrader le benzalkonium (Al-Ahmad et al., 2000). Une autre bactérie semble compétente : *Aeromonas Hydrophila* (Patrauchan and Oriel, 2003). Ces chercheurs ont ainsi mesuré la consommation du benzalkonium durant une mise en contact avec ces souches bactériennes. Ils ont également proposé un mécanisme de biodégradation du benzalkonium par *Aeromonas Hydrophila*. Succinctement, la dégradation débute par le clivage de la longue chaîne carbonée pour ne laisser que du benzyldiméthylamine. S'en suit la perte des 2 méthyles et de l'azote pour former de l'acide phenylacétique (Figure 7).

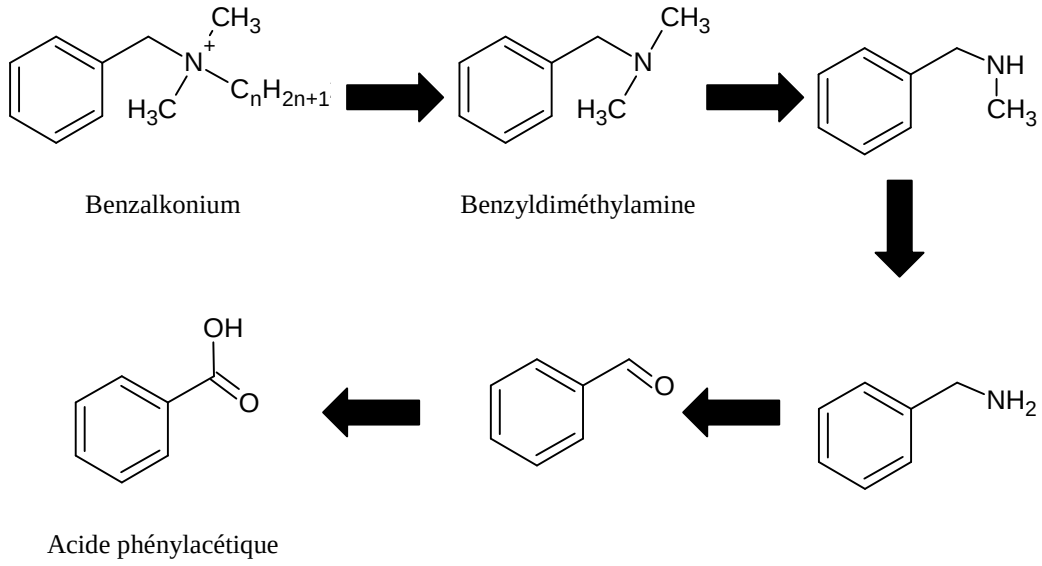


Figure 7 : Mécanisme de biodégradation par *Aeromonas Hydrophila* (Patrauchan and Oriel, 2003)

Ces tests de biodégradation ont également apporté une information selon laquelle le benzalkonium peut entraîner une résistance de certaines espèces. Ceci peut être rendu possible par une sélection des espèces résistantes au benzalkonium via la mort des souches sensibles (Al-Ahmad et al., 2000). Il a par ailleurs été rapporté la création d'une résistance croisée dans le cas d'*Escherichia Coli* (Langsrud et al., 2004). Les auteurs rapportent en effet que des bactéries précédemment adaptées au benzalkonium acquièrent en plus une résistance à certains antibiotiques.

IV.7.5 Utilisation du benzalkonium dans les produits de démoussage de toiture

En ce qui concerne les produits anti-mousses, les concentrations utilisées sont 10 fois supérieures à celles présentes dans les sprays désinfectants de surfaces employés dans les hôpitaux (source : produits Anios). Aussi, dans le cas d'une toiture, il est possible de calculer la quantité approximative de benzalkonium épandue (Tableau 9).

Tableau 9 : Calcul de la masse de benzalkonium épandue sur une toiture de 100m²

Hypothèse	Concentration du produit (g/L)	Rendement de la solution (m²/L)	Masse de benzalkonium épandue (g)
1/ Respect strict des recommandations	15	5	300
2/ Léger surdosage	20	5	400
3/ Surépandage	15	3	500
4/ Léger surdosage et surépandage	20	3	660
5/ Fort surdosage et surépandage	30	3	990

Nous avons choisi comme hypothèse 1 le respect scrupuleux des précautions d'usage en termes de concentration et de quantité utilisée. Ce scénario correspond ainsi à une masse de benzalkonium épandue de 300g pour 100 m² de toiture. Il est probable que ce chiffre sous-estime la réalité, du fait que certaines pratiques utilisent soit une solution plus concentrée (allant jusqu'à plus du double des recommandations), soit un épandage plus volumineux (allant jusqu'à 3m²/L au lieu de 5m²/L). Ces pratiques peuvent être recommandées par les fabricants ou les vendeurs des produits, dans le but d'améliorer l'efficacité du produit ou sa rapidité d'action. Au final, la quantité maximale de benzalkonium épandue pourrait atteindre 990g dans l'hypothèse 5, soit plus de trois fois la masse théorique recommandée. Les masses épandues lors du traitement sont donc très importantes. Le fait que le benzalkonium soit très facilement adsorbable sur le support (par sa charge et/ou son caractère hydrophobe) pourrait expliquer l'aspect rémanent de son action sur les toits. Néanmoins compte tenu des masses épandues, il est fort possible qu'une fraction non négligeable soit lessivée par la pluie.

V. Conclusion de la Partie I

Cette première partie du travail a permis d'apporter de nombreuses informations quant aux pratiques de traitement des toitures. Tout d'abord, l'enquête menée auprès des professionnels a montré que le traitement de toiture est effectivement une pratique demandée et mise en œuvre. Il semble que 3 types de traitements existent, mais qu'un d'entre eux soit très majoritaire : le traitement biocide. Ce résultat a été comparé à ceux de l'inventaire des produits de traitement de toiture disponible sur le marché afin de vérifier que le démoussage est bien la pratique phare. Ainsi, les produits de traitement anti-mousses représentent la majorité de l'offre disponible (57% des produits listés), suivi par les produits imperméabilisant (21%). Deux autres pratiques sont un peu plus marginales, le décrassage grossier et la peinture. Pour le premier, il semblerait qu'un simple nettoyage haute pression puisse remplacer ces produits, et pour le second certains professionnels

ont soulevé le fait que la peinture à tendance à coller les tuiles les unes aux autres, ce qui pose problème lors du remplacement d'une d'entre elle.

Cet inventaire des différents produits de traitement de toiture et des pratiques associées a permis de hiérarchiser non seulement les pratiques en elle-même mais également les biocides utilisés. En ce qui concerne les biocides utilisés, une seule molécule active compose la quasi-totalité des produits anti-mousses : le chlorure de benzalkonium. Ce composé est également présent dans certains produits imperméabilisants. Au final, le suivi du benzalkonium présent dans les produits anti-mousses semble s'avérer assez représentatif du suivi de l'impact des pratiques d'entretien des toitures sur la qualité des eaux de ruissellement. Une recherche bibliographique au travers des FDS des produits et d'articles scientifiques a montré que le benzalkonium est une molécule très toxique pour l'environnement aquatique. Pour l'homme, un certain nombre d'études soulèvent des risques d'allergies et d'asthme, ainsi que des irritations très prononcées de l'œil et de la peau lors d'une mise en contact avec des produits moins concentrés que les produits anti-mousses. Aussi, compte tenu de la masses de benzalkoniums épandue sur une toiture lors d'un traitement (de 300 g à 990 g pour une toiture de 100 m^2), nous pouvons craindre une contamination importante des eaux de ruissellement avec des conséquences possibles, tant sur les usages locaux de ces eaux que sur les milieux aquatiques récepteurs.

PARTIE II : MISE AU POINT DE LA TECHNIQUE D'ANALYSE DU BENZALKONIUM

I. Objectifs du protocole analytique en liaison avec les objectifs du projet

Le benzalkonium n'étant pas analysé au Leesu, il a été nécessaire de mettre en place et de valider le protocole analytique. En effet, l'ensemble des résultats de la thèse suppose que les concentrations mesurées soient exactes et précises. Il a donc été nécessaire de développer une technique d'analyse fiable au laboratoire. Ce protocole analytique se devait de répondre à un certain nombre de critères :

- Il devait être adapté à l'analyse des matrices particulaire et dissoute. En effet, après un traitement de toiture, et en tenant compte du mode de fonctionnement du produit fourni par les fabricants, les mousses et lichens vont sécher et être éliminés par la pluie. Par conséquent, il est attendu un grand nombre de particules, potentiellement chargées en benzalkonium, en plus de la fraction de la molécule présente dans l'eau sous forme dissoute.

- L'utilisation en routine de la méthode d'analyse devait être rapide, compte tenu du nombre important d'échantillons et des contraintes d'accès aux appareils du laboratoire. Typiquement, une campagne d'échantillonnage et d'analyse ne pouvait excéder une semaine, entre le moment de la récupération des échantillons et de l'obtention des concentrations brutes, qui pouvaient ensuite être traitées en dehors du laboratoire.

- Du fait des masses de benzalkonium utilisées sur les bancs d'essais, l'analyse de la molécule devait être possible sur une gamme de concentration très large. De fortes concentration sont attendues lors de la première pluie, après le traitement, tandis que l'analyse des pluies très longtemps après le traitement ainsi que des analyses ponctuelles en réseau séparatif devraient tendre vers de faibles voir très faibles concentrations.

- Les limites de détection et de quantification de la molécule devaient être assez faibles pour analyser des échantillons peu chargés. Idéalement, la limite de quantification devait être inférieure aux EC50 des molécules (de l'ordre de 5,9 µg/L) afin d'évaluer les possibles effets toxiques des échantillons collectés.

La mise au point de la technique d'analyse du benzalkonium a d'abord nécessité une étude bibliographique, afin d'avoir une base de travail. Le protocole a été optimisé et validé sur des échantillons réels avant d'être appliqué en routine sur les échantillons de ruissellement de toiture.

La méthode développée a été valorisée au travers d'un article scientifique (Van de Voorde et al., 2012).

II. Bibliographie

II.1 L'analyse du benzalkonium : détection et quantification

L'analyse de la molécule est généralement réalisée en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) et a été mise au point par différents auteurs (Kummerer et al., 1997; Castro et al., 2001; Ferrer and Furlong, 2001; Nunez et al., 2004a; Martinez-Carballo et al., 2007b; Liu and Ding, 2008; Sutterlin et al., 2008b; Sutterlin et al., 2008a; Li and Brownawell, 2009; Bassarab et al., 2011). Néanmoins d'autres techniques analytiques ont été utilisées, comme par exemple la GC-MS/MS (Ding and Liao, 2001; Ding and Tsai, 2003; Scheyer et al., 2007). Cependant, dans le cas de la chromatographie gazeuse, une étape assez complexe de préparation de la molécule (appelée dérivation) est nécessaire. Par conséquent, l'utilisation de la chromatographie liquide a été préférée de part sa simplicité, sa rapidité d'analyse et sa sensibilité (les limites de quantifications disponibles dans la bibliographie étant inférieures à 0,01 µg/L (Nunez et al., 2004a; Martinez-Carballo et al., 2007b)).

En ce qui concerne la détection des ammoniums quaternaires en elle même, deux appareils de spectrométrie de masse ont été comparés : le triple quadripôle et l'analyseur à « temps de vol » (TOF) (Nunez et al., 2004b). La conclusion de cette étude a montré que le triple quadripôle permet d'obtenir des limites de détection jusqu'à 10 fois plus basses qu'avec le temps de vol (e.g. 0,06 µg/L contre 0,5 µg/L pour le paraquat). Ceci est intéressant du fait que l'appareil disponible au Leesu est équipé d'un triple quadripôle.

Deux études récentes ont été principalement utilisées comme base de travail lors de la mise au point du protocole. Celles-ci ont portés sur l'optimisation de l'analyse du benzalkonium dans l'eau (égout de temps sec, rivière) (Martinez-Carballo et al., 2007b; Sutterlin et al., 2008b). Le Tableau 10 présente une comparaison entre les 2 méthodes utilisées en se centrant sur l'aspect chromatographique de l'analyse. Les protocoles utilisés ayant été développés pour des matrices de type eau de surface et / ou réseau d'assainissement, il a été nécessaire de vérifier et d'adapter les choix faits dans la littérature à nos échantillons et à la matrice eau de pluie. Ces eaux ont en effet une composition très différente des échantillons précédemment étudiés (e.g. faible concentration en ions et en particules). Dans les deux cas la phase mobile est constituée d'un mélange acétonitrile et eau, avec une légère acidification à l'acide acétique.

Tableau 10 : Paramètres analytiques utilisés pour l'analyse des ammoniums quaternaires en LC-MS/MS

Paramètre	(Martinez-Carballo et al., 2007b)	(Sutterlin et al., 2008b)
But de l'étude	Analyse des ammoniums quaternaires dans les eaux en Autriche (eaux usées, eaux de surface : total dissous + MES)	Elimination et biodégradation des ammoniums quaternaires en solution avec des composés organiques anioniques (eaux usées, uniquement sur la phase dissoute)
Ammoniums quaternaires analysés	Benzalkoniums : C12, C14, C16 C18 DADMACs[(a)] : C10, C12, C14, C16, C18 ATMACs[(b)] : C12, C14 et C16	Benzalkoniums : C12 et C14 DADMACs[(a)] : C10
Mode d'ionisation	ESI	ESI
Phase mobile	95:5 acétonitrile/eau avec 10 mM d'acétate d'ammonium 20:80 acétonitrile/eau avec 1% d'acide acétique Isopropanol avec 0,1% d'acide formique Injection : 10 µL, flux de 0,25 mL/min	5 mmol TEA et acide acétique dans l'eau Acétonitrile Flux de 0,4 mL/min
Colonne	Luna C18 analytical column (Phenomenex), 150x2 mm	Purospher® STAR Merck LiChroCART® 125-2, RP18
Ions utilisés pour détection/quantification (cas du benzalkonium C12)	Transition de quantification : 304 ➔ 91,3 Energie de collision : 25 eV	Transition de quantification : 304 ➔ 212,6 Transition de détection : 136,6 ➔ 91,8

(a) Dialkyldiméthylammonium, (b) Alkyltriméthylammonium

II.2 Extraction du benzalkonium

Le point critique de l'analyse des ammoniums quaternaires en général semble venir de l'extraction de ces composés. Comme le benzalkonium est chargé positivement, il possède une tendance naturelle à se lier fortement aux particules solides. En plus de donner à la molécule une dynamique particulière dans l'environnement, ceci peut également entraîner des difficultés lors de l'extraction puisque le benzalkonium va pouvoir se fixer sur la verrerie ou tout autre matériel utilisé et faire ainsi chuter les rendements d'extraction. De plus, cette propension à se lier aux particules indique

que le benzalkonium peut être présent dans les sédiments. Il est donc intéressant d'analyser ces molécules dans les fractions dissoutes et particulaires.

II.2.1 Extraction de la fraction dissoute

Deux techniques ont été utilisées pour extraire le benzalkonium : l'extraction solide / liquide appelée SPE (Solid Phase Extraction) et l'extraction liquide / liquide.

L'extraction SPE est le protocole actuellement le plus utilisé pour extraire des molécules organiques de la fraction dissoute. En effet, la SPE permet de minimiser les volumes de solvant utilisés (souvent toxique) et d'obtenir de bons rendements d'extraction en plus d'une grande sélectivité des composés extraits. Il est ainsi possible d'extraire spécifiquement des molécules chargées ou seulement hydrophobes. Dans le cas du benzalkonium, compte tenu de son caractère hydrophobe et de sa charge, deux types de protocoles SPE ont été décrits. Le premier se base sur l'hydrophobicité de la molécule. Il a donc été utilisé des cartouches d'extraction à base de silice greffée, telles que les cartouches C18 (Kummerer et al., 1997). Cependant, une attention particulière doit être portée aux rendements d'extraction, du fait des interactions fortes entre les groupements silanols de la silice (non occupés par les greffons C18) et le benzalkonium, interactions qui peuvent diminuer les rendements d'extraction du composé (Ferrer and Furlong, 2001). D'autres types de phase solide peuvent être utilisés telles que des résines, notamment la XAD-2 (Vincent et al., 2007). L'étude menée par ces derniers auteurs a montré que cette résine permet une excellente fixation du benzalkonium ainsi qu'une récupération aisée par sonication dans l'acétonitrile. Pour ce qui est de l'extraction SPE par échange de cations, un article de review (Pico et al., 2000) décrit que pour des ammoniums quaternaires de type paraquat, diquat ou difenzoquat, ce type de protocole donne également de bons résultats. L'avantage que présente une SPE via l'échange de cation réside dans la sélectivité. En effet toutes les molécules non chargées ne seront pas retenues et ne viendront par conséquent pas interférer lors de l'analyse. Différents protocoles utilisant des cartouches commerciales comme l'Oasis WCX® (Miyauchi et al., 2005) ont été mis au point. Le dodécyle sulfate (SDS) peut également être employé. Pour cette technique, l'extraction est réalisée par la création d'hémi-micelles (Luque et al., 2005) ou par la synthèse d'une cartouche d'extraction à base d'une résine échangeuse de cations sur laquelle est greffé le SDS (Autry et al., 2005). Pour ce dernier cas, le benzalkonium est fixé sur le SDS via des interactions hydrophobes et électrostatiques. Les paires d'ions sont ensuite éluées à l'aide d'une solution à 70% d'isopropanol contenant 0,25 mol/L d'ions chlorures.

D'autres auteurs ont utilisé une extraction de type liquide / liquide (Kreuzinger et al., 2007; Martinez-Carballo et al., 2007b). Pour leur protocole, (Martinez-Carballo et al., 2007b) ont utilisé une plus grande prise d'essai (500 mL contre une centaine de millilitres pour la SPE) ainsi qu'une

extraction par 3 volumes de 50 mL de chloroforme. Il est très important de rappeler que le chloroforme est un solvant aujourd'hui classé comme CMR (Cancérigène, Mutagène et Reprotoxique), et qui est par conséquent de moins en moins utilisé au laboratoire. Le Tableau 11 résume les différentes données bibliographiques concernant l'extraction de la phase dissoute.

Tableau 11 : Rendements d'extraction du benzalkonium de la phase dissoute

Molécule	Technique d'extraction	Rendements d'extraction (%)	Auteur(s)
DDMAC	SPE : Gel de silice	21	(Vincent et al., 2007)
	SPE : Résine XAD-2	100	
BAC C12, C14 et C16	SPE : Hémimicelles SDS	100	(Luque et al., 2005)
BAC C12		95	(Autry et al., 2005)
BAC C12 à C18	SPE : Echanges de cations	92 à 101	(Miyauchi et al., 2005)
BAC C12 à C18, DDMAC, ATMACs	Liquide / Liquide	90	(Kreuzinger et al., 2007; Martinez-Carballo et al., 2007b)

Toutes ces techniques d'extraction permettent un bon rendement de l'extraction, mais elles possèdent également des inconvénients. L'extraction liquide / liquide utilise un solvant très dangereux. La technique en hémimicelle (via le complexe avec le dodécyle sulfate) est intéressante mais sous-entend un protocole assez lourd de préparation de la phase solide, ce qui est incompatible avec l'utilisation en routine du protocole et un nombre important d'échantillons sur une période assez courte. Nous avons donc choisi une technique SPE, soit en interactions hydrophobes, soit en échanges de cations à l'aide de cartouches disponibles sur le marché. Ces techniques possèdent l'avantage d'être rapides et sélectives, ce qui diminuera le temps d'analyse et les possibles interférences lors de l'injection LC-MS/MS.

II.2.2 Extraction de la fraction particulaire

La fraction particulaire doit être prise en compte dans la dynamique du benzalkonium, du fait de la charge de la molécule et de sa fixation sur les particules. Des études ont été menées sur les boues d'épuration, les sédiments de rivières et d'estuaires fortement urbanisés (Martinez-Carballo et al., 2007a; Sutterlin et al., 2007; Li and Brownawell, 2009; Li and Brownawell, 2010). D'une manière générale, l'extraction est réalisée à l'aide d'un solvant acidifié. Si certains auteurs utilisent la technique du Soxhlet, d'autres se limitent à une sonication à chaud de l'échantillon. Le Tableau 12 résume les principaux protocoles utilisés dans la littérature.

Tableau 12 : Protocoles d'extraction du benzalkonium en fraction particulaire issus de la bibliographie

Molécules analysées	Solvant d'extraction	Technique d'extraction	Rendement (%)	Auteurs
Benzalkoniums C12 à C18, DDMAC, ATMACs	Méthanol + 1% d'acide chlorhydrique à 37%	Soxhlet	80	(Kreuzinger et al., 2007; Martinez-Carballo et al., 2007a)
Benzalkoniums C12, à C18, DDMAC et différents DADMACs	Méthanol acidifié à 1 mol/L à l'acide chlorhydrique	Sonication	98% à 104%	(Li and Brownawell, 2009)
Benzalkoniums C12 et C14	Acide trifluoroacétique à 0,1% / Acétonitrile (30:70, v/v)	Sonication	70	(Sutterlin et al., 2007)

L'appareil disponible au Leesu est un micro-onde à bombes fermées (Multiwave, Anton Paar). Nous avons constaté que dans la littérature le solvant d'extraction est toujours acidifié. Nous avons donc choisi d'utiliser ce type de solution d'extraction en adaptant la nature du solvant et l'acide utilisé. Nous avons également optimisé les paramètres de l'appareil (température, temps de réaction).

II.3 Choix des molécules analysées

Il est important de noter que dans la majorité des études précédemment citées, plusieurs ammoniums quaternaires ont été étudiés : les benzalkoniums mais aussi plusieurs dialkyldiméthylammonium (DADMAC, illustré dans la Figure 8). Cet ammonium quaternaire est très proche du benzalkonium, à la différence que le cycle est remplacé par une seconde chaîne alkyle. Un DADMAC est particulièrement recherché dans la bibliographie, le dodécyldiméthylammonium (DDMAC). Cette molécule correspond à un DADMAC avec deux chaînes à 10 atomes de carbones.

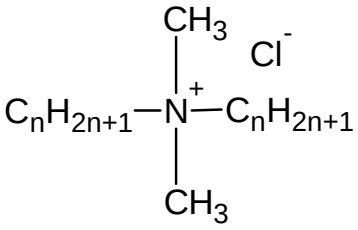


Figure 8 : Formule générale du DADMAC

Enfin, d'autres ammoniums quaternaires sont classiquement recherchés, les alkyltriméthylammoniums (ATMAC). Ces molécules sont très proches des DADMAC, une des chaînes carbonées étant remplacé par un groupement méthyle. Les ATMACs sont notamment utilisés comme conservateur dans certains shampooings et commencent à présenter un intérêt

environnemental de part leur présence dans certaines matrices (Martinez-Carballo et al., 2007a; Martinez-Carballo et al., 2007b; Li and Brownawell, 2009; Lara-Martin et al., 2010; Li and Brownawell, 2010). Aussi, les protocoles d'analyses de la littérature ont été optimisés pour l'ensemble de ces molécules. Cependant, l'analyse des FDS des produits biocides anti-mousses a montré que les benzalkoniums sont présents dans tous les produits. Les ATMACs sont systématiquement absents. Le DDMAC n'a été relevé que dans un seul produit (produit Guard Industrie). Par conséquent, et du fait que le protocole puisse être adapté pour le benzalkonium et le DDMAC simultanément, nous avons choisi de considérer cette molécule avec les benzalkoniums.

Dans le cadre de l'étude, 5 ammoniums quaternaires ont été sélectionnés : quatre benzalkoniums (de C12 à C18) et le DDMAC. Ce choix a été fait de par l'utilisation majoritaire du benzalkonium dans les produits anti-mousses (Van de Voorde et al., 2009). Le DDMAC est moins utilisé mais peut être présent dans certains produits. De plus, c'est un ammonium quaternaire très commun dans l'environnement et souvent recherché, il est donc intéressant d'obtenir des données pour cette molécule.

III. Mise au point de la partie chromatographie de l'analyse

III.1 Molécules et solvants utilisés

L'analyse est réalisée par étalonnage interne, avec pour étalon d'injection ($E_{inj.}$) le cétyltriméthylammonium. Ce composé sera ajouté à l'échantillon juste après l'extraction, afin de subir toutes les étapes de conservation, d'évaporation, de reprise dans la phase mobile ainsi que l'analyse. Il permettra de quantifier les composés par rapport d'aires, il correspond donc à l'étalon interne. Afin de suivre la qualité des extractions, deux étalons d'extraction ($E_{ext.}$) ont été testés : l'octadécyltriméthylammonium (OTMAC) et le benzyltriméthylammonium (Figure 9).

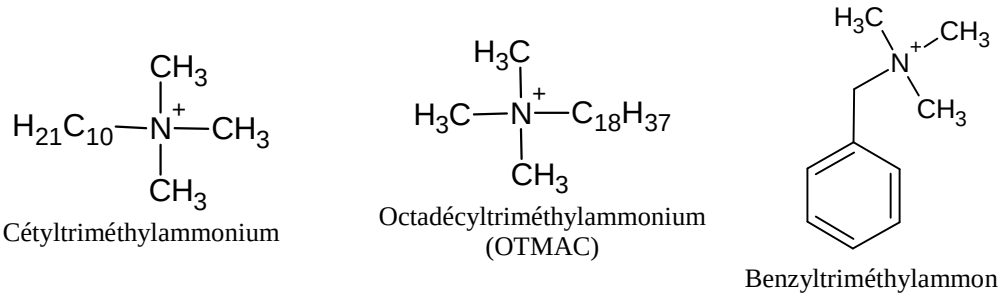


Figure 9 : Structure des différents étalons utilisés

L'étalon d'extraction est ajouté juste avant l'extraction et subira donc toute la chaîne analytique. Son rôle est de permettre le suivi du rendement du protocole ainsi que d'éventuels problèmes d'extraction.

L'intérêt d'utiliser ces traceurs (étalons d'injection et d'extraction) réside dans le fait que, si pour une raison inconnue l'extraction est dégradée ou si des interférents perturbent l'analyse, la perte de signal sera du même ordre de grandeur pour les molécules d'intérêt et les traceurs. Il est à noter que les étalons d'extraction n'ont pas été utilisés comme étalon interne pour la quantification. Ces composés seront utilisés pour un suivi qualité de l'extraction. Pour cela ils seront quantifiés de la même manière que les benzalkoniums. Les résultats serviront à évaluer les rendements d'extraction, en estimant que l'extraction est identique pour l'étalon et pour les benzalkoniums.

L'ensemble des molécules a été obtenu dans le commerce, bénéficiant donc d'une grande pureté (> 90%). Le Tableau 13 décrit les caractéristiques des molécules utilisées pour l'analyse.

Tableau 13 : Liste des molécules analysées et des traceurs

Composés	**Marque**	**Numéro CAS**	**Masse molaire (g/mol)**	**Pureté**
Benzalkonium C12	Sigma Aldrich	139-07-1	339,99	≥ 99%
Benzalkonium C14	Fluka	139-08-2	368,04	≥ 99%
Benzalkonium C16	Sigma Aldrich	122-18-9	396,10	> 90%
Benzalkonium C18	Sigma Aldrich	206752-43-4	442,16	90%
DDMAC	Fluka Analytical	2390-68-3	362,08	≥ 97%
Etalons internes	**Marque**	**Numéro CAS**	**Masse molaire (g/mol)**	**Pureté**
OTMAC	Sigma Aldrich	112-03-8	348,05	> 95%
Benzyltriméthylammonium	Sigma Aldrich	56-93-9	185,7	> 90%
Cétyltriméthylammonium	AppliChem	57-09-0	364,46	≥ 99%

III.2 Préparation des solutions étalons

A l'usage, les molécules seront utilisées via la fabrication de solutions étalons. Pour cela, une solution mère sera préparée en dissolvant 10 mg de chaque molécule (les 4 benzalkoniums et le DDMAC) dans 10 mL de méthanol. Pour les étalons d'extraction et d'injection, la dilution sera identique, mais en solutions séparées. Toutes les solutions ont été stockées au réfrigérateur dans des fioles Certan, afin de limiter l'évaporation et pour une durée maximale de 6 mois.

Pour les droites d'étalonnage, la solution mère a été diluée de façon à obtenir 10 points de gamme dans 1 mL de phase mobile (eau / méthanol, 30/70 v:v). Les niveaux de concentrations sont les suivants dans les vials d'injection : 0,2 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 3 ; 5 ; 12,5 ; 25 ; 50 et 125 µg/L.

III.3 Paramètres utilisés au niveau du LC-MS/MS

La LC-MS/MS utilisée est une Aquity UPLC / TQD (Waters). La colonne utilisée est une Acquity UPLC® BEH C18 (100 x 2,1 mm i.d. x 1,7 µm) toujours de marque Waters. Le débit de la phase mobile a été fixé à 0,4 mL/min, tandis que la colonne a été maintenue à 40°C et le passeur d'échantillons à 20°C. La phase mobile est un mélange d'eau et de méthanol avec 0,1% d'acide formique. Le gradient d'élution démarre à 70% de méthanol. Nous avons décidé de ne pas utiliser d'acétonitrile afin de simplifier au maximum le gradient de phase mobile, typiquement avec seulement 2 solvants (Martinez-Carballo et al., 2007b), et une acidification de la phase avec de l'acide formique. L'injection est de type "full loop" (boucle complète) correspondant à un volume injecté de 10 µL. L'ionisation de la molécule est réalisée par électrospray en mode positif (ESI+). L'acquisition a été menée en mode « multiple reaction monitoring » (MRM). Pour la détection, la tension de capillaire a été fixée à 3 kV. Les températures de la source et de désolvatation ont été fixées respectivement à 130°C et 380°C. Enfin le flux d'azote au niveau de l'électrospray est de 50 L/h et 800 L/h pour la désolvatation.

III.4 Résultats de l'optimisation

III.4.1 Optimisation du spectromètre de masse

La molécule est ionisée dans la source d'ionisation (l'électrospray), à la sortie de la colonne chromatographique. Les ions formés (appelés ions parents) sont dirigés vers un premier quadripôle dans lequel ils sont triés selon leur rapport masse/charge (m/z). Dans le cas de la spectrométrie de masse en tandem, à la sortie de ce quadripôle, les ions entrent dans une cellule de collision au sein de laquelle ils sont cassés en ions fils avant de pénétrer dans un second quadripôle où ils sont triés de la même manière que précédemment. Il est donc nécessaire d'optimiser les paramètres de l'électrospray et en particulier la tension de cône, afin d'obtenir le meilleur signal de l'ion parent. Puis, pour les ions fils, plusieurs énergies de collision sont testées afin de choisir les transitions les plus sensibles et les plus spécifiques à la molécule ciblée. En règle générale, deux transitions sont sélectionnées : une pour la quantification et l'autre pour la confirmation.

La fragmentation des ammoniums quaternaires a déjà été étudiée dans la littérature. Il existe ainsi 2 voies principales de fragmentation (Ferrer and Furlong, 2001) illustrées dans la Figure 10.

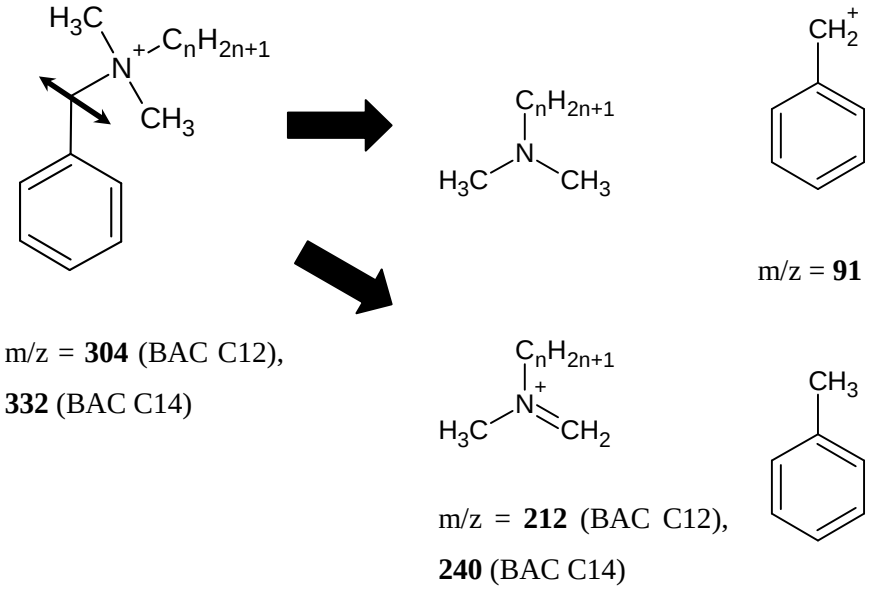


Figure 10 : Schéma de la fragmentation du benzalkonium (Ferrer and Furlong, 2001)

A l'issue de la fragmentation, deux molécules chargées positivement peuvent être produites. L'une correspond au cycle (m/z = 91,1), et l'autre correspond à la longue chaîne carbonée liée à l'atome d'azote et à ses deux méthyles (m/z = 212). Nous pouvons donc choisir l'une ou l'autre de ces transitions pour la quantification de la molécule, l'autre sera utilisée pour la confirmation.

Les paramètres de détection ont été optimisés, en injectant directement les solutions contenant individuellement chaque molécule dans le spectromètre de masse (technique communément appelée « infusion »). Les objectifs étaient d'optimiser pour chacune d'elle la tension du cône et l'énergie de collision, puis de choisir la transition optimale pour la quantification. Dans un deuxième temps, le travail d'optimisation a porté sur la partie chromatographique afin de trouver la composition de phase mobile et le gradient d'élution permettant le meilleur compromis entre un temps d'analyse le plus court possible et une séparation des pics optimale. Pour tous les paramètres que nous avons optimisé, les valeurs retenues sont comparables à celles qui ont été relevées dans la littérature (Nunez et al., 2004a; Martinez-Carballo et al., 2007b; Sutterlin et al., 2007) et sont rassemblées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Liste des paramètres retenus pour l'optimisation du LC-MS/MS

Composé	Temps de rétention (min)	Ion père (m/z)	Tension de cône (V)	Ion fils de caractérisation (m/z)	Energie de collision (eV)	Ion fils de quantification (m/z)	Energie de collision (eV)
Benzalkonium C12	1,77	304,3	48	91,1	32	212.3	28
Benzalkonium C14	2,44	332,4	52	91,1	32	240.4	28
Benzalkonium C16	3,05	360,4	50	91,1	30	268.4	28
Benzalkonium C18	3,56	388,4	60	91,1	32	296.4	28
DDMAC	2,66	326,4	62	57,2	35	186,3	28
OTMAC	1,41	228,2	42	60	25	57	25
Cétyltriméthyl.	2,8	284,4	58	57,1	30	60,2	28

Du fait que le benzalkonium soit toujours chargé positivement, nous avons obtenu pour les 2 transitions (des ions de quantification et de caractérisation) une réponse importante de l'appareil. Ceci permettra d'avoir une limite de détection potentiellement faible, mais *a contrario* ceci pourra également créer un bruit de fond élevé. Par conséquent, lors des manipulations, le lavage de la vaisselle devra être scrupuleusement réalisé pour ne pas créer de contaminations en cascade qui pourraient biaiser un échantillon faiblement contaminé.

III.4.2 Séparation des composés

Pour optimiser la séparation des pics, il a été nécessaire de travailler sur la phase mobile. Pour cela le travail a porté d'une part sur sa composition, et d'autre part sur le gradient d'élution.

En ce qui concerne la composition de la phase mobile nous avons choisi de ne pas utiliser l'acétonitrile comme il est habituellement fait dans la littérature (Nunez et al., 2004a; Miyauchi et al., 2005; Martinez-Carballo et al., 2007a; Martinez-Carballo et al., 2007b; Sutterlin et al., 2007). En effet avec ce solvant, dans la plupart des cas, le gradient de phase mobile est assez complexe, pouvant utiliser 3 voies de solvants, avec la nécessité d'un tampon de pH (acide acétique / acétate d'ammonium). D'autre part, au moment de la mise en place de cette méthode (2008 – 2009), la production mondiale d'acétonitrile connaissait une crise rendant son accessibilité délicate en termes de délais d'approvisionnement et de prix. La phase mobile a été simplifiée, via l'utilisation d'un mélange méthanol / eau qui a été acidifié légèrement, comme suggéré par certains auteurs (Kreuzinger et al., 2007; Martinez-Carballo et al., 2007b). Cette simplification permet d'éviter des manipulations supplémentaires et par conséquent d'accélérer les analyses lors des campagnes. Pour ce qui est du programme d'élution le Tableau 15 présente le gradient de solvant qui a été choisi.

Tableau 15 : Gradient d'élution ("inlet"), à débit = 0,4mL/min

Temps (min)	**Fraction de méthanol**
0	70%
0 à 4	Augmenter jusqu'à 100%
4 à 6	Rester à 100%
6 à 7	Descendre à 70%
7 à 10	Rester à 70% (remise à l'équilibre)

Ce programme a été choisi grâce aux données bibliographiques (Kummerer et al., 1997; Ferrer and Furlong, 2001; Martinez-Carballo et al., 2007b). Le départ du gradient est à 70% de méthanol afin d'éluer rapidement les composés interférents. Le gradient est augmenté jusqu'à 100% en 4 minutes, afin de bien séparer les différents benzalkoniums, qui sont élués durant cette phase. Enfin, une durée de 3 minutes d'équilibration en fin de programme est nécessaire. Ceci est utile pour bien rincer le système. En effet, lors des premières injections, nous avons observé des contaminations s'estompant au fur et à mesure des injections de blancs. Il a été couplé à un bon rinçage du système d'injection, par 2400 µL de méthanol et 800 µL d'un mélange eau / méthanol (50/50, v:v).

Grâce à ce programme d'élution il est possible de séparer et de détecter l'ensemble des composés et des étalons d'injection et d'extraction en moins de 4 minutes. Le programme dure au total 10 minutes du fait d'un rinçage important de la chaîne chromatographique. Néanmoins, par rapport à de précédents protocoles, le temps d'analyse a été divisé par plus de 2. Cela est possible du fait de l'utilisation d'une UPLC (Ultra Performance Liquid Chromatography) qui permet d'utiliser des colonnes chromatographiques avec une granulométrique de particules plus faible (< 2 µm) et donc une pression en tête de colonne plus importante qu'en chromatographie liquide classique ou HPLC. La Figure 11 est un exemple de chromatogramme obtenu avec la méthode qui a été optimisée.

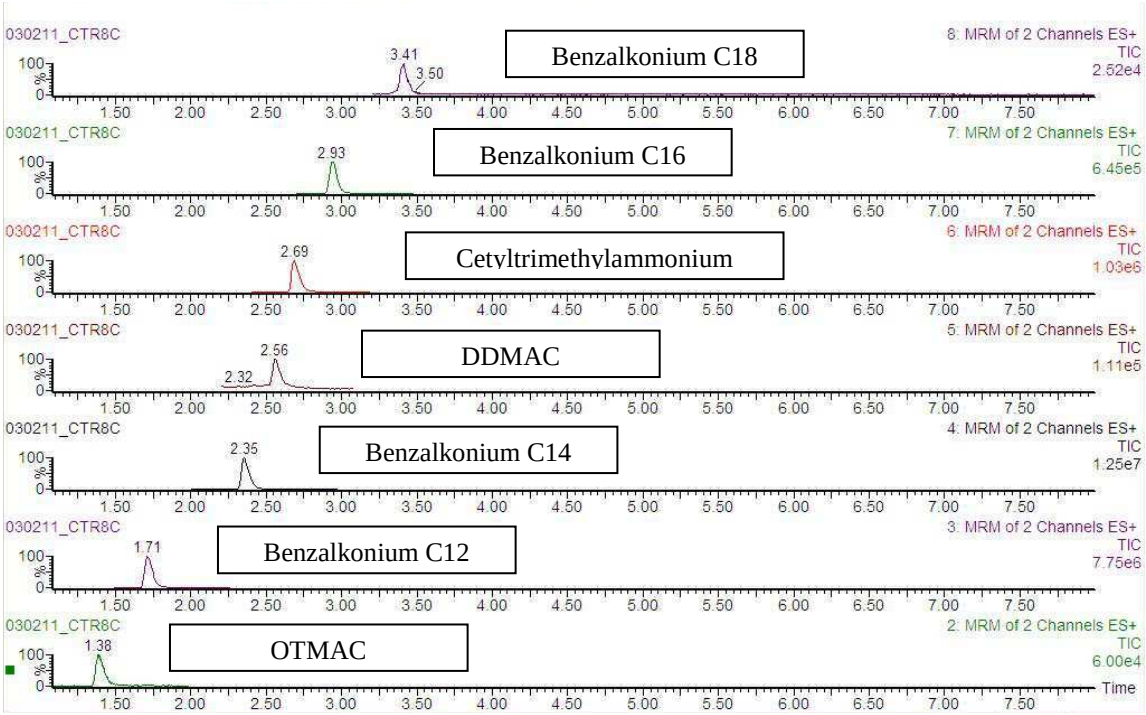
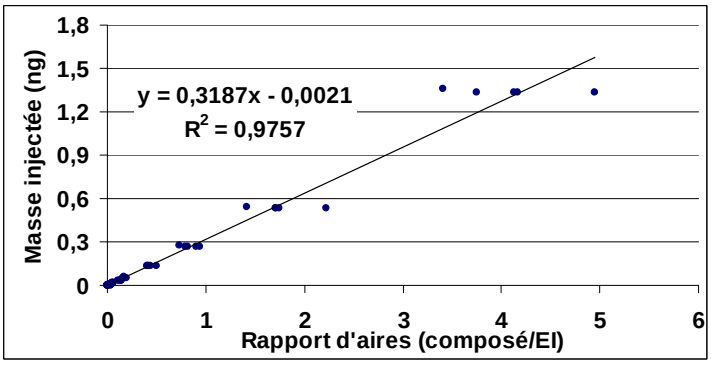


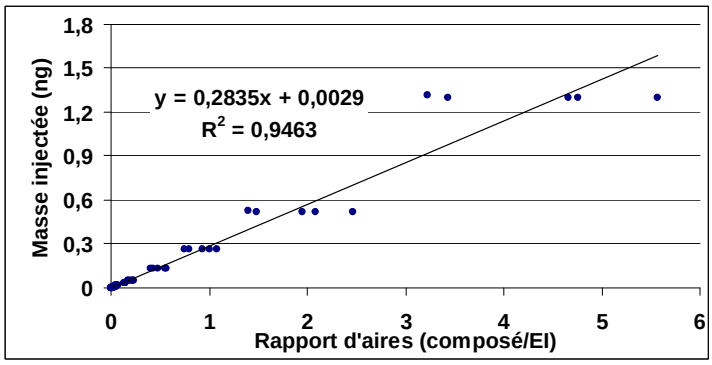
Figure 11 : Chromatogramme obtenu pour un échantillon contrôle

III.4.3 Quantification des échantillons

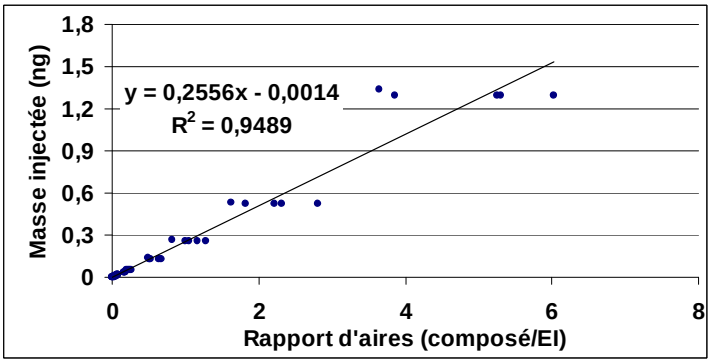
Une fois la séparation des pics bien validée, une droite d'étalonnage pour chaque molécule a été tracée. Pour cela, l'étalon interne est le cétyltriméthylammonium. La droite d'étalonnage a été construite en prenant le rapport d'aire entre la molécule analysée et le cétyltriméthylammonium en abscisse, et le rapport de quantité injectée de la molécule et du cétyltriméthylammonium en ordonné. Chaque point de gamme est réalisé en ajoutant toujours la même quantité d'étalon interne, et une quantité croissante de benzalkonium. Afin d'avoir un domaine couvrant une large gamme de concentration, deux gammes sont réalisées pour chacun des composés : une gamme basse correspondant aux faibles concentrations et une gamme forte pour les concentrations les plus élevées. L'Annexe 1 présente l'ensemble des dilutions effectuées ainsi que les volumes de chaque solution à utiliser, et les quantités de benzalkonium injectées correspondantes. Un exemple de droite obtenue est rapporté en Figure 12. Nous avons conservé un point de recouvrement entre les 2 droites d'étalonnage. C'est-à-dire que le dernier point de la gamme basse est identique au premier point de la gamme haute.



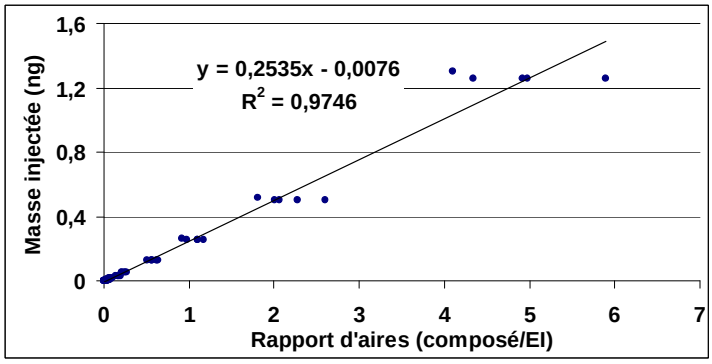
Benzalkonium C12



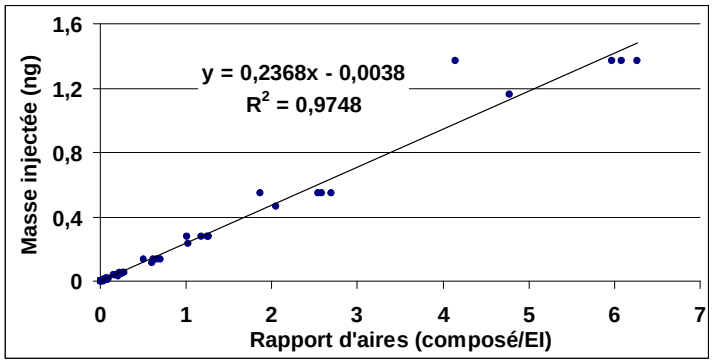
Benzalkonium C14



Benzalkonium C16



Benzakonium C18



DDMAC

Figure 12 : Droites d'étalonnage obtenues via la méthode d'analyse mise au point

Ces droites d'étalonnage illustrent la linéarité de la réponse de l'appareil, que ce soit pour des concentrations faibles ou fortes. Les pentes sont peu différentes entre la gamme basse et la gamme haute, ce qui confirme la bonne linéarité du détecteur. Nous garderons néanmoins une gamme basse et une gamme haute afin d'être le plus précis possible sur les points faiblement concentrés.

III.4.4 Limites de détection et de quantification de la LC-MS/MS

Les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) ont été obtenues via la norme NF T-90-210 en utilisant la méthode de linéarité. Le calcul est réalisé à l'aide du tracé d'une droite de régression ajustée sure les points issues de cinq réalisation de l'étalonnage (Figure 12). Si nous

considérons la droite moyenne d'équation $y = ax + b$, la LOD et la LOQ sont calculées comme suit (Équation 1) :

Équation 1

$$LOD = \frac{3\sigma_b}{a} \text{ et } LOQ = \frac{10\sigma_b}{a}$$

Avec :
a la pente,
b l'ordonnée à l'origine de la droite,
σ_b l'écart type sur b.

Les résultats de LOD et LOQ pour l'ensemble de nos composés sont rassemblés dans le Tableau 16 et comparés avec la bibliographie.

Tableau 16 : Limites de détection et de quantification du LC-MS/MS

Molécule	LOD (ng injectés)	LOQ (ng injectés)	LOD (ng injectés) (Nunez et al., 2004a)
BAC C12	0,003	0,009	0,0002
BAC C14	0,002	0,006	0,002
BAC C16	0,002	0,006	0,002
BAC C18	0,002	0,008	0,002
DDMAC	0,003	0,010	0,002

Note : Le volume d'injection est de 10µL.

Ces résultats sont en adéquation avec les résultats de la bibliographie, à l'exception du benzalkonium C12. Les LOD et LOQ calculées montrent qu'il sera possible d'évaluer d'éventuels effets toxiques du fait que les concentrations analysables sont inférieures aux EC50 (minimum 4,1 µg/L sur les algues) rapportées dans la bibliographie.

III.5 Suivi qualité de la méthode

La gamme d'étalonnage a été réalisée à chaque série d'injection. Afin de valider l'état de l'appareil, chacune des concentrations des points de gamme est recalculé à partir du résultat de l'appareil et via la droite d'étalonnage. La déviation par rapport à la concentration théorique doit être inférieure à 20%. Ceci permet de vérifier les possibles dérives de l'appareil ou une mauvaise préparation des solutions. Durant cette étude, ces déviations ont toujours été inférieures à 10%.

Enfin, nous avons choisi deux points de contrôle. Ceux-ci serviront, pendant les séries d'injections d'échantillons, à vérifier que la sensibilité de l'appareil ne diminue pas. Un contrôle bas et un

contrôle haut (Annexe 1) sont injectés en début de séquence, tous les 12 à 15 injections et en fin de séquence. Ces contrôles attestent de la stabilité de l'appareil en cours de série. Ils permettent de vérifier qu'il n'y a pas d'encrassement ou de contamination. De la même manière que pour les points de gamme, la déviation entre la concentration obtenue et la concentration théorique est calculée, et la série est validée si cette déviation est inférieure à 20%.

IV. Développement et optimisation de l'extraction

Le développement de l'extraction du benzalkonium s'est déroulé en 2 temps. Nous avons commencé par développer l'extraction de la phase dissoute puis nous avons réalisé le développement pour le particulaire.

Pour la fraction dissoute, la technique SPE s'est imposée d'elle-même. Ce protocole est le plus moderne et le plus utilisé actuellement, car il permet des rendements importants couplés à une utilisation réduite de solvants. Aussi différentes cartouches ont été testées, correspondant aux 2 principes d'extraction qui ont été listés : l'échange de cations et les interactions hydrophobes. Nous avons ensuite comparé les rendements sur les molécules pour choisir la cartouche la plus efficace. Les protocoles de base ont été utilisés, obtenus soit auprès des fournisseurs, soit dans la littérature. Le protocole de la cartouche choisie a ensuite été optimisé à des matrices d'eaux de ruissellement.

Pour ce qui est de l'extraction de la phase particulaire différents solvants d'extraction ont été testé dans les mêmes conditions de température et de temps (monter à 100°C en 5 minutes, rester 15 minutes à 100°C, redescendre à température ambiante et laisser refroidir 15 minutes). Les rendements d'extraction ont été comparés, mais aussi la qualité du signal du LC-MS/MS, afin de vérifier les possibles effets de matrices qui sont beaucoup plus présents pour cette fraction.

IV.1 Phase dissoute

Pour le développement de l'extraction de la phase dissoute nous avons utilisé des échantillons dopés, synthétisés au laboratoire. Ces échantillons ont été réalisés à l'aide d'une eau de source (Montfras) et d'eau de pluie. Les rendements ont été calculés sur des échantillons dopés de 100 mL, afin d'obtenir 2 concentrations : 0,03 µg/L (pour le choix des cartouches) et 0,3 µg/L (pour l'optimisation de la SPE). Tous les tests ont été réalisés au minimum en triplicat.

IV.1.1 Sélection de la cartouche d'extraction

Cinq types de cartouche ont été testés. Le Tableau 17 présente l'ensemble de ces cartouches ainsi que le principe d'extraction utilisé. Initialement, le protocole de base disponible chez le fabricant ou dans la bibliographie a été suivi. Deux types d'appareil peuvent être employés : la Visiprep et l'Autotrace, qui se différencient par la technique de chargement de l'échantillon sur la cartouche.

Pour la Visiprep, le chargement de la cartouche se fait sous vide et les étapes de conditionnement et d'élution sont manuelles. La vitesse de chargement de l'échantillon est réglée manuellement en contrôlant la force du vide. L'Autotrace est un appareil automatique, qui utilise une pompe péristaltique qui pousse l'échantillon au travers de la cartouche d'extraction. Le réglage de la vitesse de chargement est réalisé à l'aide du contrôle informatique de l'appareil qui impose le débit des pompes (en mL/min, via la vitesse de rotation des galets) et les étapes annexes de préparation des cartouches sont automatisées.

Tableau 17 : Liste des cartouches SPE testées

Type de cartouche	Caractéristiques des cartouches utilisées	Phase d'extraction	Appareil d'extraction utilisé
C18 ec	3 mL, 500 mg & 6 mL, 2000 mg de phase	Silice greffée : interactions hydrophobes	Visiprep & Autotrace (10mL/min)
Oasis HLB	6 mL, 200 mg de phase	Polymère : interactions hydrophobes / philes	Autotrace (10mL/min)
Strata-X CW	3 mL et 6 mL, 200 mg de phase	Polymère greffé : échange de cations faibles	Visiprep et Autotrace (10mL/min)
Oasis WCX	6 mL, 200 mg de phase	Polymère greffé : échange de cations faibles	Visiprep
SA	6 mL, 1000 mg	Polymère greffé : échange de cations forts	Autotrace (10mL/min)

Ces cartouches sont très différentes et n'utilisent pas toutes le même principe d'extraction. Par conséquent les résultats qui ont été obtenus sont très différents d'une cartouche à l'autre. Les résultats (exprimés en rendement d'extraction), sont présentés dans le Tableau 18. Plusieurs conclusions peuvent être émises aux vues de ces résultats :

- Les rendements obtenus avec la cartouche SA sont très faibles. En effet cette cartouche d'échange de cations forts pourraient fixer de façon covalente nos molécules, rendant ainsi la récupération très limitée, ce qui est visible sur les rendements.

- Les cartouches Oasis, que se soient la HLB ou la WCX ont des rendements très moyens à bons, mais avec une faible répétabilité, comme l'illustrent les écarts types sur les triplicats. Nous choisissons donc d'écarter ces cartouches.

- La cartouche C18ec permet de bons rendements d'extraction sur l'ensemble des molécules testées mais l'incertitude est élevée, les écarts types étant très élevés. Pour rappel, un problème d'extraction avec de type de cartouche (en liaison avec les groupements silanols non greffés) a été décrit par différents auteurs (Ferrer and

Furlong, 2001; Martinez-Carballo et al., 2007b) et pourrait expliquer cette faible répétabilité.

- La cartouche Strata-X CW présente les meilleurs rendements sur les benzalkoniums C12 et C14. Pour les autres molécules ces rendements sont moins bons, mais nous constatons une bonne répétabilité en générale, avec des écarts types faibles. Nous pouvons aussi voir que plus le benzalkonium est lourd, et plus les rendements chutent. Différentes hypothèses sont possibles pour expliquer cela, comme l'encombrement stérique, une déstabilisation de la liaison ionique plus facile pour une chaîne carbonée longue ou une vitesse de chargement trop élevée. Pour ce dernier point les recommandations du fabricant indiquent que la vitesse de passage de l'échantillon doit être faible pour que la fixation ait le temps de se réaliser.

- Enfin, le rendement obtenu pour le benzyltriméthylammonium sur la cartouche choisie est faible (23%), alors qu'il est plus élevé pour l'OTMAC (89%). Ce dernier est donc sélectionné comme étalon d'extraction pour la suite du développement.

Tableau 18 : Rendements obtenus lors des tests d'extraction (n = 3)

Cartouche	C18ec	Oasis HLB	Strata-X CW	Oasis WCX	SA
Protocole source	(Kummerer et al., 1997)	Leesu	Phenomenex	Waters	Macherey Nagel
Solvant d'élution	1% $CaCl_2$ en mélange méthanol / ethylacétate (1:1)	Dichlorométhane / méthanol / ethylacétate (40/40/20)	5% acide formique / méthanol	5% acide formique / méthanol	20% acide acétique en mélange méthanol / acétone (1:1)
Molécules	**Rendement (%) (Ecart type)**				
Benzalkonium C12	77 (38)	87 (30)	89 (5)	37 (15)	5 (7)
Benzalkonium C14	42 (28)	34 (4)	80 (4)	27 (12)	2 (3)
Benzalkonium C16	37 (29)	16 (5)	33 (1)	18 (8)	0
Benzalkonium C18	50 (38)	15 (5)	24 (4)	15 (6)	0
DDMAC	68 (8)	45 (8)	32 (13)	16 (10)	0
OTMAC	-	-	82 (8)	-	-
Benzyltrimethyl.	-	-	23 (3)	-	-

La cartouche Strata-X CW a été retenue comme cartouche d'extraction de la phase dissoute. Elle est celle qui propose le meilleur compromis entre de bons rendements et une bonne répétabilité d'extraction. De plus, d'une manière plus générale, il est intéressant de noter que ce sont les

cartouches Strata-X CW et C18ec qui possèdent les meilleurs rendements parmi les cartouches testées. Ceci corrobore les résultats de la littérature et prouve un fois de plus que non seulement la charge intervient dans le devenir du benzalkonium, mais aussi son caractère hydrophobe. Cependant, comme le montre les résultats, une optimisation du protocole est nécessaire, du fait des faibles rendements pour les benzalkoniums C16 et C18.

IV.1.2 Optimisation du protocole SPE

IV.1.2.1 pH de l'échantillon

L'optimisation a débuté par le pH de conditionnement de la cartouche. En effet les sites de fixation sont des dérivés d'acides carboxyliques comme l'illustre la Figure 13. Le pH du conditionnement a donc été augmenté à l'aide d'une base, afin de favoriser la déprotonation du site de fixation, pour que la charge négative issue de l'acide carboxylique soit plus favorisée, entraînant donc une meilleure fixation du benzalkonium.

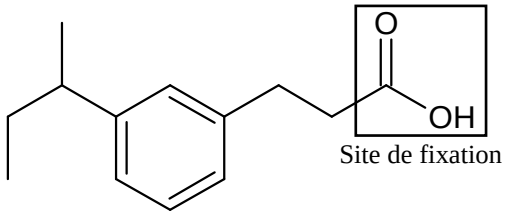


Figure 13 : Sorbant des cartouches SPE Strata-X CW (source Phenomenex)

Les résultats obtenus n'ont pas été probants et les rendements d'extraction n'ont pas significativement augmenté. De plus avec l'ajout de base, le pH du conditionnement devient très différent de celui de l'échantillon, ce qui peut créer des interférences et biaiser l'extraction.

IV.1.2.2 Chargement de l'échantillon sur la cartouche SPE

Dans une autre approche nous avons cherché à savoir si le chargement n'était pas responsable de cette perte. La vitesse de chargement a donc été réduite, afin d'augmenter le temps de contact entre les molécules et la phase solide. En effet, il est recommandé que cette vitesse soit faible, du fait que le mécanisme de fixation de la molécule est lent (source Phénoménex). Des échantillons ont donc été extraits via l'extracteur automatique (Autotrace) à une vitesse de 2 mL/min au lieu de 10 mL/min comme précédemment. Une autre extraction a été réalisée manuellement sur Visiprep à une vitesse proche de 2 mL/min. Les résultats présentés en Figure 14 montrent que le rendement chute fortement pour l'extraction à 2 mL/min sur l'Autotrace, en comparaison des résultats sur Visiprep. Notre hypothèse est que les capillaires en plastique au sein de l'Autotrace étant particulièrement longs, ils pourraient fixer une partie du benzalkonium. Ce phénomène serait d'autant plus important que le temps de contact est long avec une vitesse de chargement lente.

C'est pourquoi les résultats sont meilleurs à 2 mL/min sur la Visiprep, pour laquelle les capillaires sont plus courts.

Ces résultats montrent l'influence de la vitesse de chargement sur le rendement. Bien que les rendements d'extraction pour les benzalkoniums C12 et C14 restent équivalents, ils doublent pour les autres composés et notamment les benzalkoniums C16 et C18, lorsque l'extraction est réalisée sur la Visiprep à 2 mL/min par rapport à l'Autotrace à 10 mL/min. Cependant, les rendements pour ces derniers composés restent proches de 60%. Ceci peut s'expliquer par une vitesse de chargement toujours un peu trop élevée, malgré les précautions prises. En effet, pour ce type de montage manuel, il n'est pas possible de sélectionner une vitesse précise pour le chargement. Nous retiendrons cependant la Visiprep pour l'extraction du fait des meilleurs rendements, en prêtant particulièrement attention à la vitesse de chargement (en adaptant la dépression du système d'aspiration).

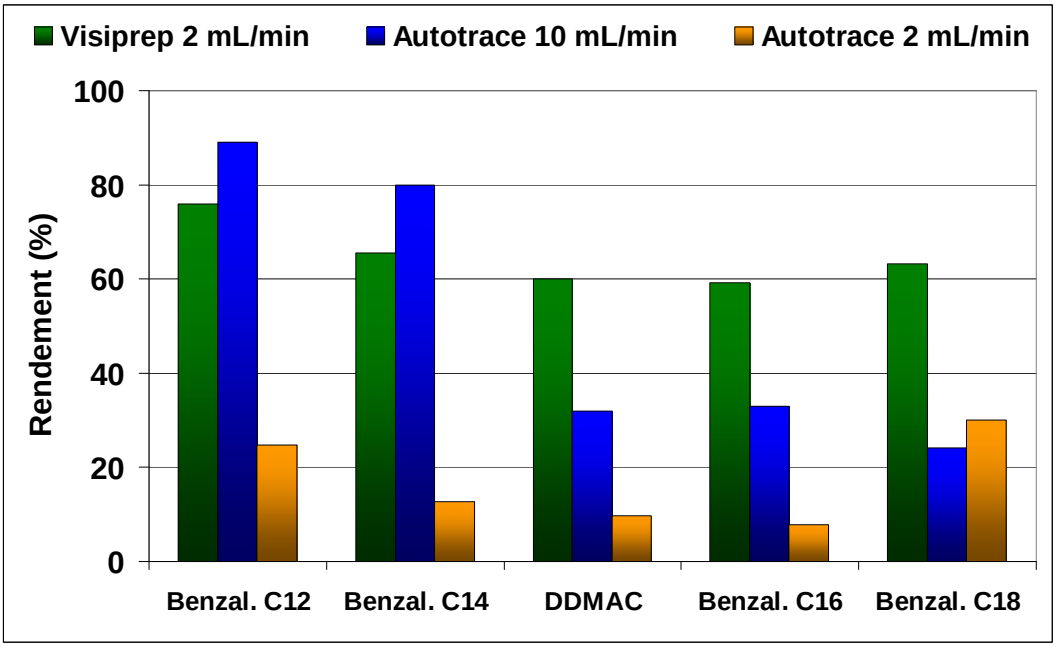


Figure 14 : Rendements obtenus sur Visiprep et extracteur automatique

Pour tenter d'isoler la source de la chute de rendement des benzalkoniums C16 et C18, nous avons réalisé une étude par dopages séparés. Nous avons ainsi dopé un lot d'échantillons avec les composés d'intérêt avant l'extraction (les composés suivent alors toute la chaîne analytique) et nous avons dopé un autre lot après les avoir extraits (les composés ne passent pas au travers de la cartouche, donc un faible rendement ne peut plus être imputé à l'extraction). Par cette méthode nous pourrons voir si les faibles rendements ne sont pas en réalité dus à des effets matrices, et non à une perte sur la cartouche SPE. Ceci entraînerait une diminution du signal au niveau de l'analyse

LC-MS/MS (Figure 15). Sur le graphique, l'histogramme représente la moyenne du duplicat et les barres d'erreurs les différentes valeurs observées.

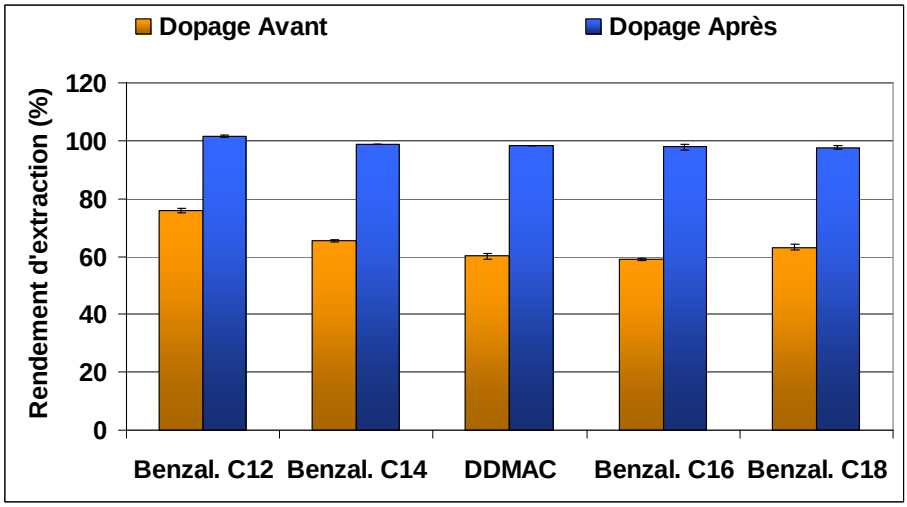


Figure 15 : Histogramme des rendements obtenus lors du test "dopage avant / après" (n = 2)

La comparaison des résultats montre que lorsque le dopage est effectué après extraction les rendements calculés sont bien de 100%. La perte de 40% est donc bien due à l'extraction comme une perte lors du chargement, une mauvaise élution des composés, une perte lors du lavage de la cartouche, etc. Nous avons entrepris différents tests pour identifier la source de cette perte :

- Nous avons analysé le volume de solvant utilisé pour le lavage de la cartouche (après le chargement), sans que le résultat ne montre la présence de benzalkonium.

- Nous avons élué les cartouches avec deux volumes de solvant que nous avons analysé séparément. La première élution contient bien 60% des composés, alors que la deuxième élution n'en contient pas.

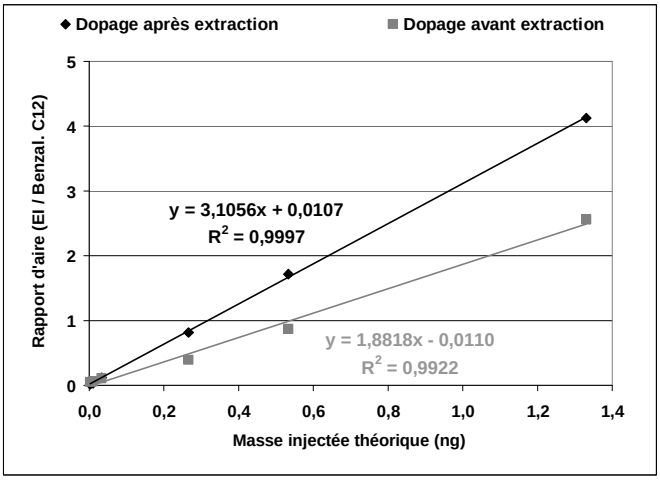
- Nous avons également extrait un échantillon deux fois, sur deux cartouches différentes. Nous avons récupéré nos composés uniquement dans la première cartouche utilisée.

L'ensemble de ces tests nous indique que les composés restent liés à la cartouche malgré le passage du solvant d'élution. Les rendements d'extraction des échantillons s'échelonnent donc bien de 60 à 75%. Ces rendements sont répétables sur les duplicats que nous avons réalisés, avec des coefficients de variation de 1 à 3%. Néanmoins, ils restent toujours de l'ordre de 60% pour les benzalkoniums les plus lourds (C16 et C18). Nous avons fait le choix dans la suite de l'étude de ne pas corriger les concentrations par le rendement d'extraction. Ce choix est communément fait par les laboratoires lorsque le rendement d'extraction d'un composé est supérieur à 60%, comme l'a montré un rapport d'étude réalisé en 2006 par l'Institut National de l'Environnement industriel et

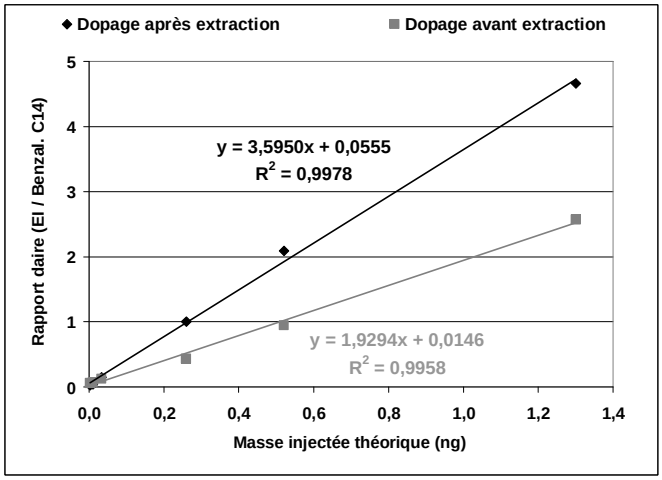
des rISques (INERIS, (Nguyen et al., 2006)). Ce choix se base également sur une norme d'analyse de la qualité des eaux (AFNOR, 2000), dans laquelle il est suggéré de ne pas corriger les résultats de concentrations lorsque le rendement d'extraction est compris entre 60% et 120%.

IV.1.2.3 Linéarité de l'extraction

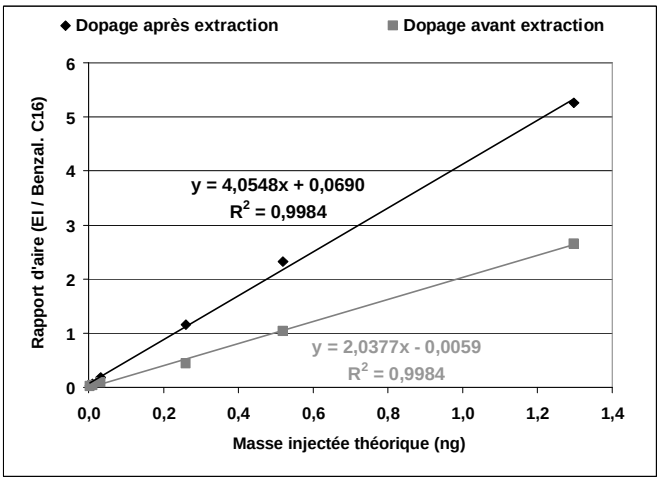
Nous avons testé la linéarité de l'extraction. Pour cela nous avons réalisé une droite d'étalonnage par ajouts dosés dans une matrice d'eau de ruissellement de toiture. Nous avons fait de même sur un lot d'échantillons que nous avons d'abord extrait, et que nous avons dopé ensuite (par ajout de solution étalon au volume de solvant d'élution). Nous avons ensuite tracé le rapport d'aire entre la molécule analysée et l'étalon interne en fonction de la concentration théorique des solutions (Figure 16).



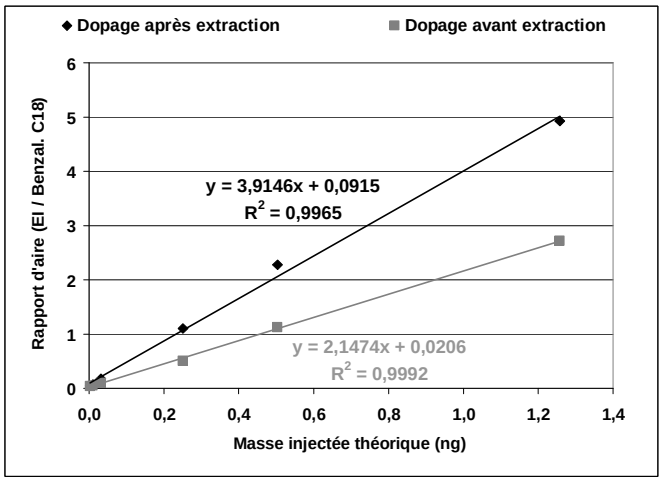
Benzalkonium C12



Benzalkonium C14



Benzalkonium C16



Benzalkonium C18

Figure 16 : Droites d'étalonnage avant et après l'extraction

La droite obtenue montre que la linéarité est bien vérifiée, même après extraction. Ceci veut dire que le rendement de l'extraction est indépendant de la quantité de molécule chargée sur la

cartouche SPE. La gamme d'extraction est donc bien linéaire. Grâce aux droites tracées, nous pouvons calculer le rendement d'extraction en prenant le rapport entre les pentes pour les deux droites. Dans le cas de cet échantillon le rapport est d'environ 0,55 soit 55% de rendement pour le benzalkonium C18. Ce résultat est conforme au rendement calculé sur la masse extraite et aux rendements précédents.

IV.1.3 Protocole SPE final et rendement

Le protocole final d'extraction par SPE est présenté dans le Tableau 19. En premier lieu, l'étalon d'extraction (OTMAC) est ajouté au volume d'échantillon à extraire (de l'ordre de 100 mL). Le conditionnement de la cartouche est réalisé à l'aide de méthanol et d'eau. L'échantillon est chargé à faible vitesse, et la cartouche est ensuite lavée au méthanol. L'élution utilise du méthanol acidifié (5% d'acide formique). Enfin, l'étalon d'injection (Cétyltriméthylammonium) est ajouté à l'éluat avant qu'il soit évaporé et repris dans 1 mL pour l'injection en LC-MS/MS.

Tableau 19 : Protocole SPE final pour l'extraction du benzalkonium

Etape	Action
Préparation	Ajout de l'étalon d'extraction
Conditionnement	(i) 10 mL de méthanol (ii) 10 mL d'eau désionisée
Chargement	100 mL d'échantillon à faible débit (~ 2 mL/min)
Lavage	10 mL de méthanol
Séchage	30 min
Elution	10 mL de méthanol acidifié (5% v/v par l'acide formique)
Finalisation	Ajout de l'étalon d'injection avant conservation et évaporation sous azote (volume final pour l'injection : 1 mL de phase mobile)

Le rendement de l'extraction a été obtenu par une répétabilité de 9 extractions. Le résultat est présenté dans la Figure 17. Nous pouvons voir que le rendement est très bon pour le benzalkonium C12 et tout à fait correct pour les autres benzalkoniums et le DDMAC, à savoir très proche de 60%. La répétabilité est très bonne toujours pour le benzalkonium C12 et se dégrade légèrement pour les autres composés, tout en restant acceptable. Aussi, compte tenu de la prédominance des benzalkoniums C12 et C14 dans l'environnement, le protocole en l'état est acceptable.

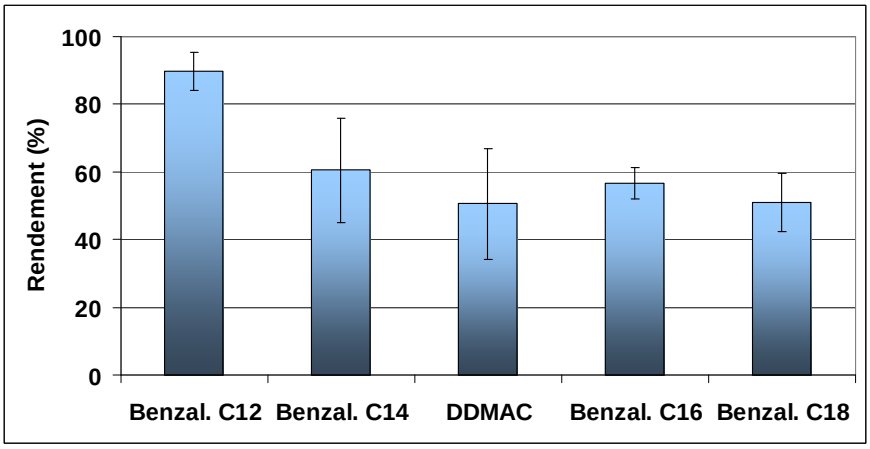


Figure 17 : Résultat du rendement d'extraction via le protocole SPE (n = 9, ± écart type)

IV.1.4 Analyse d'échantillons très contaminés

Les masses de benzalkonium épandues sur une toiture moyenne de 100 m² peuvent être comprises entre 300 et 990 g. Par conséquent, lors d'une pluie cet important stock peut entraîner des concentrations dans le ruissellement très importantes. Aussi des tests ont été entrepris pour évaluer s'il était possible d'analyser des échantillons sans les extraire. Pour cela 2 échantillons de ruissellement de toiture ont été dopés à des concentrations de 5,9 µg/L (équivalent à une faible EC50), ainsi qu'à un niveau 10 fois supérieur (soit 59 µg/L). Une prise d'essai de 500 µL a été réalisée, et ajoutée à 500 µL de phase mobile directement dans un vial d'injection (soit une dilution d'un facteur 2). Ces échantillons ont ensuite été injectés en LC-MS/MS. Les résultats sont présentés dans la Figure 18 (en différence entre l'eau dopée et l'eau utilisée non dopée).

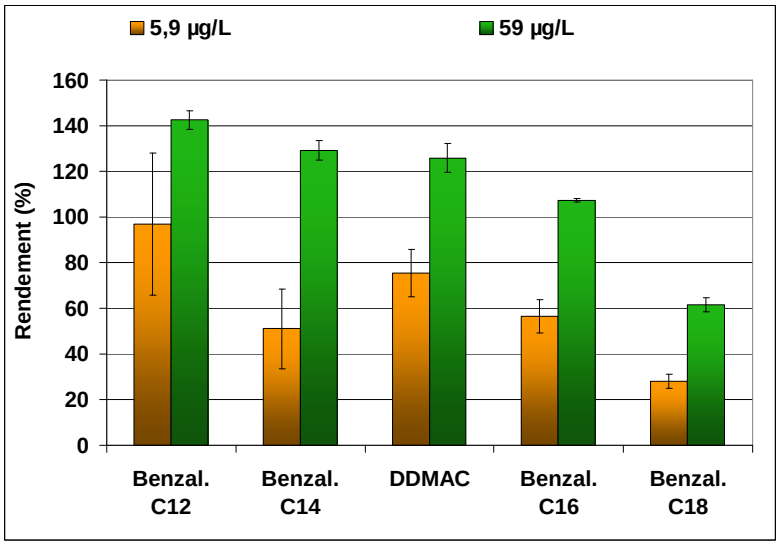


Figure 18 : Rendements d'analyse pour les échantillons non extraits (n = 5, ± écart type)

Il est possible de voir que l'analyse d'échantillons faiblement concentrés n'est pas possible sans extraction. En effet, les résultats obtenus sur l'échantillon au niveau de concentration 5,9 µg/L montrent que les rendements sont très variables (de 28% à 97%), et moins répétables, comme

l'illustre les barres d'erreur plus importantes. Ceci s'explique par le fait que ce niveau de dopage (5,9 µg/L) est trop proche du bruit de fond de l'eau de pluie non dopée utilisée pour le test. En revanche, pour des échantillons plus concentrés l'analyse semble tout à fait possible. En effet les résultats sur l'échantillon à 59 µg/L sont bons (rendements compris entre 61 et 142%), et bénéficient d'une excellente répétabilité.

IV.2 Phase particulaire

L'analyse de la phase particulaire est importante dans le but du suivi du relargage du benzalkonium dans les eaux de ruissellement de toiture. Comme nous l'avons vu dans la bibliographie (Sutterlin et al., 2007), cette molécule possède une forte tendance à se fixer sur les particules. Ce point rend probable sa fixation aux mousses de toitures lors de leur traitement. Ainsi lors du lessivage de la surface de toiture, les végétaux morts et enrichis en benzalkonium pourront être emportés par la lame d'eau et ruisselé jusqu'à la cuve de stockage.

IV.2.1 Matériels et méthodes de la mise au point de l'extraction

Pour le particulaire, et parce qu'il n'existe pas d'échantillons de référence pour ces molécules, la mise au point a comme pour le dissous nécessité l'utilisation d'échantillons dopés. Pour cela, de la mousse a été échantillonnée en banlieue parisienne. Ces mousses correspondent aux types de végétaux présents sur les toitures. L'échantillon a été séché puis broyé pour le dopage, les niveaux de dopage étant de 10 µg/g et 250 µg/g.

La phase particulaire est extraite aux micro-ondes en bombes fermées (Multiwave 3000, Anton Paar). Différents solvants d'extraction ont été testés : méthanol, méthanol / dichlorométhane (80/20, v:v) avec 5% d'acide formique et méthanol avec 5% d'acide formique. L'extraction est réalisée à 100°C pendant 15 minutes. Après extraction, les extraits sont évaporés à l'aide d'un évaporateur rotatif (Rotavapor, Büchi) puis sous flux d'azote. Si besoin, les extraits sont centrifugés avant injection pour éviter que de microparticules puissent boucher les capillaires du LC-MS/MS et au besoin dilués, afin que la concentration ne soit pas hors de la gamme d'étalonnage. Le Tableau 20 résume l'ensemble des tests effectués pour le choix du solvant d'extraction d'une part, et pour l'optimisation du protocole d'autre part.

Tableau 20 : Tests effectués pour l'extraction micro-ondes

Choix du solvant			**Optimisation**		
Masse d'échantillon (mg)	Niveau de dopage	Solvant d'extraction	**Masse d'échantillon (mg)**	Niveau de dopage	Protocole d'extraction
300	17 µg/g	MeOH / Ac. Formique 5% MeOH MeOH / DCM (20/80 ; v/v) Ac. Formique 5%	100	10 µg/g et 262 µg/g	MeOH / Ac. Formique 5%

Note : Tous les tests ont été réalisés en duplicats, avec 2 niveaux de dopage pour l'optimisation, 1 témoin (non dopé) et 1 blanc (composé uniquement de solvant)

IV.2.2 Choix du solvant d'extraction et premiers résultats

En premier lieu, les résultats ont montrés que l'extraction au méthanol acidifié a été la plus répétable. La bibliographie prouve que l'utilisation d'un solvant acidifié est la meilleure solution pour extraire le benzalkonium de la fraction particulaire (Martinez-Carballo et al., 2007a; Li and Brownawell, 2010). Par conséquent nous avons choisi d'utiliser le méthanol acidifié pour la suite de l'optimisation et des extractions.

Les premiers résultats obtenus ont révélé une très forte contamination des échantillons, pour les échantillons dopés, les témoins et même les blancs. Cette contamination fut bien plus forte que le niveau de dopage utilisé, rendant impossible le calcul d'un rendement d'extraction. Il n'a par conséquent pas été possible de voir si la masse ajoutée durant le dopage a été bien récupérée. En parallèle, la contamination des blancs suggère qu'il existe une source de contamination le long de la chaîne d'extraction. Un travail étape par étape a permis d'isoler cette contamination et donc de l'éviter. Il est intéressant de noter que malgré la contamination, les résultats obtenus ont été répétables. De plus il n'a pas été observé de modifications des pics. Ceux-ci sont toujours biens séparés avec une bonne forme ; ni étalée, ni bruitée.

IV.2.3 Optimisation du protocole d'extraction particulaire

Une hypothèse pouvant expliquer la contamination de nos échantillons vient du nettoyage du matériel utilisé. En effet, au laboratoire, la vaisselle est nettoyée selon un protocole précis décrit dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Protocole de vaisselle utilisé au laboratoire

Matériel	Nettoyage
Verrerie non graduée	Trempage dans un détergent pendant une nuit Rinçage eau du robinet / Eau distillée Grillage à 500°C pendant 2 h
Verrerie graduée / Bombes Multiwave	Trempage dans un détergent pendant une nuit Rinçage eau du robinet / Eau distillée / Rinçage au solvant avant utilisation
Filtres plissés en papiers	Sonication au dichlorométhane pendant 30 min Séchage et stockage à 60°C

Dans le cas de la vaisselle en verre, les contaminations sont peu probables du fait du grillage à 500°C. En effet, à cette température, toute la matière organique est pyrolysée, et donc le benzalkonium. Cependant, en ce qui concerne la vaisselle ne pouvant pas être grillée (vaisselle graduée et/ou autre qu'en verre), il est possible que du benzalkonium soit présent. Nous avons donc procédé à un test sur tous les éléments non grillés, à savoir :

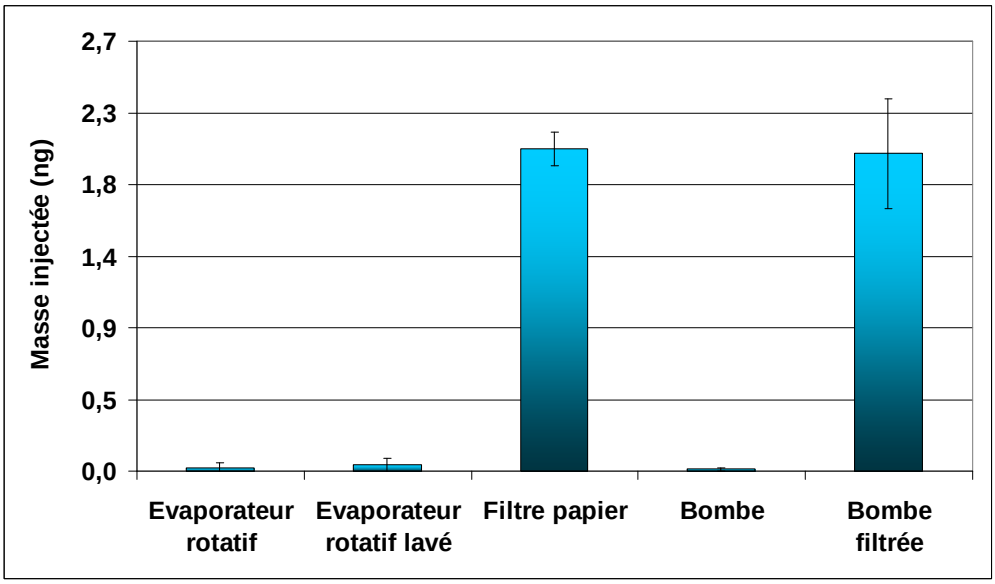
- L'évaporateur rotatif : cet appareil est utilisé pour évaporer le solvant d'extraction après le passage au Multiwave. Cet évaporateur est constitué d'un réfrigérant à eau qui n'est pas grillé, du fait de sa fragilité. Or, compte tenu du nombre d'échantillons évaporés au laboratoire, ce réfrigérant peut être contaminé. Dans l'hypothèse où quelques gouttes de solvant puissent retomber dans l'échantillon durant l'évaporation. Nous avons vérifié la contamination d'un volume de solvant que nous avons évaporé, sur l'évaporateur en l'état, et après l'avoir nettoyé à l'acétone et au méthanol.

- Les filtres plissés en papier : ces petits filtres sont utilisés pour filtrer l'extrait avant évaporation. Ceux-ci sont simplement trempés au dichlorométhane et placés dans un bain à ultra-sons. Pour le test, nous avons filtré 20 mL de méthanol acidifié que nous avons ensuite analysé.

- Les réacteurs en téflon du micro-onde (aussi appelés « bombes ») : ces récipients sont lavés de la même manière que la vaisselle graduée, sans grillage. Pour vérifier la contamination issue des bombes, nous avons extrait 20 mL de méthanol acidifié que nous avons analysé par la suite.

L'ensemble des résultats est présenté dans la Figure 19. Comme nous pouvons le voir, les filtres plissés sont une source importante de benzalkonium. En effet, un volume de solvant simplement

filtré engendre une contamination d'environ 2 ng injectés, soit une concentration théorique de 670 µg/kg pour 300 mg d'échantillon. En comparaison, la concentration utilisée lors des précédents tests (pour 300 mg d'échantillon également) était de seulement 17 µg/kg.



Note : Masse injectée pour le point 6 de la gamme d'étalonnage : 0,034 ng / Les barres d'erreurs représentent l'écart type des résultats (n = 2)

Figure 19 : Contamination en Benzalkonium C12 issue du matériel de laboratoire utilisé pour l'extraction particulaire (exprimée en ng injectés)

Une recherche bibliographique a permis de mettre en évidence que certains ammoniums quaternaires sont utilisés pour le traitement du bois (Miyauchi and Mori, 2008) mais aussi du papier, comme par exemple les papiers anciens afin d'éviter la contamination par les micro-organismes (Liu et al., 2008). Nous avons donc essayé de filtrer nos échantillons sur les mêmes filtres plissés en papier, mais cette fois en les trempant au méthanol et non pas au dichlorométhane. Les résultats ont montré que l'utilisation du méthanol pour le trempage des filtres élimine la contamination. En effet celle-ci passe de 1,94 ng injectés (Figure 19) à seulement 0,006 ng injecté (soit 2 µg/kg). Ce résultat amène à la conclusion que le méthanol permet un rinçage plus efficace des filtres que le dichlorométhane, du fait que c'est un solvant plus polaire.

IV.2.4 Rendement de l'extraction particulaire

Une fois que la contamination fut éliminée, de nouveaux tests ont été menés pour calculer le rendement du protocole. Le résultat est présenté dans la Figure 20. Les barres d'erreur correspondent à l'écart type sur 4 réplicats. Les résultats de rendement sont tout à fait corrects. Compte tenu de l'incertitude, le rendement est bien de 100% pour les benzalkonium C12 et C14. Il est également intéressant de noter que lorsque la taille des benzalkoniums augmente, le rendement diminue et passe même sous la barre des 100% notamment pour le benzalkonium C18 (rendement de l'ordre de 40%). La tendance est similaire à ce qui a été observé pour le dissous, à savoir de très

bons rendements pour les benzalkoniums C12 et C14, et des rendements en chute pour les benzalkoniums C16 et C18.

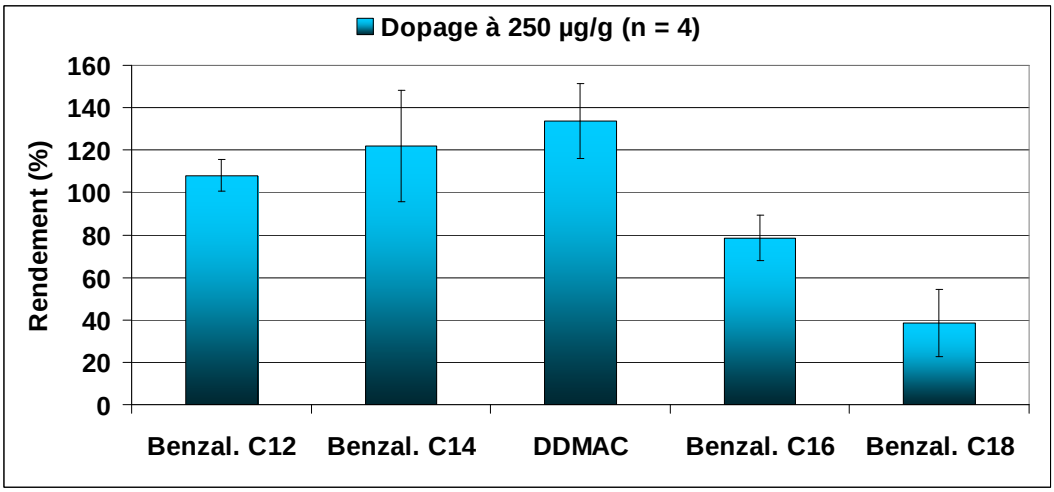


Figure 20 : Rendements de l'extraction particulaire

Par ailleurs, un test d'extraction particulaire a été mené sur des échantillons de tuiles broyées. En effet, dans le but de réaliser des bilans de masse durant nos tests, nous avons décidé d'extraire des broyats de tuiles traitées et lessivées, afin de mesurer la concentration résiduelle de benzalkonium au sein du matériau. Nous avons donc testé le rendement d'extraction sur ce type de matrice broyée, à savoir des tuiles en béton et des tuiles en terre cuite. Les résultats de rendement sont présentés en Figure 21. Nous constatons que la méthode bénéficie d'un bon rendement d'extraction sur ce type de matrice (compris entre 63% et 99%), qui est de plus répétable (les barres d'erreurs correspondent à l'écart type obtenus sur les 4 réplicats). Nous serons donc capables de réaliser un bilan de masse sur les tuiles traitées après lessivage de façon fiable.

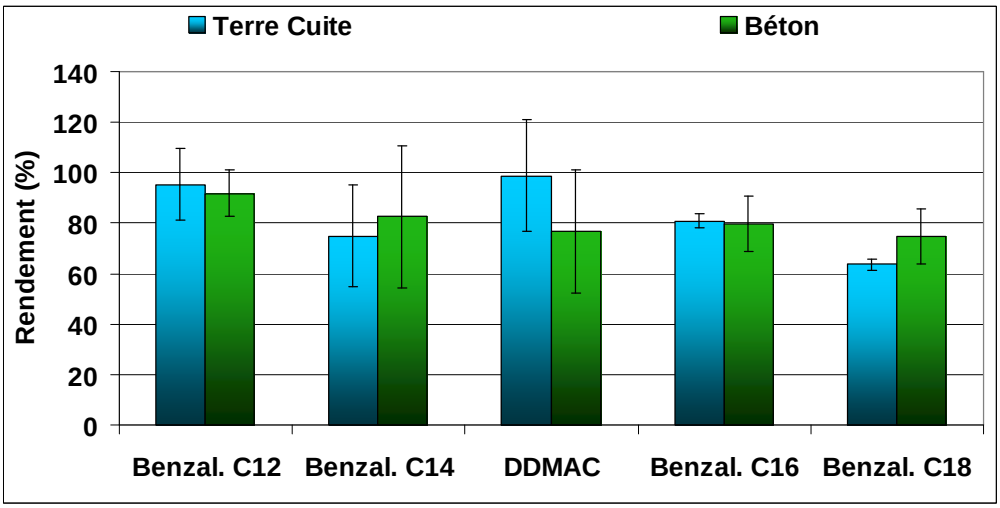


Figure 21 : Rendements d'extraction obtenus sur des tuiles broyées dopées (250 µg/g, n = 4)

V. Calcul des LODs et LOQs du protocole global

V.1 LOD et LOQ de l'extraction SPE

Les LOD et LOQ ont été calculée sur les échantillons via les formules issues de la norme NF T-90-210. Pour le calcul nous n'avons pas tenu compte du rendement d'extraction, et nous avons pris l'hypothèse d'un volume extrait de 100 mL. Les résultats sont présentés dans le Tableau 22. Les LOQ permettent de réaliser un suivi des effets toxiques du benzalkonium. En effet, comme il a été détaillé plus en amont, la valeur minimale d'EC50 relevée est de 4,1 µg/L. Nous sommes donc capables de quantifier des concentrations plus de mille fois plus faibles, ce qui remplit un des objectifs fixés pour le protocole analytique.

Tableau 22 : Limites de détection et de quantification calculées pour des échantillons réels

Molécule	LOD (ng/L)	LOQ (100 mL d'extraction, ng/L)
Benzalkonium C12	0,03	0,09
Benzalkonium C14	0,02	0,06
Benzalkonium C16	0,02	0,07
Benzalkonium C18	0,02	0,08
DDMAC	0,03	0,1

V.2 LOD et LOQ de l'extraction particulaire

Le Tableau 23 présente les LOD et LOQ pour nos échantillons solides. Nous avons fait le choix, compte tenu du bruit de fond issu de la contamination des filtres, de calculer les LOD et LOQ comme étant respectivement égales à 3 fois et 10 fois le bruit de fond, pour une masse extraite de 100 mg. Nous pouvons nous rendre compte que nos LOD et LOQ sont très supérieurs à ceux obtenus dans la littérature (Martinez-Carballo et al., 2007a). Cependant, ces auteurs utilisent une masse de prise d'essai de 500 mg, soit 5 fois plus que pour notre protocole, diminuant ainsi la LOQ d'un facteur 5. De plus, les données environnementales disponibles montrent que les concentrations dans les sédiments de rivières sont de l'ordre de 6 à 60 µg/kg et dans les boues d'épuration de 2000 à 10000 µg/kg. Nous pouvons donc tout à fait, en utilisant des masses d'échantillons plus importantes si nécessaire, réaliser un suivi de la contamination en benzalkonium dans ces matrices.

Tableau 23 : Limites de détection et de quantification calculées pour des échantillons réels

Molécule	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	LOQ (µg/kg) (Martinez-Carballo et al., 2007a)
BAC C12	18	60	1
BAC C14	18	60	1
BAC C16	18	60	0,7
BAC C18	18	60	2
DDMAC	18	60	2

Note : La masse d'échantillon est de 100mg, ramené à 1mL de solvant après extraction et une injection de 10µL.

VI. Protocole en final utilisé en routine

L'ensemble du protocole qui vient d'être détaillé a été utilisé en routine pour le suivi de l'émission du benzalkonium par une toiture ayant subie un traitement biocide. L'ensemble des étapes peut être résumé par la Figure 22.

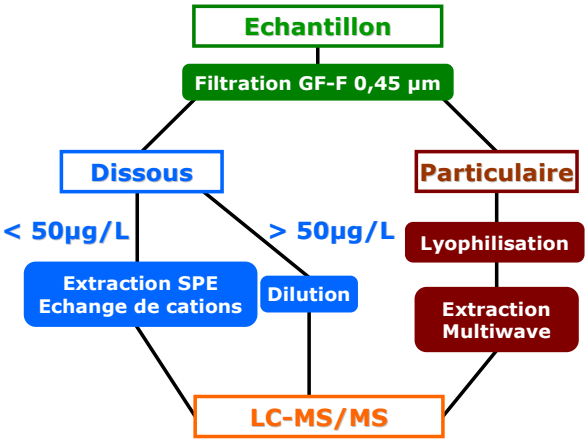


Figure 22 : Protocole en routine de l'analyse du benzalkonium dans les eaux de ruissellement de toiture

L'échantillon est filtré avec un diamètre de coupure de 0,45 µm (filtres GF-F préalablement pyrolysés à 500°C). La fraction dissoute est analysée avec ou sans extraction en fonction de la concentration attendue. Dans le cas de la dilution simple, l'injection est réalisée en triplicat, alors qu'une seule injection est effectuée lorsque l'échantillon est extrait. Pour les particules, le filtre est séché par lyophilisation pendant 48 h. Puis les filtres sont extraits au Multiwave. Enfin les échantillons sont analysés par LC-MS/MS.

En termes de conservation, les échantillons non extraits ont été stockés en chambre froide avant dilution au maximum 1 semaine. Dans la mesure du possible, l'analyse a été réalisée le lendemain

de la filtration. S'ils ont été extraits, les échantillons dissous ont été cette fois stockés au congélateur pour une durée n'excédant pas 2 semaines. Pour les particules, les filtres ont été congelés avant d'être séchés par lyophilisation. Après séchage, les filtres ont été conservés au dessiccateur. Une fois extrait, les échantillons ont été, comme pour le dissous, placés au congélateur pendant 2 semaines maximum. Tout le matériel utilisé est dans la mesure du possible en verre afin de limiter les risques d'adsorption des molécules sur le plastique. De plus, le nettoyage se fait à l'aide d'un détergent (TFD4) qui est ensuite rincé à l'eau puis à l'eau distillée (Tableau 21). Pour la majorité de la verrerie le nettoyage est complété par un grillage à 500°C et un rinçage au solvant avant utilisation. Pour les flacons de 20 L utilisés pour récupérer le ruissellement des bancs d'essais et qui ne pourront pas être grillés, ils seront nettoyés au détergent puis rincés à l'eau, à l'eau distillée et enfin au méthanol afin de limiter toutes contaminations.

VII. Incertitudes analytiques

Le calcul des incertitudes d'analyse est un paramètre important pour un protocole d'analyse. En effet, nous devons être capables d'apporter un regard critique quant à la qualité de nos résultats. Pour cela, nous avons utilisé la méthode employée dans un précédent travail de thèse (Bressy, 2010). L'incertitude repose donc sur un calcul d'erreur via le test t de Student selon la formule (Équation 2) :

Équation 2

$$E = t\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Avec :
E : l'erreur relative
t : une valeur issue des tables de Student au seuil 80% et un nombre de degrés de liberté (ddl) égal à n – 1
σ : l'écart type des valeurs utilisées
n : le nombre de réplicats

Pour ce calcul, nous avons utilisé les résultats obtenus lors des réplicats réalisés pour la mesure du rendement d'extraction. Il est donc possible de calculer l'incertitude d'analyse sur l'extraction du dissous, des particules de mousses et des broyats de tuile. Les résultats sont présentés en différenciant chaque matrice (Tableau 24, Tableau 25 et Tableau 26).

Tableau 24 : Incertitudes sur l'extraction du dissous (t = 1,3968)

Composé	n	Rendement moyen (%)	Ecart type	Erreur (%)
Benzalkonium C12	9	89,7	5,6	2,6
Benzalkonium C14	9	60,5	15,3	7,1
Benzalkonium C16	9	50,9	4,8	2,2
Benzalkonium C18	9	56,6	8,7	4
DDMAC	9	50,5	16,3	7,6

Tableau 25 : Incertitudes sur l'extraction des particules (t = 1,6377)

Composé	n	Rendement moyen (%)	Ecart type	Erreur (%)
Benzalkonium C12	4	108	7,4	6
Benzalkonium C14	4	121,9	26,4	21,7
Benzalkonium C16	4	78,5	10,7	8,8
Benzalkonium C18	4	38,6	16	13,1
DDMAC	4	133,8	17,5	14,5

Tableau 26 : Incertitudes sur l'extraction des matériaux de tuile (t = 1,8856)

Terre Cuite				
Composé	**n**	**Rendement moyen (%)**	**Ecart type**	**Erreur (%)**
Benzalkonium C12	3	95,3	15	16,3
Benzalkonium C14	3	75	21,3	23,1
Benzalkonium C16	3	80,7	2,9	3,2
Benzalkonium C18	3	63,2	2,4	2,6
DDMAC	3	98,9	23,3	25,3
Béton				
Composé	**n**	**Rendement moyen (%)**	**Ecart type**	**Erreur (%)**
Benzalkonium C12	3	91,8	9,9	10,8
Benzalkonium C14	3	82,5	29,7	32,4
Benzalkonium C16	3	79,5	12	13
Benzalkonium C18	3	74,9	11,5	12,5
DDMAC	3	76,8	25,7	27,9

Équation 3

$$u(C_{totale}) = \sqrt{u(C_{diss.})^2 + u(MES)^2 \times C_{part.}^2 + u(C_{part.})^2 \times MES^2}$$

Avec :
u : l'erreur
C_{totale} : la concentration totale
$C_{diss.}$: la concentration dissoute
$C_{part.}$: la concentration particulaire
MES : la concentration en MES

Dans la suite du travail, l'incertitude sera prise en compte selon la manière suivante :

- Si l'analyse est réalisée en plusieurs réplicats (notamment pour les échantillons dissous fortement contaminés qui seront analysés sans extraction) l'erreur sera calculée via la formule $E = t\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ ou σ représentera l'écart type des valeurs obtenus sur les n

réplicats, et en utilisant un t de Student au seuil 80%. Nous serons plus stricts sur cette erreur du fait que les échantillons ne seront pas extraits et que la répétabilité s'est avérée très bonne (Figure 18).

- Quand les échantillons seront extraits, et donc analysés une seule fois, nous appliquerons l'erreur qui a été calculée pour la matrice adéquate (Tableau 24,
-
- Tableau 25 et Tableau 26), que nous utiliserons dans l'Équation 2.
- Pour la prise en compte de l'incertitude lors des calculs de masses cumulées, nous avons utilisé la loi de propagation de l'incertitude donnée par l'Équation 4.

Équation 4

$$u(M_{cumul.}) = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} u(C_i)^2 V_i^2 + \sum_{i=1}^{n} u(V_i)^2 C_i^2}$$

Avec :
u : l'erreur
$M_{cumul.}$: la masse cumulée
C_i : la concentration de l'échantillon i
V_i : le volume de l'échantillon i

PARTIE III : ETUDE EXPERIMENTALE DU COMPORTEMENT AU RUISSELLEMENT DU BENZALKONIUM EPANDU SUR UN TOIT

Comme il a été décrit dans la Partie I, le traitement de toiture de type biocide utilise le benzalkonium, une molécule biocide dangereuse pour l'environnement aquatique et pouvant poser un certain nombre de problèmes sur l'homme (réactions allergiques, irritations de la peau) et sur l'environnement aquatique (très forte toxicité). De plus les masses épandues sur les toits représentent un stock potentiellement mobilisable très important, aggravant encore un peu plus le danger pour l'environnement et l'usager.

Grâce à la méthode d'analyse décrite dans la Partie II, il est désormais possible, au laboratoire, de quantifier le benzalkonium présent dans les particules et dans l'eau, et ce de façon très précise.

La suite du travail de thèse a donc été l'acquisition des données nécessaires en termes de suivi de la concentration en benzalkonium dans les eaux de ruissellement après un traitement biocide. Les objectifs du suivi du lessivage du benzalkonium sont de plusieurs ordres et peuvent être divisé comme suit :

- Avoir une vision globale de la dynamique du lessivage à l'échelle d'un toit ou proche, en conditions météorologiques réelles,

- Etre capable de discuter de l'importance d'un certains nombre de paramètres influençant le lessivage.

Pour mener à bien les objectifs du suivi, le travail a été divisé en 2 étapes majeures :

- L'analyse du comportement d'une mini toiture (fabriquée pour les besoins de l'étude et traitée contre les mousses) lors d'évènements réels, appelée approche in situ. L'objectif visé pour cette approche est d'avoir une idée globale de la réaction du benzalkonium à la pluie ruisselant sur la toiture.

- La mise en place de tests laboratoire à l'échelle d'une tuile, avec une aspersion par « pluies simulées » ou par lixiviation. L'objectif visé par ces différents tests sera de modéliser l'influence de paramètres bien précis, et qui pourront avoir un effet sur le relargage global de benzalkonium. Le but est de comprendre les processus mis en jeu dans le relargage et de caler ceux-ci avec les résultats obtenus sur les bancs in situ et d'essayer d'extrapoler à l'échelle d'une toiture entière.

Chapitre I : Suivi à petite échelle de l'émission de composés par le bâti – Synthèse bibliographique

I. Etat des connaissances sur la contamination des eaux de ruissellement par les matériaux et produits d'entretien du bâti

La contribution des matériaux du bâti à la contamination des eaux pluviales n'a été prise en compte qu'assez récemment, et l'état des connaissances sur ce sujet reste à ce jour très parcellaire. La plupart des travaux se sont focalisés sur les émissions de métaux. Si l'on excepte les travaux sur l'émission d'hydrocarbures par les matériaux bitumineux, la question des émissions de micropolluants organiques a été peu abordée. Au cours des dernières années cependant, en lien avec la directive biocide (DE, 98/8/CE), des travaux de recherche se sont focalisés sur le lessivage de molécules biocides issues des bois de construction et des revêtements de façades.

Il est important de noter que ces travaux portent en général sur l'émission de molécules incluses dans la masse du matériau, et non sur des molécules épandues en surface du matériau durant sa vie en œuvre, comme c'est le cas pour les traitements d'entretien des toitures. Les rares travaux que nous ayons trouvés dans la littérature rejoignant la question du lessivage de produits d'entretiens épandus sur les surfaces bâties concernent le lessivage de pesticides épandus sur des surfaces en béton ou en bitume. Il s'agit cependant de molécule dont les propriétés chimiques sont très différentes du benzalkonium.

I.1 Émission de métaux par les matériaux urbains

I.1.1 Émission de métaux par les toitures métalliques

L'émission de métaux par lessivage des produits de corrosion des matériaux de construction métalliques, et en particulier des couvertures et éléments de couverture métalliques a été largement documentée au cours des dix dernières années. Cette émission constitue en effet une contribution majeure à la contamination métallique des eaux pluviales, comme cela été montré pour l'agglomération parisienne (Thévenot et al 2007 ; Gromaire et al. 2001), et les concentrations émises dans l'eau de ruissellement peuvent être très élevées. Nous pouvons citer les travaux de (Robert-Sainte, 2009) ou de (Gromaire et al., 2011) par exemple. L'étude de (Robert-Sainte, 2009) s'est intéressée aux émissions de métaux par les rampants métalliques mais également par les petits éléments de bâti comme les gouttières ou les noues, souvent constituées de zinc ou de cuivre. D'autres d'équipes de recherches suédoises (Wallinder et al., 2001) et suisses (Faller and Reiss, 2005) ont également travaillé sur les matériaux de toitures métalliques. En Suède, le travail s'est intéressé à la corrosion atmosphérique des matériaux à base de zinc, notamment le taux d'émission,

la spéciation du métal et les effets toxiques sur l'environnement. L'étude suisse a porté sur une analyse à long terme (5 ans) du comportement au lessivage des matériaux métalliques utilisés pour les toitures et les façades. Enfin, l'étude de (Clark et al., 2008) a permis de montrer que l'émission de métal par les toitures peut être observée même après 60 ans de mise en œuvre.

De part leur essor depuis une dizaine d'années, les toitures végétalisées sont devenues une source d'intérêt pour des équipes de recherche (Mason et al., 1999). Dans cette étude, le rôle du substrat comme puits ou au contraire comme source de contamination des eaux de ruissellement a été étudié. Les flux métalliques en jeu restent cependant assez modérés.

I.1.2 Émission de métaux par le béton

Compte tenu des volumes de béton utilisés en ville, diverses d'études ont cherché à savoir si ce matériau pouvait être une source diffuse de contaminants, notamment métalliques. Nous pouvons citer les travaux de (Marion et al., 2005) ou de (Togero, 2006) qui ont mené des travaux de lixiviation sur différents bétons fabriqués à partir de déchets ultimes tels que les cendres volantes qui peuvent contenir un fort taux de métal. De part sa dangerosité, certains auteurs se sont même focalisés sur le chrome (Takahashi et al., 2007; Kayhanian et al., 2009). Si des émissions métalliques ont effectivement été identifiées, les concentrations émises restent dans la plupart des cas assez faibles et leur contribution à contamination métallique globale des eaux pluviales est relativement marginale.

I.1.3 Émission de métaux par les peintures

D'une manière plus récente, l'émission de métaux utilisés comme biocide dans les produits de traitement de maçonnerie (Produit de Type 10 (DE, 98/8/CE)) a été suivie (Kaegi et al., 2008; Kaegi et al., 2010). En effet, des nanoparticules d'argent ou de titane peuvent être incluses dans des peintures notamment, afin d'apporter une résistance à la colonisation bactérienne (pour l'argent) ou comme pigment blanc (pour le titane). Le plomb est également un ETM recherché dans les peintures (Davis and Burns, 1999). En effet, même si son utilisation est en net retrait du fait de sa dangerosité, il existe encore des surfaces de peinture contenant du plomb qui continuent à émettre aujourd'hui.

I.2 Émissions de molécules organiques par les matériaux urbains et produits d'entretien

I.2.1 Émissions de composés organiques par les bitumes et les goudrons

Du fait que les bitumes et les goudrons sont des dérivés de l'industrie pétrolière, de nombreuses études ont cherché à analyser l'émission d'hydrocarbures comme les Hydrocarbures Aromatiques Polycyclique (HAP) et les composés volatils ou semi-volatils par ces matériaux. Ces études ont

débuté il y a plus de 20 ans, notamment par (Kriech, 1990) qui a mesuré l'émission de naphtalène. Plus récemment, ce résultat a été complété par (Brandt and De Groot, 2001; Kriech et al., 2002; Birgisdottir et al., 2007) qui ont tous montré que le naphtalène et le phénanthrène sont les deux HAPs majoritaires émis par les matériaux bitumineux. Si les goudrons de houille, dont l'usage a cessé actuellement, se sont avéré une source importante de HAP, les émissions d'hydrocarbures par les produits bitumineux ne paraissent contribuer que de façon mineure à la contamination en HAP des eaux pluviales.

I.2.2 Émissions de micropolluants organiques par les toitures et les façades

La prise en compte du bâtiment comme une source à part entière de polluants organiques s'est développée au cours des dernières années. La contamination peut avoir pour origine la composition du matériau en lui-même, comme dans l'exemple des émissions de Mecoprop par les membranes d'étanchéité des toitures végétalisées (Bucheli et al., 1998). Cette étude a été poursuivie par (Burkhardt et al., 2007a) montrant que la nouvelle technologie des membranes permet de relarguer moins de biocide par rapport aux précédentes génération. La contamination peut également être due à l'application de produits durant la vie en œuvre du matériau, destinés à améliorer ses caractéristiques ou sa résistance au vieillissement. C'est pourquoi de récentes études ont porté sur l'émission de biocides par les façades, en liaison avec l'application de peintures ou de crépis intégrant un ou plusieurs composés biocides dans leur formulation (Burkhardt et al., 2007a; Burkhardt et al., 2008; Schoknecht et al., 2009; Bester and Lamani, 2010). Les composés principaux recherchés sont le diuron et l'isothiazolinone, mais également la terbutrine et la carbendazime. De façon plus marginale, l'émission d'autres composés organiques (comme les alkylphénols) par le béton a été étudiée par (Togero, 2006).

I.2.3 Lessivage de pesticides épandus sur des surfaces imperméables

Le risque de lessivage important des pesticides épandus sur les surfaces urbaines imperméables, et leur forte contribution aux apports en pesticides dans les cours d'eau, avait été relevé par (Ramwell et al., 2002) et (Blanchoud et al., 2007). Les travaux menés très récemment aux Etats-Unis (Jiang et al., 2011; Dang Quoc et al., 2012; Jiang et al., 2012) ont par ailleurs mis en évidence un lessivage important des insecticides épandus sur des surfaces en béton en cas de pluie dans la semaine qui suit l'épandage.

II. Méthodologies d'étude

L'étude de l'émission dans l'eau de composés du bâti s'inscrit dans le cadre des études d'impact environnemental des produits de construction au cours de leur vie en œuvre, dont elle constitue l'« estimation du terme source ». Cette notion a été définie comme étant l'étude du transfert des

substances et des phénomènes physico-chimiques associés (processus d'émission, de réactivité des composés), générés par la mise en contact d'un solide et d'un liquide. L'ensemble de ces phénomènes est appelé « lixiviation » (AFNOR, 2006; Cone Schiopu, 2007). Selon (Cone Schiopu, 2007), les principaux outils d'évaluation du terme source peuvent être classés en : essais de lixiviation, essais de caractérisation physico-chimique et essais à l'échelle pilote ; les essais de lixiviation constituant l'outil le plus utilisé. Les méthodologies de mise en œuvre d'essais de lixiviation ont été développées en particulier pour l'étude des déchets et des sols pollués, et ont fait l'objet dans ce cadre de procédures normalisées en France (AFNOR, 2006) et à l'étranger, comme pour les pays du nord de l'Europe (Wahlstrom, 1996). Notons cependant que ces normes ne traitent que de l'émission de métaux, et pas des polluants organiques.

Ces procédures d'essais de lixiviation ont été adaptées dans certains cas à l'étude de l'émission de micropolluants par les matériaux de construction. Des procédures d'essai de lixiviation normalisées ont ainsi été définies pour l'estimation des émissions dans l'environnement par les bois traités avec des produits de préservation et entrant en contact avec l'eau douce ou l'eau de mer (AFNOR, 2008), mais également pour la détermination des émissions par les peintures et vernis en contact intermittent avec de l'eau (AFNOR, 2011). Une norme européenne est également en cours d'élaboration, définissant des conditions génériques pour les essais de lixiviation de produits de construction monolithiques ou en plaques (CEN, 2012).

Par ailleurs, le standard NT Build 509 (Nordtest, 2005) spécifie les conditions d'étude du lessivage des produits de préservation des bois à usage extérieurs par des méthodes de suivi sur des pilotes extérieurs (« semi-field testing »).

II.1 Essais de lixiviation : analyses laboratoire en conditions contrôlées

Les essais de lixiviation en condition contrôlées permettent de maîtriser les paramètres d'étude. Il est ainsi possible de se concentrer sur un paramètre spécifique et de visualiser précisément son influence sur l'émission des composés. La contrepartie de cette approche est qu'elle est simplifiée. En effet, il n'est pas possible dans de telles conditions de reproduire l'ensemble de la complexité des conditions environnementales réelles. Lorsqu'elle est réalisée en conditions contrôlées, au laboratoire, la lixiviation permet d'avoir accès à des informations importantes telles que la cinétique de lessivage ou la fraction totale lessivable, et de comparer les taux d'émission pour différents matériaux ou pour différentes molécules émises. Elle permet également de mesurer l'influence de certaines conditions environnementales sur le lessivage (comme la température, le pH, etc). Ces essais en conditions contrôlées permettent par exemple d'établir les cinétiques d'adsorption et de désorption d'un micropolluant sur une matrice solide donnée, comme cela a été fait par (Jiang et al., 2011) pour l'épandage de permethrine (insecticide) sur du béton, ou de

déterminer les paramètres déterminant la diffusion de la molécule au sein d'une matrice poreuse. Ce type d'approche est particulièrement employé pour le calage de modèles géochimiques comme l'a réalisé avec le modèle Phreeqc et des analyses de lixiviation.

Cependant, une approche strictement laboratoire ne pourra donner qu'une vision théorique du comportement d'un matériau soumis aux conditions météorologiques réelles, du fait de la simplification des facteurs environnementaux.

Les essais de lixiviation sur des solides monolithiques sont généralement menés par immersion, continue ou discontinue, avec ou sans renouvellement d'eau, du solide dans une solution d'eau ou de solvant de composition contrôlée. Le facteur déterminant dans ce cas est le ratio entre le volume d'eau et la surface du solide. Plus rarement, des essais par ruissellement d'eau sur la surface du solide sont réalisés. Les conditions de ruissellement sont généralement très différentes de celles d'une pluie naturelle : par exemple ruissellement de 3 à 4.9 l/m² en 2 minutes pour les tests cités par (Schoknecht et al., 2003). Récemment des auteurs ont utilisé des appareils de simulation de pluie pour des essais de lessivage en conditions contrôlées en extérieur (Dang Quoc et al., 2012; Jiang et al., 2012), avec cependant des intensités des pluies élevées par rapports aux pluies courantes.

Nous pouvons citer comme exemple d'essais de lixiviation de matériaux de construction (Schoknecht et al., 2009), dont l'étude a porté sur l'émission dans l'eau de biocides inclus dans des peintures. Les tests ont été menés selon 3 protocoles : immersion par succession à court terme (1 h d'immersion, 18 tests), immersion permanente (29 jours) et tests d'irrigation (par ruissellement du solvant sur le matériau test incliné à 60°). Le travail de a également été mené en partie au laboratoire, afin de tester un grand nombre de membranes bitumineuses (16 au total) concernant l'émission de biocides, de même que pour l'étude de (Bucheli et al., 1998). Pour ce dernier, l'analyse a été menée en plongeant un fragment de membrane directement dans la solution choisie comme solvant.

II.2 Essais à l'échelle pilote : analyses *in situ*

En parallèle aux analyses laboratoire, certaines études ont été menées *in situ*, c'est-à-dire en conditions environnementales réelles. Cette approche possède l'avantage de tenir compte de la complexité des variables liées à une exposition en extérieure, sans cependant pouvoir maîtriser ces paramètres. Par ailleurs, les essais in situ permettent de limiter les effets d'échelle. En effet, au laboratoire, les tests sont menés sur de très petits échantillons, il sera donc difficile d'extrapoler les résultats obtenus. En conditions réelles, les échantillons sont beaucoup plus grands, et peuvent être de type « maquette réduite » représentative d'un bâtiment réel (que l'on appellera bancs d'essais), ou ils peuvent être un bâtiment en lui-même. Ceci permet d'extrapoler les résultats plus facilement

à des échelles encore plus étendues comme le bassin versant par exemple. Enfin, l'approche *in situ* permet d'obtenir des données de concentrations ou d'émission à différentes échelles de temps. Cependant, en règle générale il est recherché un suivi sur une longue durée, de quelques semaines à plusieurs mois.

Au niveau bibliographique, nous pouvons citer l'étude de l'émission des nanoparticules d'argent par les façades menée par (Kaegi et al., 2010). Dans cet exemple, une maison témoin a été construite, munie de panneau sur les murs extérieurs, qui sont utilisés comme surface de test. Chaque panneau est peint avec le produit testé. L'eau de ruissellement est ensuite collectée pour être analysée (Figure 23). Cette approche avait déjà été employée par la même équipe de chercheurs pour l'étude du lessivage des nanoparticules de titane (Kaegi et al., 2008).



Figure 23 : Maison témoin utilisée pour l'étude des nanoparticules d'argent (Kaegi et al., 2008)

Une autre étude portant sur l'émission du zinc par les toitures parisiennes (Robert-Sainte, 2009) a utilisé une double approche par bancs d'essais et sur bâtiment réels. Pour les bancs d'essais, des maquettes ont été réalisées dans le but de pouvoir tester sur un même site d'étude différents matériaux, différentes orientations ou pentes. Les résultats ont ensuite pu être comparé avec les mesures effectuées à l'aval de toitures réelles.

Pour les polluants organiques, une étude de terrains à l'échelle du bâtiment a été menée en Suisse, concernant les additifs ajoutés aux matériaux de construction (Burkhardt et al., 2011). Les analyses ont portés sur la présence de produits biocides émis par des façades de bâtiment réels neufs et vieux de 4 ans.

Ces exemples montrent que l'approche *in situ* ne signifie pas (ou pas toujours) des tests grandeur nature. Il peut s'agir d'une analyse à plus petite échelle de surface, qui sera ensuite extrapolée à plus grande échelle. Cependant, dans ce cas, des précautions devront être prises du fait de la spécificité des résultats obtenus.

Au final, un couplage entre des analyses laboratoire et des analyses *in situ* permet non seulement de comprendre les mécanismes mis en jeu dans le lessivage du polluant étudié (dans le cas des analyses laboratoire), mais aussi d'obtenir des valeurs de concentrations observables au niveau d'un bâtiment ou d'un bassin versant (dans le cas d'une approche en conditions réelles) et sur des échelles de temps plus longues.

III. Identifications des dynamiques d'émission des contaminants

III.1 Dynamiques d'émissions observées lors d'essais de lixiviation en conditions contrôlées

Les analyses laboratoire permettent d'obtenir des données en grand nombre et de façon accélérée, compte tenu du fait que c'est le manipulateur qui impose le rythme des tests. Aussi, si les données obtenues sont moins représentatives des conditions réelles, elles permettent d'avoir accès à des valeurs de lessivage théorique, pouvant être la base de modèles de simulation du lessivage des surfaces. C'est ainsi que l'étude de (Burkhardt et al., 2009) a été utilisée comme base de travail à un outil de simulation construit par (Wittmer et al., 2011). Les premiers auteurs ont examiné la dynamique de lessivage pour de nombreux biocides issus de peintures, via une approche de simulation de pluie. Pour cela, des façades témoins (1,5 m²) recouvertes d'un crépi dopé en biocide ont été soumises à 4 cycles de 20 lessivages successifs. Chaque lessivage est composé d'une heure de précipitation (à 85 mm/h) suivi de 5 heures de séchage. Chaque cycle est ensuite séparé de 48 heures. Les résultats ont montré sur la dynamique globale que les premières pluies engendre une forte émission de biocide (jusqu'à 170 µg/s/m² au premier lessivage), suivie par une atténuation forte et rapide de ce taux (un peu plus de 2 µg/s/m² au 61ème cycle de lessivage) visible sur la Figure 24 C. De plus, au sein des lessivages, il existe un mécanisme d'émission qui s'atténue très rapidement (Figure 24 A et B). Sur la base de ces données, (Wittmer et al., 2011) ont proposé un modèle en double exponentielles qui est présenté dans la Figure 24. Comme nous pouvons le voir la loi en double exponentielle décrit beaucoup mieux les données expérimentales qu'une loi en simple exponentielle. De plus, cette dynamique est observée sur l'ensemble des lessivages.

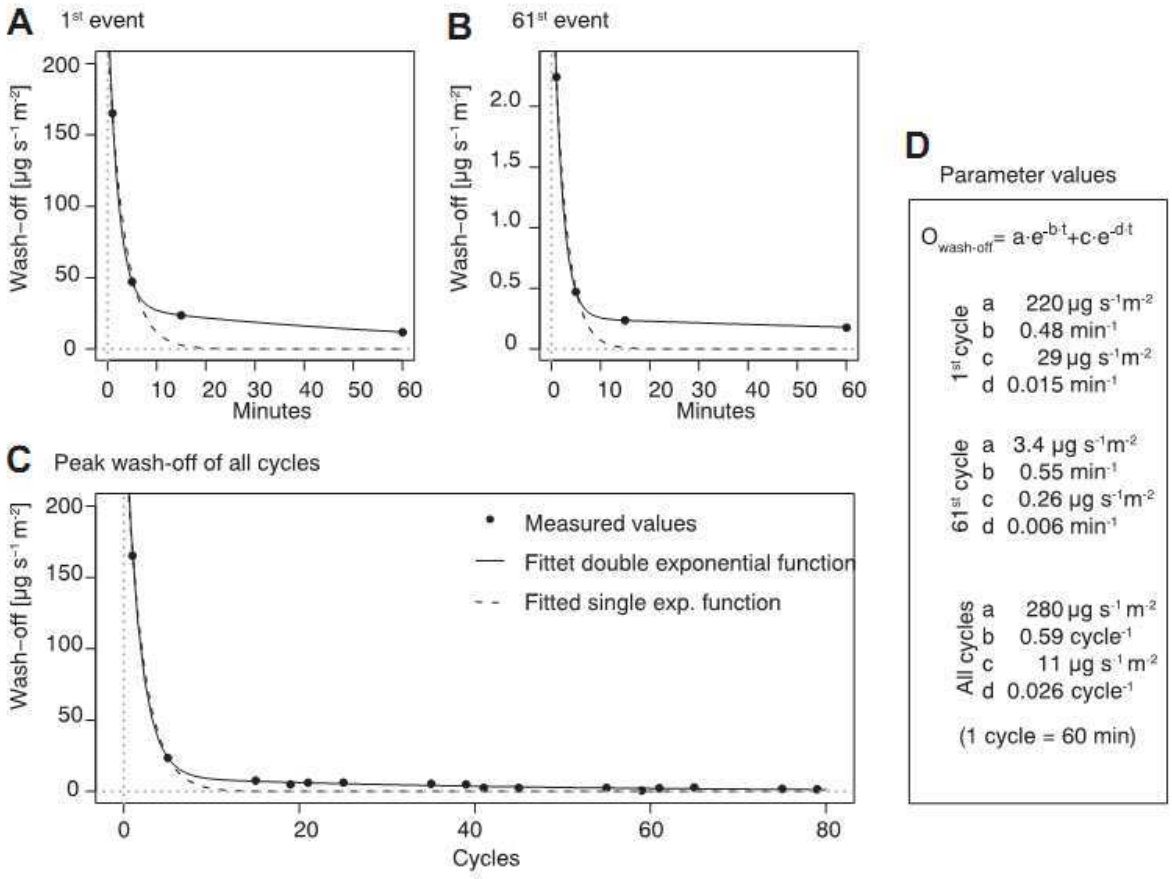


Figure 24 : Ajustements en double exponentielles aux résultats de lessivage (Wittmer et al., 2011)

Pour expliquer la dynamique qui a été observée, les auteurs ont proposé un modèle d'émission à 4 boîtes, tenant compte d'un système à diffusion rapide et d'un autre à diffusion lente. Ce modèle a été schématisé dans la Figure 25. Le paramètre O représente le lessivage du biocide, et A la diffusion du composé du stock vers la zone de remobilisation. Les auteurs montrent que les deux sous systèmes sont mathématiquement équivalent, la différence se faisant sur la valeur des paramètres du stockage et du lessivage. Il est supposé que tous les processus suivent une cinétique d'ordre 1.

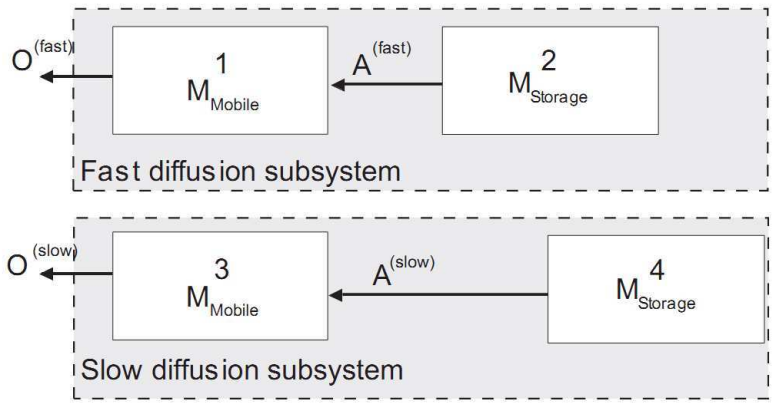
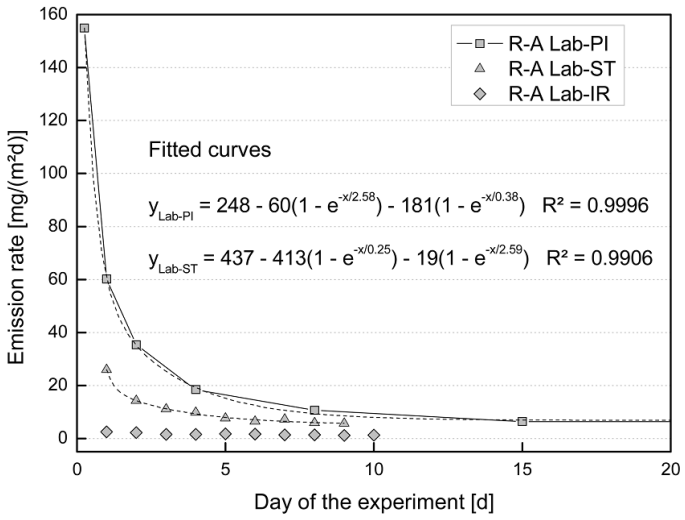


Figure 25 : Modèle à 4 boîtes proposé par (Wittmer et al., 2011)

L'ajustement en double exponentielles de l'évolution des concentrations en composé issues du lessivage d'une façade a également été utilisé par (Schoknecht et al., 2009) dans le cadre d'une étude très similaire. Celle-ci a porté sur l'émission de biocides inclus dans des crépis de façade. L'analyse a été réalisée au laboratoire en suivant trois types de protocoles : une immersion à court terme (1 h) avec renouvellement du lixiviant, une immersion continue (de 0,25 à 29 jours) et un test en ruissellement (2,5 L/m²/jour sur 2 minutes). Tous les tests ont été menés avec de l'eau déionisée. L'ajustement en double exponentielles des résultats obtenus est présenté en Figure 26. La représentation graphique est identique à celle de (Wittmer et al., 2011), l'échelle de temps étant en jour.



Note : Lab-PI : immersion permanente / Lab-ST : immersion à court terme / Lab-IR : test en ruissellement

Figure 26 : Résultat de la dynamique d'émission en biocide obtenue par (Schoknecht et al., 2009)

Les dynamiques obtenues sont cependant différentes en fonction du protocole choisi. Une immersion permanente a tendance à maximiser l'émission, tandis que le test en ruissellement produit des émissions plus faible. Cependant, les auteurs montrent que ces différents protocoles donnent des résultats intéressants dans une optique de comparaison de l'émission de différentes molécules. Enfin, (Schoknecht et al., 2009) montrent que le mécanisme général d'émission suppose un double processus : un transfert du composé du matériau au lixiviant (typiquement de la dissolution), et un transport au sein du matériau. Pour de nombreuses molécules incluses au sein de la matrice du matériau, la dynamique d'émission est déterminée par les processus de diffusion qui, du fait de leur lenteur, sont le facteur limitant. Via une représentation en « log-log » de l'émission cumulée de biocide en fonction du temps de mise en contact avec l'eau (Figure 27), les auteurs ont montré que le mécanisme de transport au sein du matériau est de la diffusion.

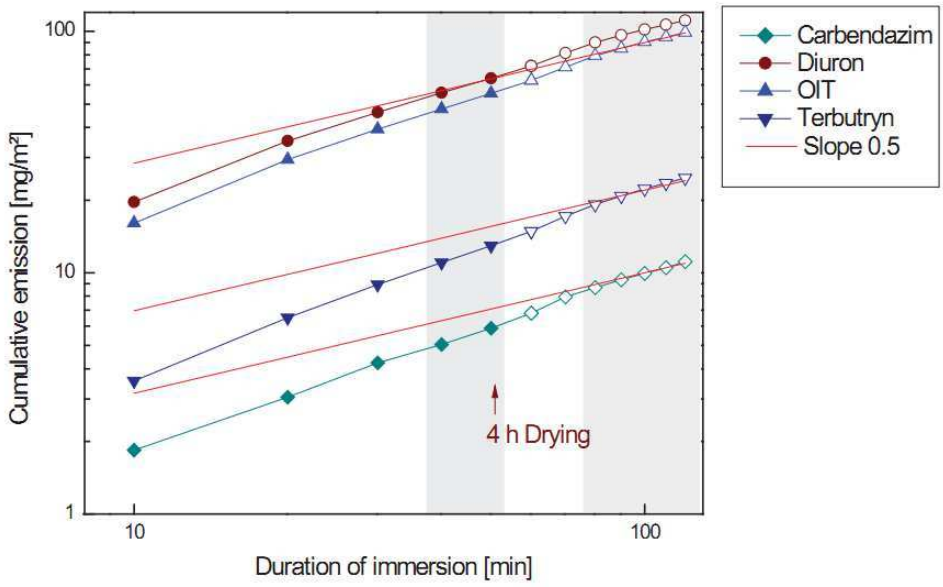


Figure 27 : Emission de biocide cumulée en fonction du temps (échelle "log-log"), une droite de pente 0,5 indique un mécanisme de diffusion (Schoknecht, 2011)

Par ailleurs, la comparaison entre des essais en immersion continue et des essais alternant immersion et séchage met en évidence la migration d'une fraction du biocide vers la surface durant le séchage, recréant ainsi un stock facilement mobilisable (illustré dans la Figure 28)

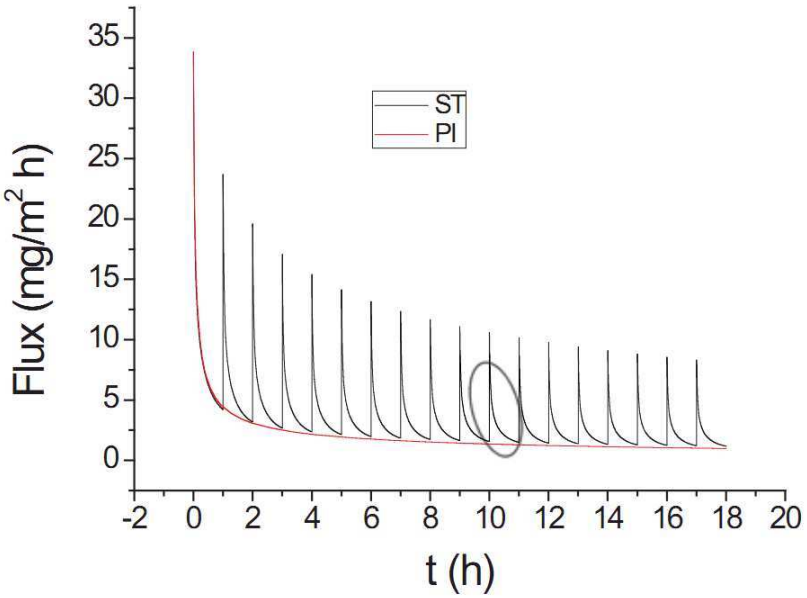


Figure 28 : Modélisation de la création du stock en surface lors du séchage de la surface (Wangler, 2011)

III.2 Dynamiques d'émission observées in situ

Pour l'étude des nanoparticules d'argent (Kaegi et al., 2010), les concentrations mesurées dans le ruissellement des façades se sont échelonnées de 100 µg/L pour la première pluie, à moins de 1

µg/L lors du dernier évènement, pour un temps total de 11 mois. L'évolution de la concentration dans le ruissellement a été représentée graphiquement et comparée aux résultats obtenus précédemment pour le titane (Kaegi et al., 2008). Ceci a donné lieu à la Figure 29. Celle-ci représente les concentrations mesurées dans le ruissellement (en µg/L et selon une échelle logarithmique) en fonction du temps (symbolisé par les dates en abscisses). Nous pouvons voir que l'évolution, surtout pour le titane, est très linéaire. Ceci tend à montrer que l'abattement de la concentration suit une loi de type exponentielle simple, et non pas double comme observée par (Wittmer et al., 2011) ou (Schoknecht et al., 2009). La dynamique d'émission est différente pour les nanoparticules d'argent dont les concentrations, après une première période de décroissance exponentielle, restent à des niveaux relativement stables pendant les mois suivants.

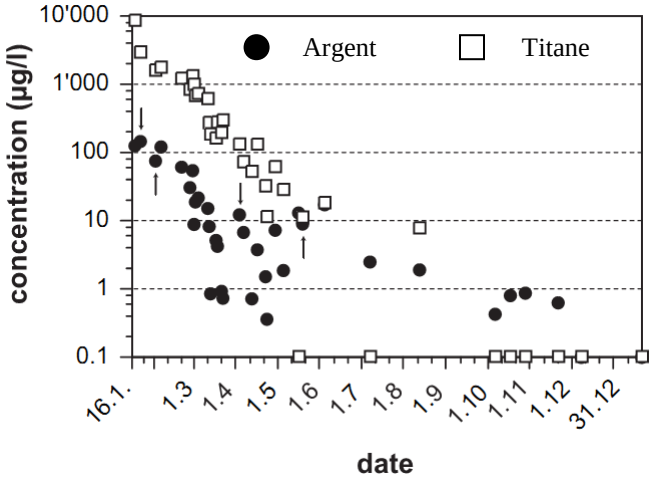


Figure 29 : Evolution de la concentration en argent (ronds noirs) et titane (carrés blancs) à l'aval des façades traitées (Kaegi et al., 2010)

Ces résultats ont été complétés par une analyse de l'émission cumulée (Figure 30). La masse totale d'argent lessivé en 1 an a été de 0,5 mg/m², soit 30% de la masse initiale. Pour le titane, si 15 mg/m² ont été émis en 1 an, cette masse ne correspond qu'à seulement 1% de la masse initiale. Nous pouvons constater un épuisement de l'émission après environs 3 mois d'exposition. De plus, 80% de l'émission d'argent a été réalisée durant les 8 premiers évènements pluvieux.

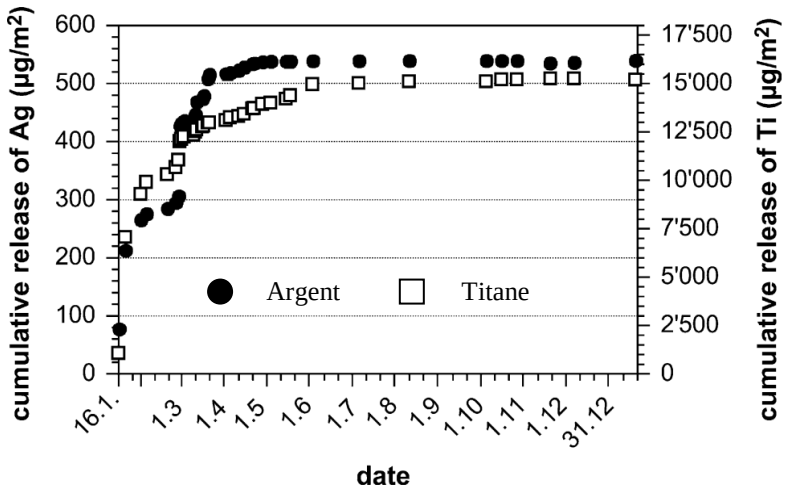


Figure 30 : Evolution de l'émission cumulée d'argent (ronds noirs) et de titane (carrés blancs) issue des façades (Kaegi et al., 2010)

Le travail de (Robert-Sainte, 2009) sur des bancs d'essais en conditions *in situ* a quant à lui montré que la masse de zinc émise par mètre carré de matériau est conditionnée par 2 processus :

- La formation du stock mobilisable par temps sec via un mécanisme de corrosion atmosphérique – le stock étant fonction de la durée d'exposition

- L'émission du stock formé par temps sec lors du temps de pluie, par solubilisation des produits de corrosion – la masse émise étant fonction de l'importance du stock et de la hauteur de pluie.

Il a ensuite été recherché l'influence que peut avoir l'atmosphère et la pluie sur l'émission. Les résultats sur la pluie par exemple, ont montré que l'émission de zinc est très dépendante de la hauteur de pluie précipitée. Ceci est prouvé par une régression linéaire entre la masse cumulée de zinc émise et la hauteur de pluie cumulée présentée en Figure 31. La régression est très robuste avec des coefficients de corrélation R^2 dans tous les cas supérieurs à 0,98.

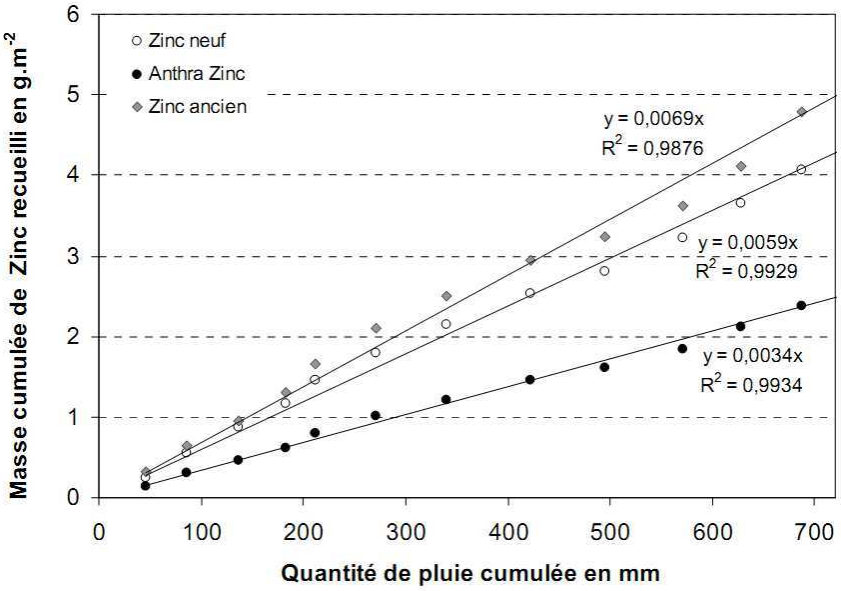


Figure 31 : Evolution de la masse émise cumulée de zinc issue de trois types de matériaux, en fonction de la hauteur de pluie cumulée (Robert-Sainte, 2009)

Ces résultats ont été obtenus sur une durée supérieure à 1 an, ce qui est un des intérêts des suivis *in situ*. De plus, l'ensemble de ces résultats a créé une base de données qui a pu être intégrée dans un modèle d'émission à l'échelle d'un bassin versant couplant les taux d'émissions annuels unitaires issus des bancs d'essais avec une évaluation des surfaces métalliques du bassin versant par des méthodes de classification d'image.

L'utilisation de données terrain est plus facilement transposable à des échelles spatiales plus grandes que celle utilisée lors des tests *in situ*. En comparaison, il est souvent plus difficile d'utiliser directement des données obtenues au laboratoire, qui ne tiennent pas compte de toute la complexité d'un environnement d'étude réel.

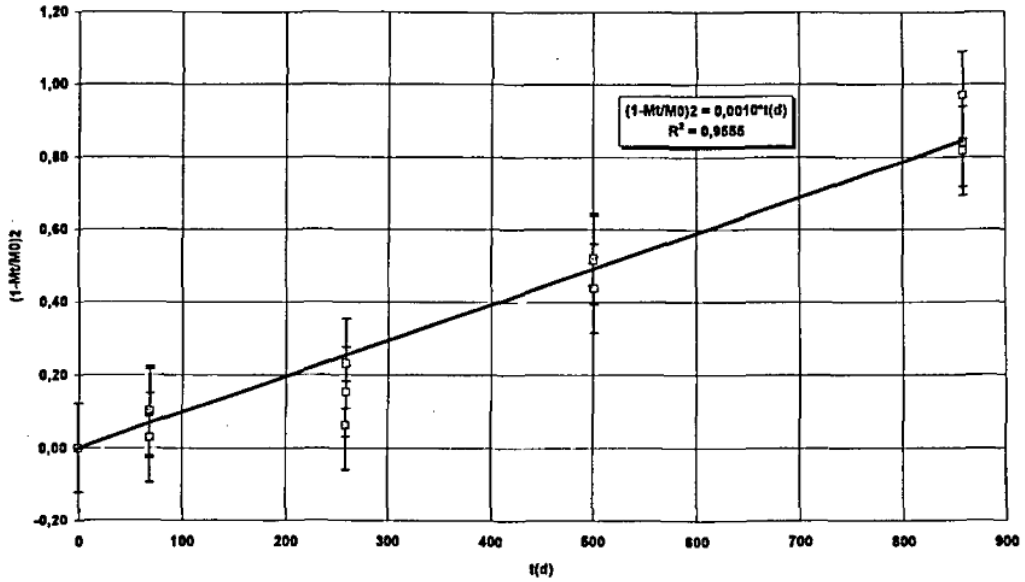
(Lindner, 1997) a montré qu'il est possible dans certains cas de croiser les données laboratoire et les données terrain. Ceci permet par exemple de calculer un facteur, représentatif de l'accélération du phénomène de lessivage lors des analyses laboratoire. Dans le cas de (Lindner, 1997), des tests terrain et laboratoire ont été menés, portant sur le lessivage du Diuron inclus dans une peinture. L'analyse extérieure a été classique, via la mise en place de panneau incliné à 60°, et peint avec le produit d'étude, le tout sur une durée de 859 jours. Pour le laboratoire, les échantillons ont été soumis à un ruissellement d'eau du robinet à 1 L/h, sur des durées de 48 heures à 96 heures. Pour les résultats, l'auteur a choisi de représenté au sein de la Figure 32 l'évolution de la masse émise sous la forme (Équation 5) :

Équation 5

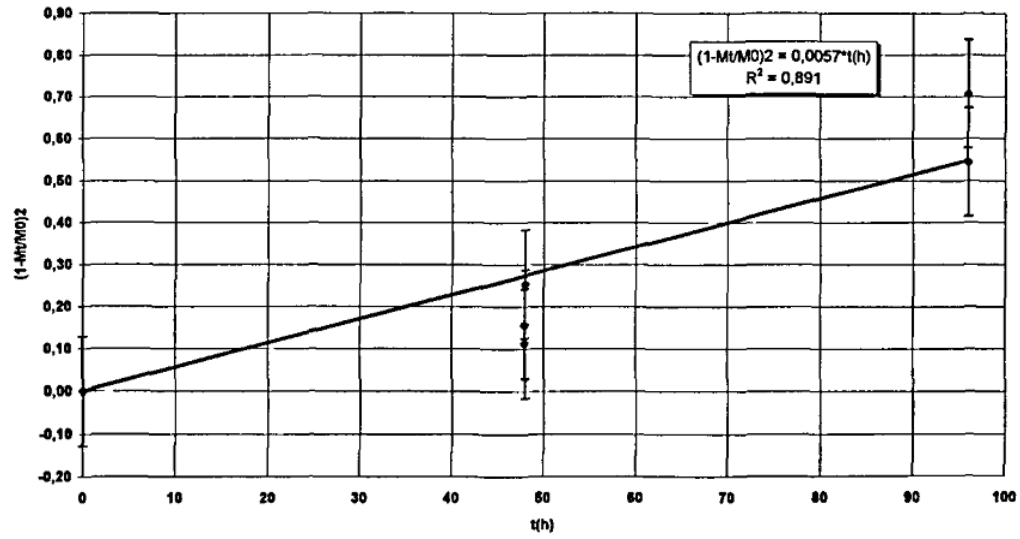
$$\left(1-\frac{M_t}{M_0}\right)^2 = f(t)$$

M_t la masse de composé restante au temps t
M_0 la masse initiale
t le temps

L'auteur montre ainsi que le temps de lessivage au laboratoire peut être mis en relation avec les données terrain via la relation : t(jours) = 5,81 x t(heures). Par exemple, un test de 96 heures au laboratoire donnerait des résultats comparables à une exposition de 20 mois (pour le site d'étude et le composé choisi).



(a) Résultats *in situ*



(b) Résultats au laboratoire

Figure 32 : Résultats d'émission obtenus en conditions (a) *in situ* et (b) au laboratoire par (Lindner, 1997)

L'accélération de l'émission au laboratoire peut s'expliquer par l'important volume d'eau ruisselé. En effet, après 48 heures et 96 heures, les hauteurs d'eau sont respectivement de 1500 mm et 3000 mm. Pour la région, la hauteur de pluie annuelle précipitée est de 700 mm. Il a donc été précipité au laboratoire l'équivalent de 4 ans de précipitation en seulement 96 heures.

IV. Conclusion

En conclusion, nous pouvons nous rendre compte que les approches laboratoire et *in situ* sont très différentes en termes de protocole, mais aussi en termes de résultats obtenus. Au final, ces deux approches ne répondent pas aux mêmes objectifs, et se révèlent complémentaires. En effet, une analyse *in situ* permet d'obtenir un ordre de grandeur de la contamination, son évolution sur le long terme, et ce compte tenu de l'ensemble des facteurs influençant le lessivage du composé. En revanche, si nous souhaitons comprendre quels processus majoritaires sont responsables du lessivage, et en quelle proportion, une étude en conditions contrôlées sera nécessaire.

Dans le cadre de cette thèse, nous souhaitons évaluer les ordres de grandeurs des émissions de benzalkonium après un traitement de toiture, mais aussi comprendre comment ce lessivage peut être influencé par différents facteurs (lors du traitement, lors de la pluie, etc). Par conséquent, nous avons décidé de coupler des analyses *in situ* et des analyses laboratoire dans la suite du travail. Ce couplage nous permettra de répondre à nos objectifs, mais nécessitera en amont que l'on définisse très précisément les paramètres spécifiques que l'on souhaite étudier, ainsi que le plan d'expérience de ces tests.

Chapitre II : Méthodologie mise en œuvre pour le suivi du lessivage du benzalkonium à petite échelle

I. Réflexions sur le mécanisme de lessivage du benzalkonium après un traitement

I.1 Processus mis en jeu dans le devenir du composé

Une étape de réflexion initiale a été nécessaire avant le lancement du suivi, afin de définir précisément les paramètres que nous souhaitions étudier, et donc les tests à mettre en œuvre. Pour cela, nous avons recensé les processus susceptible d'intervenir dans le devenir du benzalkonium après un traitement de toiture, ainsi que les paramètres qui vont influencer ces processus. L'ensemble de cette réflexion a donné lieu à la Figure 33. Cette figure illustre la complexité du phénomène de lessivage du benzalkonium après un traitement de toiture. Nous pouvons distinguer 3 groupes de processus, influencés par une vingtaine de paramètres spécifiques :

1) Le premier groupe correspond à la constitution du stock mobilisable lors de l'épandage et détermine l'importance et la nature de ce stock. La formation du stock dépend d'une part du processus d'épandage (masse, concentration, volume épandu mais aussi conditions d'épandage) et d'autre part des processus de fixation de la molécule à la surface et dans la tuile. En effet, l'épandage d'un plus grand volume de produit pourrait engendrer une modification de la localisation du stock (pénétration du produit par exemple), tandis que la molécule n'aura pas la même affinité pour tous les matériaux de toiture ce qui pourra créer des stocks plus ou moins facilement mobilisable.

2) Le second groupe détermine l'évolution du stock entre les pluies. En effet, en dehors des pluies, le stock de benzalkonium n'est pas figé et peut évoluer, notamment via des processus de pertes par dégradation (chimiques, physiques ou biologiques) ou par d'autres mécanismes (par l'envol de particules contaminées, la volatilisation de la molécule, ou la modification de la localisation du stock par des phénomènes de diffusion).

3) Le troisième groupe est lié aux mécanismes de lessivage au cours de la pluie. Il s'agit des processus qui déterminent le transfert de la molécule dans les eaux de ruissellement sous forme dissoute (désorption, solubilisation,) ou sous forme particulaire (érosion, adsorption). Dans les 2 cas, les paramètres physiques de la pluie (durée, intensité, hauteur d'eau totale) vont conditionner la mobilisation plus ou moins importante du stock. La solubilisation dépend par ailleurs de la composition chimique des eaux de pluie et de la nature du matériau.

Cependant, tous les paramètres associés à ces processus ne sont pas dominants, et il est très probable que certains soient même négligeables par rapport à d'autres. Par conséquent, l'ensemble de ces paramètres ne sera pas testé. Des choix seront faits quant aux paramètres les plus importants à étudier. Pour chaque paramètre que nous choisirons d'analyser, il sera nécessaire de décider quel type d'approche sera la plus appropriée.

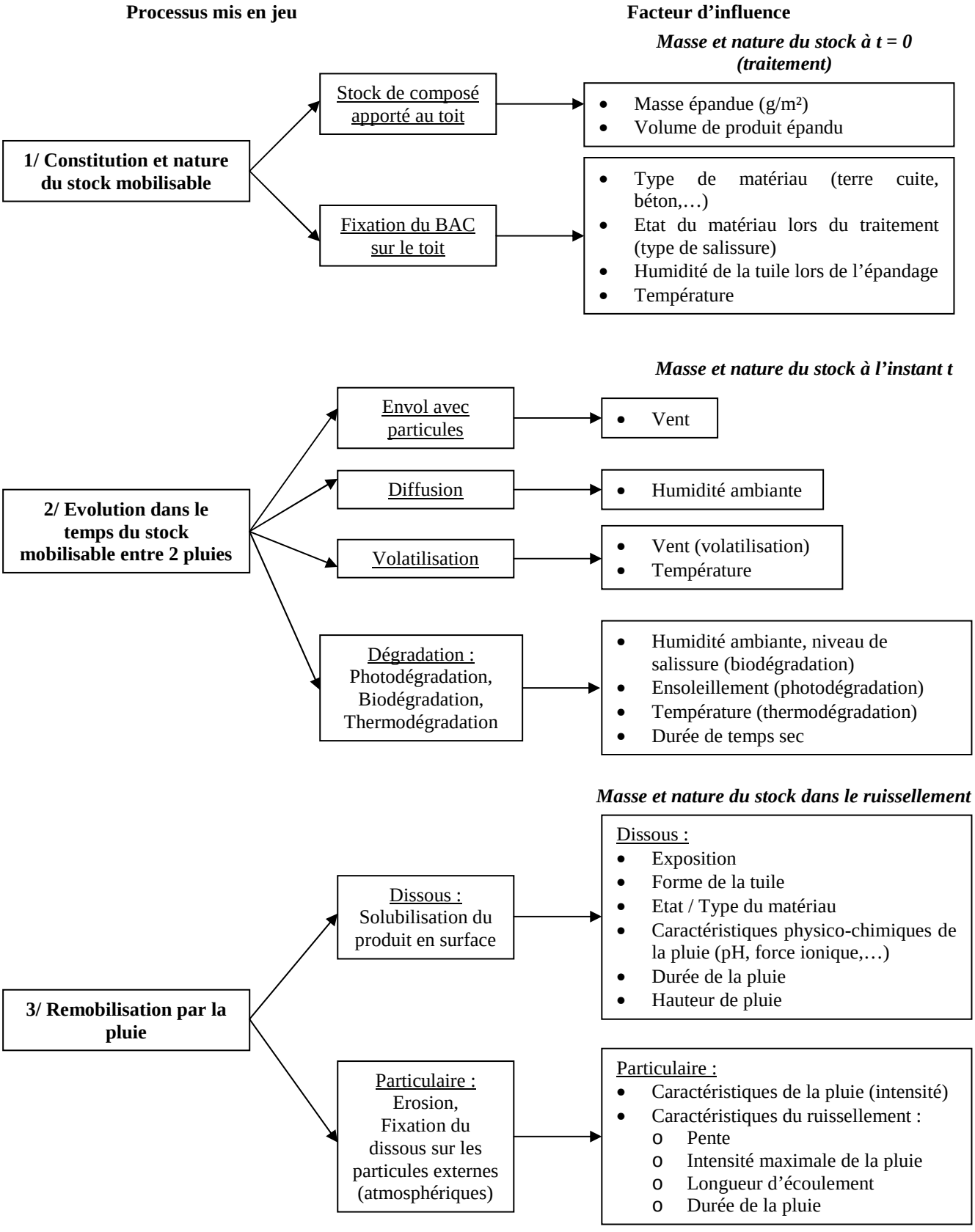


Figure 33 : Résultats des processus et paramètres associés issus de la réflexion initiale

I.2 Création du stock lors de l'épandage du produit :

L'épandage du produit crée plusieurs stocks ainsi que des pertes (Figure 34). Les pertes peuvent être issues de l'envol de microgouttelettes de produit lors de l'aspersion (M_1), renforcées en cas de vent, ou être liées au ruissellement du produit pour un épandage jusqu'à saturation du support (M_2). Les différents stocks créés se différencient par leur localisation. Une fraction des stocks est présente en surface de la tuile, au sein des particules et des végétaux de surface (M_3), sous forme de dépôts non liés au matériau (M_4) ou encore sous forme d'une masse adsorbée immédiatement à la surface (M_5). La localisation de ces stocks les rend très disponible à l'eau de ruissellement. Ils pourront donc évoluer rapidement. Le dernier stock correspond au benzalkonium qui a pénétré profondément dans le matériau (M_6). Cette masse n'est donc pas immédiatement mobilisable lors du ruissellement. Par ailleurs, la migration du produit dans le matériau engendre un gradient de concentration, la surface étant beaucoup plus concentrée qu'en profondeur.

L'importance relative de ces stocks peut dépendre de nombreux paramètres relatifs aux conditions d'épandage (volume et concentration du produit, conditions météorologiques), à la nature du matériau traité, l'affinité du matériau pour le benzalkonium, le comportement hydrique du matériau (perméabilité de la surface, capacité d'absorption capillaire) et à l'état des tuiles (niveau de salissure, colonisation de la surface, état d'humidité).

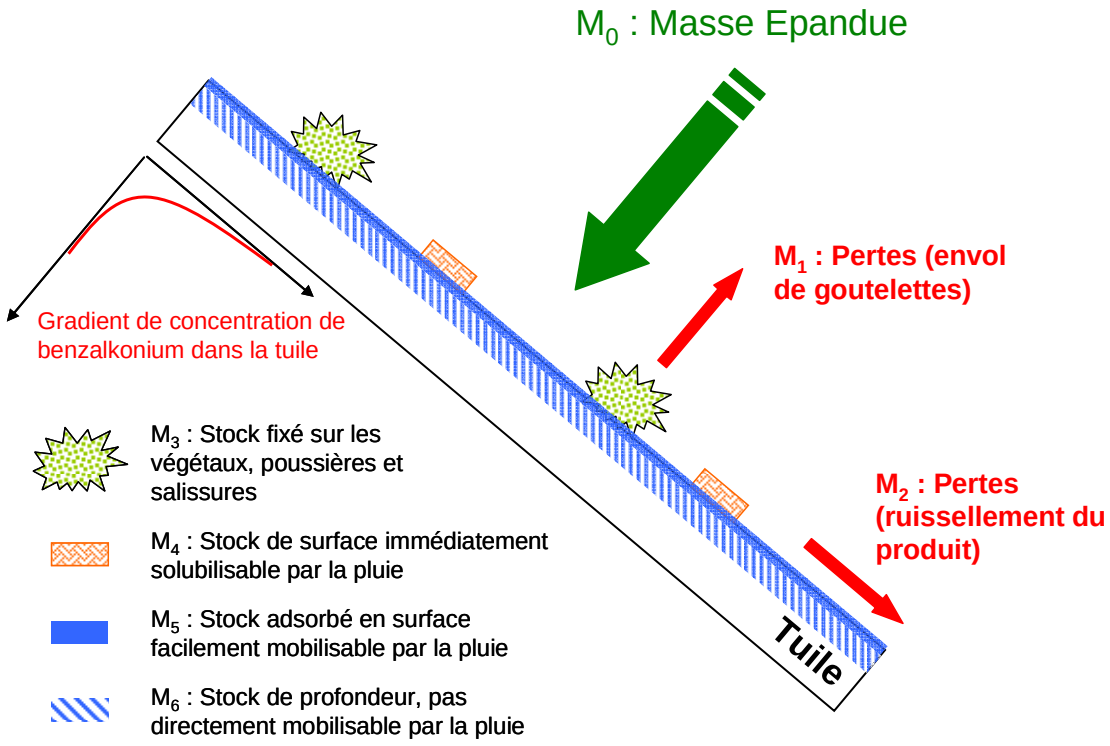


Figure 34 : Création des différents stocks de benzalkonium sur une tuile lors d'un traitement

I.3 Evolution du stock durant la pluie :

Lors de la pluie, l'eau de ruissellement va engendrer la remobilisation des stocks de benzalkonium :

- Pour le stock M3, un deux phénomènes pourraient être responsable de l'émission :
    - Une érosion par l'impact des gouttes d'eau, qui dépendra donc de l'énergie cinétique des gouttes en lien avec l'intensité de la pluie,
    - L'entraînement des particules par la lame d'eau, qui va dépendre de l'épaisseur de la lame d'eau et de la vitesse d'écoulement. L'intensité de pluie jouera donc un rôle ainsi que certains paramètres liés à la toiture (pente, longueur d'écoulement, forme et état de surface des tuiles).
- Le stock M4 évoluera par des phénomènes de dissolution, qui va dépendre du temps de contact avec l'eau (donc de la durée de la pluie et de la hauteur d'eau précipitée). Ce stock sera rapidement dissous et lessivé. Aussi, cette émission ne sera probablement observable que lors des toutes premières pluies, du fait de l'épuisement rapide de ce stock.
- Enfin une partie du stock M5 sera désorbée et entraînée dans le ruissellement. Ceci est représenté sur la Figure 35 par la ligne pointillée. La sorption du benzalkonium pourra se faire soit par une interaction électrostatique par sa charge positive, soit par des interactions hydrophobes de part la chaîne carbonée.

En parallèle à ces phénomènes de surface, l'eau de pluie va également pénétrer par capillarité dans le matériau poreux, à une profondeur pouvant être plus importante que lors de l'épandage du produit. En effet, l'épandage du produit est rapide, le temps de contact avec la pluie sera plus long et donc la pénétration de l'eau plus importante que celle du produit. Cette eau chargée en benzalkonium (à la même concentration que le ruissellement) pourra entraîner le benzalkonium plus profondément dans le matériau. Ceci va créer un gradient de concentration dans le matériau différent qu'à l'épandage, comme l'illustre la Figure 35. Pour les pluies de longue durée, il pourra également y avoir transfert du benzalkonium vers la surface de la tuile par diffusion au sein de l'eau des pores (stock M6).

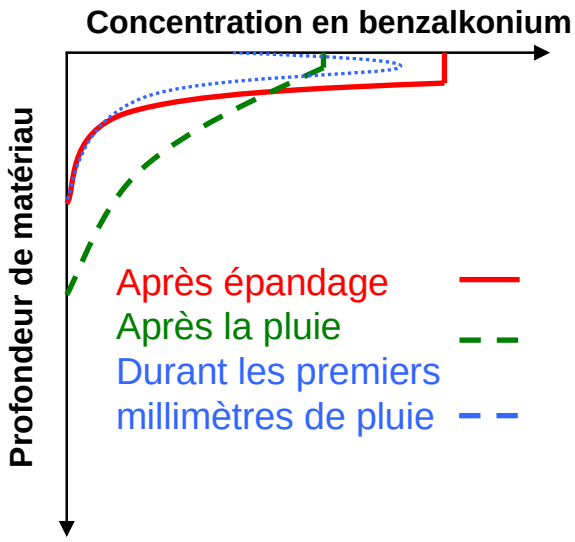


Figure 35 : Evolution possible du gradient de concentration dans le matériau après une pluie

I.4 Evolution du stock lors du séchage :

Après la pluie, la présence d'eau résiduelle au sein du matériau va permettre des phénomènes de diffusion du benzalkonium. A la fin de la pluie, le stock de benzalkonium est minimum en surface (car le plus soumis au ruissellement) et en profondeur (dû à la pénétration de l'eau de pluie). Une zone intermédiaire contient un stock plus important de produit. La diffusion se faisant dans le sens du gradient de concentration, elle pourra engendrer une migration du benzalkonium vers la surface, ou vers la profondeur (Figure 36).

La migration vers le bas sera limitée par la profondeur de pénétration de l'eau. Cette diffusion pourra créer un stock plus difficilement mobilisable, engendrant une émission plus prolongée dans le temps. La migration vers la surface va permettre de recréer une partie de la masse M_5. Aussi, après séchage, il aura été recréé un stock facilement mobilisable. Ce phénomène a été illustré par (Wittmer et al., 2011) au sein de la Figure 24. En effet, cette figure montre durant la succession de lessivages qu'il existe toujours une masse de composé facilement lessivable, durant les premiers millimètres. Cette masse serait donc issue de la migration du stock de la profondeur vers la surface.

De plus, le phénomène de séchage (évaporation de l'eau des pores) conduit à un mouvement de l'eau capillaire vers la surface. Ceci est particulièrement vrai pour les tuiles terre cuite où, compte tenu de la taille des pores, le front d'évaporation reste longtemps au voisinage de la surface (FEBELCEM, 1995) ce qui peut là encore réalimenter le stock de benzalkonium de surface. Enfin, l'évaporation du film d'eau de ruissellement contaminée en surface de la tuile pourrait reconstituer un stock très soluble de type M4.

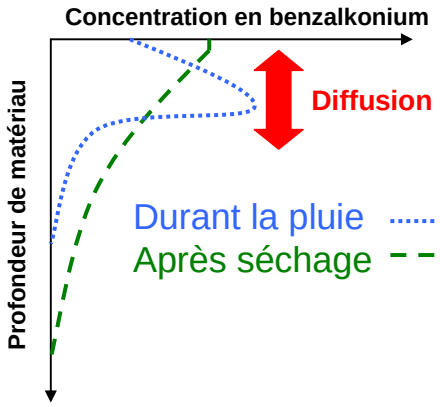


Figure 36 : Evolution possible du gradient de concentration dans le matériau durant le séchage de la surface

I.5 Evolution du stock par temps sec :

Par temps sec des pertes vont pouvoir survenir. Celles-ci peuvent être liées à deux phénomènes :

- L'envol de végétaux dégradés par le biocide qui auront ainsi sécher et se seront désagrégés (ce qui est déclaré dans les notices d'utilisation des produits),
- Des phénomènes de dégradation, biologiques ou physiques.

Les pertes par temps secs seront favorisées par le vent (qui va arracher les particules chargées), mais aussi potentiellement par l'ensoleillement (photodégradation) ou la température (thermodégradation). L'humidité ambiante jouera également un rôle dans les phénomènes de biodégradation. En effet, l'action des micro-organismes sera favorisée par la présence d'eau.

II. Objectifs des expérimentations et méthodologie générale

II.1 Ordres de grandeur des flux émis dans le ruissellement à l'échelle d'une année

Le suivi sur le long terme a été subdivisé en 3 sous objectifs : en premier lieu, avoir un ordre de grandeur des émissions (en concentration et en masse), par ailleurs nous souhaitions pouvoir suivre la dynamique d'émission durant une période d'au moins 1 an après un traitement, et enfin évaluer s'il existe une influence du matériau de couverture et de l'exposition de la toiture sur les ordres de grandeurs des flux émis.

Pour répondre à ces objectifs, nous avons choisi de travailler en conditions météorologiques réelles, compte tenu du temps de suivi envisagé, et afin d'obtenir les résultats les plus proches que possibles d'une toiture réelle. Par ailleurs, nous avons jugé que l'exposition au soleil pouvait engendrer des résultats différents. Ceci est lié aux facteurs de dégradation (photonique et biologique). De plus, la nature et l'état de surface du matériau ont été pris en compte dans

l'approche *in situ* du fait de la grande variété de tuiles disponibles sur le marché. Enfin, afin de faciliter la mise en place de ces tests et pour optimiser le plan d'expérience, nous avons privilégié une approche à petite échelle sur bancs d'essais.

II.2 Compréhension des facteurs influençant le lessivage

Le deuxième objectif a cherché à mesurer l'influence de certains paramètres sur le lessivage du benzalkonium. Il nous est donc indispensable de simplifier les conditions d'exposition des matériaux de test afin de pouvoir les contrôler. Nous devons également être capable de modifier précisément et de façon répétable le ou les paramètre(s) dont nous souhaitions analyser l'effet. Cette analyse a été réalisée au laboratoire. Nous avons choisi de simuler la pluie, afin d'être proche des mécanismes de remobilisation du benzalkonium observables en conditions réelles.

En ce qui concerne les paramètres dont nous avons cherché à étudier l'influence sur le lessivage, nous en avons sélectionné trois :

- L'intensité de la pluie : les résultats obtenus en conditions réelles sont dépendant des précipitations du site d'étude. Cette analyse a permis de s'affranchir de la variation des évènements et de mesurer les taux d'émission de benzalkonium à différentes intensités. Pour cela, nous avons utilisé un système d'arrosage des tuiles d'essais permettant de s'approcher d'une pluie réelle.

- Le matériau de toiture : les analyses laboratoires ont permis de tester plus de matériaux possédant des états de surface différents.

- La pratique d'épandage : la nature et la localisation du stock semble importante pour expliquer le lessivage. Aussi, l'épandage d'un volume plus ou moins important de produit pourra pénétrer plus en profondeur la tuile et modifier l'émission.

Chapitre III : Analyse préliminaire du lessivage d'une tuile traitée par un produit biocide de démoussage

I. Objectifs

L'analyse de l'émission de composés par le bâti a été étudiée dans le cas de molécules incluses au sein du matériau, comme par exemple les études portant sur les peintures ou les crépis. La grande majorité de ces études a été menée en Suisse (Burkhardt et al., 2007a; Burkhardt et al., 2007b; Burkhardt et al., 2008; Kaegi et al., 2008; Schoknecht et al., 2009; Kaegi et al., 2010). Il existe au final très peu d'études équivalentes pour des molécules en phase aqueuse ajoutées à la surface d'un matériau durant sa vie en œuvre, comme c'est le cas pour le traitement anti-mousses. Par conséquent, les concentrations potentiellement mesurables à l'aval d'une toiture traitée étaient complètement inconnues. Il a donc été nécessaire de réaliser un premier test au laboratoire, sur une tuile, dont les objectifs ont été les suivants :

- Obtenir un ordre de grandeur des concentrations attendues dans les eaux de ruissellement d'une toiture traitée, afin de préparer au mieux les futures campagnes d'échantillonnage et d'analyses (établissement du plan d'expérience),

- Pouvoir tester le protocole d'analyse précédemment mis au point sur des échantillons proches de ceux qui seront collectés sur les bancs d'essais,

- Acquérir les premiers éléments de la dynamique de lessivage du biocide durant les pluies.

II. Méthodologie

Cette analyse laboratoire a été menée en 2 étapes. En premier lieu, nous avons cherché à réaliser une analyse préliminaire du lessivage d'une tuile traitée. Ceci a été mené durant l'été 2010, du 15 juin au 3 août, avant la mise en place des bancs d'essais *in situ*. Le but principal a été d'acquérir les informations nécessaires à la mise en place du plan d'expérience qui sera appliqué aux bancs *in situ*. Dans un deuxième temps, des travaux complémentaires ont été menés en octobre 2011. Ceux-ci ont visé à mettre en évidence une éventuelle dégradation du benzalkonium par un processus physique (photo- ou thermo-dégradation, volatilisation) et évaluer le stock restant dans la tuile afin de réaliser un bilan massique.

Entre août 2010 et octobre 2011 la tuile utilisée est restée au laboratoire à température et humidité ambiante. Elle a été laissée au droit d'une fenêtre, afin de subir les successions de luminosité jour / nuit. Ces conditions de stockage de la tuile ont pu permettre une dégradation du benzalkonium par

photodégradation, volatilisation ou thermodégradation, mais étaient assez peu favorables à la biodégradation (notamment du fait d'une très faible humidité de la tuile).

La tuile utilisée présentée dans le Tableau 27. Il s'agit d'une tuile terre cuite récente (mais pas neuve), qui n'a jamais été mise en œuvre et qui a été conservée à l'abri des conditions extérieures. Sa surface n'est pas colonisée par des végétaux de grandes tailles de type mousses ou lichens, cependant nous avons noté un empoussièrement important. De plus la présence de micro-organismes (notamment les bactéries) n'est pas à proscrire.

Tableau 27 : Descriptif de la tuile utilisée pour l'analyse préliminaire

Photographie de la tuile	**Descriptif**
 (Source Monier)	Nom : *Tuile Fontenelle* Matériau : *Terre Cuite* Fabricant : *Monier* Etat de surface : *Tuile sans traitement de surface apparent, très faible absorption de l'eau lors du mouillage et absence d'effet perlant.*

Pour le traitement « anti-mousses », nous avons utilisé un produit standard acheté dans le commerce, le produit « anti-mousses Casto' ». L'étiquette de ce produit indique une concentration en benzalkonium de 100 g/L (en équivalent de molécule active). La composition en benzalkonium dans le produit a été déterminée par une analyse LC-MS/MS, afin de vérifier la concentration déclarée, et d'identifier le type de benzalkoniums effectivement présents dans le produit. En effet l'étiquette n'apporte pas cette précision, et la FDS du produit n'a pas été disponible. Ces données sont importantes afin de connaître avec précision la masse de benzalkonium qui sera épandue sur la tuile, et de pouvoir réaliser un bilan de masse après le traitement.

Pour l'épandage, deux recommandations de dosages sont apportées par le fabricant sans aucune justification : soit une faible dilution (5 L de produit pour 1 L d'eau), soit une dilution plus forte (1 L de produit pour 1 L d'eau). Dans les deux cas, le volume du produit épandu au mètre carré doit être adapté, afin d'obtenir un dosage équivalent, de l'ordre de 5 à 10 grammes de benzalkonium par mètre carré linéaire de toiture. Pour l'analyse laboratoire, le produit à été dilué au demi, conformément aux recommandations d'usage. Ce dosage a été choisi afin d'avoir un volume d'épandage suffisamment important pour que la surface de la tuile puisse être uniformément traitée. A l'échelle de la tuile, il a donc été utilisé 10 mL d'une solution contenant 5 mL de produit anti-

mousses et 5 mL d'eau distillée (correspondant à un rendement de 1 L / 5 m²). Lors du traitement, la tuile a été maintenue dans une position parfaitement horizontale afin d'éviter que le produit ne ruisselle directement sur la paillasse, et ne soit donc pas pris en compte dans le bilan massique. Seule la surface utile de la tuile (surface plane) a été traitée et lessivée. Le reste de la surface correspond au mécanisme de fixation de la tuile à la toiture, et a donc été écarté du traitement. La durée de séchage après le traitement a été de 5 jours dans les conditions ambiantes du laboratoire.

Pour les lessivages, nous avons procédé manuellement (à l'aide d'une « pissette »), en utilisant de l'eau de pluie collectée en banlieue parisienne et préalablement filtrée. Nous avons utilisé une première eau pour les 10 premiers millimètres, puis une deuxième pour les lessivages suivants, de 10 à 85 mm, (jusqu'en août 2010). Pour les analyses complémentaires d'octobre 2011, nous avons utilisé une troisième eau. Dans tous les cas, nous avons vérifié le niveau de contamination de ces eaux avant ruissellement, qui s'est révélé négligeable. Les volumes des différents lessivages ont été choisi de telles sortes qu'ils correspondent à des pluies de 5 mm et 15 mm, représentant des volumes d'eau respectifs de 250 mL et 750 mL. Lors du lessivage, nous avons porté attention à ce que la tuile soit arrosée le plus uniformément que possible, afin que l'ensemble de la surface traitée soit lessivée. L'angle d'inclinaison de la tuile a été très grand (proche de 90°) afin de s'assurer que nous récoltions la totalité du volume d'eau ruisselé. Le lessivage est illustré par la Figure 37.

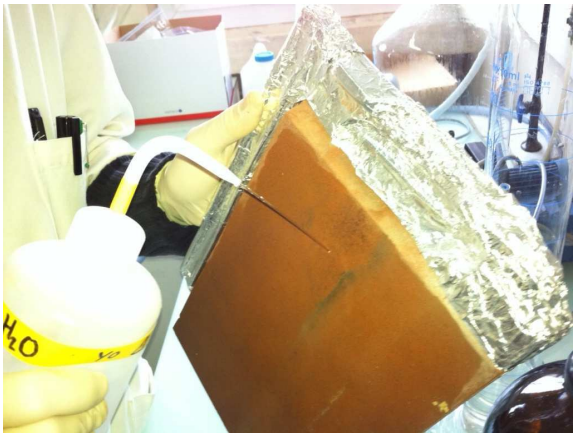


Figure 37 : Lessivage manuel de la tuile préliminaire

L'eau de ruissellement a été collectée en totalité et filtrée avant d'être analysée. Pour la fraction dissoute, à l'exception des 2 derniers lessivages qui ont été extraits via le protocole SPE optimisé, tous les ruissellements ont été analysés via le protocole sans extraction, et ce en quintuplas. Pour la fraction particulaire l'analyse a pu être menée sur tous les échantillons, à l'exception des 2 derniers lessivages qui contenaient trop peu de particules.

III. Résultats

III.1 Analyse du produit anti-mousse utilisé

Le produit anti-mousses utilisé pour les tests préliminaires a été analysé en LC-MS/MS en simple injection. Pour cela nous avons dilué le produit (facteur 1 million) dans la phase mobile avant injection. Les résultats de cette analyse sont rapportés dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Analyse du produit « anti-mousses Casto' »

Benzalkonium	Concentration	Fraction relative
C12	55 g/L	75%
C14	18 g/L	25%
C16	< LOD	0%
C18	< LOD	0%
DDMAC	< LOD	0%
Total	***73 ± 4 g/L***	

Cette analyse montre que la concentration mesurée est bien du même ordre de grandeur que la concentration déclarée par le fabriquant. De plus, nous pouvons noter que seuls deux benzalkoniums sont présents au sein du produit, les benzalkoniums C12 et C14. Le benzalkonium C12 représente 75% du total, et le C14 les 25 % restant. Au final, la masse totale de benzalkonium épandue sur la tuile d'essai est de 365 ± 27 mg, soit 274 mg de benzalkonium C12 et 91 mg de benzalkonium C14.

III.2 Ruissellements réalisés

Les premiers lessivages ont été de 5 mm, afin de bien visualiser la première évolution de la concentration en benzalkonium dans le ruissellement. Par la suite, des hauteurs de 15 mm ont été simulées. Après tous les lessivages (préliminaires et complémentaires) la hauteur totale précipitée a été de 105 mm. L'ensemble des ruissellements qui ont été simulés est présenté dans le Tableau 29. Dans l'ensemble, les premiers lessivages ont été rapprochés dans le temps, avant d'être très espacés.

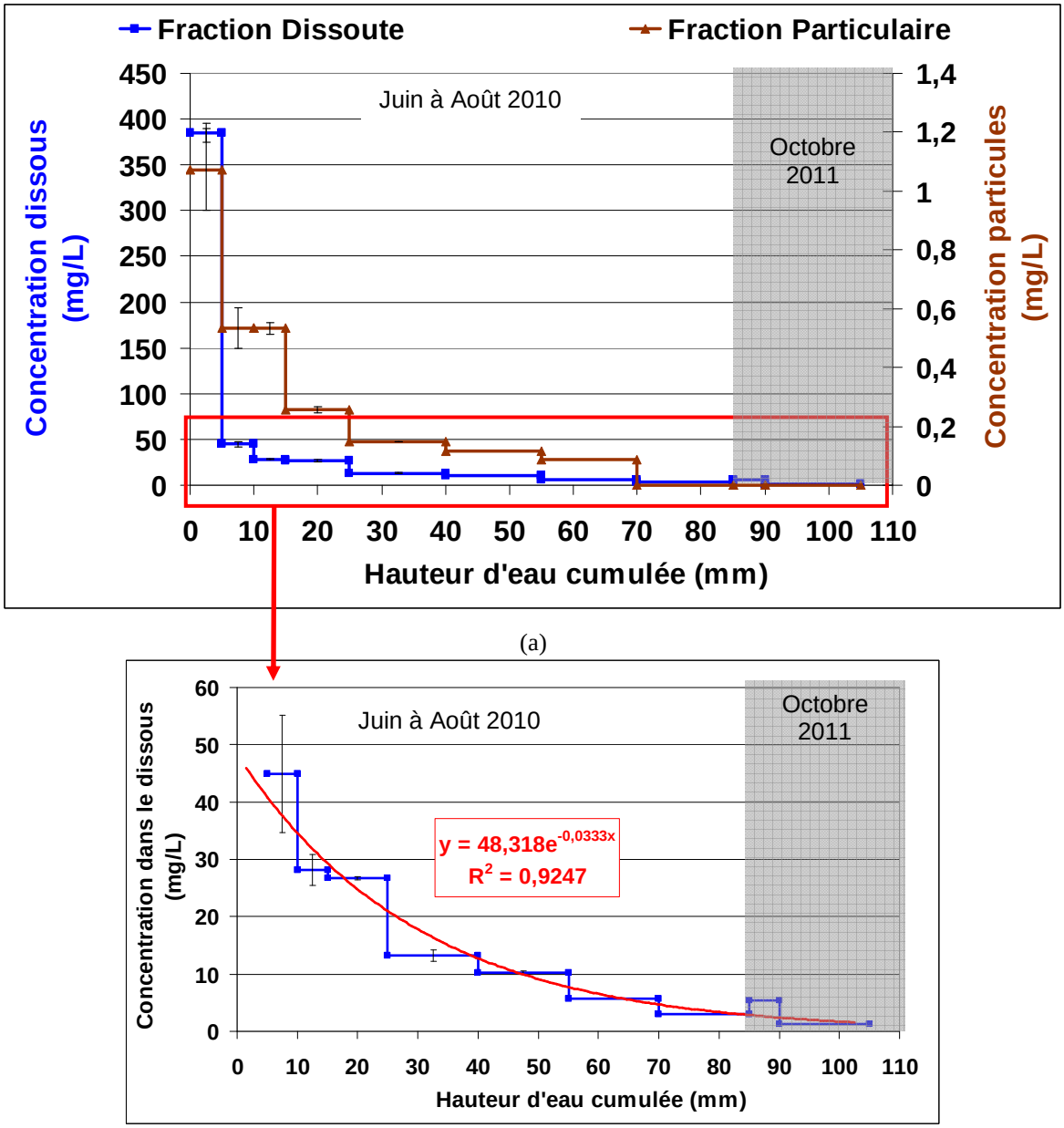
Tableau 29 : Détails des lessivages réalisés au laboratoire (J_0 le jour du traitement)

N°	Date	Durée depuis J_0 (jours)	Hauteur d'eau de l'évènement (mm)	Hauteur d'eau totale depuis J_0 (mm)	Durée de temps sec avant le test (jours)
1	15/06/2010	5	5	5	5
2	16/06/2010	6	5	10	1
3	17/06/2010	7	5	15	1
4	17/06/2010	7	10	25	0 (pas de séchage)
5	28/06/2010	18	15	40	9
6	07/07/2010	27	15	55	9
7	15/07/2010	35	15	70	8
8	03/08/2010	54	15	85	19
9	26/10/2011	503	5	90	449
10	27/10/2011	504	15	105	1

Il a été possible de calculer le coefficient de ruissellement de la tuile utilisée en mesurant le volume ruisselé lors des essais d'octobre 2011. Les résultats ont montrés que ce coefficient est de 98% que ce soit pour un lessivage de 5 mm ou de 15 mm. La forte pente lors de l'arrosage explique probablement ce fort taux de ruissellement.

III.3 Concentrations dans le ruissellement et fraction de benzalkonium lessivée

Les concentrations mesurées sont les concentrations moyennes pour chaque épisode d'arrosage. Elles ont tout d'abord été séparées selon les fractions dissoute et particulaire, et rapportées dans la Figure 38 (a). Dans cette figure, chaque ligne horizontale représente la hauteur de pluie échantillonnée, ainsi que la concentration mesurée, illustrée au milieu de chaque ligne par le symbole carré (pour le dissous) ou triangle (pour le particulaire). Pour les 8 premiers points du dissous, les barres d'erreur correspondent à l'écart type sur les 5 réplicats que nous avons réalisés en suivant le test t de Student au risque 95%. Pour tous les autres points, il s'agit de l'erreur sur l'analyse issue de l'extraction SPE. Pour le particulaire l'erreur n'est pas visible.



Zoom sur la fraction dissoute en éliminant le premier lessivage (b)

Figure 38 : Concentrations en benzalkonium (C12 + C14) mesurée lors de l'analyse préliminaire

Tout d'abord, il est possible de noter que lors de tous les lessivages, la concentration mesurée dans le dissous est toujours très supérieure à celle issue de la fraction particulaire, qui ne représente au maximum que 2% de la concentration totale dans le ruissellement. Sur l'ensemble des ruissellements, la masse lessivée par les particules ne représente que 0,5% de la masse totale. Ceci s'explique par les très faibles masses de particules collectées, la tuile étant peu sale au départ, et non exposée à l'extérieur. Ce phénomène pourra être moins marqué sur des analyses de bancs *in situ* qui seront eux plus colonisés par les mousses et lichens et soumis aux retombées atmosphériques, ce qui produira potentiellement plus de particules. Cependant dans le cas de ce test, le flux de benzalkonium et la concentration dans le ruissellement pourra n'être assimilé qu'issu de la seule fraction dissoute.

Les résultats montrent une très forte contamination du ruissellement lors du premier lessivage avec une concentration mesurée dans le dissous de l'ordre de 385 mg/L, très largement supérieure au niveau de toxicité rapportés par les différentes EC50 listées, notamment celle des invertébrés évaluée à 5,9 µg/L. Dès le second lessivage, la concentration chute brusquement à 45 mg/L. A partir de ce point, la concentration dans le ruissellement suit une décroissance de type exponentielle négative présentée dans la Figure 38 (b). Après l'équivalent de 105 mm de pluie, la concentration mesurée dans le dissous est de 1,3 mg/L, soit toujours très supérieure à l'EC50 des invertébrés (5,9 µg/L).

Il est également intéressant de noter que la durée de temps sec ne semble pas influencer fortement la concentration relevée dans le ruissellement. En effet, si nous prenons le cas des 9ème et 10ème lessivages, intervenus plus d'un an après le précédent, la concentration mesurée est du même ordre de grandeur que la précédente, suivant la même tendance. La légère augmentation (de 3 mg/L à 5,3 mg/L) observée pour le 9ème lessivage pourrait indiquer une reconstitution du stock de surface disponible par diffusion de la molécule. Cependant, il est à souligner que le volume d'arrosage n'a été que de 5 mm, contre 15 mm durant l'arrosage précédent. De plus l'eau utilisée est différente, et l'échantillon a été extrait. L'écart de concentration observé pourrait donc également s'expliquer par les différences dans les conditions opératoires.

Compte tenu de cette absence de rupture dans la courbe d'émission, il semblerait qu'une tuile traitée n'évolue pas ou peu lorsqu'elle est placée à l'écart de l'environnement extérieur (au sec et sans retombées atmosphériques). Ainsi, l'hypothèse qui peut être soulevée est que le benzalkonium est plutôt persistent sur une tuile très peu sale. La volatilisation, la photo- et la thermo-dégradation semblent donc négligeables pour cette tuile, ou du moins n'affecte pas sensiblement la dynamique d'émission dans le ruissellement.

III.4 Bilan de masse

Pour réaliser le bilan de masse du benzalkonium épandu sur la tuile de test, nous avons calculé la masse totale de benzalkonium qui a été lessivée, en pourcentage de la masse épandue lors du traitement. Ce résultat est présenté dans la Figure 39, en fonction de la hauteur d'eau cumulée. Nous avons également ajusté une fonction à nos résultats. Pour cela nous avons utilisé une équation de la forme (Équation 6) :

Équation 6

$$P(h) = P_0 + P_1 \times \left(1 - e^{-ah}\right)$$

Avec :
P(h) le pourcentage d'émission de benzalkonium en fonction de la hauteur de pluie h,
P_0, P_1 et a des paramètres à ajuster,
h la hauteur de pluie.

Cette expression sous entend que le pourcentage d'émission atteint un maximum, égale à $P_0 + P_1$. Dans le cas de cette analyse (Figure 39), les valeurs ajustées montrent que le maximum de lessivage est de 42,9% de la masse initiale épandue. Après 105 mm, 42,3% de la masse a été lessivée, l'asymptote est quasiment atteinte. Il semble donc qu'il existe une fraction de la masse de benzalkonium épandu qui n'est plus disponible au lessivage. Ceci peut s'expliquer soit par une disparition de la molécule (lié à un phénomène de dégradation), soit par un piégeage durable du benzalkonium dans la tuile. Le piégeage peut être dû au fait que la molécule a pénétré en profondeur dans le matériau, et n'est donc plus disponible au lessivage. Il peut également être expliqué par une liaison forte entre le benzalkonium et le matériau de la tuile. Cependant, compte tenu de la concentration en benzalkonium mesurée après 1 an de conservation de la tuile, il ne semble pas y avoir de « disparition » de la molécule, auquel cas la concentration aurait dû chuter fortement lors du 9ème lessivage, ce qui n'a pas été observé (Figure 38).

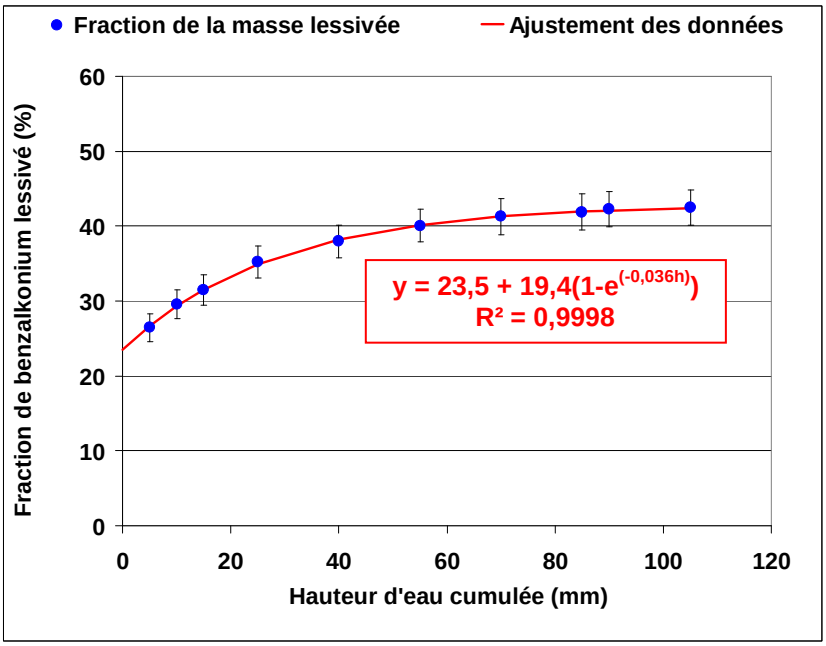


Figure 39 : Evolution de la fraction de benzalkonium ruisselée lors des différents lessivages

Afin d'expliquer cette perte et de comprendre le processus en jeu, nous avons broyé un tiers de la surface traitée de cette tuile, broyat qui a ensuite été extrait à l'aide du protocole précédemment mis au point. Le résultat de ce test nous indiquera indirectement la raison de la perte en benzalkonium. Si le matériau ne contient pas de benzalkonium, nous pourrons conclure que la molécule a été dégradée, si au contraire le matériau est contaminé, nous pourrons dire que le benzalkonium a pu se fixer de manière durable et est donc indisponible au ruissellement. Le test a été mené sur 5 réplicas, et le résultat est présenté dans le Tableau 30. Pour le calcul de la masse de benzalkonium toujours inclus dans la tuile, nous avons calculé le rapport entre la surface totale de la tuile et la surface traitée. Nous avons ensuite pris pour hypothèse que la masse de la tuile est uniforme.

Tout d'abord, il est possible de voir que la tuile contient effectivement du benzalkonium. De plus, si nous calculons la masse totale de benzalkonium présent dans la tuile, nous constatons que le rendement final (lessivage + tuile) est compris entre 57% et 67%. Ceci veut donc bien dire qu'une partie de la perte observée dans le ruissellement est due à la fixation de la molécule dans le matériau. Cette fixation peut s'expliquer par des interactions électrostatiques entre la charge positive du benzalkonium, et les charges négatives de la terre cuite constituante de la tuile, qui contient de nombreux oxydes (notamment de silicium et de magnésium, (CTMNC, 2011)). Cependant, le bilan n'atteint pas les 100%. Ceci peut se justifier par le fait qu'effectivement, une fraction du benzalkonium présent dans la tuile s'est dégradé. Plusieurs phénomènes peuvent entrer en jeu comme une dégradation à la lumière, à la température ou à la présence de microorganismes. En l'état des résultats, il ne nous est pas possible de privilégier un phénomène par rapport à un autre.

Tableau 30 : Résultat du bilan de masse des benzalkoniums C12 et C14 pour l'analyse préliminaire

Concentration dans la tuile (mg/kg)	43 ± 6,7
Masse pour la tuile totale (mg)	70 ± 8,2
Masse lessivée (mg)	155 ± 9,8
Masse totale épandue (mg)	365 ± 27
Pourcentage de récupération total	*57% à 67%*

Il est cependant important de noter que même un an après le traitement, en conditions de stockage peu favorables à la conservation du benzalkonium (au laboratoire, à température et humidité ambiantes et avec une succession d'ensoleillement et d'obscurité) les pertes sont assez faibles (33% à 43%). Ces pertes sont significatives, du fait que les analyses ont été réalisées sans extraction (excepté pour les deux derniers points, les moins contaminés) et donc avec un rendement très proche de 100%.

III.5 Conclusion de l'analyse préliminaire

Les résultats apportés par l'analyse préliminaire ont montré que le lessivage du benzalkonium peut être assez lent, du fait que même après 105 mm d'équivalent de pluie, la concentration qui a été mesurée est toujours de l'ordre de 1 mg/L ce qui est bien supérieur à la plus faible EC50 relevée dans la littérature (5,9 µg/L pour les invertébrés). Le rendement de récupération du benzalkonium issu du lessivage atteint 42,9%. Ce test a aussi mis en lumière le fait que le benzalkonium semble peu dégradable, sur des tuiles très peu sales conservées en intérieur. Cependant, la tuile préliminaire est restée au sec, ce qui a pu limiter le développement des micro-organismes. Dans des conditions plus humides, il est possible qu'un phénomène de biodégradation ait été observé. C'est

pourquoi ces résultats devront être comparés à des tuiles sales. En effet, les tuiles habituellement traitées sont beaucoup plus sales et moussues que la tuile utilisée lors de ces tests laboratoire. Par conséquent, il y a une présence beaucoup plus forte de microorganismes, qui pourront dégrader le benzalkonium. De plus, le mécanisme d'action du benzalkonium sur les mousses est inconnu, et il est possible que les mousses dégradent le benzalkonium, ce qui pourra affecter le bilan de masse.

D'un point de vu méthodologique, nous avons vu que les premiers ruissellements ne nécessitent pas d'extraction de la fraction dissoute. Nous avons donc fait le choix de ne pas effectuer de SPE pour les premières pluies, et nous réaliserons donc une injection de triplicats pour bien suivre les erreurs éventuelles. Dans l'ensemble de la chaîne analytique, le protocole s'est montré très simple et rapide. Il sera donc possible d'analyser rapidement un nombre important d'échantillons lors des futures campagnes d'échantillonnage.

Chapitre IV : Suivi du lessivage du benzalkonium en condition *in situ*

I. Plan d'expérience du suivi du lessivage du benzalkonium par une approche *in situ*

I.1 Site d'étude et instrumentation

I.1.1 Descriptif du site d'étude

Le lieu de mise en place des bancs d'essais a été mis à disposition du laboratoire par la Direction des Services de l'Environnement et de l'Assainissement (DSEA) du Val de Marne ainsi que par le Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP). Il s'agit des espaces enherbés de la voie d'accès à la station de relevage des eaux de la station d'épuration (STEP) de Valenton, site appelé VL2 (Figure 40).

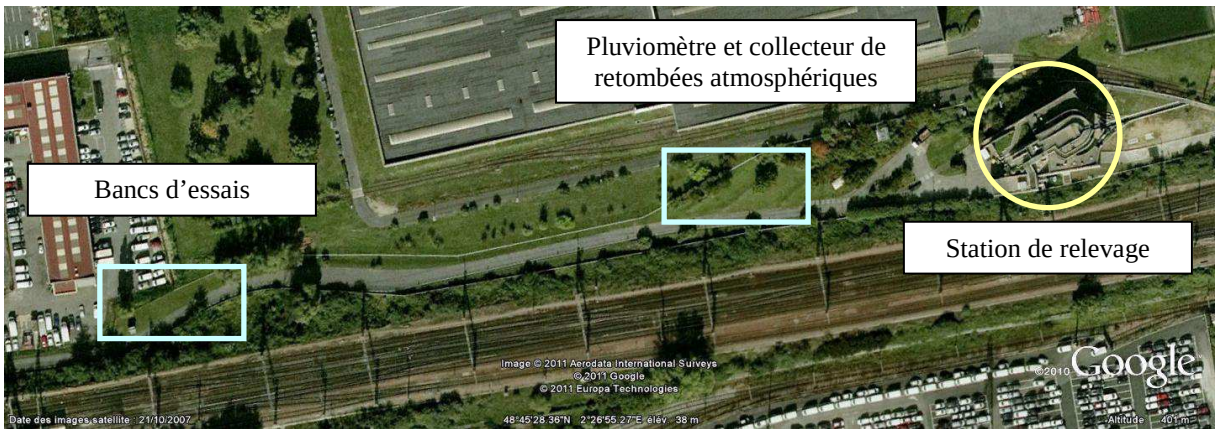


Figure 40 : Photographie saltellite du site d'étude VL2 (Source Google Maps®)

Le site se situe en milieu urbain dense, à proximité immédiate d'une voie de chemin de fer, et proche de différentes industries (notamment un centre d'incinération d'ordures ménagères à 2,4 km et la STEP de Valenton à 0,6 km) et d'un grand échangeur routier particulièrement fréquenté (jonction autoroute A86, routes nationales 6 et 406 à 2,25 km). La configuration du site d'étude permet d'avoir un espace dégagé, sans bâtiments pouvant biaiser l'exposition des toitures au vent, au soleil ou à la pluie.

I.1.2 Instrumentation du site

Un collecteur de retombées atmosphériques totales a été installé en complément des bancs d'essais. Ce système est composé d'un entonnoir en acier inoxydable d'une surface d'1 m² muni d'une bouteille de collecte en verre identique aux bancs d'essais. Cet instrument a permis d'une part de

vérifier la hauteur d'eau totale précipitée, mais aussi de contrôler la présence de benzalkonium dans les retombées atmosphériques. En effet les données bibliographiques disponibles ne permettent pas de savoir si le benzalkonium peut avoir une source atmosphérique.

De plus, un pluviomètre à auget basculant (Précis Mécanique, précision de 0,2 mm) a été installé pour avoir accès aux données caractéristiques de la pluie.

I.2 Architecture des bancs d'essais et mise en place

I.2.1 Conception des bancs d'essais

Les bancs d'essais devaient permettre de discuter de l'influence de différents paramètres : la nature du matériau, l'état de surface de la tuile et l'orientation de la toiture au soleil et à la pluie. Le tout se devait en outre d'être représentatif des toitures franciliennes.

Tout d'abord concernant le choix des matériaux utilisés, une étude de marché réalisée en 2006 a orienté le choix vers les tuiles béton et terre cuite (MSI-Etude, 2006). En effet les résultats de cette étude ont montré que le marché des petits éléments de toitures (de type tuiles) en Ile de France est divisé de la manière suivante (Figure 41) :

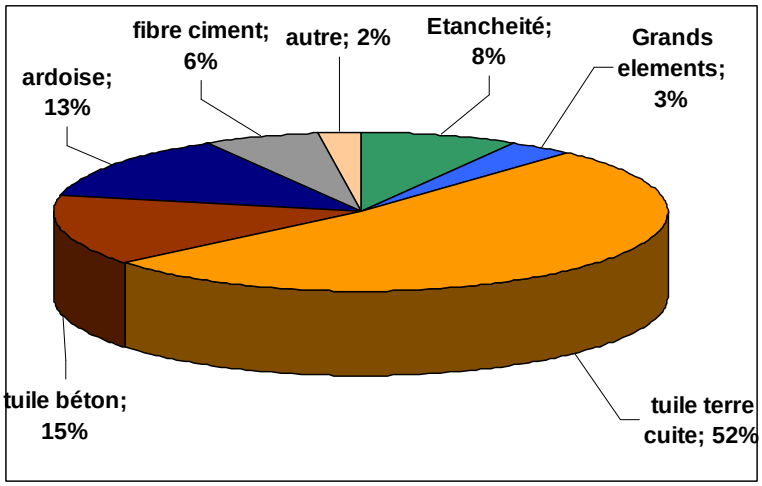


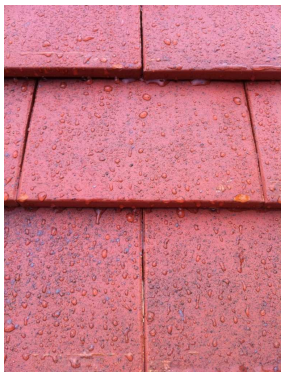
Figure 41 : Répartition de la vente des petits éléments de toiture en Ile de France en pour l'année 2005 (MSI-Etude, 2006) et repris par

Les tuiles terre cuite et béton représentent donc respectivement 58% et 17% des ventes en Ile de France. Il est intéressant de noter que les ardoises naturelles ne sont pas négligeables (15% de ventes). Cependant d'après le retour d'expérience des professionnels du traitement de toiture, ce type de matériau est très peu traité. Quant aux autres types de matériaux, ceux-ci sont négligeables, ou non soumis au développement des mousses (comme les toitures métalliques).

Les tuiles sélectionnées sont présentées dans le Tableau 31. Pour discuter de l'influence de l'état de surface des tuiles sur le lessivage du benzalkonium, des matériaux neufs et anciens ont été comparés. Nous avons donc utilisé des tuiles anciennes et colonisées par les mousses et autres lichens ainsi que des tuiles neuves. Ceci permettra de comparer l'émission du benzalkonium en liaison avec les végétaux présents sur la toiture. Pour les tuiles anciennes nous avons sélectionné une tuile béton (modèle double romane) et une tuile terre cuite plate. Les tuiles neuves utilisées sont très proches des tuiles anciennes. Les tuiles bétons sont ainsi totalement identiques (modèle double romane peinte), et les tuiles terre cuite assez proches. Pour ces dernières, le choix s'est porté vers un modèle de tuile sans traitement de surface (ni peinture, ni silicone) et de type plate. Ces tuiles sont simplement « poudrées », c'est-à-dire avec un ajout de sable en surface pour donner un aspect vieillit à la toiture.

Tableau 31 : Descriptif des tuiles utilisées sur les bancs d'essais

Photographie de la tuile	Descriptif
	Nom : *Tuiles plates* Matériau : *Terre Cuite* Origine : *Eglise de Jouy le Châtel (77)* Fabricant : *Indisponible* Age : *> 50 ans (non vérifiable)* Etat de surface : *Tuile très colonisée, présence d'amas de mousses épais et de lichens blancs et jaunes. Perméabilité importante et grande fragilité aux chocs.*
	Nom : *Double romane* Matériau : *Béton* Origine : *Pavillon de Conches sur Gondoire (77)* Fabricant : *Monier* Age : *~15 ans* Etat de surface : *Tuiles colonisées principalement par des lichens blancs et jaunes. Couche de revêtement écaillée en surface.*



Nom : *Tuiles plates*

Matériau : *Terre Cuite*

Origine : *Sans Objet*

Fabricant : *Monier*

Age : *Neuf*

Etat de surface : *Matériau « poudré », c'est-à-dire inclusion de sable dans le matériau avant cuisson pour donner un aspect vieillit. Grande résistance à l'humidification, aspect perlant des gouttes d'eau en surface*



Nom : *Double romane*

Matériau : *Béton*

Origine : *Sans Objet*

Fabricant : *Monier*

Age : *Neuf*

Etat de surface : *Matériau peint en surface. Grande résistance à l'humidification mais pas d'effets perlant des gouttes en surface, création d'un film mince.*

Toujours dans un souci d'être au plus proche d'une toiture réelle, la pente de l'installation a été fixée à 40°. Cette valeur semble être dans la moyenne des toitures franciliennes, du fait des tuiles utilisées dans la région et de la règlementation du Document Technique Unifié (DTU). Pour l'Ile de France, le DTU fixe les pentes minimales à 18° pour les toitures munies de tuiles de type double romane et à 30° pour les tuiles de type plate en terre cuite.

Le Tableau 32 résume l'ensemble des bancs d'essais qui ont été mis en place. Trois charpentes ont été utilisées afin de représenter 12 bancs (chaque charpente représentant 4 bancs). Un lot de pans de toiture en tuiles anciennes n'a pas été traité afin d'être utilisé comme référence (blancs). La taille de chaque banc a été fixée à environ 1 m². Cette taille est en adéquation avec le volume du flaconnage utilisé pour la collecte des échantillons qui est de 20 L, ce qui nous permettra de collecter l'intégralité des pluies (y compris pour des évènements de fortes hauteurs d'eau précipitée). Par ailleurs, un volume important d'échantillon sera utile dans le but de collecter assez de particules pour les analyses. Enfin, nous avons pour chaque banc utilisé un nombre significatif de tuiles (70 pour la terre cuite et 12 pour le béton) afin d'homogénéiser leur état de surface.

Tableau 32 : Tableau de synthèse des bancs d'essais mis en place

Matériaux	Epandage biocide	Etat de surface	Exposition	Désignation des bancs	Caractéristiques générales
Terre Cuite (TC) / Béton (Bét.)	Non	Usagé	Nord / Sud / Est / Ouest	TC Blc, Bét. Blc (blancs)	Surface projetée : ~1 m² Pente : 40°
	Oui	Usagé		TCN, TCS, TCE, TCO Bét. N, Bét. S, Bét. E, Bét. O	
	Oui	Neuf	Nord	TC Neuf, Bét. Neuf	

I.2.2 Installation des bancs d'essais

Les bancs ont été livrés et installés directement sur site sous forme de charpente nue, fabriquées sur mesure pour les besoins du projet par un charpentier professionnel (Figure 42).



Figure 42 : Installation des charpentes utilisées pour les bancs d'essais

Une fois mises au sol, chaque charpente a été orientée d'une manière spécifique afin de pouvoir tester l'influence de l'orientation au soleil et à la pluie. Ainsi les deux charpentes recouvertes entièrement de matériaux anciens ont été orientés en Nord / Sud et en Est / Ouest. La dernière charpente (blanc et neuf) a été quant à elle orienté en Nord / Sud. La configuration finale des bancs d'essais est illustrée dans la Figure 43.

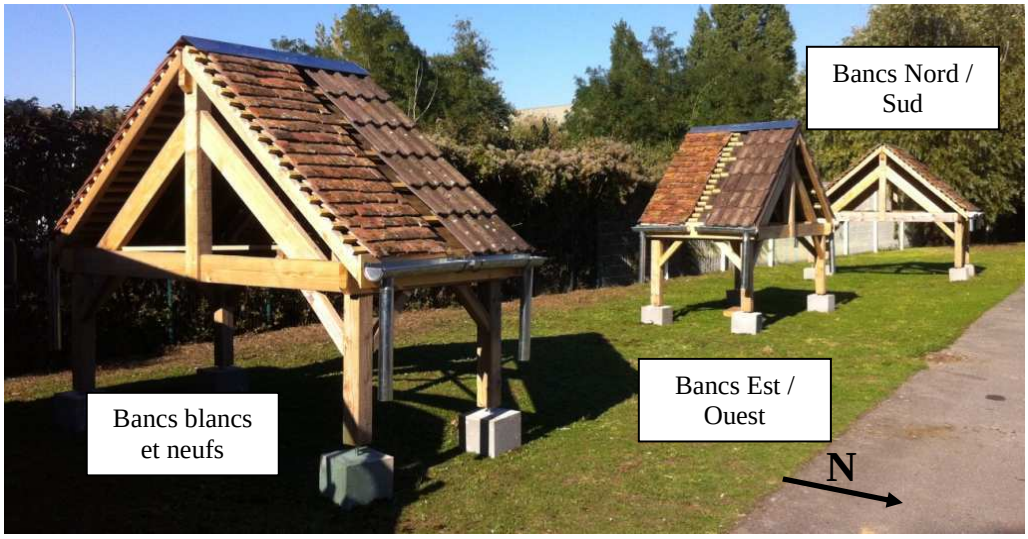


Figure 43 : Configuration des bancs d'essais

Il est important de noter que les bancs ont été installés de telle sorte qu'ils ne s'ombragent pas les uns des autres, en profitant au maximum de l'espace disponible.

I.2.3 Traitement des bancs d'essais

Pour le traitement biocide des bancs d'essais, nous avons utilisé un produit prêt à l'emploi de la marque Algimouss. Ce produit a été choisi du fait qu'il est le plus utilisé par les professionnels, comme l'ont montré les résultats des enquêtes. La concentration déclarée en benzalkonium est de 24 g/L. Le dosage recommandé est de 3 à 5 m²/L, sans préciser s'il s'agit de la surface projetée ou réelle (sans tenir compte de l'angle) de la toiture. Par hypothèse, nous supposerons qu'il s'agit de surface réelle. Dans le cas des bancs d'essais, nous avons choisi d'utiliser le dosage recommandé de 5 m²/L (dosage faible), qui a été appliqué à la surface linéaire des bancs, à savoir environ 1 m². Ainsi l'épandage a été de 200 mL par pan, représentant ainsi une masse théorique épandue de 4800 mg. La concentration du produit a été vérifiée via le protocole d'analyse précédemment mis au point. La concentration mesurée a été de 29,5 ± 2 g/L. La masse réelle épandue sur les bancs d'essais est donc de 5900 ± 300 mg. De même que pour le produit utilisé lors de l'analyse préliminaire (produit anti-mousses Casto'), la répartition des benzalkoniums est de 75% pour le C12 et 25% pour le C14. Malheureusement, lors de l'épandage du produit anti-mousses sur les matériaux neufs, du fait de la perméabilité de surface très importante pour ces matériaux, une fraction non négligeable du produit a directement ruisselé dans la gouttière. Ce produit perdu n'intervient donc pas dans le lessivage, et n'a pas pu être quantifié. Aucunes pertes n'ont été observées pour les matériaux anciens.

Avant l'épandage du produit, les surfaces ont été grattées manuellement afin de retirer les végétaux les plus épais. Le traitement a ensuite été réalisé à l'aide d'un pulvérisateur à main, un jour de

faible vent, de manière à ce que les pertes en produit par envol de gouttelettes ou sur les côtés des pans soient minimisées. De plus nous avons prêté attention à l'homogénéité du traitement lors de l'épandage, notamment compte tenu du faible volume de produit utilisé. Nous avons par conséquent cherché à ce que toutes les tuiles des bancs aient reçu du produit. Enfin, les bancs blancs ont été recouvert d'une bâche plastique lors du traitement, afin d'éviter toutes contaminations.

I.3 Echantillonnage

Les campagnes d'échantillonnage ont été resserrées dans le temps au début du suivi puis espacées au fur et à mesure de l'exposition des bancs. Nous avons échantillonné les cinq premières pluies consécutives au traitement anti-mousses. Par la suite deux pluies successives ont été analysées deux mois après le traitement. Enfin deux autres pluies ont été étudiées, la première cinq mois après le traitement et la dernière après environ treize mois d'exposition.

La collecte a été réalisée à l'aide de flacons en verre de 20 L. Lors des campagnes, les flacons ont été installés au droit des gouttières peu de temps avant la pluie. Une fois l'évènement pluvieux terminé, les bouteilles ont été récupérées au plus tard le lendemain, afin de limiter l'évolution de l'échantillon, la molécule étant potentiellement biodégradable. Après usage, chaque flacon a été nettoyé par un détergent (TFD4), rincé à l'eau du robinet, au méthanol puis à l'eau distillée.

Une fois ramenés au laboratoire, les échantillons ont été filtrés sur filtres GF-F. Deux filtres ont été utilisés pour les analyses de Matières En Suspension (MES) et de Carbone Organique Particulaire (COP). Un troisième filtre a été utilisé pour les analyses de benzalkonium sur les particules. La fraction dissoute a été conservée en chambre froide et analysée rapidement après l'échantillonnage. Dans la pratique l'analyse a toujours été réalisée dans les 5 jours après échantillonnage. Un test de conservation a permis de mettre en évidence l'absence de diminution de la concentration durant les 7 premiers jours de conservation.

II. Bilan de l'efficacité du produit

II.1 Elimination des salissures

Les bancs d'essais ont été laissés *in situ* pendant 13 mois à compter du traitement. L'efficacité du produit a été évaluée visuellement, en comparant les bancs blancs non traités et les bancs traités. La Figure 44 présente une comparaison entre ces différents bancs, 6 mois et 13 mois après le traitement. Pour rappel, le traitement a été réalisé en prenant pour base les conditions basses de dosage.



Figure 44 : Photographies comparatives entre les bancs blancs et traités, après 13 mois d'exposition

La comparaison des photographies de la Figure 44 montre une nette élimination de la mousse présente sur les tuiles, principalement pour les tuiles terre cuite. On peut noter la disparition sur ce matériau des lichens blancs et jaunes ainsi que d'une grande partie de la mousse. Néanmoins, les salissures les plus incrustées dans ces tuiles très poreuses n'ont pas été éliminées. Pour les tuiles béton, nous pouvons noter l'élimination des lichens jaunes, ainsi que des petites mousses créant un voile verdâtre à la surface des tuiles. Mais dans ce cas encore, les lichens blancs les plus incrustés n'ont pas été éliminés.

Au final, le bilan de l'efficacité sur l'élimination des salissures est mitigé. Si les mousses et lichens de surface ont bien été détruits, les plus incrustés n'ont pas subit d'effets du traitement. Cependant, le dosage utilisé pour le traitement est le plus bas proposé par le fabricant. Compte tenu de l'état d'encrassement, notamment des tuiles terre cuite anciennes, un épandage de produit plus important aurait pu être nécessaire. Cette observation semble justifier les conseils d'utilisation des produits

qui peuvent encourager à augmenter le dosage ou à répéter le traitement dans le cas d'une surface fortement encrassée, comme dans le cas de nos tuiles terre cuite anciennes.

II.2 Recolonisation du support

Comme nous l'avons vu, le traitement biocide a été efficace sur le court terme. La question se pose de la tenue dans le temps du traitement, et notamment de la rémanence de l'effet du benzalkonium épandu qui limite la recolonisation du support. En examinant les pans de toiture traités de plus près, nous avons constaté que de la mousse était déjà de retour, 13 mois seulement après le traitement. Ceci est particulièrement visible sur le pan terre cuite Nord (Figure 45). En effet, cette orientation bénéficie d'une plus grande humidité, propice au développement des végétaux. De plus, d'une manière générale, la proximité de différents arbres autour des bancs d'essais peut être un facteur accélérant la recolonisation, car ils peuvent être une source de mousses, d'algues, etc. Il semble ainsi que l'efficacité du produit ne soit pas liée à un effet rémanent du benzalkonium sur la toiture, qui empêcherait son verdissement. L'hypothèse envisagée est que lors du traitement, la toiture est désinfectée en profondeur. La durée d'action du produit serait donc liée au temps nécessaire aux différents végétaux, algues, bactéries et champignons pour recoloniser le support.



Figure 45 : Gros plan sur le développement de mousse d'une tuile terre cuite du pan Nord

III. Caractéristiques des évènements pluvieux échantillonnés

Les données caractéristiques des pluies sont présentées dans le Tableau 33. Chaque pluie est définie comme étant la hauteur d'eau totale précipitée entre la mise en place et le retrait des flacons de récupération. La date de début et de fin a été extraite des données du pluviomètre. 8 évènements sur les 9 présentent des hauteurs de pluie assez voisines, entre 7,2 et 11,2 mm. En revanche, ces

pluies présentent des caractéristiques très variables en termes de durée (entre 4 et 43 heures) et d'intensité maximale sur 5 minutes (entre 3,5 et 45 mm/h sur 5 minutes). Les évènements 6 et 7 correspondent en outre à des chutes de neige, ce qui explique les informations manquantes. Pour ces évènements, la hauteur d'eau a été mesurée par le volume collecté au niveau du flacon du collecteur de retombées atmosphériques. Les caractéristiques des pluies sont susceptibles d'influencer le lessivage du benzalkonium, et rendent la comparaison entre évènements complexe.

Tableau 33 : Détails des pluies échantillonées lors du suivi par bancs d'essais

N°	Date de début	Date de fin	Durée (h)	Durée depuis D0 (jours)	Hauteur de pluie totale depuis D0 (mm)	Hauteur de pluie de l'évènement (mm)	Durée de temps sec avant la pluie (jours)	Intensité maximale sur 5 min (mm/h)
1	23/09/2010 22:35	24/09/2010 6:54	8,5	2	11,2	11,2	2	23,1
2	26/09/2010/ 16:11	27/09/2010 1:30	9,5	5	20,8	9,6	2,38	4,8
3	30/09/2010/ 5:41	2/10/2010 1:41	43	9	31,6	10,8	3,17	5,2
4	16/10/2010/ 2:30	16/10/2010 6:37	4	25	39,2	7,6	10,89	5,3
5	23/10/2010/ 11:59	23/10/2010 19:02	7	32	50,2	11	3,46	45
6	04/12/2010/	-	-	74	164,4	9,6	5	-
7	14/12/2010/	-	-	84	186,6	22,2	10	-
8	19/02/2011/ 9:05	19/02/2011 19:34	10,5	151	281,4	7,2	3,48	4,1
9	18/10/2011 13:56	19/10/2011 3:59	14	390	640,8	8	4,99	3,5

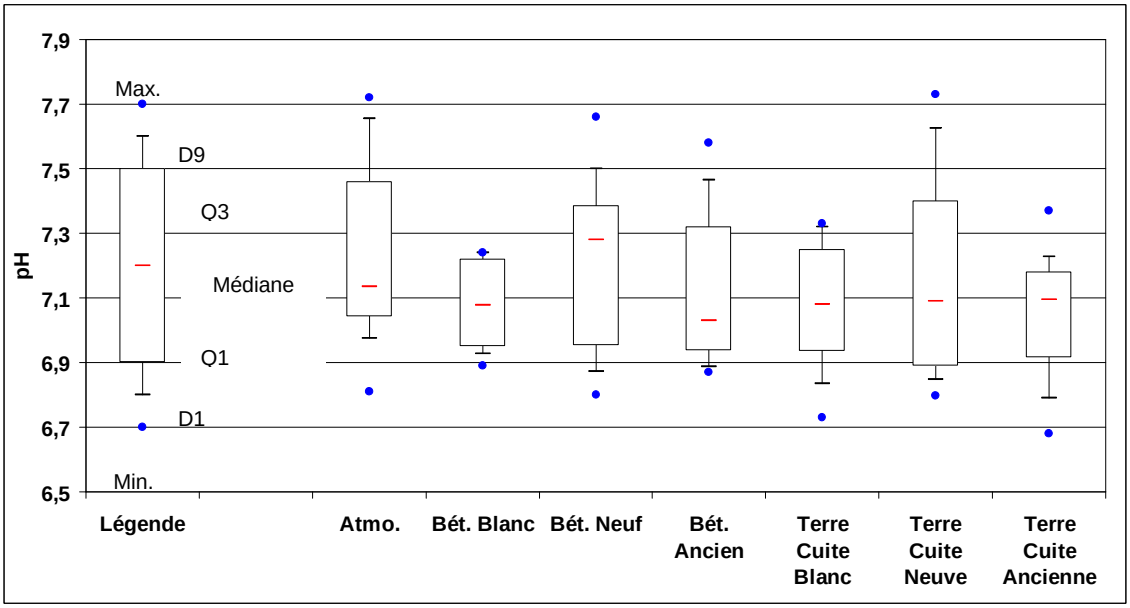
Note: Les 2 évènements de Décembre correspondent à des chutes de neige, l'intensité n'est donc pas applicable.

IV. Niveaux de concentration dans le ruissellement et inter-comparaisons des résultats obtenus

IV.1 Paramètres globaux

IV.1.1 pH et conductivité

Les mesures de pH et de conductivité ont été réalisées au laboratoire pour chaque campagne et sont présentées dans la « boîte à moustache » de la Figure 46 (la légende est valable pour l'ensemble des boîtes à moustache qui seront présentées). Le pH dans les retombées atmosphériques est proche de la neutralité (compris entre 6,8 et 7,7) et compatible avec d'autres études en Ile de France (5,7 à 8,1 (Bressy, 2010)). De même pour tous les bancs, le pH est très proche de la neutralité. Les bancs blancs semblent créer un effet tampon, notamment le béton, comme le montre la variation plus faible des valeurs de pH mesurées. Le traitement ne semble pas modifier le pH du ruissellement, aucunes variations notables par rapport au pH n'ayant été mesurées.



Note : Min. et Max. : minimums et maximums / D1 et D9 : 1er et 9ème déciles / Q1 et Q3 : 1er et 3ème quartiles

Figure 46 : Valeurs de pH mesurées durant les campagnes de terrains sur bancs d'essais

Concernant la conductivité, nous avons constaté une forte différence entre les retombées atmosphériques et l'eau de ruissellement des bancs. Ceci est illustré dans la Figure 47. D'une manière évidente, il est observé que le ruissellement sur les différents matériaux engendre une hausse de la conductivité, mis à part pour les tuiles terre cuite neuve. Le facteur d'augmentation est proche de 6 sur la médiane (18 µS/cm pour l'atmosphère, et 103 µS/cm en médiane moyenne à l'aval des toitures). Ceci peut s'expliquer, notamment pour les matériaux anciens, par le lessivage des dépôts atmosphériques, le lessivage des mousses et salissures et la dissolution du matériau (e.g. les carbonates composant le béton). L'augmentation de la conductivité entre les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement a également été vérifiée dans la littérature (Garnaud, 1999; Bressy, 2010).

L'évolution de la conductivité dans le temps après le traitement a montré une tendance à la diminution (les valeurs de conductivité les plus fortes ont été mesurées durant les 5 premières pluies). Cependant, les valeurs de conductivité mesurées n'ont pas été significativement différentes entre les bancs blancs et les bancs traités. Il est donc difficile de lier la forte conductivité des eaux de ruissellement des bancs traités au lessivage du produit de traitement, qui contient des sels, notamment des chlorures.

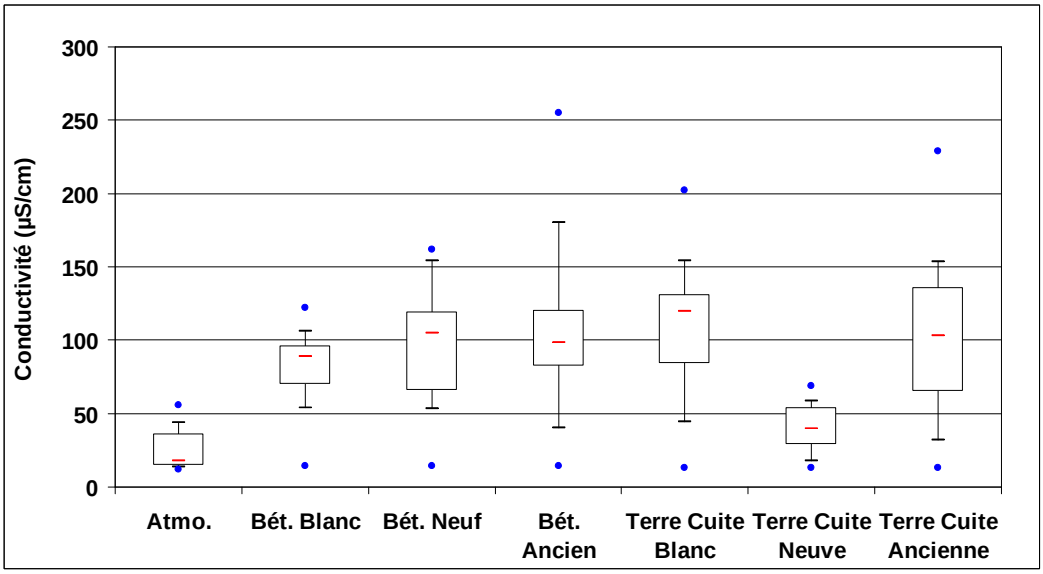


Figure 47 : Conductivités mesurées lors des campagnes de terrain

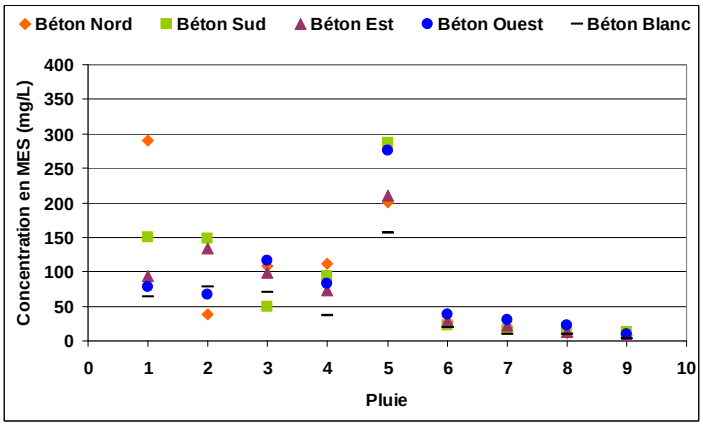
IV.1.2 Matières En Suspension (MES)

L'analyse des MES a été menée en duplicat tout au long des campagnes de prélèvement. Les résultats sont présentés en Figure 48 pour les matériaux anciens. La dynamique des MES dans le ruissellement est semblable pour les deux matériaux anciens, et en accord avec le mécanisme d'action du traitement biocide. En effet, les premières pluies après le traitement sont les plus chargées (jusqu'à près de 300 mg/L), correspondant à l'émission des végétaux détruits et emportés par la pluie. De plus, du fait que les bancs ont été grattés manuellement avant le traitement (conformément aux recommandations d'usage du produit), il est possible qu'une partie de ces végétaux décrochés aient été emportés dans les premières pluies. Par la suite, les concentrations diminuent pour s'établir en moyenne à 25 mg/L pour les tuiles terre cuite et 19 mg/L pour les tuiles béton. Ces valeurs de concentrations dans les dernières pluies sont de l'ordre de grandeur de la concentration moyenne mesurée dans les retombées atmosphériques, soit 19 mg/L.

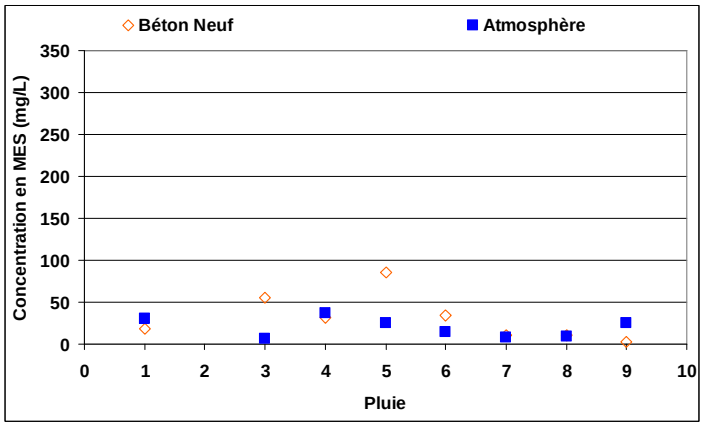
Les concentrations de MES à l'aval des bancs d'essais blancs sont généralement inférieures ou équivalentes à celles des bancs traités. Ceci s'explique par le fait que les végétaux des bancs non traités ne vont pas être détruits, et donc émis, lors de la pluie. Cependant, dans quelques cas (pour les premières pluies sur les tuiles en terre cuite notamment), les MES issues des blancs sont supérieures aux bancs traités. Ceci peut être lié au grattage des tuiles. En effet, tous les bancs y compris les blancs ont été grattés, afin que leur état initial soit comparable. Aussi, dans certains cas, les blancs ont pu émettre des fragments de ces végétaux grattés ce qui a augmenté les MES.

Concernant les bancs neufs, nous pouvons voir que pour le béton, les concentrations en MES sont systématiquement inférieures aux pans anciens traités, à un niveau proche de celui des retombées atmosphériques. Ceci est tout à fait compréhensible du fait que se sont des tuiles propres sans

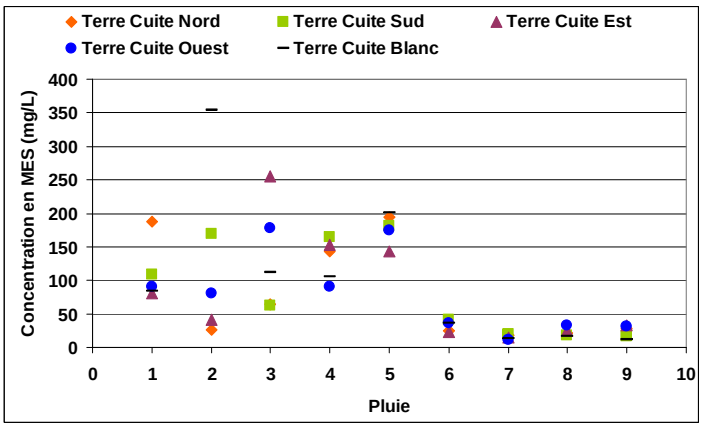
aucunes salissures. Les MES sont plus fortes dans les premiers millimètres, ce qui peut se justifier par le lessivage de poussières accumulées durant le stockage des tuiles. Les résultats sont quasi identiques pour les tuiles terre cuite neuves. Pour celles-ci, la forte émission dans les premiers millimètres s'explique en plus par la présence de poussière de tuile générée lors des découpes pendant la mise en place des bancs.



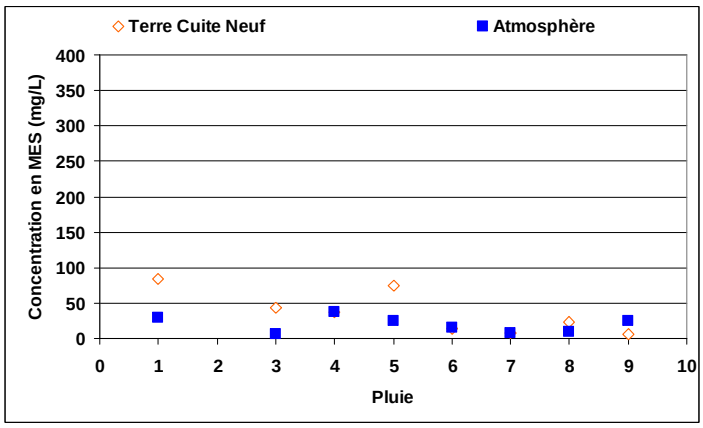
Béton ancien



Béton neuf / Atmosphère



Terre Cuite ancienne



Terre Cuite neuve / Atmosphère

Figure 48 : Evolution des MES au cours des campagnes de prélèvement dans les matériaux anciens

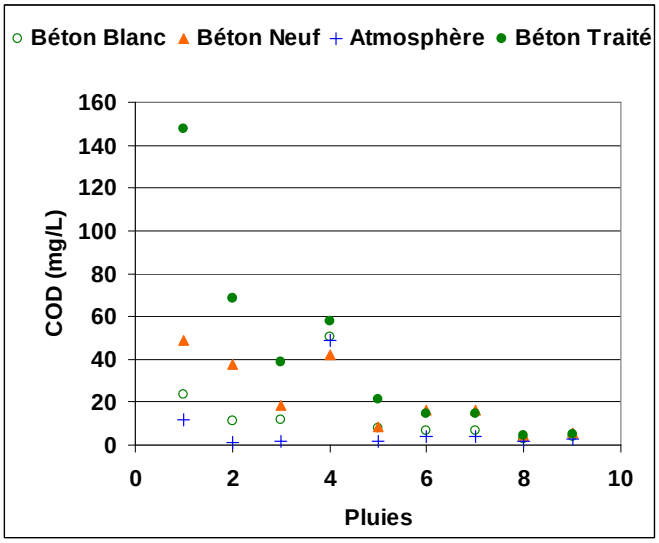
IV.1.3 Carbone Organique Particulaire (COP) & Carbone Organique Dissous (COD)

Les analyses de COP et de COD ont été menées dans un but de suivi de la qualité de l'eau de ruissellement. En effet, une émission de végétaux morts pourra engendrer un COP plus important dans les premières pluies que dans les suivantes. De même, une forte contamination en benzalkonium dans la fraction dissoute sera potentiellement liée à une augmentation du COD.

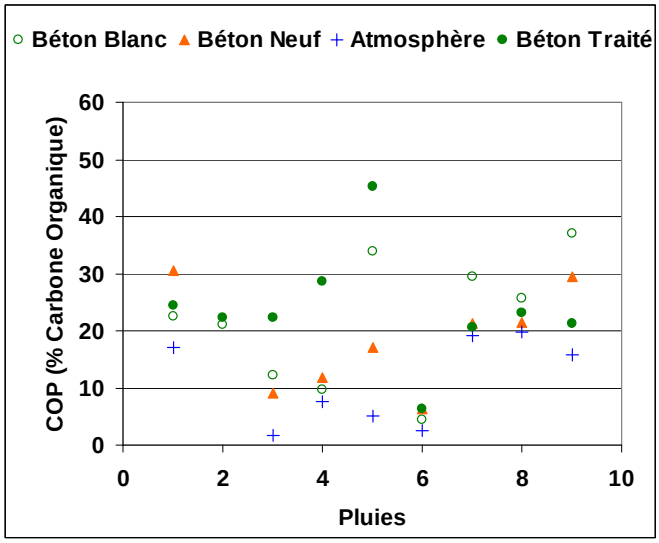
Les valeurs de COD mesurées à l'aval des toitures traitées (neuves et anciennes) ont été supérieures aux bancs blancs et à l'atmosphère. Ceci pourrait être en partie lié à l'émission de benzalkonium, du fait que 80% de la masse du benzalkonium est représentée par du carbone. Par ailleurs, pour les

bancs anciens, l'érosion des végétaux pourrait engendrer l'émission de composés organiques. Ceci expliquerait également que le COD soit plus faible pour les bancs neufs, dépourvus de salissures.

Pour le COP, nous pouvons constater que le pourcentage de carbone organique est supérieur pour les bancs anciens (blancs et traités) que pour les bancs neufs et l'atmosphère. Pour ces derniers, les résultats sont très proches, ce qui indiquerait une émission de particules d'une même composition en carbone. Pour les tuiles anciennes, les particules sont plus organiques, ce qui peut être lié à l'émission des végétaux dégradés.

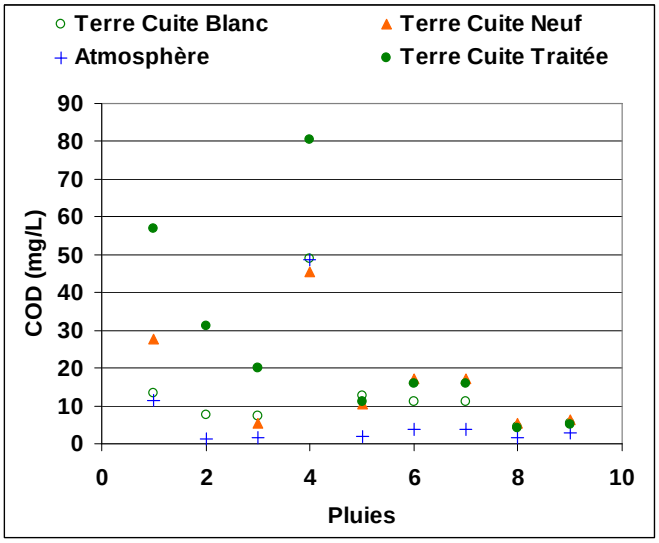


COD (mg/L)

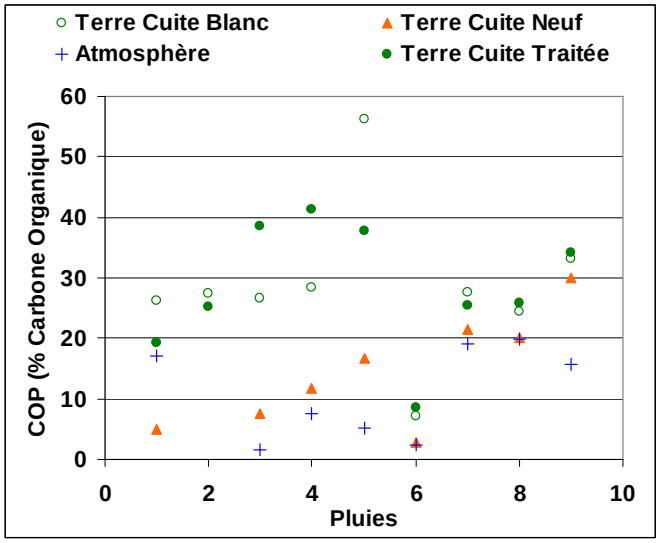


COP (% de carbone organique)

Béton



COD (mg/L)



COP (% de carbone organique)

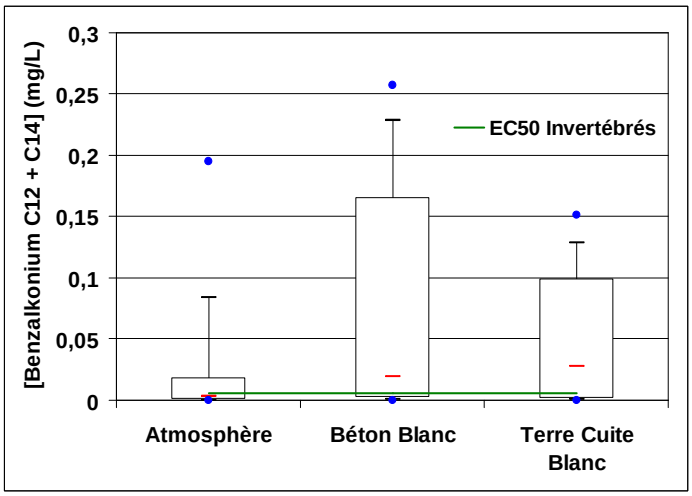
Terre Cuite

Figure 49 : Evolution du COD et COP pour les différents matériaux

IV.2 Concentration en benzalkonium mesurées

IV.2.1 Atmosphère et blancs

Dans un premier temps, l'analyse des résultats a porté sur l'apport de benzalkonium par les retombées atmosphériques et par les matériaux non traités (blancs). L'ensemble de ces résultats est synthétisé dans la boîte à moustache de la Figure 50. L'évolution des concentrations est rapportée dans la Figure 51.



Note : Les résultats sont calculés pour la somme des benzalkoniums C12 et C14 dans les fractions dissoutes et particulaires

Figure 50 : Concentrations en benzalkonium mesurées dans les retombées atmosphériques et les blancs

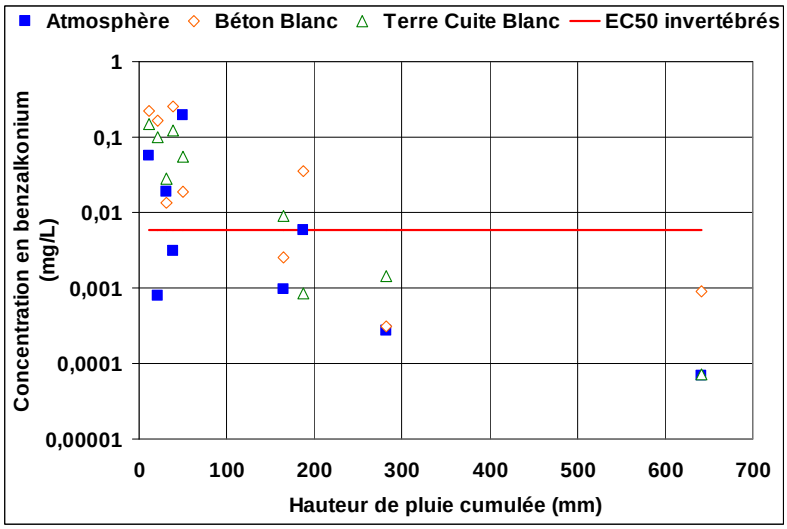


Figure 51 : Evolution de la concentration en benzalkonium dans les retombées atmosphériques et les bancs d'essais blancs

L'analyse des retombées atmosphériques a montré qu'elles ne sont pas une source importante de benzalkonium. En effet, seules 3 mesures de concentration se sont révélées très supérieures à l'EC50 des invertébrés (5,9 µg/L), et ce uniquement durant les 5 premiers évènements (Figure 51).

Par la suite, toutes les autres mesures sont inférieures à cette EC50. Le maximum de concentration obtenu (0,2 mg/L) pourrait être expliqué par une contamination de l'échantillon lors de la collecte et de l'analyse. Ce maximum peut être considéré comme statistiquement extrême, car supérieur à la somme (Équation 7) :

Équation 7

$$Q_3 + 1{,}5(Q_3 - Q_1)$$

Avec Q_1 et Q_3 les premier et troisième quartiles.

Les bancs blancs ont montré une présence de benzalkonium plus forte que dans l'atmosphère, d'un facteur 5 à 10 durant certains évènements (Figure 50). De plus, cette concentration diminue au cours du temps, pour atteindre un minimum de 0,9 µg/L (béton) et 0,07 µg/L (terre cuite) lors du dernier évènement échantillonné. Ces résultats tendent à montrer qu'il y a eu une contamination initiale de ces bancs. Ceci peut avoir pour origine le traitement pratiqué. Durant l'épandage du produit nous avons recouvert les bancs blancs d'une bâche pour éviter de les contaminer. Cependant, il est possible que des microgouttelettes aient été formées lors du traitement et se soit déposées sur les blancs une fois découvert. De plus, des particules de végétaux dégradées sur les bancs anciens ont pu être décrochées par le vent et se déposées sur les bancs blancs. Une autre hypothèse est que les tuiles aient déjà été traitées dans leur passé. Cependant cette information n'a pu être confirmée par les propriétaires des bâtiments où ont été obtenues ces tuiles. Cependant, comme pour l'atmosphère, l'apport des tuiles avant le traitement est négligeable par rapport aux tuiles traitées.

IV.2.2 Effet de l'orientation

Nous avons testé l'influence de l'orientation des bancs sur la concentration en benzalkonium. Pour cela, nous avons réalisé un test de Friedman au seuil de 95%. Ce test est valable du fait que les échantillons sont appariés (ils sont soumis aux mêmes conditions météorologiques), et que la distribution des concentrations ne suit pas une loi normale. Le résultat de ce test a montré, que se soit pour les tuiles terre cuite ou les tuiles béton, qu'il n'existe pas de différence significative sur les concentrations dans les échantillons des différentes orientations. Ceci est visible graphiquement si nous superposons tous les résultats (Annexe 4).

Cet aspect de non dépendance à l'orientation est intéressant dans un aspect de réactivité de la molécule. En effet, les expositions au Sud ou au Nord étaient sensées favoriser des processus de dégradation différents. Le plus grand ensoleillement du pan Sud et sa montée en température plus importante étaient *a priori* favorable aux processus de photo- et thermodégradation, qui auraient pu conduire à une plus faible contamination des eaux de ruissellement de ce banc. Nos résultats sont en opposition avec cette hypothèse, ce qui tend à montrer que le benzalkonium est faiblement

dégradable à la lumière et à la température. Cette observation est conforme aux données fournies lors de la demande d'incorporation du benzalkonium à l'annexe I de la directive 98/8/CE (Report, 2007) (dans le cadre du réexamen de la molécule imposé par la directive biocide (DE, 98/8/CE)), indiquant que le benzalkonium est une molécule stable à la température et à la lumière.

A contrario, l'exposition Nord bénéficiant d'un plus faible ensoleillement et d'une humidité plus importante devrait être favorable aux processus de biodégradation. Les professionnels du traitement de toitures notent en effet que les pans Nord sont toujours les plus colonisés par les végétaux et les microorganismes. Or nos résultats ne montrent pas une plus faible émission de benzalkonium dans les eaux de ruissellement du pan Nord, y compris sur le long terme.

Enfin, le vent d'Ouest étant dominant en région parisienne, le banc Ouest est celui qui, à l'échelle annuelle, reçoit les plus forts volumes de précipitation. Là encore, ce plus fort lessivage ne se traduit pas par des conséquences visibles sur les niveaux de concentration en benzalkonium.

Compte tenu de l'absence d'effets significatifs de l'orientation, nous considèrerons dans la suite de ce chapitre la moyenne des concentrations issues des quatre orientations.

IV.2.3 Influence de la nature du matériau

IV.2.3.1 Matériaux anciens

Pour la fabrication des bancs, nous avons utilisé des tuiles en béton ainsi que des tuiles en terre cuite. Ces deux matériaux présentent des états de surface différents, avec des tuiles terre cuites particulièrement colonisées et très poreuses, et des tuiles béton moins colonisées mais tout de même usagées, du fait de la dégradation de la couche de surface semble-t-il initialement peinte.

Les résultats obtenus en termes d'évolution de la concentration en benzalkonium dans le ruissellement (en moyenne sur les 4 orientations) pour les matériaux anciens sont présentés dans la Figure 52. Afin d'avoir une meilleure visualisation des concentrations, notamment pour les dernières pluies, l'échelle des ordonnées (concentration en benzalkonium) est de type logarithmique. La longueur des traits horizontaux correspond à la hauteur d'eau échantillonnée. Les discontinuités entre les points illustrent les périodes pluvieuses qui n'ont pas été échantillonnées (pour rappel, les pluies qui ont été collectées sont décrites dans le Tableau 33). Les fourchettes représentent l'écart type des résultats obtenus sur les 4 orientations. Enfin pour chaque matériau, nous avons ajusté une équation d'évolution. Nous avons utilisé une loi de décroissance du premier ordre. Dans le cas des tuiles terre cuite ancienne, nous avons fait le choix de maximiser l'évolution de la concentration en ôtant les 3 points correspondant aux évènements 4, 6 et 7 (entourés dans la Figure 52) qui sont beaucoup plus faiblement concentrés que les évènements précédents et

suivants. Les points 6 et 7 correspondent à des chutes de neige. La chute de concentration du point 4 n'est pas expliquée.

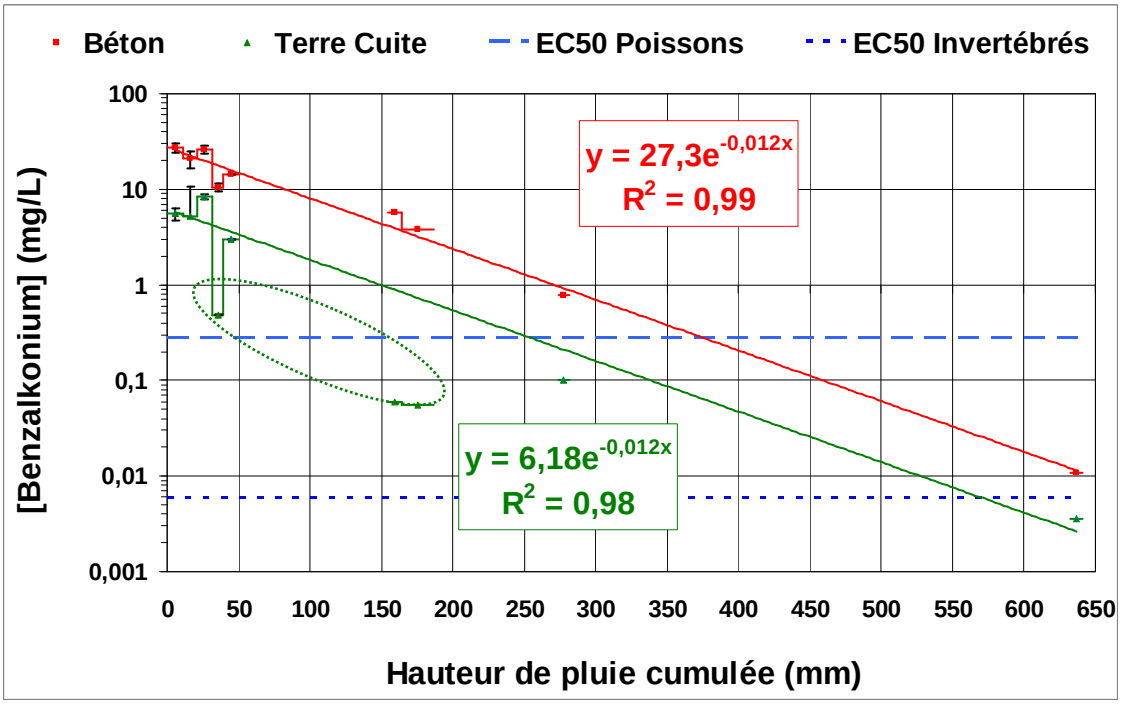


Figure 52 : Evolution de la concentration en benzalkonium dans le ruissellement (somme dissous & particulaire, benzalkonium C12 et C14)

Tout d'abord, nous pouvons voir que les niveaux de concentrations mesurés dans les 30 premiers millimètres (soit les 3 premières pluies) sont assez stables et très forts, de l'ordre de 20 à 30 mg/L pour le béton et 5 à 9 mg/L pour la terre cuite. Par la suite, la concentration décroit très vite, pour s'établir, après 640 mm de pluie cumulée à 11 µg/L pour le béton et 4 µg/L pour la terre cuite.

Si nous comparons les niveaux de concentrations aux EC50 données dans le Tableau 7, nous constatons que pour les 5 premières pluies, la concentration est très largement supérieure à ces valeurs, d'un facteur allant de 1,5 à 10000. A de tels niveaux de concentrations, il peut être clairement envisagé que des effets importants sur la faune et la flore présentent dans le ruissellement, mais également sur le biotope d'une cuve de récupération des eaux de toiture, puissent intervenir. Après 13 mois d'exposition et 640 mm de pluie précipitée, les concentrations mesurées dans l'eau issue des pans béton (11 µg/L) restent supérieures à la plus faible EC50 des invertébrés (5,9 µg/L). Pour la terre cuite, la concentration résiduelle mesurée est de 4 µg/L, soit légèrement inférieure à cette EC50. Ceci semble indiquer qu'un traitement de toiture peut engendrer une contamination durable des eaux de ruissellement, à un niveau de toxicité significatif pour certains organismes aquatiques.

Concernant la décroissance de la concentration, il s'est avéré que des lois de premier ordre s'ajustaient bien à nos données expérimentales. Ceci a été particulièrement le cas pour les tuiles béton, comme le montre le coefficient de corrélation R^2 qui est significatif à 0,9883 au risque 5% (valeur de R^2 minimale d'après la table de Fischer et Yates pour 8 degrés de liberté : 0,6319). Pour la terre cuite, l'ajustement a été plus délicat. En effet, les fluctuations des concentrations se sont révélées beaucoup plus fortes. Ceci est visible pour les évènements 4, 6 et 7 dont la concentration a fortement chuté. Pour 6 et 7, ceci s'explique peut être par le fait qu'il s'agit d'averses de neiges (cependant une telle chute n'a pas été observée sur les tuiles béton). Pour la pluie 4, il s'agit d'un évènement relativement court (4 h seulement, cf. Tableau 33). Par conséquent, il est possible que le temps de contact n'ait pas été suffisant pour enrichir l'eau de ruissellement en benzalkonium, la diffusion étant un mécanisme lent. De plus, la pénétration de l'eau de pluie a pu être moins grande, diminuant encore l'émission du stock en profondeur. Il est de plus intéressant de remarquer qu'en opposition à cet évènement, la pluie 3 a connu une augmentation de la concentration émise, alors qu'il s'agit de l'évènement le plus long (plus de 40 h). Au final, nous avons éliminé ces trois pluies pour l'ajustement. Il en résulte que nous maximisons l'émission, avec une loi qui ajuste cependant bien les autres points. Nous pouvons ainsi voir que dans ce cas, la courbe d'ajustement est parallèle à celle du béton, ce qui veut dire que l'abattement de la concentration est le même. En prenant le rapport des équations des courbes, nous pouvons voir que les tuiles bétons émettent environ 4,4 fois plus que les tuiles terre cuite. Ce phénomène peut s'expliquer par différentes hypothèses :

- Une affinité plus prononcé du benzalkonium pour les minéraux composant la terre cuite,
- Une pénétration du produit plus en profondeur dans les tuiles terre cuite du fait de leur porosité importante, limitant l'accès de la pluie au produit,
- Une dégradation du produit par l'importante flore présente sur les tuiles terre cuite.

Affinité du benzalkonium pour le matériau de toiture ?

Le benzalkonium possède la particularité d'être chargée positivement. Ceci lui confère la propriété de se fixer sur les sites chargés négativement des particules. Aussi, il est possible que la terre cuite possède plus de charge négative, ou plus disponible que le béton. Celles-ci fixeraient donc mieux le benzalkonium, diminuant son lessivage. D'après les informations données par le Centre Technique des Matériaux Naturels de Construction (CTMNC, 2011), spécialisé dans la terre cuite, la composition minérale des argiles utilisées est majoritairement représentée par des oxydes de silicium ($Si_2O_5^{2-}$), et des hydroxydes d'aluminium ou de magnésium. Il en résulte une importante présence de charges négatives, propices à la fixation du benzalkonium. Concernant les tuiles en

béton, la composition du ciment indique la présence importante de différents groupements d'oxydes appelés « phases cimentières ». Les phases les plus courantes sont composées d'oxydes de silicium, d'aluminium et de calcium. En conclusion, aux vues des compositions minérales des matériaux utilisés pour la fabrication des tuiles, il n'est pas possible de tirer une conclusion claire quant à la fixation préférentielle du benzalkonium par la terre cuite. Cependant il est important de rappeler que les tuiles béton étaient initialement peintes en surface. Si cette couche a été dégradée, il reste néanmoins une fraction de la surface traitée qui est couverte de cette peinture. Dans ce cas, le benzalkonium n'est plus en contact avec une phase minérale, mais il est déposé sur une couche organique. Les interactions ne sont donc plus les mêmes (potentiellement de nature hydrophobe) et la fixation de la molécule très certainement moins forte. Cependant, étant donné l'état de surface des tuiles béton, ce type de dépôt semble minoritaire à l'échelle du banc d'essais. En conclusion, il ne semble pas a priori que la composition même du matériau soit un facteur expliquant les différences de lessivage observées sur les bancs d'essais. Pour préciser ce point, il serait nécessaire de réaliser des tests de cinétique d'adsorption / désorption au laboratoire.

Pénétration du produit dans le matériau ?

Dès la mise en place des bancs d'essais, nous avons noté la fragilité et l'état de surface particulièrement usagé des tuiles terre cuite anciennes. Lors de la première pluie, le volume collecté a été très faible en comparaison de la hauteur d'eau précipitée et du volume collecté sur les pans de toiture en tuiles bétons (neuves ou anciennes) ou en terre cuite neuve. D'une manière générale, les volumes collectés par les pans en terre cuite anciennes ont été 2 à 3 fois inférieurs aux volumes issus des autres matériaux. Pour illustrer ce phénomène, les coefficients de ruissellement ont été calculés (par rapport aux volumes mesurés par le collecteur de retombées atmosphériques totales) pour les différents matériaux et pour chaque évènement pluvieux (Tableau 34).

Tableau 34 : Coefficients de ruissellement moyens des différents matériaux de toiture utilisés

Matériau	24/09/10	27/09/10	02/10/10	16/10/10	23/10/10	04/12/10	14/12/10	19/02/11	18/10/11
Béton Neuf	0,90 ± 0,1%	0,94 ± 0,1%	0,79 ± 0,1%	1,04 ± 0,1%	1,00 ± 0,1%	0,90 ± 0,1%	0,69 ± 0,1%	0,82 ± 0,1%	0,95 ± 0,1%
Terre Cuite Neuve	0,77 ± 0,1%	0,83 ± 0,1%	0,73 ± 0,1%	0,89 ± 0,1%	0,49 ± 0,1%	0,59 ± 0,1%	0,99 ± 0,1%	0,64 ± 0,1%	0,66 ± 0,1%
Béton Ancien	0,91 ± 2%	0,86 ± 1%	0,85 ± 16%	0,94 ± 8%	0,76 ± 29%	0,76 ± 5%	0,85 ± 28%	0,94 ± 20%	0,86 ± 31%
Terre Cuite Ancienne	0,51 ± 4%	0,51 ± 20%	0,38 ± 31%	0,37 ± 19%	0,36 ± 58%	0,35 ± 28%	0,86 ± 20%	0,47 ± 30%	0,34 ± 23%

Note : - La partie grisée correspond à des chutes de neige.

- Pour les matériaux neufs, le calcul d'erreur est lié à l'incertitude sur la pesée des flacons (balance d'une précision de 5 g), et vaut 0,1%
- Pour les matériaux anciens, il s'agit d'un calcul d'erreur sur la moyenne des 5 matériaux anciens au seuil 95%.

Les coefficients de ruissellement montrent que les tuiles terre cuite anciennes n'engendrent qu'un faible ruissellement par rapport aux autres matériaux (compris entre 34% et 51%). L'hypothèse de l'absorption d'une grande fraction de la pluie dans les pores des matériaux est bien évidemment avancée, d'autant plus que chaque pan compte un total de 70 tuiles terre cuite, avec de nombreux creux propices à retenir une grande quantité d'eau de pluie. Compte tenu de ces faibles résultats de coefficients de ruissellement, nous avons étudié le taux d'absorption en eau des tuiles. Pour cela, nous avons plongé la surface utile des tuiles anciennes dans l'eau pendant 1 minute et 5 minutes, avant de les peser. Il est ainsi possible de mesurer le volume d'eau absorbé par mètre carré de toiture. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 35. Il est possible de constater que les tuiles terre cuite peuvent absorber jusqu'à près d'1 mm de pluie durant les 5 premières minutes de mouillage. En comparaison, le béton n'absorbe que 0,25 mm.

Tableau 35 : Taux d'absorption en eau des matériaux aniens

Matériau	Absorption en 1 minute (mL/m^2)	Absorption en 5 minutes (mL/m^2)
Béton ancien	180	252
Terre Cuite ancienne	523	916

Ces résultats suggèrent que lors du traitement, le produit a pu plus pénétrer la terre cuite que le béton. La localisation du stock de benzalkonium serait donc plus en profondeur, le rendant plus difficilement re-mobilisable. De plus, lors de la pluie, l'eau pénétrant le matériau terre cuite pourra entraîner la molécule plus en profondeur. Cependant, nous constatons dans la Figure 52 que la dynamique de l'évolution sur la terre cuite est parallèle à celle des tuiles béton. Par conséquent, le mécanisme d'émission est le même dans les deux cas. La différence de dynamique s'expliquerait donc par une différence dans le stock initialement disponible, et non par sa localisation.

Dégradation du benzalkonium par les organismes de surface :

Le Tableau 31 montre l'importante colonisation des tuiles anciennes par les différents organismes, mousses, lichens champignons, algues, et bactéries. Ceci est particulièrement prononcé pour les tuiles en terre cuite. Aussi une hypothèse serait que cette flore ait dégradé le benzalkonium, ou que lors de son action, la molécule ait été métabolisée par les mousses et donc non détectée lors de l'analyse chromatographique. Deux données sont donc intéressantes pour cette question. D'une part le mécanisme de dégradation de la molécule, d'autre part son mécanisme d'action. Un mécanisme de dégradation uniquement valable pour la bactérie *Aeromonas Hydrophila* a été

proposé par (Patrauchan and Oriel, 2003) (Figure 7). Il s'agit de la seule publication que nous ayons trouvée concernant les processus de dégradation du benzalkonium. Concernant le mécanisme d'action sur les mousses, celui-ci n'a jamais été décrit et il n'est pas possible de savoir si des produits de dégradation liés à l'action du benzalkonium sont produits.

Une analyse chromatographique de type « Scan » a été réalisée sur des échantillons des bancs d'essais, afin de pouvoir visualiser les possibles produits de dégradations. Cette analyse n'a pas révélé ces produits de dégradation (comme l'acide phénylacétique). Cependant, il est à noter que l'absence de réponse de l'appareil vis-à-vis de ces composés peut aussi être dû au fait que les paramètres d'analyses choisi pour le benzalkonium (composition de la phase mobile, gradient de solvants, etc) ne sont pas adaptés à ces produits de dégradation. Au final il est difficile de conclure quant à la dégradation du benzalkonium sur les tuiles. En effet, l'analyse n'a pas montré la présence de produits de dégradation, mais des doutes concernant le protocole subsistent. De plus, l'absence de bibliographie décrivant les mécanismes d'action et les produits formés limite les conclusions.

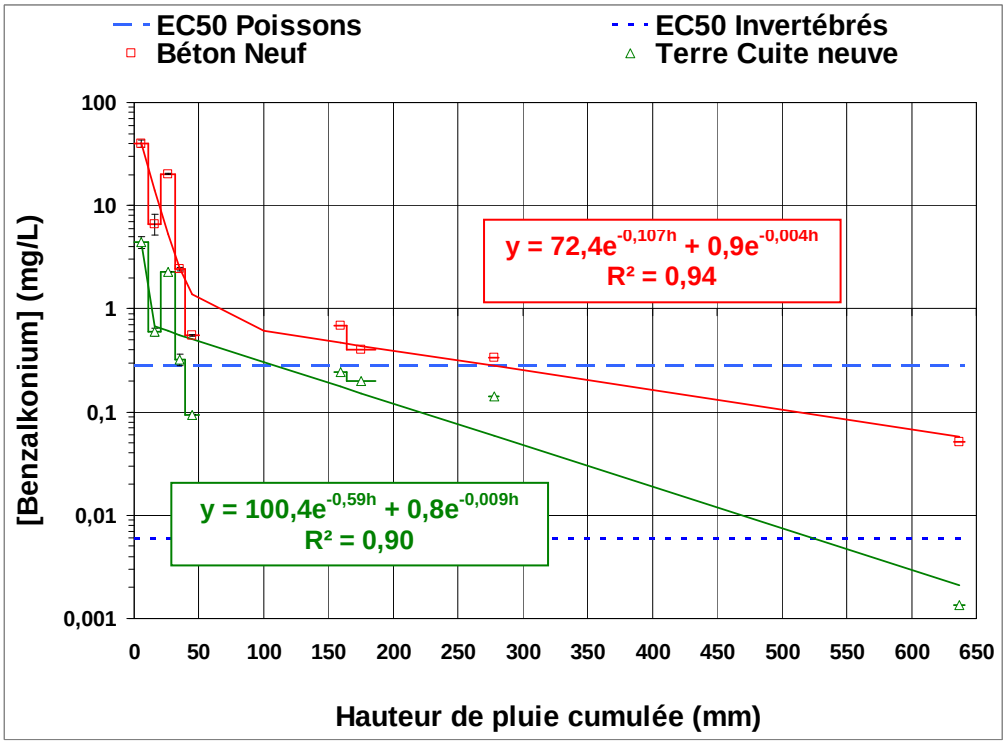
IV.2.3.2 Matériaux neufs

La Figure 53 présente les niveaux de concentrations observés à l'aval des toitures neuves, en comparaison avec leur pendant ancien, à savoir les pans Nord. Pour les tuiles neuves nous avons ajusté une loi en double exponentielle, du type de ce qui a été utilisé par (Wittmer et al., 2011). Pour les tuiles anciennes, nous avons utilisé une simple exponentielle. Pour les tuiles terre cuite anciennes, cette simple exponentielle a été ajustée en omettant les évènements 4, 6 et 7 qui apparaissent très bas. Nous maximisons ainsi l'émission.

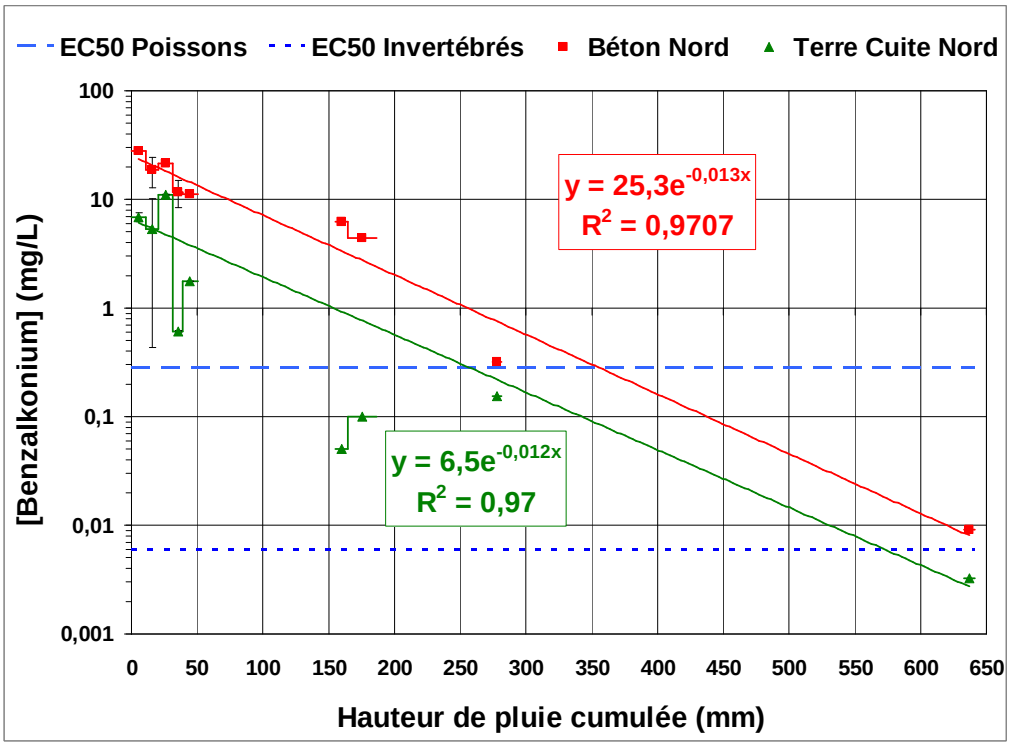
Lors de la première pluie, et malgré la perte initiale en produit, la concentration issue des tuiles neuves est du même ordre de grandeur voir plus forte que pour les tuiles anciennes (jusqu'à 40 mg/L pour le béton neuf contre 28 mg/L pour l'ancien et 4 mg/L sur la terre cuite neuve contre 7 mg/L pour l'ancienne). Par conséquent, le stock mobilisable en surface est équivalent, voir même plus important sur les tuiles neuves. La masse ruisselée lors du traitement correspond donc sans doute à ce qui aurait été absorbé dans le matériau et dans les mousses sur le matériau ancien. Lors des pluies suivantes, la décroissance de la concentration est beaucoup plus rapide pour les matériaux neufs. Ceci est lié à l'épuisement du stock facilement mobilisable en surface. Pour les tuiles anciennes, la décroissance est moins forte, du fait de la contribution du stock issu de la masse M_6 (stock de benzalkonium ayant pénétré dans la tuile) sur la Figure 34. Ce stock est plus faible pour les tuiles neuves du fait de leur plus grande imperméabilisation de surface. De plus, l'état de surface peint des tuiles béton neuves peut limiter les interactions électrostatiques, et conduire à une plus faible fixation du benzalkonium à la surface du matériau et donc un lessivage plus rapide. Pour

les pluies 5 à 9, la décroissance des concentrations sur les tuiles neuves devient beaucoup plus faible que pour les pluies 1 à 5. Pour le béton neuf, la décroissance de concentration est nettement plus lente que dans le cas du béton ancien (0,004 contre 0,012). La concentration finale est ainsi plus élevée d'un ordre de grandeur pour le béton neuf par rapport à l'ancien. En revanche, sur la terre cuite, la pente de décroissance pour les pluies 5 à 9 devient comparable entre le neuf et l'ancien (respectivement 0,009 et 0,012), et la concentration finale est du même ordre de grandeur. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que le stock disponible est devenu très faible, entraînant donc une émission très faible.

Par ailleurs, nous constatons une nette augmentation de la concentration pour les pluies 6, 7 et 8 au niveau des tuiles terre cuite neuves. Il est envisagé qu'il y ait eu une reformation importante du stock de surface par une diffusion de la molécule vers la surface. Ceci sous entend donc qu'une fraction de la masse épandue a effectivement pénétré la tuile. Il est également à noter que le temps de contact avec l'eau de ruissellement a été prolongé, soit durant la fonte de la neige pour les évènements 6 et 7, soit du fait de la durée de la pluie pour le neuvième évènement. En moindre mesure, ce phénomène a également été observé lors de la pluie 3.



(a) Tuiles neuves

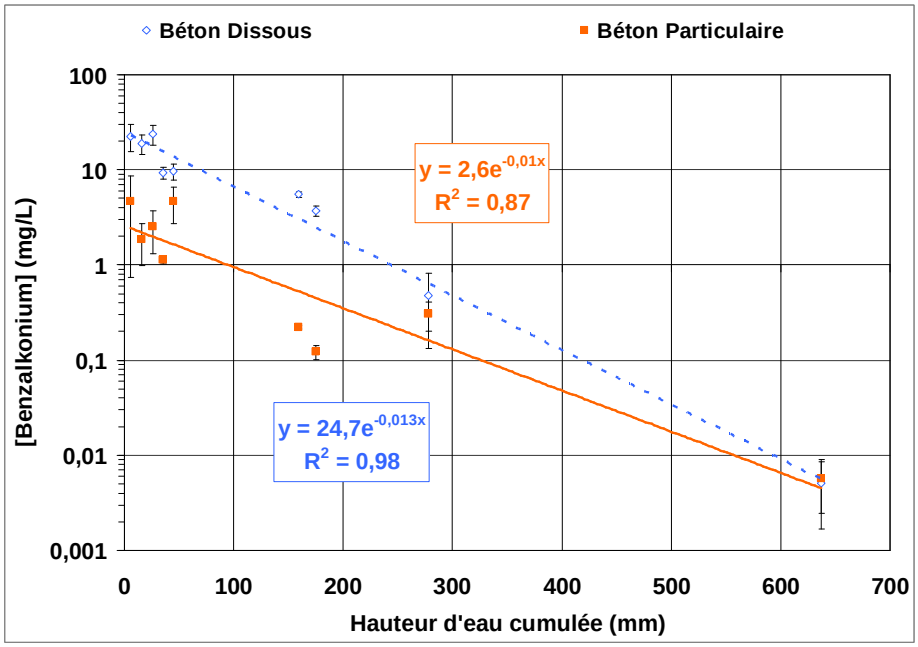


(b) Tuiles anciennes du pan Nord

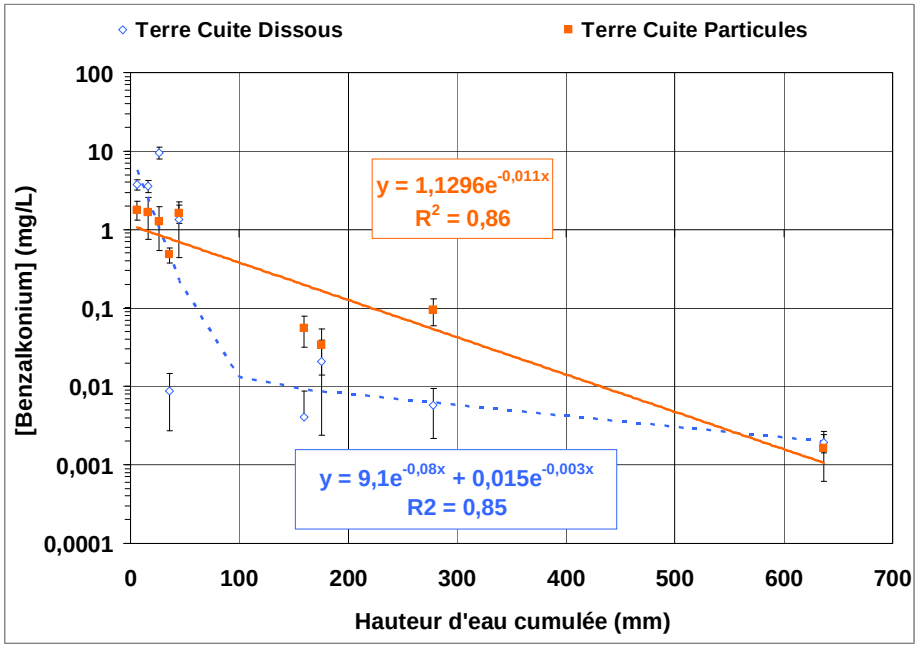
Figure 53 : Evolution de la concentration en benzalkonium dans le ruissellement (a) des bancs neufs et (b) des bancs anciens Nord (somme benzalkonium C12 et C14, dissous et particulaire)

IV.2.4 Répartition dissous / particulaire

Comme précédemment explicité, les analyses ont porté de façon séparée sur les particules et le dissous. Il a donc été possible de discuter de la prédominance de la contamination par l'une ou l'autre des fractions. La Figure 54 présente les résultats obtenus pour les 2 matériaux. Les intervalles correspondent à l'écart type des 4 orientations. Il est également à noter que la répartition dissous / particulaire qui est présentée est celle du flacon, récupéré plusieurs heures après la pluie. Il ne s'agit donc pas forcément de la distribution dissous / particulaire qui aurait été observée au moment du ruissellement.



(a) Tuiles Béton



(b) Tuiles Terre Cuite

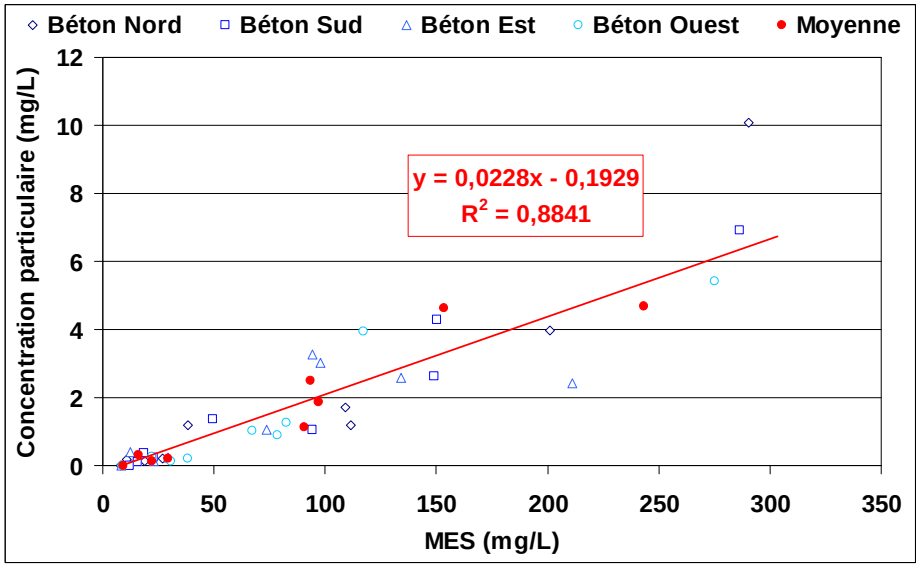
Figure 54 : Evolution de la concentrations dans les fractions dissoutes et particulaires (somme des benzalkonium C12 et C14)

Nous pouvons voir que dans les premières pluies, la fraction dissoute est majoritaire, que se soit pour les tuiles béton (83% de la concentration) ou terre cuite (68%). Par la suite, la dominance de la fraction dissoute tend à diminuer. Pour le béton, après 640 mm, les fractions dissoute et particulaire se sont équilibrées (53% pour le particulaire). Pour les tuiles terre cuite, la diminution de la fraction dissoute est beaucoup plus rapide durant les premiers évènements. En effet, celle-ci suit une loi en

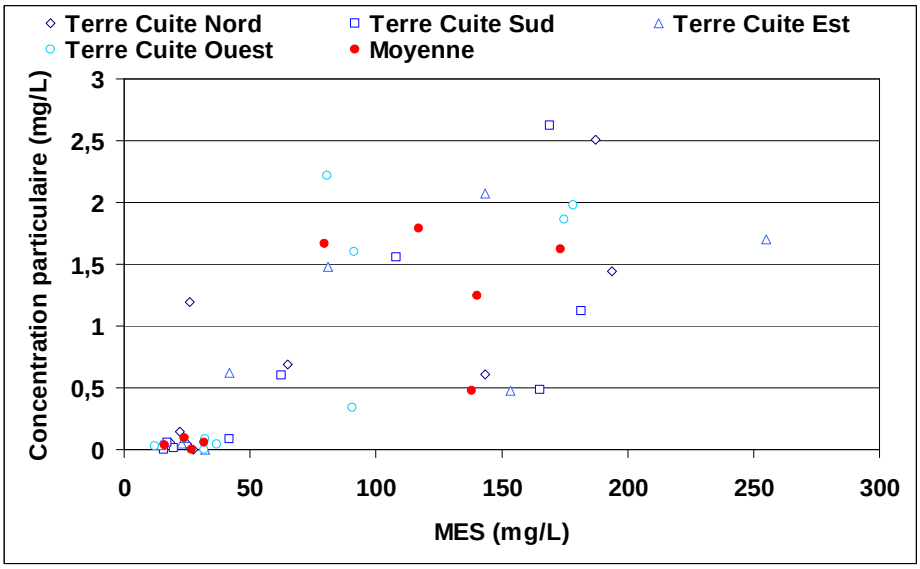
double exponentielle très marquée. Ainsi, dès la 6ème pluie, c'est la fraction particulaire qui est largement majoritaire (représentant 93% de la concentration). L'abattement de la concentration sur le dissous est ensuite plus faible entre les évènements 7 et 9, et les 2 fractions se rééquilibrent après 640 mm (46% pour le particulaire).

IV.2.5 Evolution de la concentration dans les particules

L'évolution de la concentration issue du particulaire pour les 2 matériaux est très semblable, avec des facteurs exponentiels très proches (0,01 pour le béton et 0,011 pour la terre cuite). Durant l'ensemble des pluies, la concentration issue des particules pour le béton est toujours légèrement supérieure à la terre cuite. Or, si nous comparons la concentration en MES pour les 2 matériaux durant l'ensemble du suivi (Figure 48), nous constatons que celle-ci est toujours légèrement plus élevée pour la terre cuite. Les tuiles terre cuite émettent donc un peu plus de particules, mais légèrement moins contaminées. Pour comprendre ce dernier point, nous avons tracé l'évolution de la concentration en benzalkonium issue des particules (ramené en mg/L) en fonction de la concentration en MES. Ceci est rapporté en Figure 55. Nous pouvons ainsi voir que pour le béton, il existe une relation linéaire franche (R^2 = 0,8841 sur la moyenne) entre la concentration de MES et la concentration en benzalkonium particulaire. Pour la terre cuite en revanche, la corrélation est beaucoup plus bruitée. Ceci montre que, pour le béton, la baisse de la concentration liée au particulaire peut être expliquée par la diminution de la concentration en MES. Pour la terre cuite, la diminution de la concentration en benzalkonium particulaire pourrait être expliquée par la diminution de la concentration dans le dissous, ce qui engendrerait des dynamiques de migration du benzalkonium des particules vers le dissous.



(a) Béton

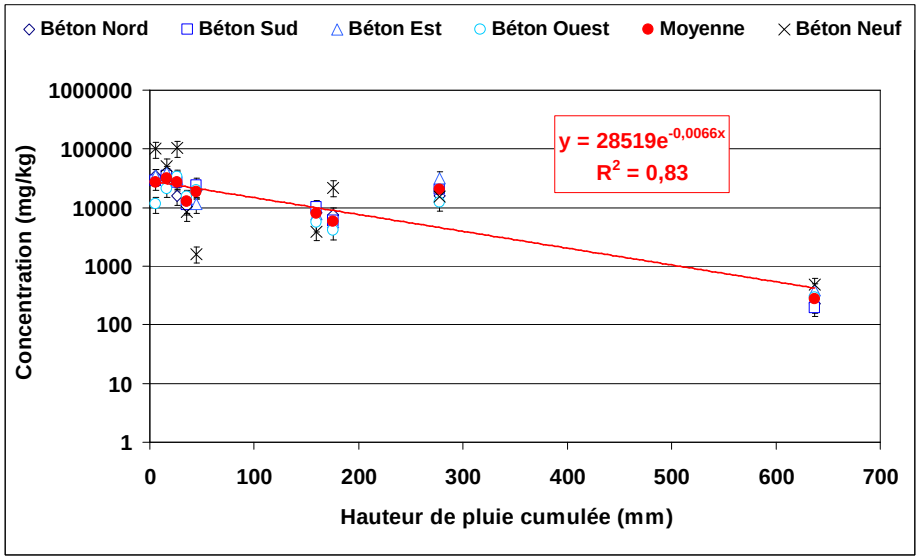


(b) Terre Cuite

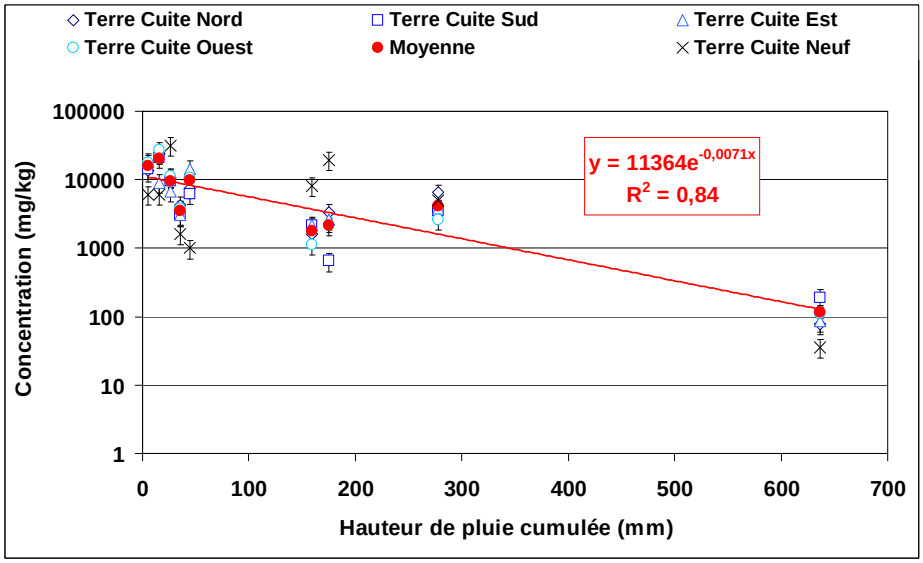
Figure 55 : Evolution de la concentration en benzalkonium issue des particules en fonction de la concentration en MES

Nous nous sommes par la suite intéressés à l'évolution de la concentration en benzalkonium au sein des particules. Nous avons comparé les résultats entre matériaux anciens et matériaux neufs (Figure 56). La concentration dans les particules est très importante 16000 à 27000 mg/kg et très largement supérieure aux résultats obtenus dans la littérature, que se soit dans les boues d'épuration (8 mg/kg, (Martinez-Carballo et al., 2007a)) ou dans les sédiments de l'estuaire de New York (8,9 mg/kg, (Li and Brownawell, 2010)). Pour les bancs blancs, les niveaux de concentrations sont 100 fois inférieurs aux bancs traités.

Nous pouvons ainsi voir que l'évolution de la concentration dans les particules est exponentielle, et quasi identique entre les tuiles béton et terre cuite. Dans les 2 cas, l'évolution est du premier ordre, avec des facteurs exponentiels très faibles et très proches entre les matériaux (0,0066 pour le béton et 0,0071 pour la terre cuite). Les niveaux de concentrations des particules issues des tuiles béton sont plus élevés, d'un facteur avoisinant 2 sur l'ensemble des pluies.



(a) Béton



(b) Terre Cuite

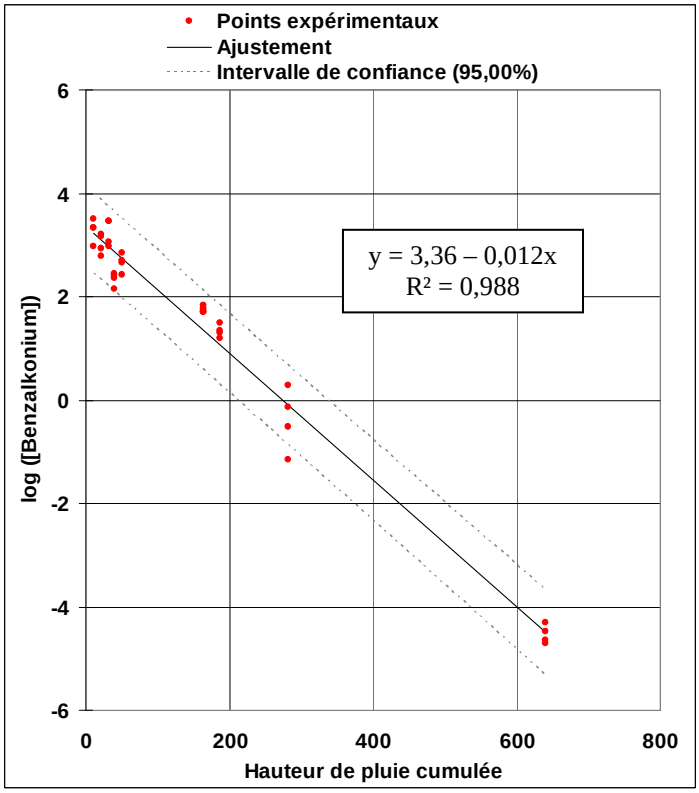
Figure 56 : Evolution de la concentration en benzalkonium dans les particules lessivées

IV.3 Bilan massique

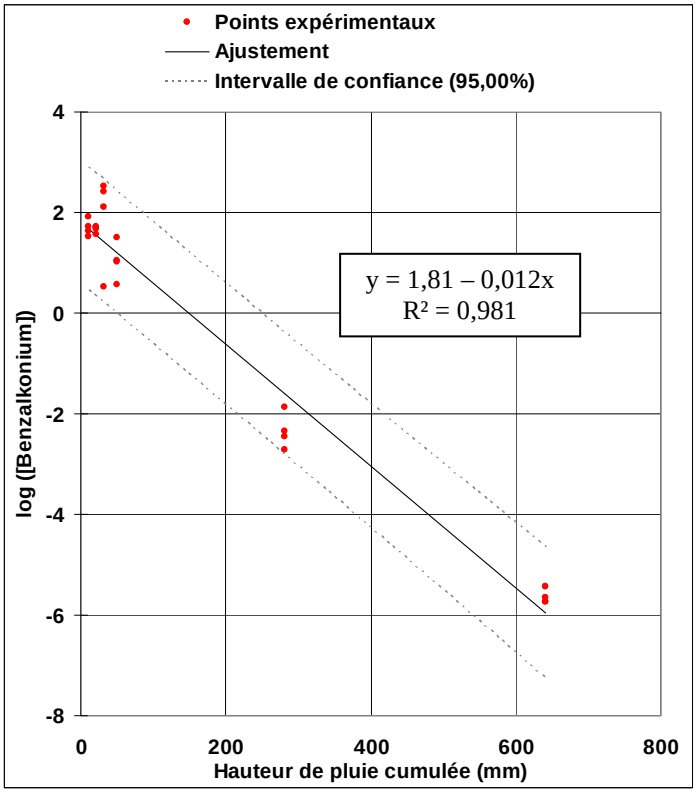
IV.3.1 Evolution de la masse cumulée de benzalkonium lessivée au cours du temps

Afin de construire le bilan massique, nous avons modélisé la masse cumulée de benzalkonium lessivée. Pour cela, nous avons effectué une régression linéaire de la fonction log(C) = f(h). Les résultats sont présentés dans la Figure 57 (nous avons fait de même pour l'évolution de la masse lessivée, les résultats sont présentés en Annexe 4). Pour la terre cuite, nous avons éliminé les 3 points les plus bas des pluies 4, 6 et 7. Nous pouvons voir que l'ajustement est robuste, avec un

coefficient de corrélation supérieur à 0,98. Cependant, l'intervalle de confiance est large, surtout pour la terre cuite (2 ordres de grandeurs entre l'intervalle supérieur et inférieur).



a) Tuiles Béton



(b) Tuiles Terre Cuite

Figure 57 : Ajustement des données de concentrations (en logarithme) et intervalles de confiance, (a) tuiles béton et (b) tuiles terre cuite

Nous avons ensuite réécrit les équations sous la forme C = f(h) et nous les avons intégrées pour obtenir $M_{émise}$ = f(h). Mathématiquement, l'intégration de l'équation de la concentration est réalisée comme suit (Équation 8) :

Équation 8

Evolution de la concentration :

$$C(h) = C_0 \times e^{-h/h_1}$$

Avec :
C_0 : la concentration en h = 0
h : la hauteur de pluie
h_1 : paramètre à ajuster

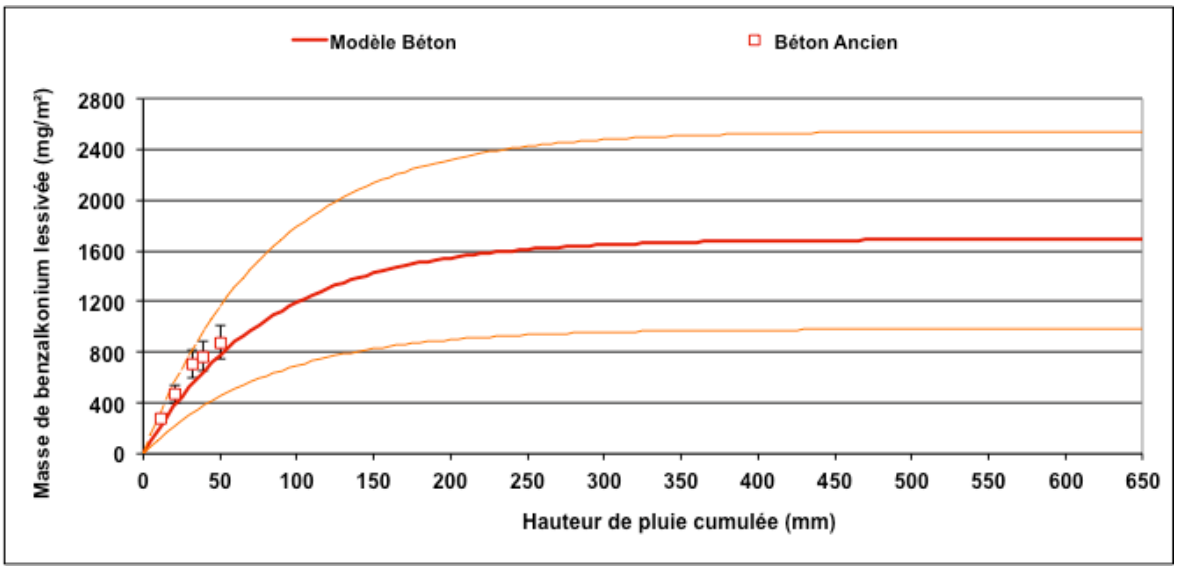
Par intégration, nous obtenons l'évolution de la masse cumulée (en ajoutant la prise en compte de la surface projetée de la toiture et de son coefficient de ruissellement) :

$$M(h) = S \times C_{ruiss.} \times C_0 \times h_1 \times \left(1 - e^{-h/h_1}\right)$$

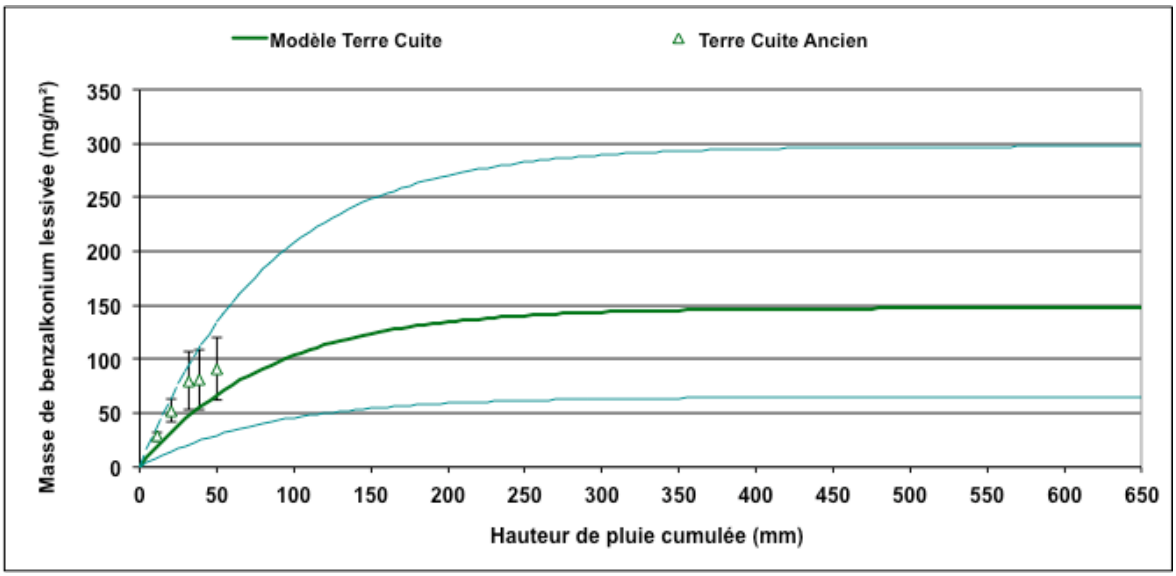
Avec :
C_0 : la concentration en h = 0
h : la hauteur de pluie
h_1 : paramètre à ajuster
S : la surface de la toiture (m²)
$C_{Ruiss.}$: le coefficient de ruissellement de la surface

La Figure 58 présente l'évolution de la masse cumulée pour les matériaux anciens. Les intervalles de confiance correspondent à ceux qui ont été calculés sur la concentration, que nous avons également intégrés. Nous avons également fait apparaître les cinq premiers points expérimentaux avec leurs erreurs analytiques (la méthode de calcul de l'erreur cumulée est présentée dans la Partie II).

Nous pouvons voir qu'après 640 mm la masse totale lessivée n'évolue plus que très faiblement pour les 2 matériaux. Ceci se traduit sur le graphique par un plateau, illustrant le fait que la masse maximale lessivable est quasiment atteinte. Nous pouvons nous rendre compte d'une très grande différence entre le béton et la terre cuite. Pour le béton par exemple, la masse totale lessivée est d'environ 1690 mg/m², alors qu'elle n'est que de 148 mg/m² pour la terre cuite ancienne. Cette différence s'explique d'une part par la concentration qui a été beaucoup plus faible pour la terre cuite (d'un facteur supérieur à 4, Figure 52), mais également par les volumes collectés qui ont été au moins 2 fois supérieurs pour le béton par rapport à la terre cuite (Tableau 34).



(a) Toitures Béton



(b) Toitures Terre Cuite

Figure 58 : Evolution de la masse cumulée de benzalkonium émise dans le ruissellement

Un certain nombre de facteur d'erreur sont possibles sur ce calcul de masse lessivée, notamment pour les tuiles terre cuite anciennes. En effet, nous avons vu que pour ce matériau, le volume d'eau collecté a été très faible. Ceci peut avoir pour source une perte lors du ruissellement par un côté du banc, qui n'est pas fermé. Par ailleurs, du fait de leur usure très importante, il est possible que l'eau de pluie ait traversé les tuiles qui ne sont plus parfaitement imperméables. Ces pertes de volume ont pour effets de minimiser la masse lessivée. Cependant, même en tenant de cette perte de volume, la masse lessivée serait toujours très faible (maximum 525 mg, en multipliant le volume collecté par 3). De plus, nous avons vu que l'évolution de la concentration en benzalkonium est très variable pour les tuiles terre cuite. Nous avons donc ajusté une courbe exponentielle aux données expérimentales en omettant les 3 concentrations les plus faibles. Par conséquent, la masse cumulée illustrée dans la Figure 58 est majorée, mais reste très faible. Au final, nous pouvons voir que malgré des sources d'incertitudes importantes, nous pouvons conclure que les tuiles terre cuite émettent très peu de benzalkonium.

IV.3.2 Fraction de benzalkonium présente au sein du matériau et ajout au bilan

Dans le but de connaître le devenir de la fraction de benzalkonium non lessivé, la masse résiduelle présente au sein du matériau a été mesurée. Pour cela, 5 tuiles bétons (sur un total de 12) et 10 tuiles terre cuite (pour 70 pour chaque pan) ont été récupérées sur les bancs d'essais Ouest lors de la dernière campagne d'échantillonnage. Afin d'être représentatif de l'ensemble du pan de toiture, les tuiles ont été prélevées en différents points du banc (haut, bas, milieu). Pour chaque tuile, une surface significative a été broyée (au moins un tiers de la surface) et tamisée à 2 mm. Il est à noter que nous n'avons broyé que la surface de la tuile exposée à la pluie. Pour le béton, celle-ci

représente 80% de la surface totale de la tuile, alors qu'elle n'est que de 30% pour la terre cuite. Pour chaque matériau, l'ensemble des broyats à été rassemblé et mélangé. Au final, l'échantillon extrait est une moyenne de toutes les tuiles broyées, qui sont elles mêmes représentatives du banc d'essais. Pour l'analyse, nous avons travaillé sur des quintuplats.



Figure 59 : Broyage des tuiles pour l'analyse

Si les résultats montrent que le benzalkonium non lessivé est bien présent dans la tuile, nous pourront conclure qu'une fraction non négligeable du benzalkonium épandu n'est pas mobilisable. *A contrario*, si les tuiles contiennent très peu de biocide, l'hypothèse d'une dégradation de la molécule sera appuyée. Les résultats sont présentés dans le Tableau 36. Pour les calculs d'incertitude, nous avons utilisé la méthode décrite dans la Partie II.

Tableau 36 : Résultats de l'extraction des tuiles des bancs d'essai

	Tuiles béton	**Tuiles terre cuite**
Masse épandue (mg)	5900 ± 300	
Concentration en benzalkonium C12 + C14 mesurée(mg/kg)	2,5 ± 0,3	0,7 ± 0,1
Masse totale pour le toit (mg)	122 ± 17	27 ± 15
Concentration résiduelle (mg/m²)	130 ± 17	30 ± 16
Masse totale lessivée par la pluie Min. - Moy. - Max. (mg)	980 - 1690 - 2540	65 - 150 - 300
Benzalkonium récupéré	*18% < P < 48%*	*1% < P < 6%*

Ces résultats montrent que la présence résiduelle du produit dans le matériau est négligeable par rapport à la masse épandue sur la toiture (moins de 2% pour le béton, et moins de 0,5% pour la terre cuite). Cette masse résiduelle est plus importante pour le béton que pour la terre cuite (facteur 4,5). Pour le béton, cette masse restante ne représente que 6% de la fraction de benzalkonium lessivée par la pluie après 13 mois d'exposition. Le ruissellement a donc permis d'émettre la grande majorité du stock disponible (entre 17% et 43% de la masse épandue). Pour la terre cuite, le ruissellement a émis entre 1% et 5% de la masse épandue. Le stock présent dans le matériau équivaut encore à plus de 15% de la masse émise dans l'eau collectée. Par conséquent, il est possible que l'émission se prolonge dans le temps, à des concentrations très faibles.

En comparaison, le bilan de masse obtenu sur la tuile utilisée au laboratoire en amont des bancs d'essais a été meilleur, compris entre 57% et 67%. Cette tuile est restée elle aussi traitée pendant plus d'un an, mais en condition ambiante au laboratoire, à l'abri des retombées atmosphériques. Aussi, cette tuile est restée sèche en dehors des lessivages, ce qui a pu limiter le développement des microorganismes, et donc la dégradation du benzalkonium. Ceci pourrait aller dans le sens d'une dégradation du benzalkonium par les microorganismes et les végétaux ayant colonisé les toitures anciennes des bancs d'essais ou un transport éolien des végétaux dégradés. Cependant, des données supplémentaires seraient nécessaires afin de confirmer cette tendance. Dans cette optique, le rendement des bancs d'essais neufs aurait été très intéressant. Malheureusement, le bilan serait biaisé à cause de la perte initiale en produit, et limiterait les interprétations. Refaire le même type de test sur matériaux neufs, sans perte initiale permettrait de conclure. En effet, dans le cas ou le rendement serait beaucoup plus proche des 100%, la perte pourrait être mise en relation claire avec la colonisation du support. Dans le cas contraire, il existerait un autre mécanisme de dégradation.

V. Conclusion de l'analyse par bancs d'essais

Les bancs d'essais ont permis d'apporter de nombreuses informations. Tout d'abord, l'atmosphère n'est pas une source importante de benzalkonium dans l'environnement. Ceci n'était jusqu'à maintenant pas décrit, et a été prouvé par les niveaux de concentrations mesurés dans les retombées atmosphériques. L'orientation au soleil des bancs d'essais n'a pas eu d'incidence sur les résultats. Ceci tend à montrer que le benzalkonium est stable à la température et à l'ensoleillement. Les données acquises par les bancs d'essais traités ont mis en lumière plusieurs paramètres qui ont une grande importance pour le lessivage du benzalkonium :

- Les niveaux de concentration sont très élevés dans les premiers lessivages (5 à 27 mg/L), et suivent une évolution de type exponentielle négative,

- Il faut attendre entre 175 mm (pour la terre cuite) et 375 mm (pour le béton) de pluie pour la concentration en benzalkonium commence à être inférieure aux EC50 listées dans la bibliographie,

- La fraction particulaire n'est pas négligeable, et peut être majoritaire dans le cas de toitures très encrassées,

- La masse totale de benzalkonium épandue sur le toit n'est pas mobilisable,

- La comparaison des résultats avec l'analyse préliminaire suggère que le benzalkonium non mobilisable est en fait dégradé ; la principale hypothèse étant le rôle joué par les microorganismes présents à la surface de la toiture.

Ces résultats montrent qu'effectivement, un traitement de toiture engendre un lessivage important de benzalkonium dans l'eau de ruissellement. Les concentrations mesurées, notamment après les premiers millimètres de pluie, sont très supérieures aux différentes EC50 qui ont été trouvées dans la bibliographie scientifique.

A l'échelle des bancs d'essais utilisés (~ 1 m² projeté), le flux annuel de benzalkonium est de 2000 mg à l'aval des pans béton et 150 mg à l'aval des pans terre cuite. Si nous étendons ce flux à une toiture de 100 m², le flux annuel peut en théorie atteindre 200 g pour une toiture béton peu sale, et 15 g pour une toiture terre cuite très sale.

Chapitre V : La simulation de pluie pour l'étude du lessivage en conditions contrôlées

I. Construction du plan d'expérience

I.1 Objectifs des essais en conditions contrôlées

Les bancs d'essais ont apporté une grande quantité d'informations quant au lessivage du benzalkonium après un traitement de toiture, comme la faible récupération de la masse épandue ou une estimation des concentrations en benzalkonium qui sont très fortes lors des premières pluies. Cependant, ces résultats sont limités en termes de variabilité des données obtenues :

- Les conditions météorologiques sont variables, la comparaison entre les évènements est donc difficile,

- De part la taille des installations et la lourdeur analytique des campagnes, le nombre de bancs d'essais est limité en termes de variété de matériaux et de traitements, ne permettant pas d'évaluer le lessivage du benzalkonium pour différentes toitures et / ou pratiques d'épandage.

Compte tenu de ces limites, et pour compléter les données déjà acquises, il est nécessaire d'utiliser une approche plus souple, au laboratoire, permettant d'obtenir un grand nombre de données pour plus de paramètres que ceux étudiés sur les bancs d'essais. Via les analyses laboratoire, nous avons souhaité tester l'influence de trois paramètres :

- La nature du matériau et son état de surface : nous avons vu sur les bancs d'essais que les tuiles terre cuite ont émis beaucoup moins de benzalkonium que les tuiles béton, ce qui sera testé sur plus de variétés de tuile.

- La dose de produit appliquée par mètre carré de toiture et les conditions d'épandage (concentration du produit, volume appliqué) : il n'a pas été possible sur les bancs d'essais de réaliser des tests pour différents apports en benzalkonium sur les toitures. Or il est intéressant de vérifier s'il existe une relation liant la masse de benzalkonium émise et la masse épandue. Par ailleurs, nous avons vu que la pénétration plus ou moins importante du benzalkonium dans le matériau peut engendrer des dynamiques d'émission différentes, aussi l'étude de l'influence du volume et de la concentration du produit utilisé est intéressante.

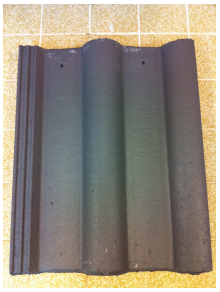
- L'intensité de la pluie : sur les bancs d'essais les paramètres des pluies ont été imposés par les conditions météorologiques du site d'étude. Il est donc difficile de juger de l'impact de ce paramètre sur le lessivage. Au laboratoire nous utiliserons donc un système qui permettra un arrosage contrôlé et répétable à différentes intensités.

I.2 Choix des tuiles

Pour les analyses laboratoire, 3 types de tuiles neuves ont été choisies. La sélection a été faite de telle sorte que ces tuiles présentent un état de surface très différent les unes par rapport aux autres, tout en restant représentatives des tuiles commercialisées en Ile de France. Par ailleurs, nous avons fait le choix de tester en majorité des tuiles neuves, afin de s'affranchir du biais que pourrait représenter la colonisation variable du support. Nous avons sélectionné 1 type de tuile béton, et 2 types de tuiles terre cuite neuves (Tableau 37). Pour le béton, toutes les tuiles disponibles sur le marché sont peintes en surface. Aussi, nous avons décidé d'utiliser exactement la même tuile que les bancs d'essais, ce qui servira en plus de référence pour la comparaison des résultats des analyses laboratoire aux bancs d'essais. Pour les tuiles terre cuite, nous avons sélectionné une tuile siliconée et une tuile dite naturelle, sans aucun traitement de surface. Nous avons utilisé en plus de ces 3 matériaux neufs les 2 matériaux anciens utilisés sur les bancs d'essais, afin de conserver un point de comparaison avec les résultats *in situ*.

Tableau 37 : Descriptif des tuiles utilisées pour les analyses laboratoire

Photographie de la tuile	Descriptif
	Nom : *Tuiles Marseille Naturelle* Matériau : *Terre Cuite* Fabricant : *Monier* Surface totale : *43 x 26 cm* Etat de surface : *Tuile sans traitement de surface, avec aspect rugueux au toucher, absorption de l'eau lors du mouillage et absence d'effet perlant.*
	Nom : *Chartreuse Brun Vieilli* Matériau : *Terre Cuite* Fabricant : *Monier* Surface totale : *33 x 23 cm* Etat de surface : *Tuiles siliconées, avec fort effet perlant lors du mouillage.*

	Nom : *Double romane* Matériau : *Béton* Fabricant : *Monier* Surface totale : *42 x 33 cm* Etat de surface : *Matériau peint en surface. Grande imperméabilité de la surface, mais pas d'effets perlant des gouttes en surface, création d'un film mince.*
	Nom : *Tuiles plates* Matériau : *Terre Cuite* Origine : *Eglise de Jouy le Châtel (77)* Fabricant : *Indisponible* Age : *> 50 ans (non vérifiable)* Surface totale : *25 x 15 cm* Etat de surface : *Tuile très colonisée, présence d'amas de mousses épais et de lichens blancs et jaunes. Absorption d'eau importante et grande fragilité aux chocs.*
	Nom : *Double romane* Matériau : *Béton* Origine : *Pavillon de Conches sur Gondoire (77)* Fabricant : *Monier* Age : *~15 ans* Surface totale : *42 x 33 cm* Etat de surface : *Tuiles colonisées principalement par des lichens blancs et jaunes. Couche de revêtement écaillée en surface.*

I.3 Choix des conditions d'épandage

Concernant le traitement, 2 produits ont été utilisés : Algimouss, également utilisé sur les bancs d'essais (Chapitre III) et Casto', le produit utilisé lors de l'analyse préliminaire présentée dans le Chapitre II. Pour rappel, ces produits possèdent la même composition en benzalkonium, soit 75% de benzalkonium C12, et 25% de C14. Cependant, leurs concentrations sont très différentes. Algimouss est un produit de type « prêt à l'emploi », s'utilisant sans dilution. Sa concentration a

été mesurée à 29,5 mg/L. Le produit Casto' est quant à lui un produit à utiliser dilué. Sa concentration est de 73 mg/L, soit près de 3 fois supérieure au produit Algimouss. A l'usage, le produit Casto s'utilise dilué au demi (1 L de produit pour 1 L d'eau), ou au 5/6 (5 L de produit pour 1 L d'eau). A l'épandage, la dose appliquée au mètre carré est la même, en adaptant le volume épandu en fonction de la concentration utilisée. L'utilisation de ces 2 produits se justifie par le fait qu'il sera possible de tester différentes gammes de volume et de concentration de produit lors de l'épandage, pour des masses apportées à la tuile identiques.

I.4 Choix des intensités de pluie

L'objectif des analyses laboratoire est de pouvoir non seulement apporter des données supplémentaires concernant les paramètres influençant le lessivage du benzalkonium, mais aussi de pouvoir comparer les résultats avec les bancs d'essais. Par conséquent, il est nécessaire de simuler des évènements classiques pour l'Ile de France, en termes d'intensité notamment. Pour déterminer les caractéristiques de pluie à simuler, la distribution des intensités de pluies sur l'ensemble des volumes de précipitations de 5 années de mesure à Paris a été analysée (Figure 60). Les données utilisées sont des enregistrements de pluie réalisés par le Leesu à Paris, sur la période 2004 – 2009, à pas de volume 0,2 mm.

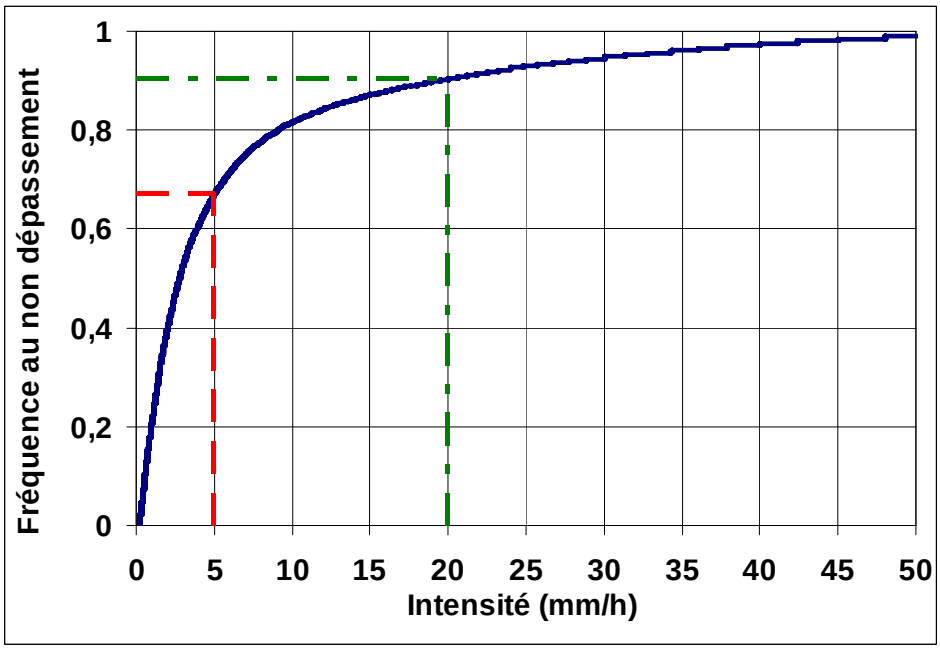


Figure 60 : Fréquences au non dépassement (en volume) des intensités de pluies à Paris sur la période 2004 – 2009

Il est possible de voir que pour 90% des volumes précipités sur ce site, pour la période étudiée, les intensités de pluie n'ont pas dépassé 20 mm/h, et que pour 70% du volume précipité, elles n'ont pas dépassé 5 mm/h. Les précipitations de faible intensité représentent donc la majorité du volume

de pluie annuel. Par ailleurs, d'après les courbes intensité - durée - fréquence pour la région parisienne, l'intensité de 20 mm/h correspond à l'intensité maximale sur 6 minutes d'une pluie de fréquence mensuelle, et est donc représentative des intensités maximales des pluies courantes. Nous avons de ce fait choisi de réaliser la majorité des essais en conditions contrôlées à une intensité de pluie de 5 mm/h, et de tester l'incidence de l'intensité de pluie en comparant des pluies de 5 mm/h et de 20 mm/h.

I.5 Plan d'expérience

Nous avons optimisé le plan d'expérience pour permettre, avec un minimum d'essais et d'analyses, de tester l'influence de 3 facteurs : les conditions d'épandage (masse épandue, concentration et volume de produit), l'état de surface du matériau utilisé (sur différentes tuiles) et l'intensité de la pluie. Du fait de l'utilisation de tuiles neuves, il ne sera pas possible de réaliser des analyses sur les particules (les masses collectées étant insuffisantes).

Deux dosages de produit ont été étudiés, avec différents volumes d'épandage et pour 3 types de tuiles neuves. Enfin, afin de garder un point de comparaison avec les bancs d'essais, les analyses portant sur l'impact de l'intensité de la pluie seront menées sur les tuiles anciennes, celles utilisées pour les bancs *in situ*. L'ensemble des tests est présenté dans le Tableau 38. Nous avons appliqué une nomenclature aux différents tests utilisés, en tenant compte du produit utilisé et de son dosage :

- ALN : Produit Algimouss® appliqué en dosage normal,
- ALX3 : Produit Algimouss® appliqué en dosage triplé,
- CADil : Produit Casto' utilisé fortement dilué (facteur 7),
- CAConc : Produit Casto' utilisé concentré (dilution au 5/6).

Tableau 38 : Plan d'expérience optimisé pour les tests au laboratoire

Intensité	5 mm/h				20 mm/h
Produit	Algimouss	Casto'	Casto'	Algimouss	Algimouss
Référence du test	ALX3	CAConc	CADil	ALN	ALN20
Masse épandue (g/m²)	21,7	4,3	3,1	7,2	7,2
Concentration de produit (g/L)	29,5	60,8	10,4	29,5	29,5
Volume épandu (mL/m²)	735	71	295	245	245
Béton Neuf	X	X	X	X	
Terre cuite naturelle	X	X	X	X	
Terre cuite siliconée	X	X	X	X	
Béton ancien				X	X
Terre cuite ancienne				X	X

Légende :

Etude matériau

Etude dosage

Etude intensité de pluie

Les tests menés avec le produit Algimouss® (ALN et ALX3) permettent d'étudier l'influence d'un surdosage du produit, en pratique le triplement de la dose recommandée. Pour cela, le volume de produit utilisé sera triplé (de 245 mL/m² à 735 mL/m²), engendrant des masses appliquées respectives de 7,2 g/m² et 21,7 g/m². Avec le produit Casto', il sera possible de visualiser si le volume d'épandage impact le lessivage (tests CADil et CAConc). En effet, surtout pour des matériaux poreux, il est envisagé qu'un produit plus dilué (et donc utilisé en plus grand volume) puisse engendrer une localisation différente du stock de benzalkonium, via l'absorption de la solution. Ceci pourrait rendre le benzalkonium plus difficilement lessivable, car plus profondément fixé dans la tuile. Pour ce test, un même dosage de produit Casto' a été utilisé via le produit quasi pur (CAConc), et dilué 7 fois (CADil). Aussi le volume d'épandage, pour avoir le même dosage

sur les tuiles, est de 71 mL/m² pour CAConc et 295 mL/m² pour CADil. Les masses de benzalkonium épandue sont très proches, respectivement 4,3 g/m² et 3,1 g/m².

Concernant les tests sur l'effet de l'intensité de pluie, les tuiles béton et terre cuite anciennes issues des bancs d'essais ont été utilisées. Ceci permet d'apporter un point de comparaison avec les données *in situ* et de mieux comprendre les résultats qui ont été observés durant cette phase. Un descriptif de ces tuiles est disponible dans le Tableau 37. Pour le traitement, nous avons utilisé les conditions ALN. Deux intensités de pluie ont été testées : 5 mm/h et 20 mm/h.

La comparaison de tous les résultats sur tous les matériaux via le dosage ALN à 5 mm/h permettra de réaliser une comparaison complète entre les différents matériaux.

II. Dispositif expérimental

II.1 Simulation de la pluie

II.1.1 Caractéristiques physiques des pluies à simuler

Simuler une pluie nécessite de prendre en compte un ensemble de processus complexes, car il faut être capable de créer un faisceau de gouttes qui soit de caractéristiques proches d'une pluie réelle. Cette pluie peu correspondre à un orage, une bruine, une averse, etc. Au final, pour synthétiser une pluie, il faut générer des gouttes qui soient d'une taille correcte en rapport avec l'intensité désirée, ayant une vitesse ainsi qu'une hétérogénéité d'impact au sol proche de la réalité.

La distribution granulométrique des gouttes lors d'une pluie naturelle est fortement ploydispersée, avec des tailles de gouttes allant du dixième de millimètre à quelques millimètres. Dans les zones tempérées, cette distribution peut être décrite par la relation de (Marshall and Palmer, 1948), qui donne le nombre de gouttes N(D) par unité de diamètre et par unité de volume, en fonction de la taille de gouttes (Équation 9) :

Équation 9

$$N(D) = N_0 e^{-\lambda D}$$

Avec :
λ une constante dépendante de l'intensité de précipitation,
N_0 une constante,
D le diamètre des gouttes (mm)

Cette distribution est représentée en Figure 61 pour des pluies de 5 mm/h et 20 mm/h. On notera que selon cette distribution, la grande majorité des gouttes ont un diamètre inférieur à 1 mm (cependant, il a été observé que la loi de Marshall Palmer tend à surestimer le nombre des très petites gouttes).

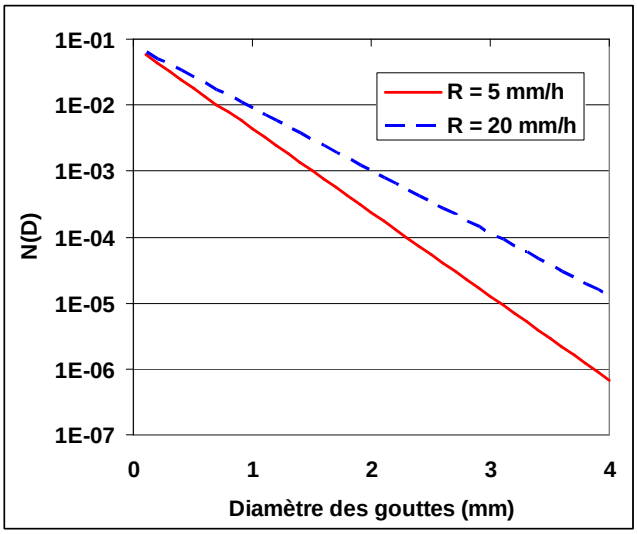


Figure 61 : Distribution granulométrique des gouttes de pluie d'après la relation de (Marshall and Palmer, 1948)

De nombreux auteurs ont établi une relation entre le diamètre moyen volumique des gouttes (moyenne pondérée par le volume des gouttes) et l'intensité de la pluie, du type (Équation 10) :

Équation 10

$$D_m = \alpha R^{\beta}$$

Avec :
D_m le diamètre moyen volumique des gouttes,
R l'intensité de la pluie
α et β des constantes

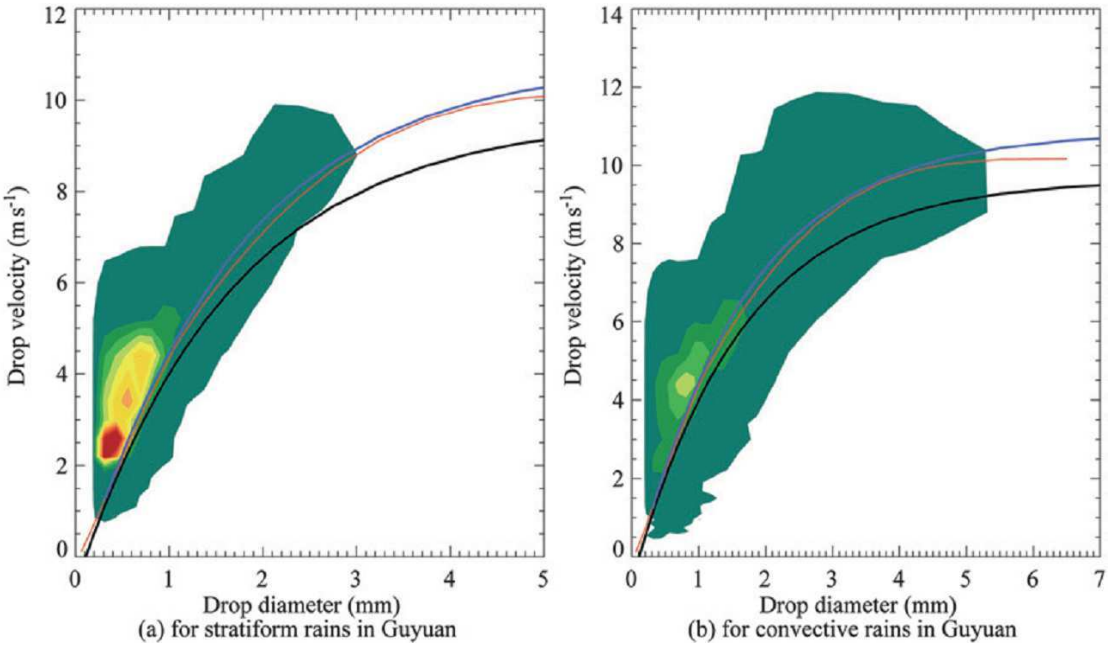
Les valeurs de α et β varient dans une large gamme suivant l'échantillon de données, et conduisent à des valeurs de D_m variant entre 0,5 et 2,1 mm selon l'ajustement, pour des intensités de pluie de l'ordre de 5 à 20 mm/h (Jayawardena and Rezaur, 2000; Niu et al., 2010).

Un autre paramètre important est la vitesse de chute des gouttes. Celle-ci a été étudiée depuis de nombreuses années par (Beard, 1976; Rosewell, 1986), les 2 articles faisant référence. Des études récentes (Reyssat, 2007; Niu et al., 2010) ont permis de bien visualiser l'évolution de la vitesse des gouttes en fonction de leur diamètre (Figure 62). Nous pouvons ainsi voir que pour des gouttes de l'ordre d'1 mm de diamètre, la vitesse de chute est de l'ordre de 3 à 4 m/s. Par ailleurs, la relation établie par (Ulbrich, 1983) est couramment utilisée pour calculer la vitesse de chute limite d'une goutte en fonction de son diamètre (Équation 11) :

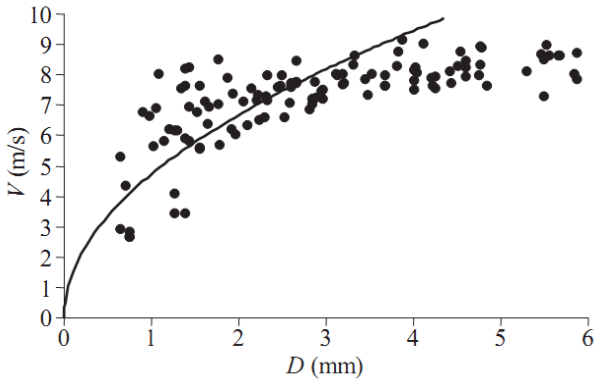
Équation 11

$$V(D) = 3{,}866 D^{0{,}67}$$

Avec :
V(D) la vitesse de chute limite de la goutte
D le diamètre de la goutte



(a) Résultats obtenus par (Niu et al., 2010), en trait plein rouge le modèle de (Beard, 1976)



(b) Résultats obtenus par (Reyssat, 2007)

Figure 62 : Relation entre le diamètre des gouttes et la vitesse de chute

Enfin, le système recherché doit permettre un arrosage homogène de la surface d'étude (de l'ordre de 1 m²), pour une gamme d'intensité de pluie comprise entre 5 mm/h et 20 mm/h, des tailles de gouttes correspondant aux valeurs observées à ces intensités (entre 0,8 et 1,2 mm).

II.1.2 Choix d'un simulateur de pluie

Simuler une pluie représente un défi qu'un certain nombre de chercheurs ont essayé de relever via deux approches différentes : la génération de gouttes par un système sous pression, et celle par une action gravitaire.

II.1.2.1 Simulateurs à haute pression

Ce type de simulateur de pluie a été employé par de nombreux auteurs (Asseline, 1997; Loch et al., 2001; Blanquies et al., 2003; Herngren et al., 2005; Ries et al., 2009; Perez-Latorre et al., 2010),

principalement pour l'étude de l'érosion des sols et le lessivage des routes. D'une manière générale, l'ensemble de ces auteurs ont utilisé des buses d'aspersion reliées à une pompe afin de maintenir le système sous pression. Ceci explique le fait que les intensités de pluie simulables via ce type de dispositif sont assez élevées pour l'Ile de France, souvent supérieures à 100 mm/h.

L'étude la plus récente menée par (Perez-Latorre et al., 2010) a cherché à étudier l'homogénéité d'aspersion d'un système sous pression. La Figure 63 présente le schéma du simulateur qui a été testé.

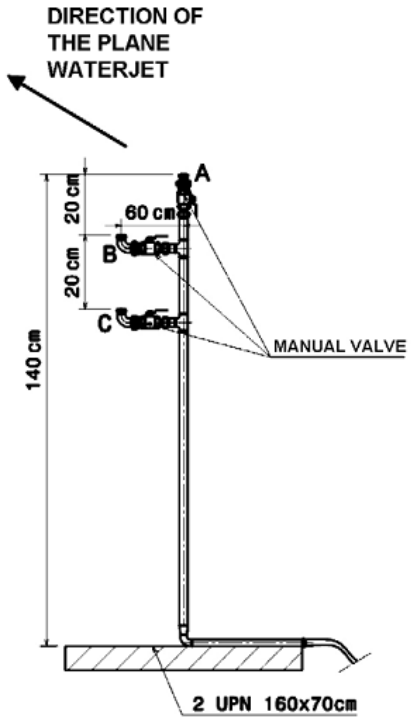


Figure 63 : Vue schématique du simulateur testé par (Perez-Latorre et al., 2010)

Ce simulateur, d'une taille assez imposante (surface aspergée de 1,44 m², pour une hauteur de l'appareillage de 1,4 m), a permis de simuler des pluies d'une intensité de 20 à 60 mm/h. Cependant, il est nécessaire d'utiliser trois appareils pour atteindre un arrosage homogène de la surface à l'intensité maximale, compliquant ainsi la mise en place du simulateur. Le coefficient d'uniformité de l'intensité (c'est-à-dire la capacité du système à fournir l'intensité désirée sur l'ensemble de la surface d'étude) a été mesuré entre 80% et 86%, à l'aide d'un réseau de pluviomètres placé sur la surface arrosée. Enfin, la taille des gouttes (comprise entre 0,5 mm et 2 mm) et leur énergie cinétique (10,1 J/m²/mm) correspondent à celles observées sur le site d'étude (en zone méditerranéenne) pour des pluies d'intensités inférieures à 20 mm/h.

II.1.2.2 Simulateurs gravitaires

Dans quelques cas d'études, la génération de pluies courantes de faibles intensités a été recherchée. Le choix de conception s'est alors porté vers une génération gravitaire des gouttes. Ce type d'installation est composé d'un réservoir d'eau équipé d'un maillage de seringues dans le fond, permettant la génération des gouttes sous l'action de la gravité. Ces systèmes peuvent être mis sous pression si nécessaire, afin d'augmenter l'intensité de la pluie. Cependant, une action gravitaire peut être suffisante. Un exemple de ce type de simulateur a été utilisé en Californie aux Etats-Unis, pour une étude du ruissellement dans les vignes (Battany and Grismer, 2000).

Dans ce type d'installation, la taille des gouttes n'est pas ajustable en fonction du débit. En effet, le diamètre des gouttes est imposé par le diamètre interne des seringues utilisées, la viscosité du fluide et la pression exercée par le fluide ou imposée au système. Il est donc difficile de simuler des pluies réalistes via ce dispositif. De plus, en sortie des seringues, les gouttes auront une trajectoire rectiligne vers le sol. Sans un mouvement d'agitation, les gouttes auront donc toujours le même point d'impact, ce qui est assez peu représentatif d'une pluie réelle. Enfin, dans l'exemple de (Battany and Grismer, 2000), la hauteur totale du simulateur est de 3,66 m. Ceci n'est clairement pas envisageable au laboratoire.

II.1.2.3 Le disque tournant pour générer la pluie : choix et justification

Nos recherches nous ont orientées vers une troisième technique de génération de gouttes, peu utilisée jusqu'à présent pour la simulation de pluie, et qui présente de nombreux avantages par rapports aux autres simulateurs. Il s'agit du générateur de gouttes par disque tournant. Cet appareil a été mis au point par l'entreprise Sprai SAS. Il s'agit d'un disque motorisé et alimenté en eau en son centre. La force centrifuge liée à la rotation du disque expulse l'eau en périphérie pour former les gouttes, comme illustré sur la Figure 64.

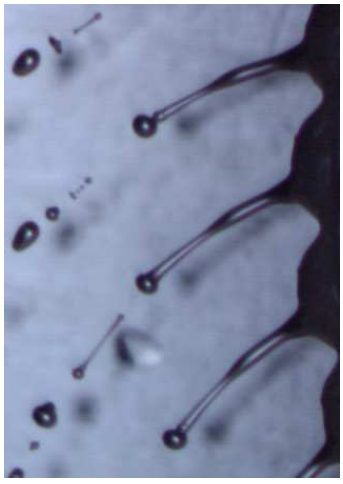


Figure 64 : Photographie de la génération de gouttes en périphérie d'un disque tournant (source Sprai)

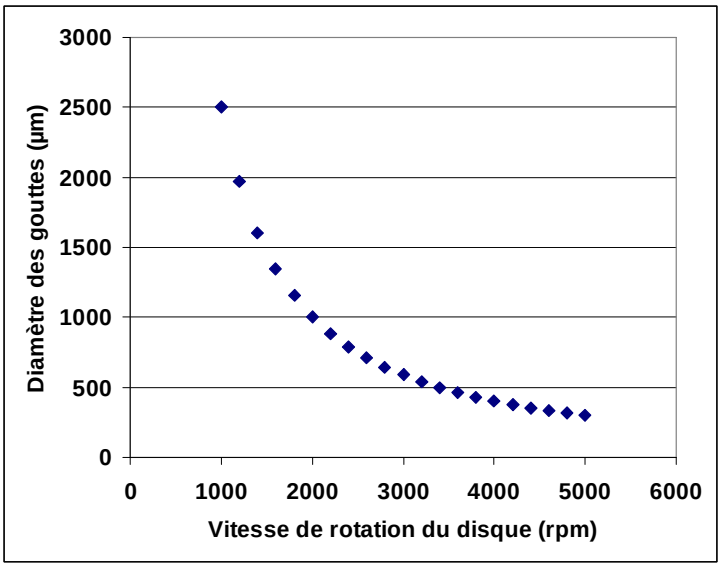
La taille des gouttes générées est fonction du débit d'alimentation du disque et de sa vitesse de rotation. Les gouttes sont d'autant plus petites que la vitesse de rotation est élevée. Dans le cas du simulateur de pluie qui a été utilisé, la relation liant la taille des gouttes au débit et à la vitesse de rotation du disque est donnée par (Équation 12) :

Équation 12

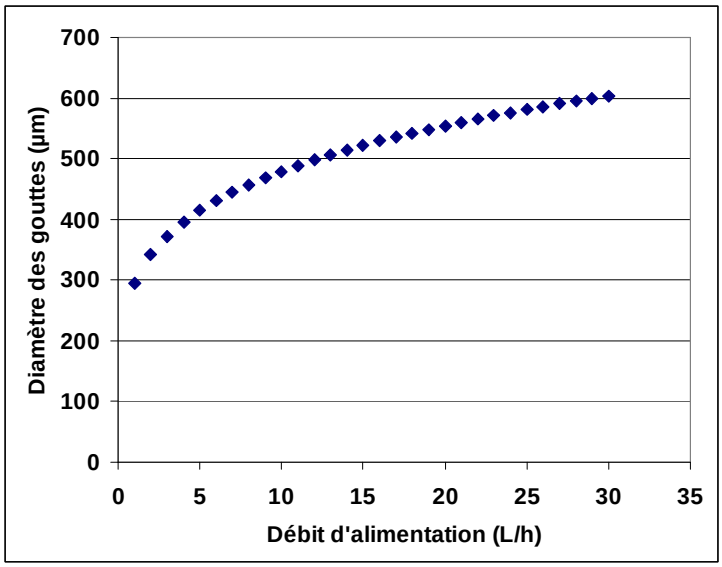
$$D_g = 14086135 \times \frac{Q^{0,21}}{N^{1,32}}$$

Avec :
Dg le diamètre des gouttes (µm),
Q le débit d'alimentation du système (L/h),
N la vitesse de rotation du disque (rpm)

Il résulte de cette équation une variation de la taille des gouttes produites que l'on peut tracer d'une part à débit constant, et d'autre part à vitesse de rotation constante. La Figure 65 représente l'évolution de la taille des gouttes. Nous pouvons voir que ce système permet de générer une grande gamme de tailles de gouttes (typiquement, de 0,3 mm à 2,5 mm), pour des débits très variés. Aussi, en adaptant la vitesse de rotation du disque, il sera possible de produire des gouttes adaptées à l'intensité désirée.



(a) A débit constant (10 L/h)



(b) A vitesse de rotation constante (3500 rpm)

Figure 65 : Evolution de la taille des gouttes générées par un disque tourant (a) à débit constant, (b) à vitesse de rotation constante

Contrairement à la pluie naturelle, la distribution des tailles de gouttes générées par le disque tournant n'est que faiblement polydispersée. D'après les données fabricant, cette distribution serait décrite par une loi de Gauss avec un écart type relatif (σ/D_m) de l'ordre de 0,15 à 0,30.

Le système qui a été conçu par Sprai SAS pour les besoins de cette étude est présenté dans la Figure 66.



Figure 66 : Photographie de la tête d'aspersion du simulateur de pluie à disque tournant

La forme du disque permet d'asperger une bande au sol d'une largeur d'une trentaine de centimètres, lorsque le disque est positionné perpendiculairement au sol, à environ 1 m de hauteur. En effet, un disque plat positionné perpendiculairement au sol n'arroserait qu'une ligne. Ici, la forme en biseau du disque élargit cette ligne pour former une bande d'aspersion. La largeur de la zone arrosée peut ensuite être augmentée en inclinant le disque.

L'intensité de la pluie simulée varie en fonction du débit de la pompe et de la surface aspergée. La surface aspergée dépend elle de la hauteur de la tête d'aspersion par rapport au sol, et de l'angle de celle-ci. En effet, plus la tête sera placée en hauteur et plus la surface arrosée sera étendue. De même, plus la tête d'aspersion aura un angle important par rapport à l'horizontale, et plus la surface augmentera. Ce phénomène est schématisé dans la Figure 67.

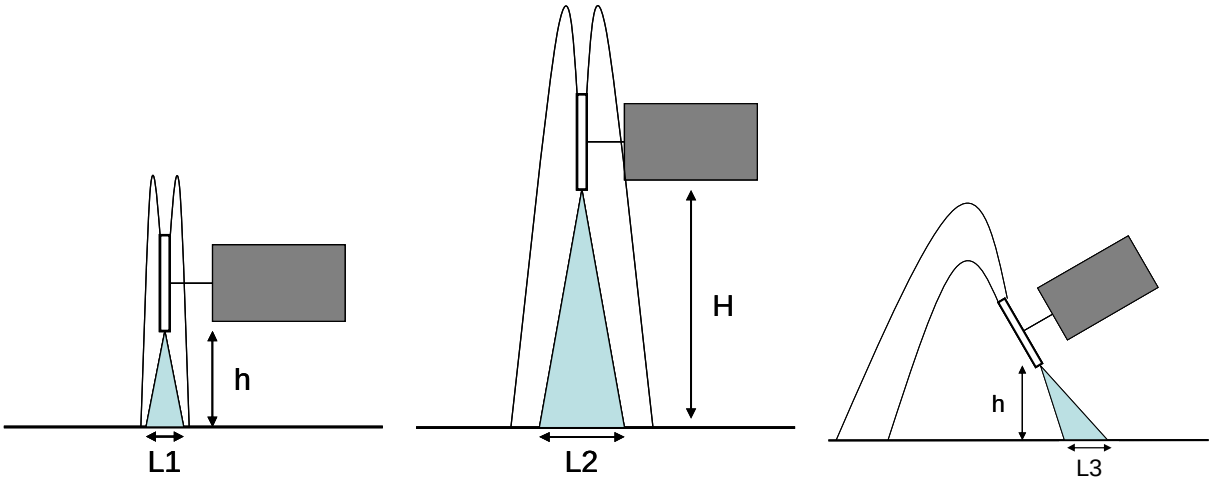


Figure 67 : Impact de la mise en place de la tête de simulation sur la surface aspéergée

II.2 Nature de l'eau de pluie synthétique

La qualité de l'eau de pluie en région parisienne a été étudiée par (Garnaud, 1999), données reprises récemment (Robert-Sainte, 2009). La pluie est caractérisée par une faible teneur en ions, et un pH proche de la neutralité, légèrement acide. Dans le cadre des analyses laboratoire, une eau de pluie synthétique a été fabriquée. Pour cela, une eau minérale (Volvic) a été diluée 21 fois à l'aide d'une eau osmosée, produite par une osmose inverse. Les concentrations en ions de cette eau diluée sont présentées dans le Tableau 39. Les concentrations en ions ont été calculées via les valeurs déclarées par Volvic.

Tableau 39 : Minéraux majeurs dans l'eau de Volvic (brute et diluée) et l'eau de pluie

Minéraux	Concentration eau Volvic (mg/L)	Concentration eau Volvic diluée (mg/L)	Concentration pluie en milieu urbain (Garnaud, 1999) (mg/L)
Calcium Ca^{2+}	11,5	0,55	0,7
Magnésium Mg^{2+}	8	0,38	-
Sodium Na^{+}	11,6	0,55	0,6
Potassium K^{+}	6,2	0,29	0,5
Sulfates SO_4^{2-}	8,1	0,38	1,2
Carbonates HCO_3^{-}	71	3,4	3,5
Nitrates NO_3^{-}	6,3	0,29	-
Chlorures Cl^{-}	13,5	0,64	1,8
Silice	31,7	1,5	-
Fluor	0,22	0,01	-
TOTAL	***168***	***8***	***8,3***

La comparaison entre les différentes concentrations montre une bonne concordance de l'eau utilisée par rapport aux résultats de (Garnaud, 1999). En effet les ions majoritaires sont présents dans un ordre de grandeur tout à fait semblable à l'eau de pluie réelle, principalement pour les carbonates (à 3% près), le sodium et le calcium (respectivement à 8% et 22% près). Les concentrations en chlorures et sulfates sont environs 3 fois inférieures à l'eau de pluie réelle. Cependant, d'autres ions sont présents sans que les données ne soit disponibles pour l'eau de pluie. Au final, la concentration totale en ion dans l'eau synthétique est identique à l'eau de pluie naturelle, à 4% près. Enfin, concernant le pH, des mesures régulières sur l'eau synthétique ont montré que la valeur est proche de la neutralité, comme on peut le voir dans la Figure 68 qui résume l'évolution au cours des tests.

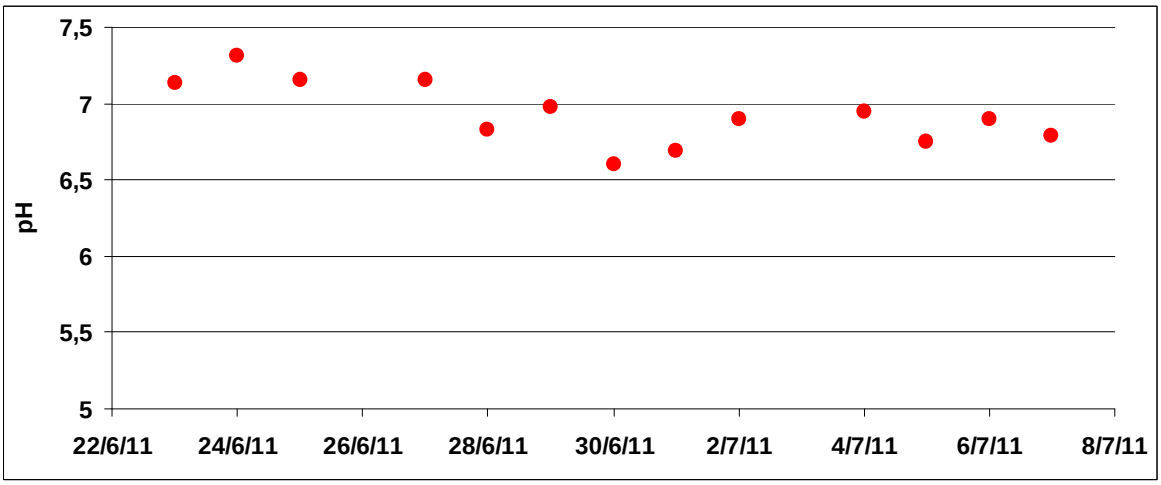


Figure 68 : Evolution du pH de l'eau synthétique durant l'ensemble des tests au laboratoire

II.3 Scénarios de pluie et montage expérimental

Nous avons fait le choix d'utiliser des pluies d'une intensité constante. En effet, afin de visualiser uniquement l'impact du traitement ou du matériau, il est nécessaire de s'affranchir de l'influence de l'intensité de la pluie, ce qui est rendu possible en utilisant une intensité constante. Par ailleurs, l'arrosage a été réalisé en continu. Ce choix a été fait dans le but d'écarter les phénomènes de reconstitution du stock de surface lors du séchage qui a été décrit dans la Figure 36. La hauteur totale de chaque arrosage a été de 40 mm (soit 8 h de test). Cette hauteur correspond au domaine où l'évolution des concentrations sur les bancs d'essais neufs a été la plus importante et la plus rapide. En effet, cette hauteur d'eau correspond à la première exponentielle, qui est très marquée (Figure 53). De plus, nous avons cherché à visualiser plus finement l'évolution de l'émission dans cette période, en échantillonnant de façon plus rapprochée que pour les bancs d'essais. Nous avons donc procédé à la collecte des échantillons sur des hauteurs cumulées de 5 mm (soit 1 h). Les hauteurs d'eau échantillonnées ont donc été les suivantes : 0 - 5 mm ; 5 - 10 mm ; 15 - 20 mm et 35 - 40 mm. Sur une échelle de temps, les prélèvements ont été réalisé comme suit : 0 - 1 h ; 1 h - 2 h ; 3 h - 4 h ; 7 h - 8 h.

Pour mener les tests, les tuiles ont été disposées dans une enceinte de simulation, alignées en léger retrait par rapport à la tête d'aspersion. Chaque tuile a été disposée sur un support, permettant un angle d'exposition de 40°, identique aux bancs d'essais. La Figure 69 illustre la mise en place des tuiles.

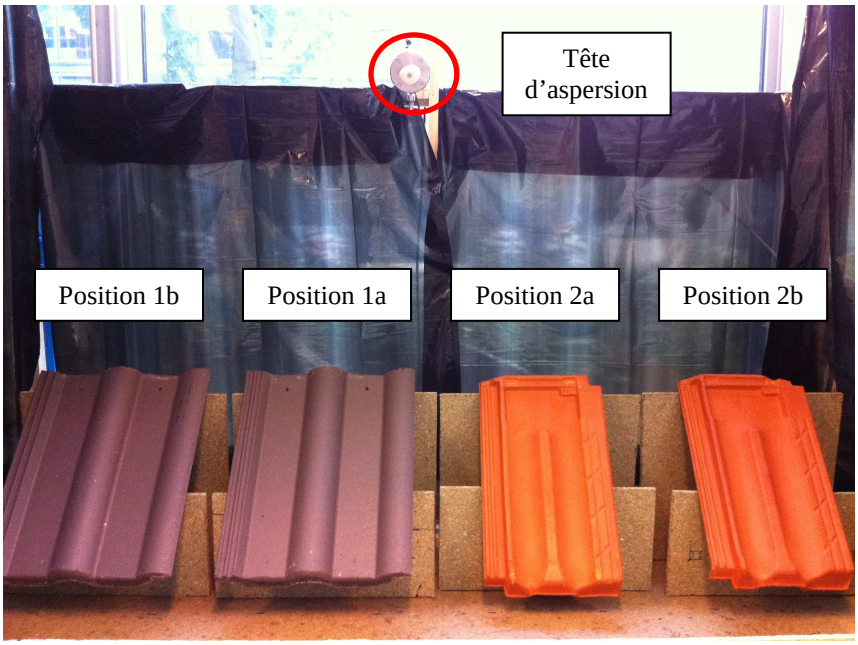


Figure 69 : Photographie de la mise en oeuvre des tuiles

Chaque test a été réalisé en duplicat, de telle sorte que les tuiles identiques soient positionnées du même côté de la tête de simulation comme illustré par la Figure 69.

Pour l'échantillonnage, la récupération de l'eau de ruissellement a été effectuée à l'aide de récipients en verre placés au bas des tuiles, tels des gouttières de récupération. Nous avons prêté attention à ce que l'eau de pluie émise par la tête de simulation ne pénètre pas directement dans le bac de collecte. Pour cela, des caches ont été mis en place pour les tuiles beaucoup moins larges que les bacs (Figure 70).



Figure 70 : Flacons de récupération de l'eau de ruissellement

Pour la mise en place de la tête de simulation nous avons choisi une hauteur de 0,935 m au sol, et un angle de 7,25°. Une vue schématique de profil à l'échelle 1/10 est disponible dans la Figure 71.

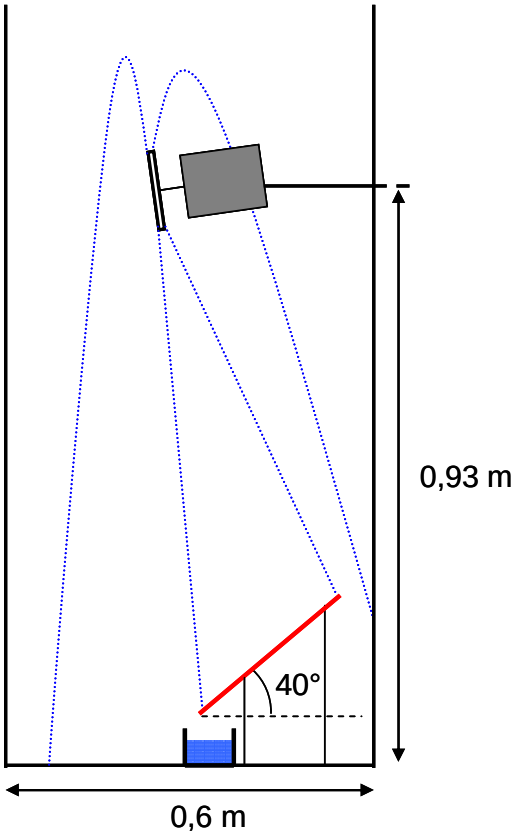


Figure 71 : Schéma de la vue de profil de l'installation (échelle 1/10)

II.4 Etalonnage du simulateur

II.4.1 Homogénéité de l'aspersion

Pour générer de la pluie, il est important que la surface soit arrosée de manière homogène. Certaines équipes de chercheurs ont ainsi présenté des résultats d'homogénéité des simulateurs utilisés (de types asperseur haute pression) pour discuter de leur qualité (Ries et al., 2009; Perez-Latorre et al., 2010). Ces chercheurs ont procédés à l'aide de pluviomètres placés sur la surface arrosée, ou via des flacons de récupération, afin de contrôler l'intensité du simulateur. Ils montrent ainsi que l'aspersion est homogène sur la surface.

Pour visualiser la surface d'aspersion et vérifier son homogénéité, un maillage de flacons a été disposé sur la surface arrosée. Ce maillage permet de vérifier le volume précipité en chaque point. Le dispositif expérimental utilisé est présenté dans la Figure 72.



Figure 72 : Maillage réalisé pour l'étude de l'homogénéité de l'aspersion

Le maillage choisi était composé de 56 points, disposés tous les 10 cm en largeur et tous les 20 cm dans la longueur. La pluie utilisée avait une intensité de moyenne 10 mm/h pour une durée du test d'une heure. Les résultats obtenus sont exprimés en intensité (mm/h) et présentés dans la Figure 73.

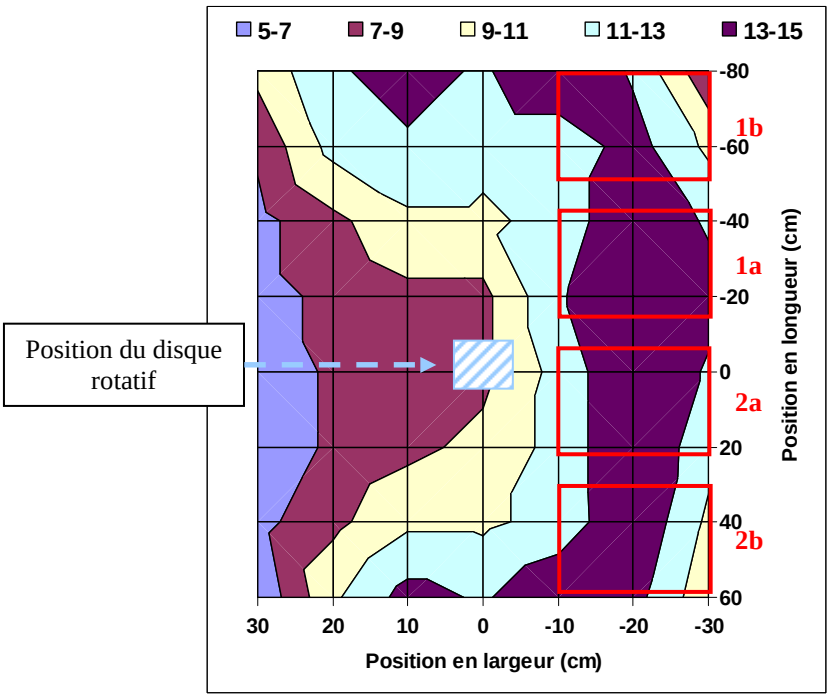


Figure 73 : Résultats de l'homogénéité du simulateur (tête d'aspersion en 0;0, en rouge)

Le résultat du test montre que la surface totale arrosée n'est pas homogène. Cependant, l'aspersion crée une bande homogène à l'arrière de la tête d'aspersion (intensité comprise entre 11 mm/h et 15 mm/h). Par conséquent, afin de se placer dans les conditions les plus favorables d'homogénéité, nous avons décidé de placer les tuiles en retrait du simulateur, alignées dans la longueur et symbolisé par les rectangles rouges sur la Figure 73.

II.4.2 Paramètres microphysiques de la pluie simulée

Une fois l'installation finalisée, nous avons choisi les paramètres du simulateur, afin de générer des gouttes ayant des caractéristiques proches de pluies réelles. Le Tableau 40 rassemble les valeurs de débit et de rotation du disque, ainsi que les caractéristiques des gouttes formées. Les gouttes générées sont plutôt petites (moins d'1 mm de diamètre), avec une vitesse de sortie assez importante. En effet, compte tenu des intensités choisies, il a été nécessaire de faire un compromis entre la taille des gouttes et la vitesse en sorti du disque, de façon à obtenir une surface arrosée d'une aire suffisante pour pouvoir réaliser 4 tests à la fois. Toutefois, étant donné l'incertitude sur la relation entre la taille des gouttes et l'intensité de la pluie (qui dépend de la technique de mesure de la taille et du type de pluie considérée), ces valeurs ne semblent pas aberrantes.

Tableau 40 :Paramètres du simulateur et caractéristiques des gouttes formées

Débit de la pompe (L/h)	Rotation du disque (rpm)	Diamètre des gouttes (mm)	Vitesse en sortie de disque (m/s)
6,1	3000	0,530	5,5
24,4	3000	0,709	5,5

Par ailleurs, la vitesse des gouttes en sortie du disque (5,5 m/s) est supérieure aux valeurs de la littérature, pour des gouttes de diamètres inférieurs au millimètre (de l'ordre de 3 à 4 m/s, Figure 62). Cependant, les gouttes vont être freinées dans leur chute par les forces de frottements .Un calcul théorique de l'évolution de la vitesse d'une goutte sphérique de diamètre 0,53 mm (respectivement 0,7 mm) sous l'effet combiné des forces de gravité et de frottement montre que :

- Dans le cas d'une goutte émise verticalement vers le bas depuis une hauteur h = 0,9 m avec une vitesse d'émission de 5,5 m/s, la vitesse de chute au niveau du sol est de l'ordre de 2,4 m/s (respectivement 2,9 m/s), très proche de la vitesse de chute limite de 2,3 m/s (respectivement 2,7 m/s),

- Dans le cas d'une goutte émise verticalement vers le haut, la vitesse au moment de l'impact au sol est égale à la vitesse de chute limite. Ceci est cohérent avec les résultats de (Reyssat, 2007) qui montre que des gouttes d'un diamètre de l'ordre de 1 mm atteignent leur vitesse terminale en 0,3 s (soit environ 50 cm).

III. Résultats

III.1 Intensités apparentes appliquées aux tuiles de tests

Au niveau de chaque emplacement de tuile (présentés dans la Figure 69), nous avons mesuré l'intensité de pluie reçue. Cette intensité mesurée sera appelé « intensité apparente » (I_{app}). Les tuiles ont été arrosées avec les pluies utilisées pour les tests (6,1 L/h et 24,4 L/h). L'intensité apparente a ensuite été calculée en prenant en compte la surface projetée de la tuile et le volume collecté durant le temps du test, et ce pour chaque position. Pour la mesure, nous avons utilisé 2 méthodes :

- Remplacer la tuile par une plaque métallique de même surface (pour les tuiles terre cuite anciennes) ou recouvrir les tuiles d'aluminium (ce qui permet d'obtenir un coefficient de ruissellement proche de 1).

- Considérer le volume ruisselé durant la 8ème heure d'arrosage lors des tests de lessivage du benzalkonium (ce qui permet de s'affranchir de l'absorption d'eau initiale).

Les résultats sont présentés dans le Tableau 41 et le Tableau 42.

Tableau 41 : Intensités apparentes pour chque tuile des tests laboratoire (débit de 6,1 L/h, moyenne ± écart type)

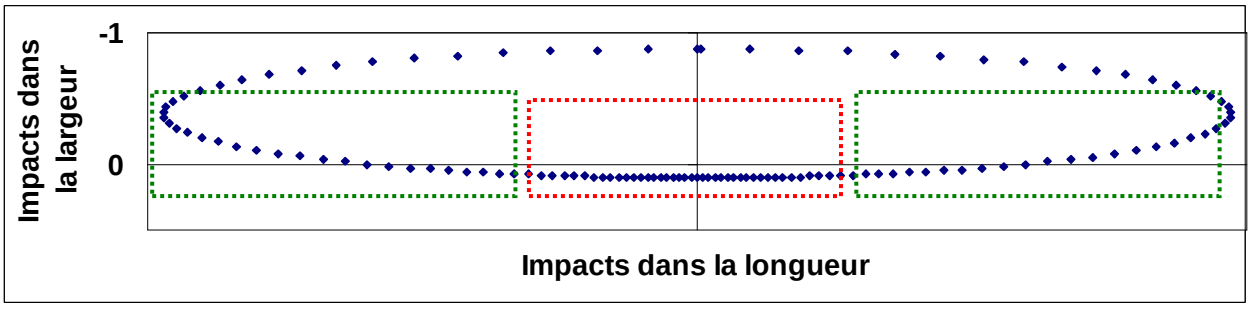
Type de tuile	Surface (m²)	Intensité de pluie reçue pour chaque position			
		1b	1a	2a	2b
Terre cuite ancienne[(a)]	0,03	6,3 ± 0,4	8,8 ± 0,3	9,1 ± 0,3	6,9 ± 0,3
Terre cuite naturelle aluminisée[(b)]	0,075	-	-	5,2 ± 0,1	6,1 ± 0,1
Terre cuite après 8 h de pluie		5,4 ± -	5,8 ± -	5,6 ± 0,2	5,7 ± 0,5
Terre cuite siliconée	0,058	6,4 ± 0,2	7,2 ± 0,4	7,1 ± 0,8	6,7 ± 0,5
Béton aluminisé[(b)]	0,106	5 ± 0,1	5,2 ± 0,1	-	-
Après 8 h de pluie		6 ± 0,3	6,4 ± 0,3	5,6 ± -	6,4 ± -

Note : [(a)] Pour ces tuiles, nous avons utilisé une plaque en métal de surface équivalente
[(b)] Les tuiles aluminisées sont des tuiles recouvertes d'aluminium

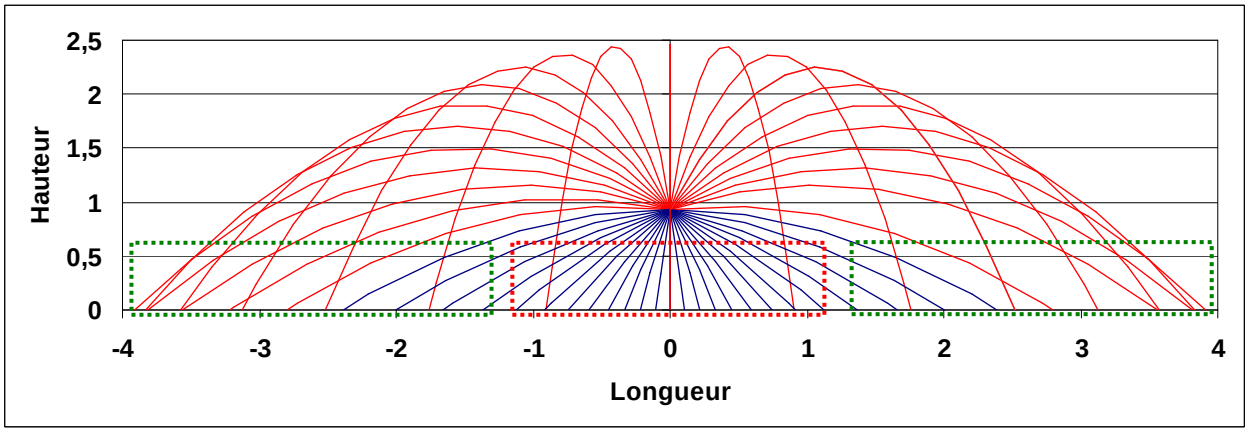
Tableau 42 : Intensités apparentes pour chque tuile des tests laboratoire (débit de 24,4 L/h)

Type de tuile	Surface (m²)	Intensité de pluie reçue pour chaque position			
		1b	1a	2a	2b
Terre cuite ancienne	0,03	-	-	24,2 ± 1	16,4 ± 0,2
Béton ancien	0,106	17,5 ± 1,4	17,9 ± 1,4	-	-

Pour chaque position, l'intensité reçue est bien constante dans le temps, comme en témoignent les écarts types très faibles. Cependant, ces résultats illustrent le fait que les deux positions situées au plus proche de la tête d'aspersion (1a et 2a) reçoivent plus d'eau que les positions en périphéries (1b et 2b). En effet au droit de la tête d'aspersion, la trajectoire des gouttes est la plus courte, la densité de goutte par unité de surface est donc maximale. Lorsque l'on s'éloigne latéralement de la tête, les trajectoires sont plus longues, et les gouttes dispersées sur une plus grande surface. Ce phénomène a été schématisé dans la Figure 74. Cette figure représente les points d'impacts et les trajectoires des gouttes issues d'un disque plat. Pour cette représentation, le dispositif a été placé à 0,93 m de hauteur, et avec un angle de 7,25°, ce qui correspond aux valeurs réelles de mise en place du simulateur (placé en 0;0 sur le graphique). Les forces de frottement ont été négligées dans ce calcul, qui surestime donc la distance parcourue par les gouttes. La représentation obtenue en (a) de la densité d'impact de gouttes est cependant cohérente avec les mesures de distribution spatiale des intensités de pluie présentée en Figure 73. Les encadrées rouges représentent les positions 1a et 2a, alors que les encadrés verts symbolisent les positions 1b et 2b.



(a) Vue de dessus



(b) Vue de face

Figure 74 : Représentation théorique des impacts et des trajectoires des gouttes issues d'un disque tournant (a) vue de dessus, (b) vue de face

Pour chaque tuile, nous pouvons calculer la hauteur de pluie cumulée précipitée lors de chaque temps de prélèvement. Ceci est rapporté dans le Tableau 43.

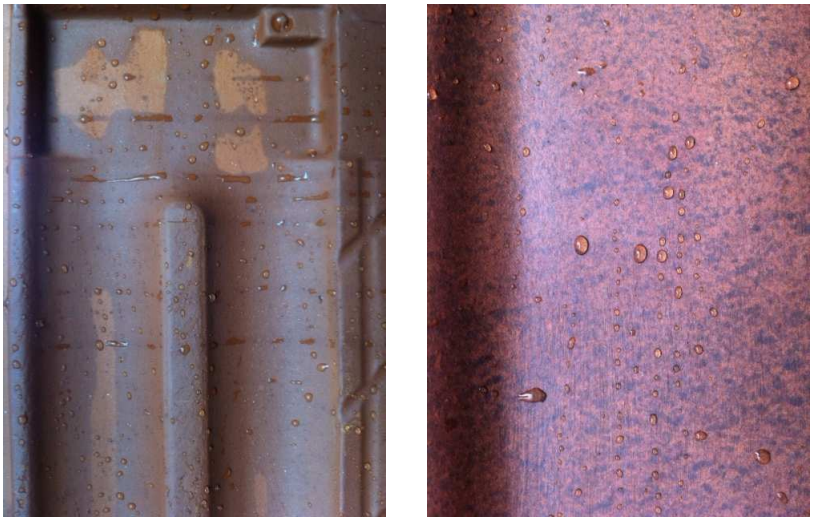
Tableau 43 : Hauteurs de pluie cumulée (mm) à chaque temps de prélèvement

		6,1 L/h				24,4 L/h			
	Temps de prélèvement	**1 h**	**2 h**	**4 h**	**8 h**	**15 min**	**30 min**	**1 h**	**2 h**
Hauteur moyenne précipitée pour chaque matériau	Terre cuite ancien	7,8	15,6	31,2	62,4	5	10	20,1	40,2
	Terre cuite naturelle	5,5	11	22	44	-	-	-	-
	Terre cuite siliconée	6,9	13,8	27,6	55,2	-	-	-	-
	Béton	6,1	12,2	24,4	48,8	4,4	8,9	17,7	35,4

III.2 Comportement des matériaux au mouillage

Les matériaux utilisés lors des analyses laboratoires sont divers en termes de composition et d'états de surface. Il est ainsi possible de distinguer une surface peinte pour le béton, siliconée pour l'une des terre cuite et sans traitement de surface pour l'autre terre cuite (d'où son appellation « naturelle »). Ceci peut avoir des conséquences quant à l'absorption du produit ainsi que de l'eau de pluie, la dynamique de lessivage pourra donc s'en trouver modifiée. Ainsi les tuiles terre cuite naturelles et siliconées présentent un comportement très différent. Les premières absorbent une fraction de l'eau lors de l'aspersion (visible par un brunissement de la surface de la tuile), tandis

que le siliconage de la surface des secondes tuiles leur confère une grande imperméabilité via la création d'un effet perlant de l'eau en surface, visible sur la Figure 75.



Tuile naturelle Tuile siliconée

Figure 75 : Etat de surface des tuiles terre cuite après un mouillage

Aussi, afin de caractériser les tuiles qui ont été utilisées, un test d'absorption initiale en eau a été réalisé. Pour cela la surface extérieure des tuiles a été immergée pendant 1 et 5 minutes, et la masse d'eau absorbée a été mesurée par pesées, et ramenée à 1 m² de toiture. Les tests ont été menés sur toutes les tuiles, en duplicat. Les résultats de l'absorption de l'eau sont rassemblés dans le Tableau 44 (moyenne d'un duplicat). Les valeurs ont été mesurées à l'échelle d'une tuile, et rapportée à 1 m² de toiture.

Tableau 44 : Absorption initiale en eau des tuiles utilisées pour les analyses laboratoire

Tuile	Volume d'eau absorbée en 1min (mL/m²)	Volume d'eau absorbée en 5min (mL/m²)
Béton Neuf	144	180
Terre Cuite Siliconée	66	66
Terre Cuite Naturelle	152	304
Béton ancien	180	252
Terre Cuite ancienne	523	916

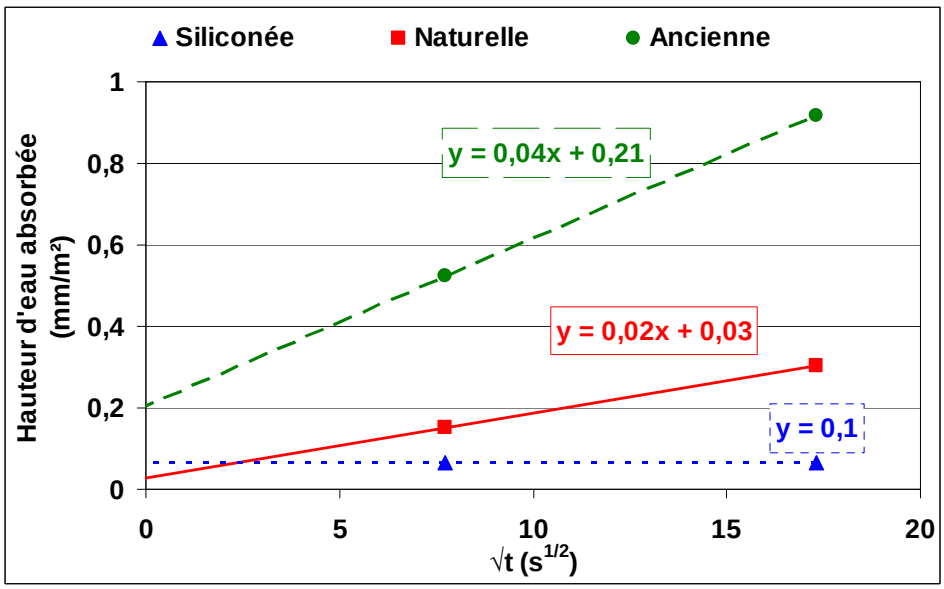
Ce test d'absorption initiale en eau montre que les tuiles siliconées n'absorbent que très peu d'eau (66 mL par m²) et uniquement au cour de la première minute. A contrario les tuiles terre cuite anciennes absorbent non seulement un volume plus important d'eau (jusqu'à environ 1 L par m² en 5 minutes), mais aussi de manière plus prolongée dans le temps, l'absorption étant toujours

importante après 5 minutes. Ceci est visible de manière moins prononcée pour la terre cuite naturelle, qui est intermédiaire entre les tuiles siliconées et anciennes (300 mL d'eau absorbée en 5 minutes).

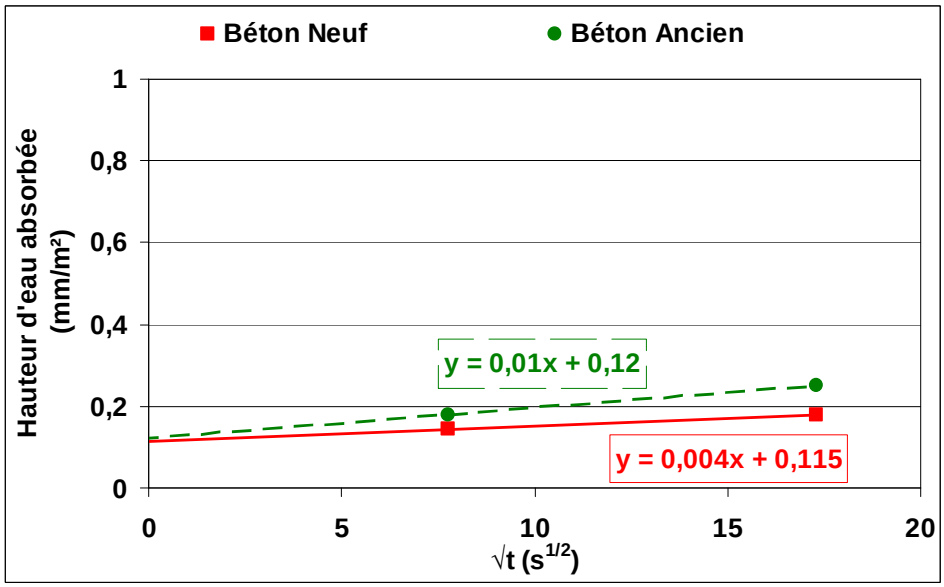
Le volume d'eau absorbé lors de l'immersion de la face supérieure de la tuile peut être divisé en 2 parties :

- Le volume d'eau qui adhère à la surface de la tuile (les tuiles ayant été égouttées mais pas essuyées),
- Le volume d'eau absorbé par capillarité. Ce volume augmente au cours du temps. D'après les lois de la capillarité, le volume d'absorption initiale est une fonction linéaire de la racine carrée du temps : $\Delta M = \alpha\sqrt{(t)}$.

Aussi, nous avons tracé les graphiques d'évolution du volume d'eau absorbé en fonction de la racine carrée du temps. Ceci est présenté dans la Figure 76. Sur ces graphiques, l'ordonnée à l'origine peut être interprétée comme le volume d'eau ayant adhéré à la surface de la tuile, et la pente correspond au coefficient d'absorption capillaire α. α est plus faible pour le béton que pour la terre cuite, du fait que les pores du béton sont beaucoup plus fins (0,001 µm à 0,1 µm contre 2 µm à 15 µm pour la terre cuite), l'absorption sera donc beaucoup plus lente. α est plus élevé pour les matériaux anciens (surtout pour la terre cuite) d'un facteur pouvant atteindre 6. Il semble que l'usure de surface permette une plus grande absorption d'eau. Sur la tuile siliconée, il semble que l'absorption en eau soit impossible, ce qui est visible dans la Figure 75 qui montre l'effet perlant en surface.



(a) Tuiles terre cuite



(b) Tuiles béton

Figure 76 : Evolution du volume d'eau absorbé en fonction de la racine carrée du temps (a) pour les tuiles terre cuite et (b) pour les tuiles béton

Au final, non seulement les matériaux utilisés n'ont pas le même comportement au mouillage, mais en plus les tuiles d'un même matériau ont des absorptions spécifiques, dépendantes de leur état de surface. Il est ainsi possible de classer les tuiles selon leur imperméabilité : terre cuite siliconée > béton neuf > béton ancien > terre cuite naturelle > terre cuite ancienne.

Il est également intéressant de mettre en relation ce comportement d'absorption initiale avec la formation du stock de benzalkonium lors de l'épandage :

- Tuile siliconée : Il n'y a pas d'absorption capillaire. Aussi, un faible volume d'eau adhère à la tuile, l'excédent va donc s'écouler sur une toiture en pente. Dans le cas des essais en laboratoire qui ont été pratiqué, le volume de produit va sécher en surface du fait que la tuile a été maintenue parfaitement horizontale pour éviter les pertes.

- Tuile béton : L'absorption capillaire est très lente, mais le volume d'eau adhérant à la surface est assez important (0,1 mm). Aussi, il pourra se former un stock important de benzalkonium en surface.

- Tuile naturelle : Très peu d'eau adhère en surface (moins de 0,03 mm). L'eau va pénétrer par capillarité. Aussi, le stock de benzalkonium formé sera potentiellement plus en profondeur que pour les précédents matériaux.

- Tuile terre cuite ancienne : Les pertes initiales lors du mouillage sont importantes, et l'absorption capillaire est très rapide. Aussi, le stock sera, comme pour la tuile naturelle, potentiellement entraîné dans le matériau.

III.3 Concentrations dans le ruissellement et masses lessivées

III.3.1 Calcul des concentrations et des masses émises par le matériau

Lors des tests en pluie simulées, chaque échantillonnage a permis de mesurer le volume d'eau ruisselé à la surface des tuiles, ainsi que la concentration en benzalkonium dans cette eau. Pour les tuiles siliconées et naturelles, la surface totale de la tuile n'a pas été traitée, il y a donc une fraction de l'eau collectée qui a ruisselé sur une surface non traitée. Ceci n'influence en rien la masse de benzalkonium lessivée, mais il a été nécessaire de recalculer la concentration émise par la surface traitée de la tuile, qui sera appelée $[Benzal.]_{vraie}$. Au final, chaque concentration a été calculée selon la formule (Équation 13) :

Équation 13

$$[Benzal.]_{vraie} = [Benzal.]_{mesurée} \times \frac{S_{totale}}{S_{traitée}}$$

Avec :
$[Benzal.]_{vraie}$ la concentration en benzalkonium émise par la surface traitée
$[Benzal.]_{mesurée}$ la concentration en benzalkonium mesurée dans l'eau collectée
S_{totale} la surface de la tuile
$S_{traitée}$ la surface de la tuile traitée

Ainsi, dans la suite des résultats, chaque concentration a été corrigée via cette méthode, afin de visualiser précisément la concentration à l'aval des tuiles. Les résultats seront exprimés en moyenne des $[Benzal.]_{vraie}$ pour les 2 positions, chaque test étant réalisé en similaire sur 2 tuiles.

En ce qui concerne la masse de benzalkonium émise, celle-ci sera exprimée en gramme de benzalkonium émis par mètre carré de surface de toiture traitée (g/m²). En effet, les tuiles terre cuite naturelles et siliconées sont des tuiles dite « à emboitement ». C'est-à-dire qu'une partie de la tuile bénéficie d'un design particulier, qui permet lors de la mise en place de la toiture d'améliorer l'étanchéité et le maintien des tuiles les unes aux autres (visible sur la partie haute des tuiles dans le Tableau 37). Par conséquent, l'ensemble de la tuile n'est pas traitée sur une toiture réelle, du fait que les zones d'emboitement seront cachées. Lors du traitement, nous avons fait attention à ne pas traiter ces zones, pour ne tenir compte que de la surface de tuile utile. Au final, le résultat d'émission sera donc bien en liaison avec la surface de la tuile traitable.

III.3.2 Impact du matériau

III.3.2.1 Impact du matériau sur la concentration dans le ruissellement

Pour ces résultats, les niveaux de concentrations issus de l'ensemble des tests ALN ont été utilisés, sur les matériaux neufs et anciens. La représentation graphique des résultats est présentée dans la Figure 77. De la même manière que pour les bancs d'essais, l'échelle des ordonnées est logarithmique, chaque trait horizontal représente la hauteur d'eau ruisselée cumulée (calculée à partir des intensités apparentes). Pour chaque matériau, la concentration rapportée est la moyenne du duplicat ainsi que les 2 valeurs obtenues.

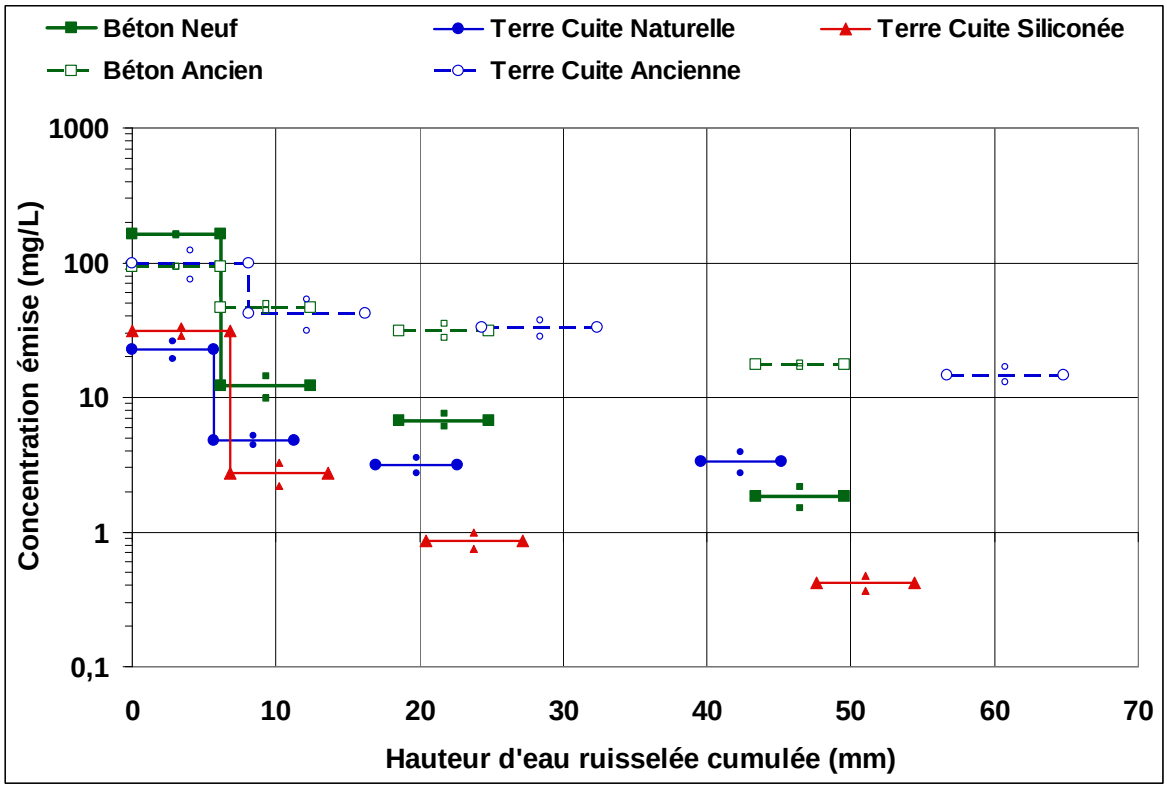


Figure 77 : Evolution de la concentration en benzalkonium

Pour les 5 premiers millimètres, la concentration en benzalkonium à l'aval des tuiles béton neuves est 5 à 6 fois plus forte qu'à l'aval des autres tuiles neuves (siliconées et naturelles), à 162 mg/L. Les niveaux de concentrations pour les 2 types de tuiles terre cuite neuves sont proches : 23 mg/L pour les tuiles naturelles et 31 mg/L pour les tuiles siliconées. Ceci montre que malgré une absorption initiale en eau très faible (qui aurait pu créer un important stock en surface facilement mobilisable), les tuiles siliconées n'ont pas été les tuiles les plus lessivées. Il existe donc un autre mécanisme lié au lessivage. Pour les matériaux anciens, la concentration dans le premier lessivage est très forte (99 mg/L pour le béton et 93 mg/L pour la terre cuite), et supérieure aux tuiles neuves en terre cuite.

Dans les millimètres suivants, nous pouvons constater que l'émission du benzalkonium diminue pour l'ensemble des matériaux. Après 8 h d'arrosage, les concentrations ne sont plus que de 0,4 mg/L pour la terre cuite neuve siliconée, 2 mg/L pour le béton et 3 mg/L pour la terre cuite naturelle. Pour les matériaux anciens, la diminution de la concentration est beaucoup plus faible (inférieure à 1 ordre de grandeur contre 1 à 2 pour les matériaux neufs) et similaire entre le béton ancien et la terre cuite. Les concentrations finales sont de 17 mg/L pour le béton ancien, et 15 mg/L pour la terre cuite ancienne.

Concernant la dynamique d'évolution de la concentration en benzalkonium, nous constatons une grande similarité entre les tuiles béton neuves et les tuiles terre cuite siliconées. L'abattement de la concentration est très rapide dans les premiers millimètres, suivi par une diminution plus douce durant les millimètres suivants. Pour la terre cuite neuve naturelle nous pouvons voir que l'abattement de la concentration est rapide durant les premiers millimètres, mais que l'évolution dans les 3 derniers points de prélèvement est beaucoup plus lente, et très similaire à celle des tuiles anciennes. Il semble donc que le mécanisme d'émission du benzalkonium à long terme de la terre cuite naturelle soit très proche des tuiles anciennes.

L'ensemble de ces résultats a permis de regrouper les tuiles en 2 familles :

- Les tuiles béton neuves et terre cuite siliconées : Ces tuiles sont les plus résistantes à l'absorption d'eau, et elles ont montré une évolution de l'abattement de la concentration quasi parallèle, et très rapide. L'explication à ce phénomène pourrait être que, du fait de leur grande imperméabilité, il soit créé un stock de surface très facilement mobilisable lors du traitement (ce qui explique la dynamique rapide et la similarité de l'évolution). La différence du niveau de concentration entre les 2 matériaux sous entend que la masse de ce stock très facilement mobilisable est plus faible pour la terre cuite siliconée que pour le béton. Ceci pourrait être lié à la nature de la surface de la tuile. Le béton est recouvert d'une couche de peinture organique, ce qui pourrait engendrer une plus faible fixation du benzalkonium, et donc un stock facilement mobilisable très important. La surface des tuiles siliconée est beaucoup plus minérale (même après siliconage (CTMNC, 2011)), ce qui engendre une meilleure fixation du benzalkonium, et diminue donc la masse du stock très mobilisable.

- Les tuiles terre cuite naturelles et les tuiles anciennes : Pour ces matériaux, l'abattement de la concentration est plus faible, engendrant une émission plus prolongée dans le temps. Ces tuiles sont également celles qui absorbent le plus d'eau au mouillage. Ce paramètre montre que le benzalkonium a pu pénétrer le matériau par capillarité. Par conséquent, la localisation du stock de benzalkonium est différente du béton neuf et de la terre cuite

siliconée, pour lesquels le stock était uniquement en surface. Le stock très facilement mobilisable est donc plus faible pour ces matériaux. De plus, lors de la pluie, l'eau va pouvoir pénétrer dans le matériau, et permettre une diffusion du stock fixé en profondeur vers la surface, ce qui va réalimenter le stock mobilisable, expliquant l'émission plus diffuse.

Le niveau de concentration obtenu sur les tuiles terre cuite paraissent peu cohérents. En effet, en comparaison aux bancs d'essais, les concentrations ont été 20 fois supérieures lors des premiers millimètres, et identiques au béton ancien dans la suite des ruissellements. Par conséquent, dans la suite des interprétations nous négligerons les résultats sur ces tuiles terre cuite anciennes.

III.3.2.2 Impact du matériau sur la masse lessivée

La Figure 78 donne, pour les différents matériaux testés, les masses cumulées de benzalkonium émises au cour du temps dans le ruissellement. Pour cumuler les masses, nous avons recréé les émissions qui n'ont pas été analysées en appliquant la moyenne arithmétique des concentrations des points de prélèvement précédent et suivant à la hauteur d'eau non échantillonnée.

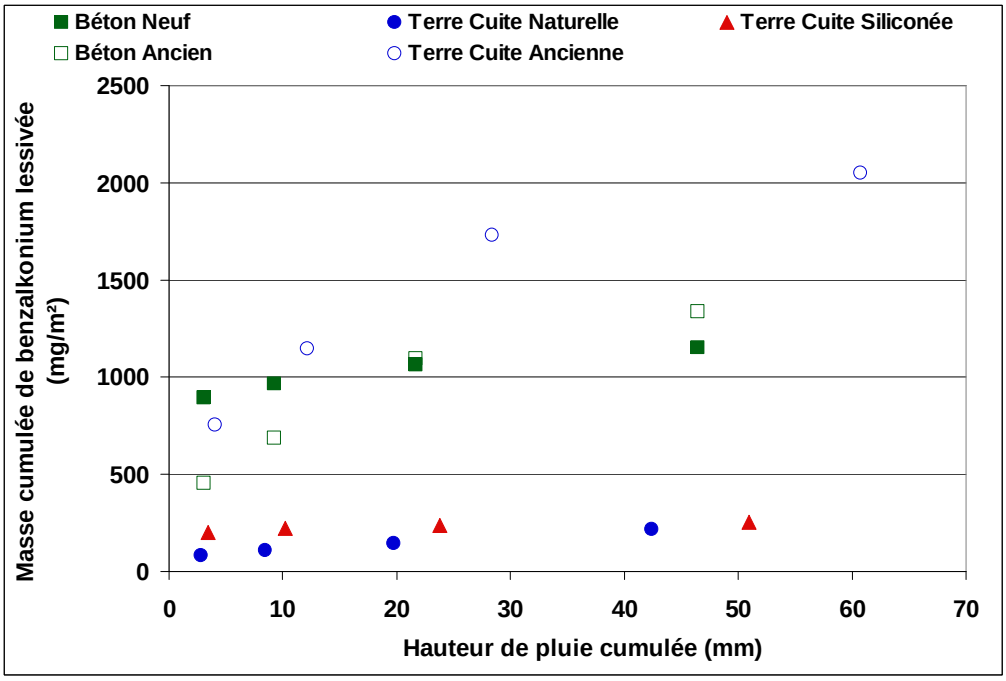


Figure 78 : Evolution de la masse de benzalkonium lessivée pour les différents matériaux

Nous pouvons voir que pour les matériaux neufs, la différence entre les résultats se fait principalement dans les premiers millimètres (895 mg/m² lessivés pour le béton, contre 203 mg/m² pour la terre cuite siliconée et seulement 83 mg/m² pour la tuile naturelle au cours de la première heure de ruissellement). Ceci appuie le fait que le stock mobilisable sur les tuiles béton neuves est

très peu lié, et il est donc émis très rapidement. Par la suite, l'évolution est très faible, et semble être proche d'avoir atteint son maximum.

Pour les matériaux anciens, l'émission est plus diffuse et continue après les 8 h d'arrosage (l'évolution n'atteint pas de plateau). Ceci peut s'expliquer par l'état de surface du matériau qui permet une pénétration du produit et son émission plus prolongée dans le temps par des mécanismes de diffusion. Par ailleurs, il est surprenant d'observer que les masses émises par les matériaux anciens sont très supérieures aux matériaux neufs.

III.3.3 Impact de la pratique de traitement sur la dynamique de lessivage du benzalkonium

III.3.3.1 Effet du surdosage

Ce test a été mené sur le produit Algimouss, en dosage normal (ALN, 7200 mg/m²) et en dosage triplé (ALX3, 21700 mg/m²).

Tuiles béton

Les résultats sont présentés dans la Figure 79, qui reprend la même méthode de traçage que les précédents résultats de concentrations. Nous rapportons la moyenne des résultats ainsi que les 2 valeurs mesurées.

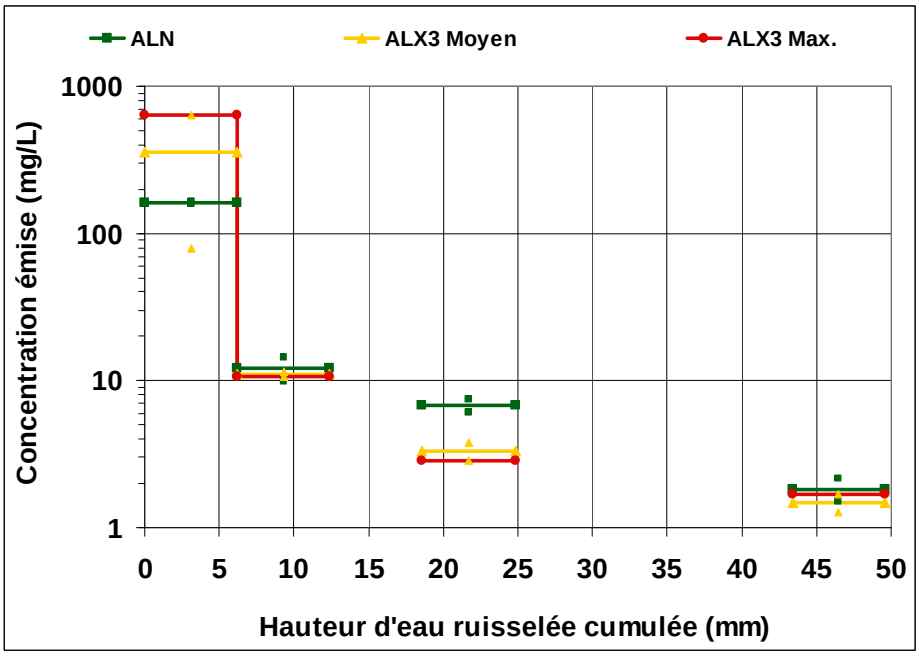


Figure 79 : Evolution de la concentration à l'aval des tuiles béton à différents dosages

Pour les tuiles en béton, la concentration moyenne mesurée dans les 5 premiers millimètres lors du traitement normal est de 162 mg/L, alors qu'elle atteint près de 357 mg/L lors d'un épandage triplé.

L'émission à donc été environ doublée, pour un dosage qui lui a été triplé. Cependant, nous avons observé une forte différence dans le duplicat d'analyse pour le dosage triplé. En effet, le volume épandu étant important, une perte du produit par ruissellement a été observée sur l'une des deux tuiles, malgré toutes les précautions prises. Aussi, en ne prenant en compte que la tuile présentant le lessivage le plus élevé, nous obtenons une concentration dans le ruissellement de 634 mg/L (soit environ 4 fois plus que pour le dosage normal) dans les 5 premiers millimètres. Un triplement de l'épandage engendre donc bien un lessivage triplé pour les tuiles béton peintes.

Par la suite, les concentrations mesurées sont très peu différentes entre le traitement normal et le traitement triplé (± 10% de variation sur les deuxièmes et quatrièmes échantillonnage, facteur 2 sur le 3ème échantillonnage). D'une manière générale, l'impact du sur-épandage du produit n'a eu un effet que dans les 5 premiers millimètres de la pluie. Par la suite, l'émission est la même pour les 2 tests. Ce résultat montre que dans la durée, le mécanisme de lessivage du benzalkonium est peu influencé par la masse initiale présente à la surface de la tuile, le retour à l'émission « normale » étant atteint rapidement.

La masse totale lessivée pour un traitement conforme aux recommandations est de 1154 mg/m² (soit 16% de la masse initiale). Pour le dosage triplé, comme pour la concentration, la masse maximale récupérée sur les duplicats est très différente. La première tuile n'a émis que 557 mg/m² de benzalkonium, soit 2 fois moins que la tuile traitée en dosage normal, très probablement à cause du problème de ruissellement du produit lors de l'épandage. Cependant, la deuxième tuile traitée en dosage triple a émis 3615 mg/m² de benzalkonium, soit 17% de la masse épandue. Nous constatons donc que le triplement de la masse épandue peut induire un triplement de l'émission, dans le cas des tuiles béton neuves.

Tuiles Terre Cuite Naturelles

Les résultats des émissions pour les différents dosages sont illustrés dans la Figure 80. Sur l'ensemble de la pluie simulée, les résultats de concentrations montrent très peu de variations entre la tuile traitée de façon normale et la tuile traitée en sur-épandage. En effet l'écart entre les valeurs de concentration est compris dans l'erreur sur les résultats (comme le montre l'ensemble des valeurs des tests).

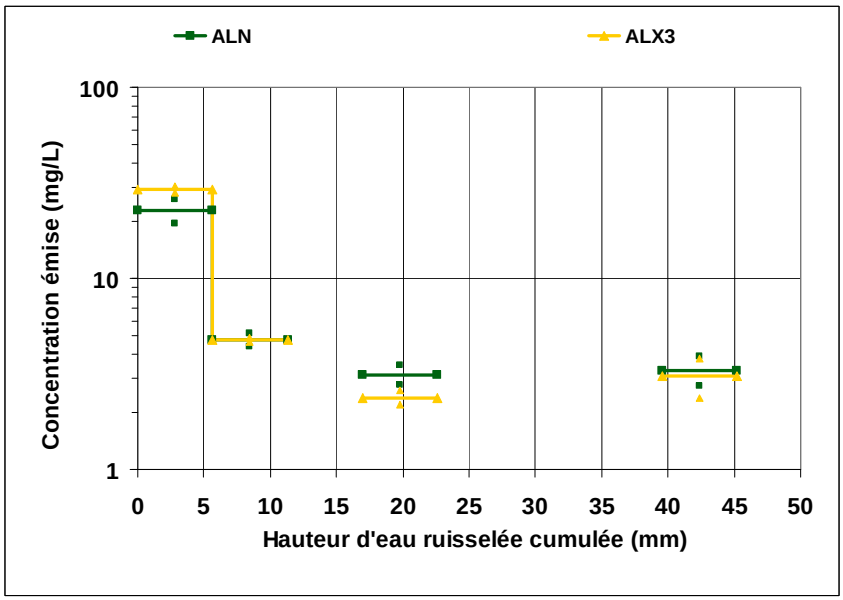


Figure 80 : Evolution de la concentration à l'aval des tuiles terre cuite naturelles a différents dosages

Sur les tuiles terre cuite naturelles, un épandage en dosage triplé n'affecte donc pas sensiblement l'émission de benzalkonium dans les eaux de ruissellement. Ceci peut être expliqué par 2 hypothèses :

- Le triplement du volume de produit épandu a engendré une pénétration plus en profondeur du benzalkonium, du fait que la tuile n'est pas imperméable en surface. La concentration en benzalkonium dans le matériau en contact avec le produit serait donc la même pour les dosages ALN et ALX3, mais sur une épaisseur plus importante dans le cas du dosage ALX3. Ceci peut se schématiser de la façon suivante (Figure 81).

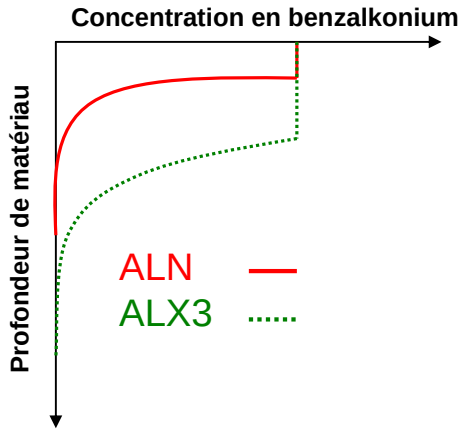


Figure 81 : Hypothèse d'évolution de la concentration en benzalkonium dans la tuile pour un triplement du dosage de produit biocide

Par conséquent, si l'émission du benzalkonium fixé sur le matériau est liée à un équilibre de concentration entre le matériau et l'eau, alors l'émission sera la même dans les 2 cas du

fait que la concentration en surface du matériau est comparable dans les premiers millimètres.

- La deuxième hypothèse est que le processus de migration du benzalkonium fixé sur la tuile est indépendant de la masse liée. Par exemple, dans le cas ou le benzalkonium serait fixé au matériau de la tuile par des interactions électrostatiques (ce qui pourrait être favorisé par la présence de site électronégatifs au sein de l'argile (CTMNC, 2011) et la charge positive du benzalkonium), le mécanisme de libération de la molécule pourrait être plus dépendant de la qualité physico-chimique de l'eau de pluie que de la masse fixée. Nous pouvons ainsi penser à des mécanismes d'échanges cationiques. Ceci pourrait être vérifié par des tests en batch, sur matériau broyé par exemple.

Au final, ce résultat montre qu'une toiture terre cuite sans traitement de surface non seulement émet beaucoup moins de benzalkonium après un traitement qu'une toiture béton par exemple, mais de plus l'émission est très peu sensible aux variations des pratiques d'épandage. Ceci est tout à fait intéressant dans un cadre opérationnel, notamment en Ile de France qui compte une majorité de toiture en terre cuite.

Tuiles Terre Cuite Siliconées

Les tuiles terre cuite siliconées possèdent une composition proche ou identique aux tuiles naturelles, mais avec une capacité d'absorption d'eau inférieure aux tuiles béton. Les résultats de concentration sont présentés en Figure 82, via la moyenne ainsi que les 2 valeurs obtenues.

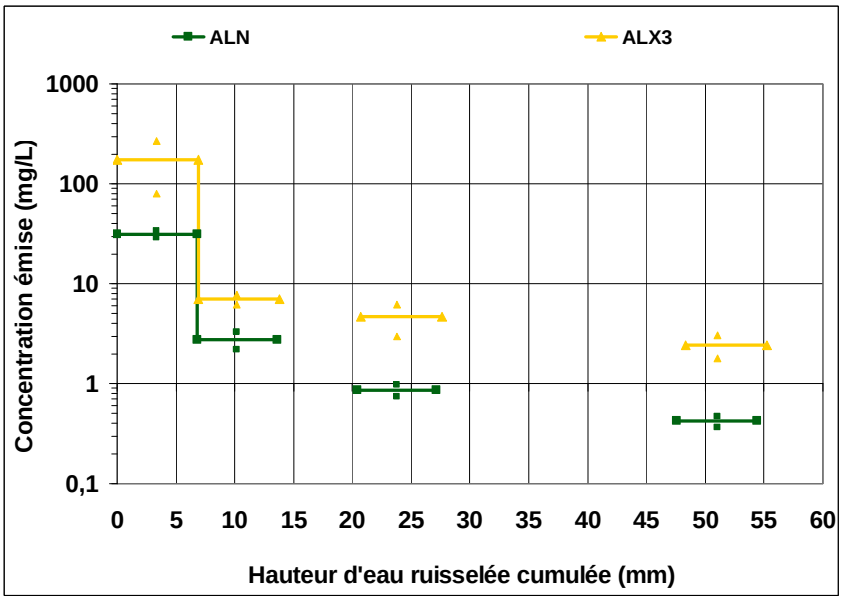


Figure 82 : Evolution de la concentration à l'aval des tuiles terre cuite siliconées a différents dosages

Les concentrations relevées sont très fortes dans les 5 premiers millimètres, comprises entre 31 mg/L dans le cas de l'épandage classique, et 176 mg/L pour le sur-épandage (soit 5,7 fois plus). Dans les millimètres suivants, les concentrations évoluent en suivant une dynamique similaire, les concentrations issues des tuiles sur-traitées étant toujours plus fortes, d'un rapport compris entre 2,6 (uniquement pour l'échantillon 2) et 5,4. Au bout de 40 mm de pluie cumulée, les concentrations sont de 0,04 mg/L pour la tuile normale, et 2,4 mg/L pour la tuile sur-traitée.

Les tuiles ayant subies un épandage plus fort émettent une concentration effectivement plus forte de benzalkonium dans le ruissellement, d'un facteur supérieur au facteur de surdosage (5,7 fois plus en concentration, contre un dosage triplé). Sur la masse totale ruisselée, la tuile traitée de façon normale a émis 255 mg/m² de benzalkonium (3,5% de la masse épandue), contre 1326 mg/m² pour la tuile traitée en dosage triple (6,1% de récupération). Ce comportement d'émission sous entend que lors du traitement triplé, une partie du stock de benzalkonium est présent sous une forme plus mobilisable. Ceci peut être lié à sa localisation, ou aux interactions entre ce stock et la tuile. Nous pouvons dire que le stock ne s'est pas déplacé plus en profondeur dans la tuile malgré que le traitement ait nécessité trois fois plus de volume de produit. En effet, les tuiles siliconée sont très imperméables et n'ont pas permis au produit de pénétrer, ce qui a de plus été clairement visible lors du traitement. L'hypothèse qui est donc avancée pour expliquer la dynamique du lessivage est que lors du traitement triplé, tous les sites en surface permettant une liaison forte au support ont été occupés. Le surplus de benzalkonium est donc resté en surface (très disponible au lessivage) et sur des sites de liaisons moins fortes (facilement lessivable).

III.3.3.2 Effet de la concentration du produit appliqué

Pour ce test, les résultats seront présentés de la même manière que ceux obtenus lors de l'analyse de l'effet de la masse épandue. La nomenclature CADil fait référence au produit Casto' dilué 7 fois, tandis que l'appellation CAConc sera utilisée pour le produit peu dilué. Pour les tests CADil, la concentration finale du produit épandu est d'environ 10 g/L, alors que pour CAConc, la concentration est d'environ 61 g/L, soit 6 fois supérieur. Les volumes épandus sont de 71 mL/m² pour CAConc, 295 mL/m² pour CADil et enfin 245 mL/m² pour ALN.

Tuiles Béton

Les valeurs de concentration sont rassemblées dans la Figure 83 (moyenne et valeurs des duplicats). Pour le test CAConc, la concentration mesurée dans les 5 premiers millimètres est supérieure à la concentration obtenue lors du test ALN (respectivement 320 mg/L contre 162 mg/L). Par la suite, la dynamique est très semblable pour les 3 tests CAConc, CADil et ALN, la différence entre chaque point étant de 20% à 30%. La concentration finale pour CAConc et CADil est proche (à 2,5 mg/L) et 1,8 mg/L pour ALN.

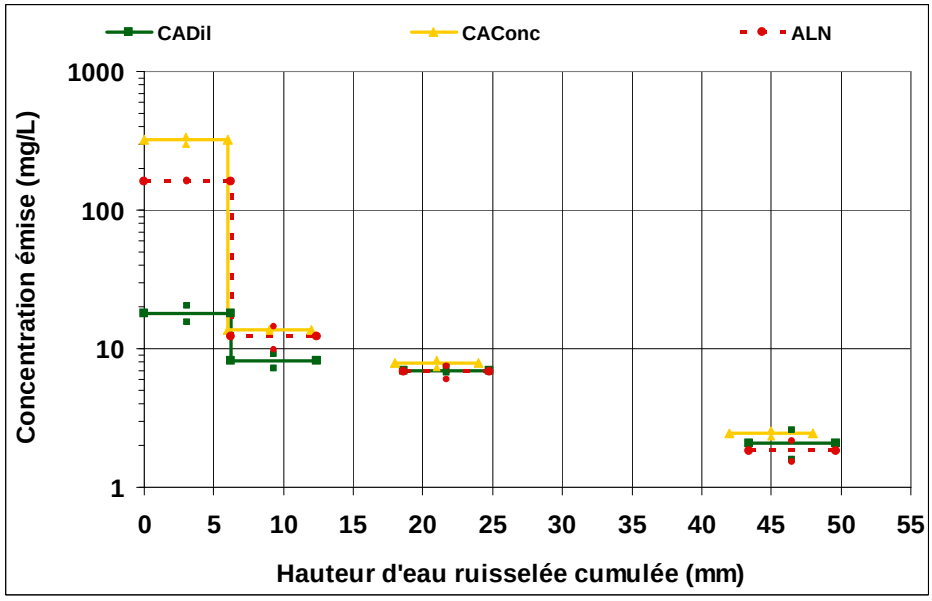


Figure 83 : Concentration en benzalkonium dans le ruissellement pour les tuiles béton (test de concentration du produit)

Pour CADil, les 5 premiers millimètres sont très peu concentrés en comparaison à CAConc (18 mg/L contre 320 mg/L), pour des masses initiales épandues proches. Ceci suggère une solubilisation plus rapide du benzalkonium dans l'eau de ruissellement pour le produit concentré. L'épandage d'un produit plus concentré a pu engendrer une concentration dans le matériau de surface plus forte, et par conséquent un stock très soluble (M_4) plus important. En effet, le film d'eau adhérent à la surface des tuiles béton peut représenter 0,1 mm. Aussi, si le produit est plus concentré, la masse de benzalkonium associée à ce film est plus importante.

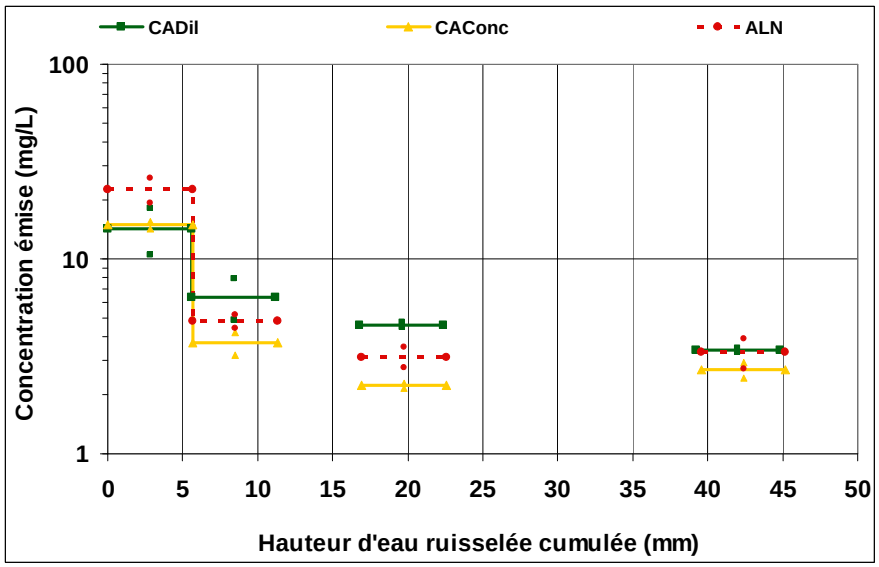
Tuiles Terre Cuite Naturelles et Siliconées

Du fait que les résultats obtenus sont très semblables pour ces 2 matériaux, nous avons fait le choix de les regrouper. Les mesures de concentrations sont réunies au sein de la Figure 84 (les résultats obtenus pour la terre cuite siliconée n'ont pas pu être menés en duplicat). Nous avons rapporté les valeurs moyennes ainsi que les concentrations des différents tests.

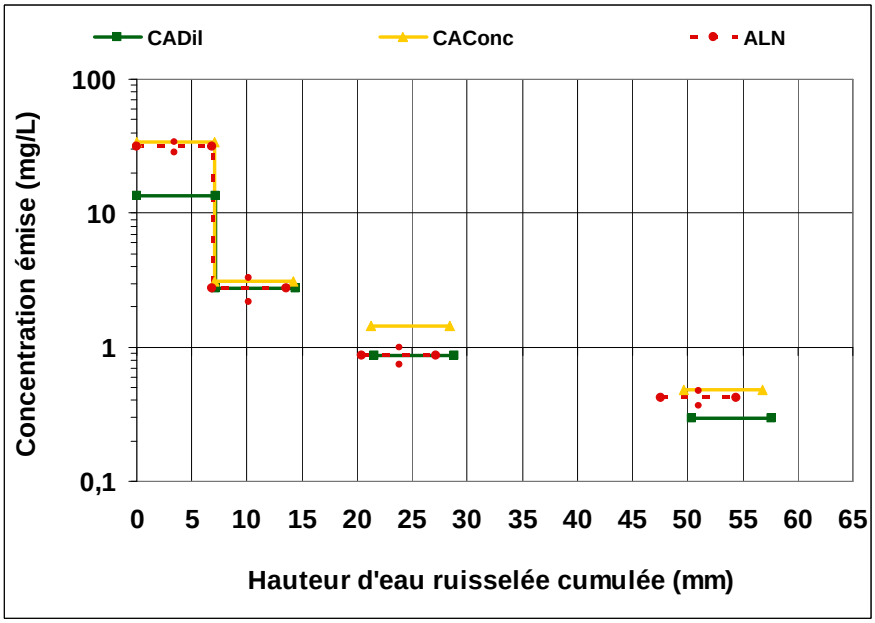
Tout d'abord, nous pouvons voir qu'il n'y a pas de nettes différences dans la dynamique de lessivage obtenue pour chaque matériau entre les tests CADil, CAConc et même ALN. Par conséquent, il semble exister une indépendance du lessivage par rapport au volume de produit épandu. Ceci est particulièrement intéressant pour les tuiles naturelles. En effet, nous aurions pu penser *a priori* que l'épandage d'un produit moins concentré, et donc en plus grand volume (CADil), aurait diminué le lessivage. En effet, ce plus grand volume qui aurait pénétré plus en profondeur dans le matériau, aurait entraîné le benzalkonium dans une zone potentiellement moins disponible au lessivage, ce qui aurait diminué la concentration dans le ruissellement. Or les

résultats montrent que la dynamique n'est pas nettement modifiée, même si les concentrations peuvent être différentes. Au final, sur la tuile naturelle, le test CADil aura engendré le lessivage de 120 mg/m² contre 108 mg/m² pour le test CAConc.

Pour la tuile siliconée, le résultat est moins surprenant, de fait de son imperméabilité supérieure aux tuiles béton, et de sa fixation du benzalkonium semblable au tuiles naturelles. Aussi, un plus grand volume d'épandage n'aura pas d'effet quant à la localisation du stock, et le mécanisme de fixation de la molécule sera le même que pour les tests précédents, de même que la dynamique de lessivage.



(a) Terre cuite naturelle



(b) Terre cuite siliconée

Figure 84 : Concentrations obtenues pour les tuiles terre cuite (naturelles (a) et siliconées (b)) durant les tests de concentration du produit

III.3.4 Impact de l'intensité de la pluie

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec les bancs d'essais, les analyses menées sur l'impact de l'intensité de la pluie ont été réalisées sur les tuiles anciennes des bancs, béton et terre cuite (décrites dans le Tableau 31). Comme nous l'avons indiqué précédemment, nous nous centrerons uniquement sur les tuiles béton, du fait que les résultats pour la terre cuite se sont révélés incohérents. Les tests ont utilisé deux intensités correspondant au débit 6,1 L/h et 24,4 L/h de la pompe d'alimentation du système. La durée totale de précipitation a été de 8 h pour le débit de 6,1 L/h et 2 h pour le débit de 24,4 L/h. Pour le traitement, nous avons utilisé le produit Algimouss en dosage normal (ALN, 245 mL/m²).

Les valeurs de concentration mesurées à l'aval de ces tuiles sont présentées dans la Figure 85. En comparant les résultats pour les 2 intensités, nous pouvons constater une grande similitude dans les niveaux concentrations dans le ruissellement (par exemple pour les premiers millimètres, 92 mg/L à 6,2 mm/h contre 86 mg/L à 17,7 mm/h), ainsi que dans la dynamique globale de l'abattement de la contamination. Il apparait donc que l'intensité de la pluie n'influence pas le lessivage pour les tuiles béton. Ceci a été également visible sur les bancs d'essais. En effet, malgré la grande variété de pluies qui ont été échantillonnées, la dynamique de lessivage n'est pas affectée, c'est-à-dire que nous n'avons pas observé de brusques chutes ou élévation de la concentration selon les évènements.

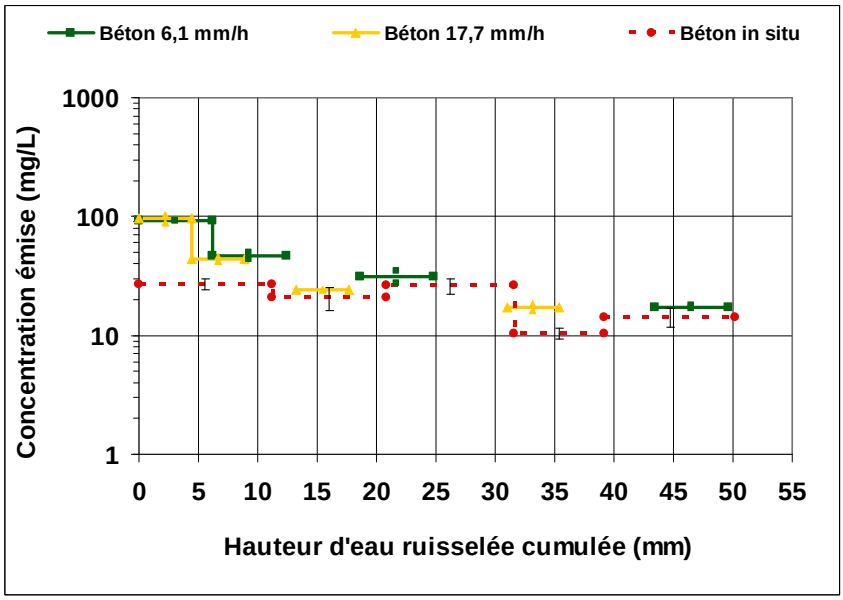


Figure 85 : Concentration en benzalkonium à l'aval des tuiles béton, à 6,2 mm/h et 17,7 mm/h

Si nous comparons les résultats obtenus avec les bancs d'essais béton anciens (en rouge discontinu sur la Figure 85), il apparait que le lessivage en pluie simulée est plus fort qu'en conditions *in situ* dans les premiers millimètres. En effet, pour les 10 premiers millimètres sur les bancs d'essais,

nous avons mesuré une concentration de 27 mg/L (moyenne des quatre orientations). Pour comparer aux résultats du laboratoire nous avons pris en compte la concentration globale des 2 premiers échantillonnages, ce qui correspond environ à 10 mm de pluie. A 6,1 mm/h cette concentration a été de 69 mg/L. A 17,7 mm/h, celle-ci a été de 70 mg/L. Le lessivage est donc significativement plus fort au laboratoire sur les premiers millimètres qu'*in situ*. Ceci pourrait être expliqué par des pertes plus importantes à l'épandage ou durant les lessivages pour les bancs d'essais. Par ailleurs, la mise en conservation au réfrigérateur a été immédiate au laboratoire, alors que pour les bancs d'essais il y a eu un délai d'environ une journée après la pluie. Au final, il est possible que la différence de concentration soit liée à une dégradation de la molécule.

Par la suite, les niveaux de concentration mesurés sont proches entre le laboratoire et *in situ*. Par conséquent, pour un test prolongé et pour ces tuiles béton anciennes, il semble que l'approche laboratoire donne une bonne approximation des concentrations observables en conditions *in situ*. Cependant, cette conclusion devrait être approfondie via des tests de plus longues durées.

III.4 Ajustement numérique des résultats obtenus et compréhension des processus

III.4.1 Principes d'ajustement des données utilisés

Afin d'extrapoler les résultats que nous avons obtenus lors des analyses laboratoire il a été nécessaire de trouver une loi mathématique représentant au mieux nos données expérimentales. Etant donné les concentrations que nous avons mesurées, la loi devait tenir compte d'une très forte émission durant les premiers millimètres de pluie, ainsi que d'une émission plus lente par la suite. En termes de conditions aux limites, la loi a du tendre vers une asymptote car l'émission maximale est obligatoirement inférieure à la masse épandue. De plus, en l'absence de pluie, l'émission est nulle. Après des recherches bibliographiques et différents tests, nous avons vu qu'une loi en double exponentielle est totalement adéquate pour ajuster les données. Nous pouvons écrire cette équation sous la forme générique (Équation 14) :

Équation 14

$$E(h) = a \times \left(1 - e^{-\frac{h}{b}}\right) + c \times \left(1 - e^{-\frac{h}{d}}\right)$$

Avec :
E(h) la masse de composé émise par unité de surface, en fonction de la hauteur de pluie h,
a, b, c et d des paramètres à ajuster,
h la hauteur de pluie.

Ce type de représentation en double exponentielle a notamment été utilisé dans la littérature pour l'étude de l'émission au cours du temps (et non de la hauteur de pluie cumulée) du Diuron inclus dans des peintures ou des crépis pour façade (Wittmer et al., 2011). Dans notre cas d'étude, nous

avons choisi d'extrapoler les résultats de concentration de benzalkonium émise par unité de surface de toiture (mg/L/m²). L'équation de la fonction d'ajustement s'écrit alors (Équation 15) :

Équation 15

$$C(h) = C_a \times e^{-\frac{h}{h_1}} + C_b \times e^{-\frac{h}{h_2}}$$

Avec :
C(h) l'évolution de la concentration en benzalkonium dans le ruissellement (par m² de toiture traitée), en fonction de la hauteur de pluie h,
C_a, C_b, h_1 et h_2 des paramètres à ajuster,
h la hauteur de pluie.

C(h) est liée à l'émission E(h) via la relation suivante :

$$E(h) = \int_0^h C(h)dh \times C_{ruiss.} \text{ soit :}$$

$$E(h) = \left[-C_a h_1 e^{-\frac{h}{h_1}} - C_b h_2 e^{-\frac{h}{h_2}} \right]_0^h \times C_{ruiss.}$$

Ce qui donne au final :

$$E(h) = C_{ruiss.} C_a h_1 \left(1 - e^{-\frac{h}{h_1}} \right) + C_{ruiss.} C_b h_2 \left(1 - e^{-\frac{h}{h_2}} \right)$$

Avec :
$C_{ruiss.}$ Le coefficient de ruissellement de la tuile

Les conditions aux limites de cette fonction nous indiquent que la concentration initiale pour h = 0 vaut la somme $C_a + C_b$. Quand la hauteur d'eau tend vers l'infini, la concentration va tendre vers 0, ce qui modélise bien l'abattement de la concentration au cours des pluies. L'avantage de cette représentation vient du fait que la première évolution rapide de la concentration est prise en compte par la première exponentielle, alors que l'émission prolongée dans le temps sera liée à la deuxième exponentielle.

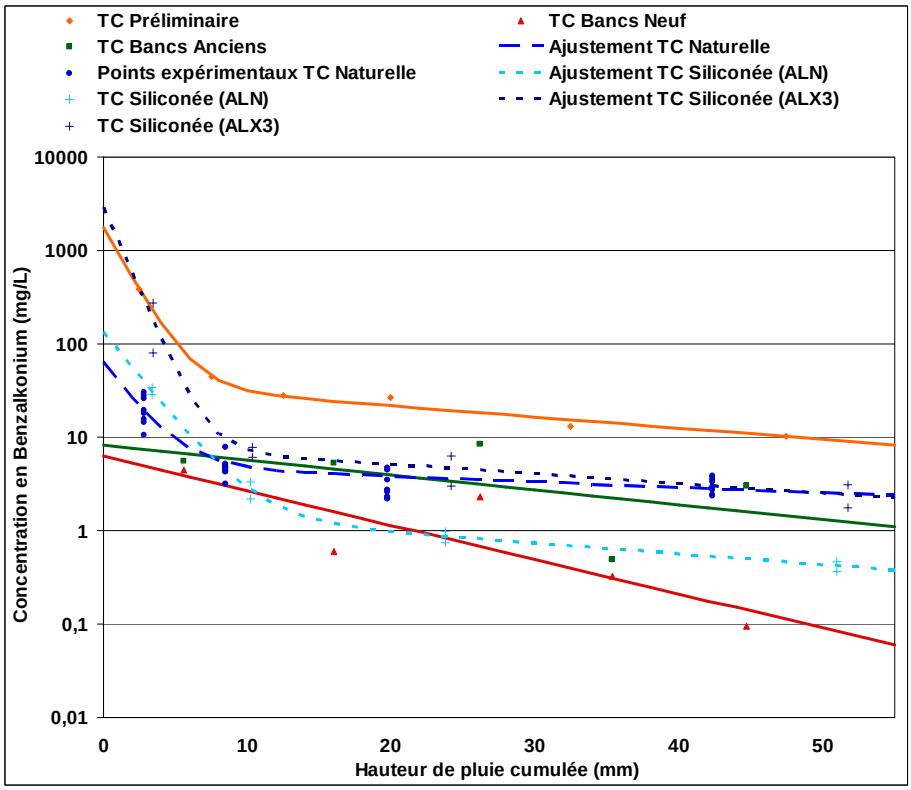
L'ensemble des ajustements des résultats laboratoire a été comparé aux bancs d'essais neufs et anciens afin de vérifier que les données laboratoire sont dans un ordre de grandeur correct, et afin de comprendre plus en détail le processus d'émission. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux tuiles terre cuite naturelles (qui sont les plus proches des tuiles anciennes des bancs d'essais), ainsi qu'aux tuiles béton.

III.4.1.1 Tuiles terre cuite naturelles

Pour ces tuiles, nous avons comparé les résultats de concentrations obtenus au laboratoire, sur les bancs d'essais neufs et anciens, ainsi que sur la tuile préliminaire. Les résultats ont été rassemblés dans la Figure 86. Les points représentent les valeurs mesurées, et les lignes (continues ou pointillées) les ajustements réalisés. Enfin, les concentrations sont rapportées selon une échelle logarithmique. L'ensemble des constantes qui ont été ajustées lors des tests est présenté dans le Tableau 45. Il est à noter que pour la tuile préliminaire ainsi que pour les tuiles des bancs *in situ* (neufs et anciens), nous avons réalisé un ajustement uniquement sur les 50 premiers millimètres. De plus, pour les tuiles des bancs d'essais, nous avons utilisé une loi en simple exponentielle, qui s'ajustait mieux aux 5 premiers lessivages.

Tableau 45 : Liste des facteurs d'ajustements utilisés pour la terre cuite

Test	C_a	C_b	h_1	h_2	R^2
Préliminaire	1714	37,7	1,6	36	0,98
Banc d'essais ancien	8,2	-	27,3	-	0,33
Banc d'essais neuf	6,2	-	11,8	-	0,79
Terre cuite naturelle (moyenne)	60	5	2	72	0,96
Terre cuite siliconée (ALN)	132,4	1,6	2,3	38	1
Terre cuite siliconée (ALX3)	2280	8,2	1,2	42	1



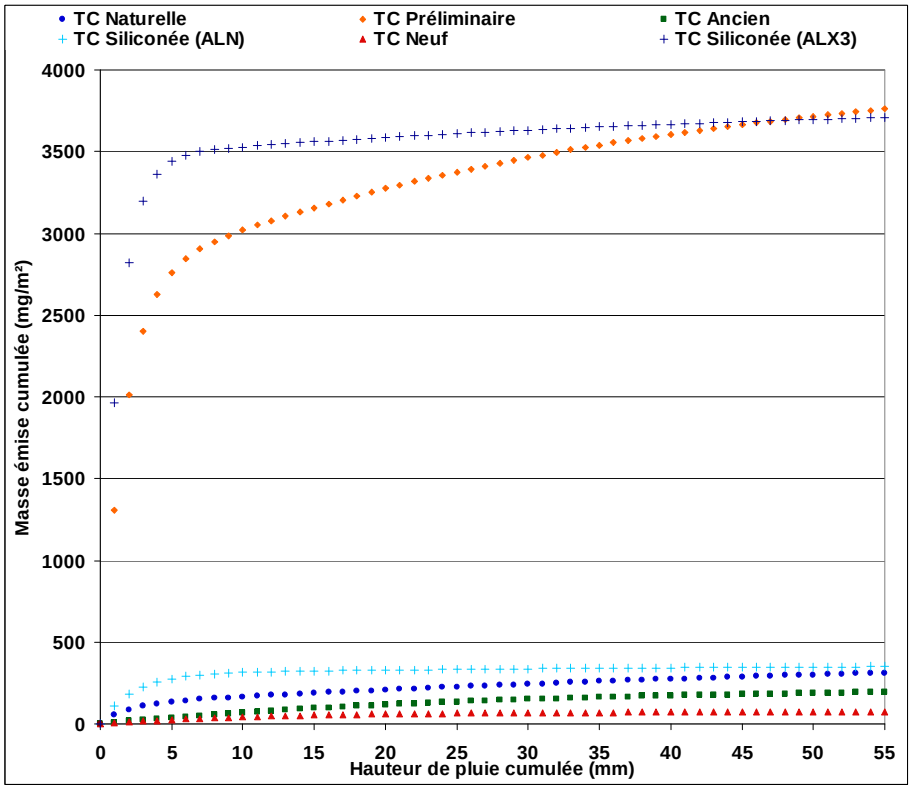


Figure 86 : Comparaison des résultats de concentrations et de masses ajustées pour les différentes tuiles terre cuite (préliminaire, naturelles, bancs neuves et anciennes)

Nous pouvons voir que l'émission de benzalkonium pour la tuile préliminaire (en losanges oranges) est plus forte que pour toutes les autres tuiles, notamment dans les premiers millimètres avec une première concentration mesurée pour les 5 premiers millimètres de 385 mg/L. L'évolution

suit une première loi de décroissance exponentielle très forte (première pente) jusqu'à 7,5 mm. Par la suite l'évolution est plus lente, suivant une seconde loi exponentielle, très visible par la rupture de pente. Après 45 mm de pluie, la concentration reste très forte, à 10 mg/L.

A l'opposé, les tuiles neuves des bancs d'essais (en triangles rouges) sont celles qui émettent le moins (4,4 mg/L mesurés lors de la première pluie). Cependant, ces tuiles ont subi une perte initiale en produit (par ruissellement dans la gouttière) ce qui peut sous estimer l'émission. Dans ce cas, la double exponentielle est peu visible (pas de rupture de pente), ce qui est aussi le cas pour les tuiles anciennes des bancs d'essais (en carrés verts). Ce phénomène indique que la dynamique globale est beaucoup plus constante au cours des pluies comparée aux autres matériaux, et qu'elle est très dépendante de la première exponentielle. Ceci est prouvé par la valeur de C_b dans l'équation de l'ajustement qui est très faible par rapport à C_a (exemple pour les tuiles anciennes C_b = 0,1 mg/L / C_a = 6,2 mg/L,). Ceci veut donc dire que la première exponentielle est dominante.

Pour ce qui est des résultats des tuiles naturelles (au laboratoire), la dynamique est intermédiaire à la tuile préliminaire et aux tuiles neuves des bancs d'essais. Certains points sont de plus très proches des tuiles anciennes des bancs d'essais (entre 7,5 mm et 40 mm). Cependant, en comparaison avec les tuiles anciennes, l'émission de benzalkonium durant les 5 premiers millimètres est beaucoup plus forte au laboratoire (comprise entre 29 mg/L et 14 mg/L contre 5,5 mg/L pour les tuiles anciennes), et suit une double exponentielle très marquée, la rupture de pente se trouvant vers 8 mm, comme pour la tuile préliminaire. De plus, l'émission est plus prolongée au laboratoire, comme le montre la pente de la deuxième exponentielle, qui est plus faible que pour tous les autres tests. Ceci indique une émission quasi constante au cours de la pluie, après les 8 premiers millimètres. Le mécanisme d'émission au laboratoire semble donc différent des bancs d'essais.

Pour la tuile terre cuite siliconée, nous constatons une différence très marquée entre les tests ALN et ALX3. Aussi, lors d'un dosage triplé, la concentration émise est supérieure à ce qui a été observé sur la tuile préliminaire. Par la suite, l'émission est proche de celle des tuiles naturelles. Pour le dosage normal, l'émission dans les premiers millimètres est proche de celles des tuiles naturelles, mais diminue plus fortement par la suite. Ceci pourrait être expliqué par la création à l'épandage d'un stock de surface très facilement mobilisable, en lien avec la très forte imperméabilité de la surface. Ce stock s'épuise donc plus rapidement que pour la terre cuite naturelle, et n'est pas réalimenté par le stock de profondeur.

Au final, nous pouvons voir que la tuile siliconée du test ALX3 émet la même masse que la tuile préliminaire (~3750 mg/m²), tandis que toutes les autres tuiles terre cuite ont émis une masse très inférieure (de 70 à 350 mg/m²).

Notre hypothèse est que les tuiles utilisées lors des tests laboratoire étant neuves, elles sont donc dépourvues de salissures. Par conséquent, il est très probable que les phénomènes de biodégradation soient négligés. Le stock mobilisable serait au final artificiellement augmenté, ce qui pourrait engendrer cette émission prolongée dans le temps. Si le test de lessivage avait été poursuivi, nous aurions du observé un épuisement du stock symbolisé par une chute de la concentration dans le ruissellement.

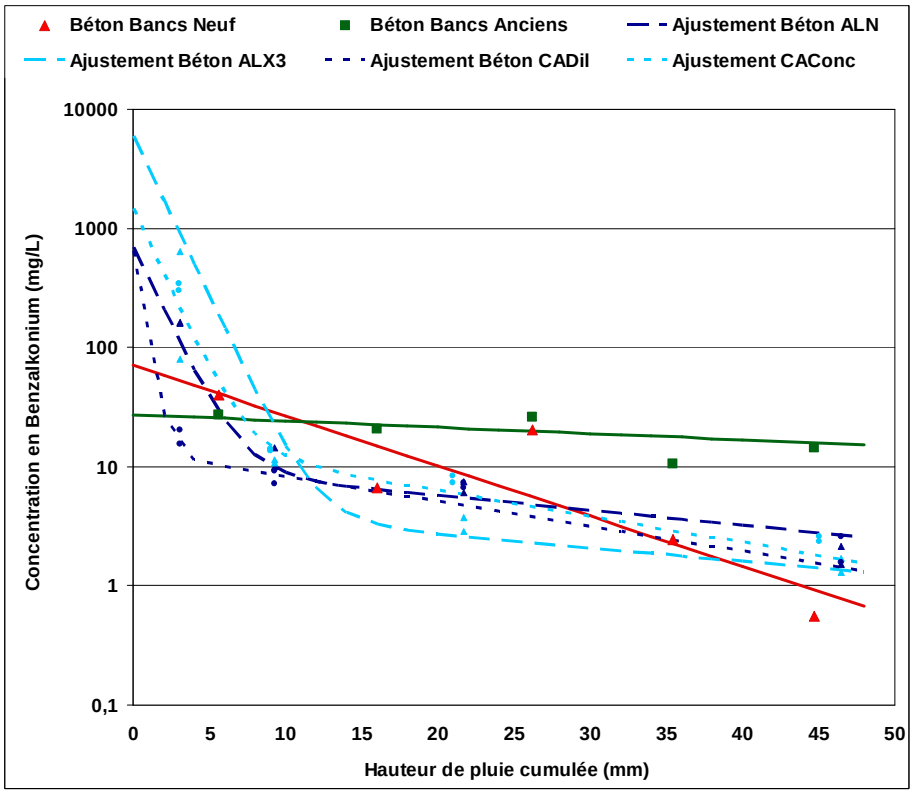
III.4.1.2 Tuiles béton

Pour ces matériaux nous avons réalisé les mêmes types de comparaison que pour les tuiles terre cuite. Les résultats de concentration sont rapportés dans la Figure 87. Les concentrations sont rapportées selon une échelle logarithmique. Les courbes ajustées en traits continus correspondent aux tests sur bancs d'essais (neufs en triangles rouges, et anciens en carrés verts), les courbes pointillées aux tests laboratoire. Les valeurs des paramètres ajustés sont rassemblées dans le Tableau 46.

Les résultats obtenus sur les tuiles au laboratoire montrent une évolution très différente entre les 5 premiers millimètres et les millimètres suivant. Ainsi, la première émission est très marquée, avec des concentrations très fortes, supérieures aux tuiles des bancs d'essais (plus de 100 mg/L contre 27 mg/L à 40 mg/L sur les bancs d'essais anciens et neufs respectivement). Par la suite, l'évolution de la concentration est légèrement plus rapide que les tuiles anciennes, mais plus lente que les tuiles neuves des bancs d'essais. La dynamique d'émission est différente entre les tuiles utilisées au laboratoire et celles des bancs *in situ* neufs, alors que les tuiles sont totalement identiques. Ceci peut être expliqué par la perte initiale subie par les tuiles des bancs d'essais, mais aussi par les paramètres des pluies réelles.

Tableau 46 : Paramètres des loi d'ajustement pour les tuiles en béton

Test	C_a	C_b	h_1	h_2	R^2
Banc d'essais ancien	27,3	-	81,8	-	0,99
Banc d'essais neuf	70,7	-	10,3	-	0,83
ALN	680	10	1,6	35	0,98
ALX3	5968	4,5	1,6	38,3	0,99
CADil	642	13,3	0,5	20,8	0,85
CAConc	1450	17	1,5	20	0,99



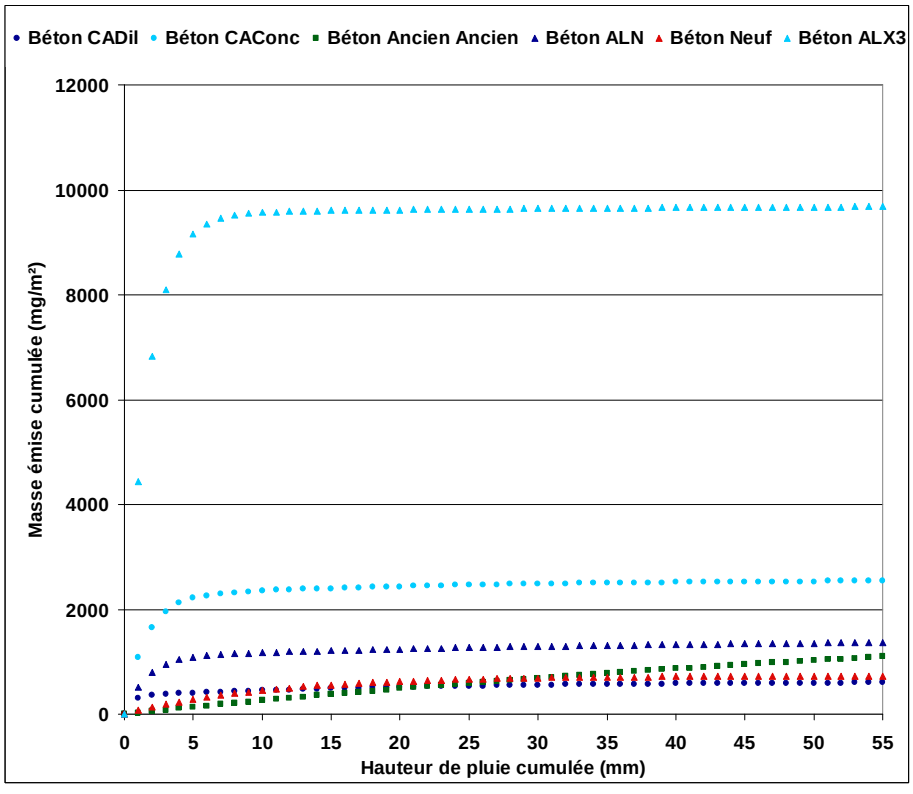


Figure 87 : Comparaison des résultats de concentrations et de masses ajustées pour les différentes tuiles béton (ALN, ALX3, CADil, CAConc, anciennes et neuves des bancs d'essais)

L'émission du benzalkonium par les tuiles anciennes est plus prolongée dans le temps que pour les tuiles neuves. En effet les concentrations mesurées après 40 mm sont de 14 mg/L pour les tuiles anciennes, contre seulement 0,6 mg/L à 2,5 mg/L respectivement pour les tuiles neuves des bancs d'essais et au laboratoire. Le mécanisme d'émission du benzalkonium par les matériaux anciens semble donc différent des matériaux neufs. Ceci est visible via l'équation de la courbe d'ajustement, qui est en simple exponentielle pour les tuiles anciennes, alors que nous avons du utiliser une double exponentielle pour les matériaux neufs que se soit au laboratoire ou sur les bancs *in situ* (Tableau 46). Cette différence dans le comportement d'émission peut s'expliquer par la quantité, la localisation et la fixation du stock au matériau de toiture. Pour le matériau neuf, le stock se trouve uniquement en surface du fait que la couche de peinture empêche toute pénétration du produit. De plus, la fixation du benzalkonium au support est potentiellement plus faible (à cause de la peinture), et le stock n'est pas dégradé par les micro-organismes, les tuiles étant neuves et propres. Par conséquent, l'émission s'apparenterait à une dissolution en surface durant le ruissellement, ce qui expliquerait les très fortes concentrations dans les premiers millimètres, qui diminuent rapidement par la suite. Pour les tuiles anciennes, la surface de la tuile est dégradée, elle est donc moins imperméable ce qui permet au produit de pénétrer très légèrement le béton et de mieux se fixer. Par ailleurs, le benzalkonium peut se fixer sur les végétaux de surface, qui pourront le dégrader. Aussi, la libération du benzalkonium est plus lente que pour les matériaux neufs, et la masse totale lessivable est diminuée pour les tuiles anciennes du fait des microorganismes.

III.4.2 Compréhension des processus d'émission

L'utilisation d'une dynamique en double exponentielle suppose, à l'échelle de la tuile, l'existence de plusieurs phénomènes dans l'émission du benzalkonium. Nous pouvons distinguer une émission forte de la molécule dans les premiers millimètres mais qui s'épuise rapidement (qui s'apparenterait à de la dissolution de surface), ainsi qu'une émission plus diffuse et prolongée dans le temps (via des mécanismes possibles de désorption et de diffusion). Un modèle avait été proposé pour décrire l'émission du Diuron (présenté en Figure 25) par les peintures de façade de bâtiments (Wittmer et al., 2011). Cette modélisation a été schématisée sous la forme de 2 sous-systèmes à 2 boîtes. Chaque sous-système est constitué d'une masse de composé stockée, et d'une masse mobile. La différence entre les 2 sous-systèmes vient du fait que pour le premier l'évolution des masses est rapide, alors que pour l'autre l'évolution est lente.

Dans le cas du traitement de toiture, nous nous sommes basés sur le mécanisme de la création des différents stocks lors du traitement, que nous avons liés les uns aux autres par des mécanismes de transfert. Une représentation schématique de ce modèle est présentée en Figure 88.

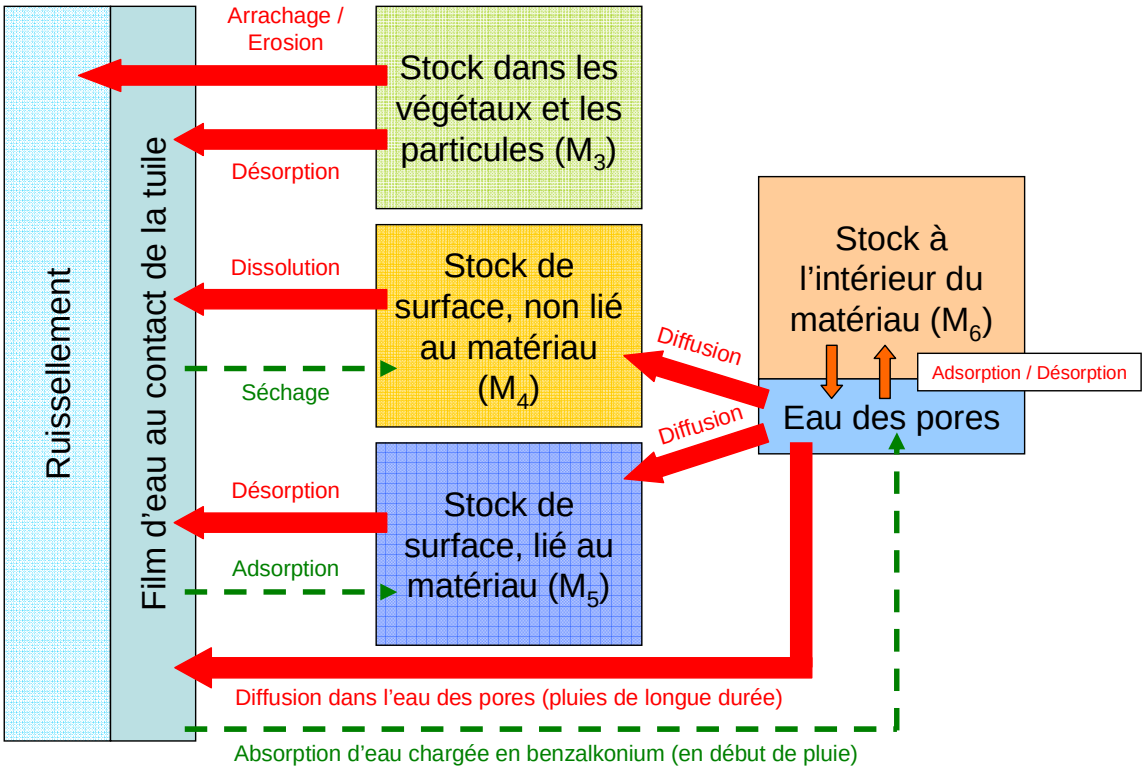


Figure 88 : Modèle de localisation et d'émission des stocks de benzalkonium sur les toitures traitées

Si nous appliquons le raisonnement de ce modèle aux résultats observés il serait possible d'expliquer le lessivage comme suit :

- Lors de l'épandage, les différents stocks sont créés (surface, végétaux / particules, profondeur).

- Au début de la pluie, le stock non lié est émis rapidement (probablement par dissolution), engendrant les fortes concentrations observées dans les premiers millimètres. Par ailleurs, les particules sont émises via l'arrachage créé par la lame d'eau.

- Dans les millimètres suivants, les stocks liés plus fortement au matériau continuent d'émettre du benzalkonium. Nous pouvons imaginer 2 mécanismes de fixation : par interactions électrostatiques (la molécule étant chargée), ou par interactions hydrophobes (par les groupements carbonés). Il est ainsi possible que les caractéristiques de l'eau de ruissellement puissent influencer le lessivage de ce stock.

- Dans le cas de pluies très longues, nous pouvons imaginer que le stock en profondeur soit émis, probablement par un mécanisme de diffusion rendu possible par la pénétration de l'eau dans la tuile.

- Enfin, lors du séchage et en l'absence de ruissellement, la migration de la profondeur vers la surface est toujours possible, recréant ainsi un stock de surface à la fois lié et non lié au matériau. Une fois que le support a entièrement séché, la migration n'est plus possible, et les stocks sont figés jusqu'à la prochaine pluie.

L'utilisation de ce modèle permettrait de mieux comprendre les différences entre les lessivages des différents types de tuiles. Nous avons donc appliqué cette représentation aux différentes tuiles testées :

Tuiles béton neuves et terre cuite siliconées :

Pour ces tuiles neuves, il n'y a pas de végétaux en surface, le stock M_3 peut donc être négligé. Par ailleurs, du fait de l'état de surface très imperméable, la pénétration du produit serait là aussi quasi impossible. Nous pouvons donc reprendre la représentation précédente et l'appliquer à ces tuiles. Ceci a donné lieu à la Figure 89. Nous pouvons ainsi voir, avec les hypothèses que nous avons choisi, que le mécanisme dominant de l'émission du benzalkonium serait du aux stocks de surface liés et non liés au matériau.

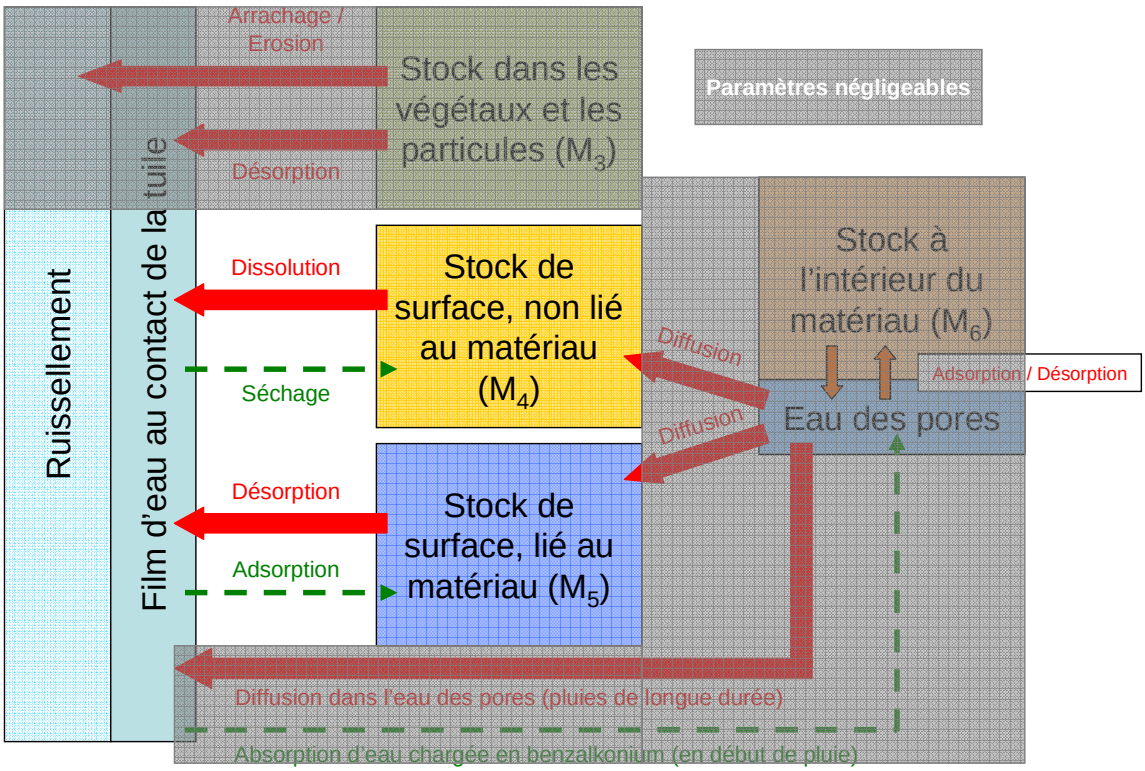


Figure 89 : Modèle d'émission du benzalkonium appliqué aux tuiles fortement imperméables en surface

Tuiles béton et terre cuite anciennes :

Dans le cas des tuiles anciennes, la perméabilité de surface permettrait au produit de pénétrer plus en profondeur dans le matériau et de se lier en surface. De plus, la colonisation du support par les mousses créé un stock M_3 qui peut être très important. Cependant, l'aspect usager de la surface limiterait la formation du stock non lié (M_4). Au final, nous pourrions établir le modèle selon la Figure 90.

Ces stocks justifieraient l'émission moins forte lors des premiers millimètres de pluie (du fait que le stock M_4 est négligeable). Par ailleurs, l'émission serait plus prolongée dans le temps du fait des mécanismes d'émission plus lents (notamment la diffusion).

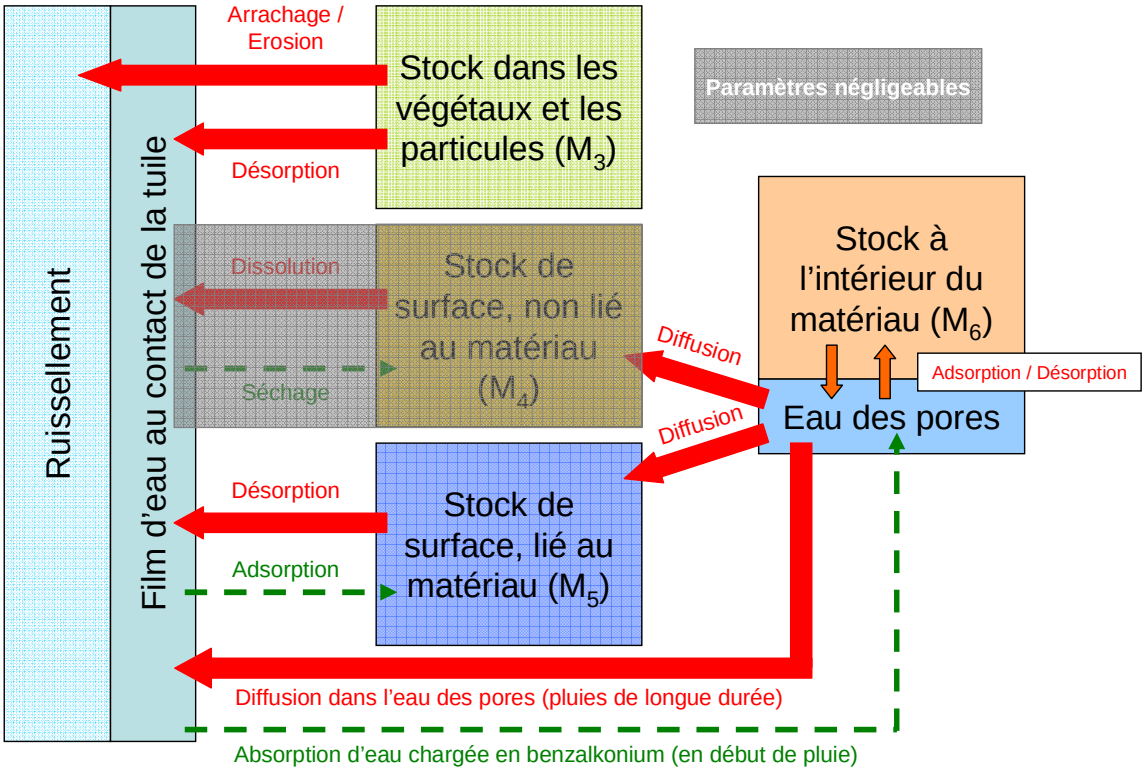


Figure 90 : Modèle d'émission du benzalkonium appliqué aux tuiles anciennes

Tuiles terre cuite naturelles :

Ces tuiles sont proches des tuiles anciennes, de par l'absence de traitement de surface imperméabilisant. Les stocks créés seraient donc les même que pour les tuiles anciennes. Cependant, du fait que ces tuiles sont neuves, le stock M_3 est négligeable (il n'y a pas de végétaux en surface). Aussi le modèle se simplifie comme illustré dans la Figure 91.

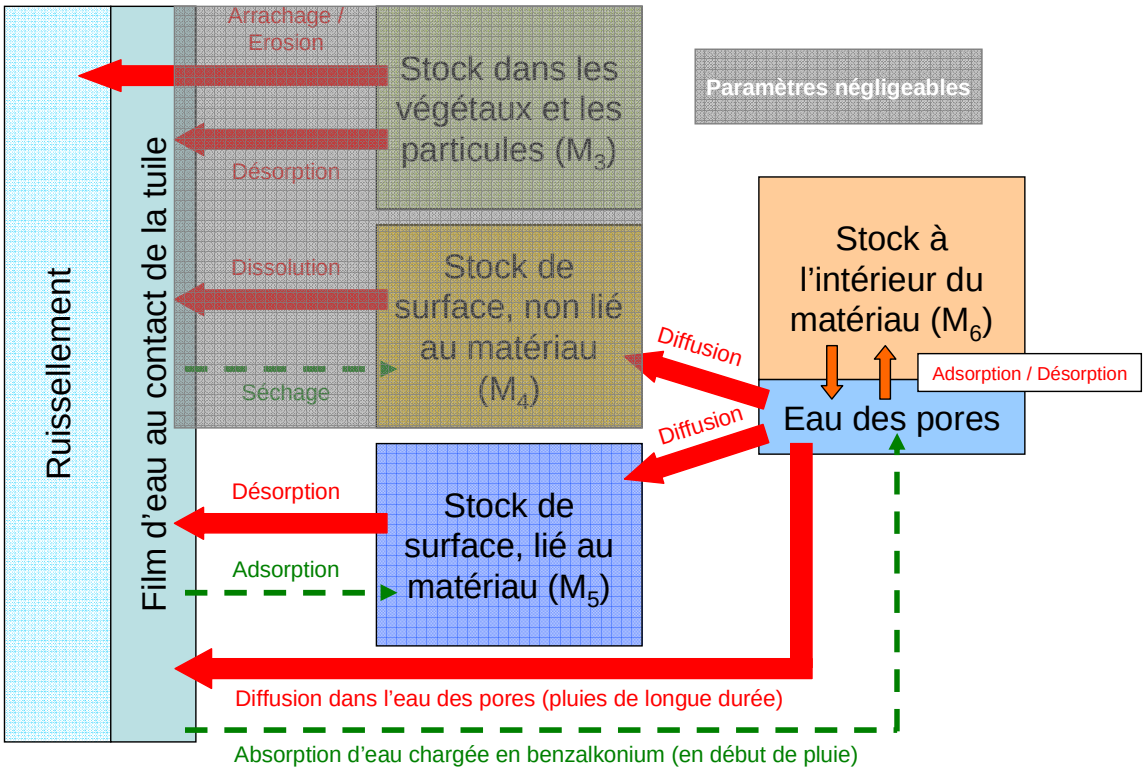


Figure 91 : Modèle d'émission du benzalkonium appliqué aux tuiles terre cuite naturelles (neuves)

IV. Conclusion

Les premiers résultats de l'analyse en pluie simulée ont montré que le matériau est un paramètre qui influe beaucoup sur l'émission du benzalkonium par la pluie. De plus, le comportement des matériaux à l'émission peut être divisé en deux : les 5 premiers millimètres d'une part, et les millimètres suivants d'autre part. Nous pouvons synthétiser les résultats via le Tableau 47 (pour le test ALN). Nous pouvons ainsi visualiser que les matériaux qui émettent le plus de benzalkonium dans les premiers millimètres ne sont pas ceux pour qui la concentration sera la plus forte après 40 mm (notamment le béton neuf). Par ailleurs, compte tenu de la concentration très importante dans les 5 premiers millimètres de pluie, ce type de matériau émet le plus. Ceci appuierait encore l'émission rapide du stock M_4. Pour les matériaux plus perméables en surface, nous constatons que les concentrations après 40 mm sont toujours fortes (3 mg/L pour la terre cuite naturelle et 15 mg/L pour le béton ancien), ce qui corroborerait une émission du stock M_5 voir M_6.

Tableau 47 : Impact du matériau sur l'émission du benzalkonium après un traitement

Emission dans les 5 premiers millimètres				
Matériaux (classés par ordre croissant d'émission)	TC naturelle	TC siliconée	Béton ancien	Béton neuf
Concentration (mg/L/m²)	20	30	100	150
Masse émise (mg/m²)	80	200	450	900
Pourcentage de la masse épandue émise (%)	1	3	6	14
Emission dans les 40 premiers millimètres				
Matériaux (classés par ordre croissant d'émission)	TC siliconée	Béton neuf	TC naturelle	Béton ancien
Concentration après 40 mm de pluie (mg/L/m²)	0,4	2	3	15
Matériaux (classés par ordre croissant d'émission)	TC naturelle	TC siliconée	Béton neuf	Béton ancien
Masse cumulée émise en 40 mm (mg/m²)	250		1200	1700
Pourcentage de la masse épandue émise (%)	3		17	24

Pour ce qui est de l'impact des pratiques d'épandage et de la pluie, les résultats sont présentés dans le Tableau 48. Nous pouvons voir que les tuiles béton sont sensibles au dosage et à la concentration du produit. Typiquement, plus la masse de produit épandue augmente et plus le lessivage sera important, et plus le produit appliqué est concentré, et plus l'émission sera grande. Ceci se justifierait par l'état de surface de la tuile qui est peinte et très imperméable. A l'inverse, les tuiles terre cuite naturelles ne sont sensibles ni à la masse, ni à la concentration du produit épandu, du fait de sa surface en partie perméable. Enfin les tuile siliconées sont intermédiaires, car sensibles à la masse épandue mais peu sensibles à la concentration du produit. Ceci s'expliquerait par un état de surface très imperméable comme le béton, mais avec une nature de surface minérale comme la terre cuite, ce qui permettrait de fixer une partie du produit.

Tableau 48 : Effets sur l'émission du benzalkonium des paramètres d'épandage et de l'intensité de la pluie

Matériau	Dose de produit épandue (ALN et ALX3)	Concentration du produit épandu (CADil et CAConc)	Intensité de la pluie
Béton	O	O	N
Terre cuite naturelle	N	O/N	-
Terre cuite siliconée	O	O/N	-

Légende : O : effet important
O/N : très peu d'effet
N : pas d'effet

PARTIE IV : EVALUATION DE L'IMPACT DU TRAITEMENT DE TOITURE A DIFFERENTES ECHELLES

I. Enjeux de l'évaluation des impacts pour l'étude

La base de données qui a été obtenue via les bancs d'essais et les analyses laboratoire a permis de connaître les niveaux de concentration en benzalkonium à l'aval de toitures traitées, dans différentes conditions de traitement, de pluie et de matériaux. Dans cette partie du travail, la base de données acquise sera utilisée pour évaluer le risque lié à la contamination des eaux de ruissellement à deux échelles :

- Une première échelle locale, en liaison avec l'autorisation du 21/08/2008 de réutilisation des eaux de ruissellement à l'intérieur et à l'extérieur du bâtiment. Nous prendrons donc en compte les impacts sur l'homme ainsi que sur les végétaux, pour tenir compte des usages autorisés, notamment l'arrosage.

- Une seconde échelle plus grande, tenant compte de la masse totale de benzalkonium apportée au milieu récepteur, notamment dans le cas d'un réseau d'eau pluviale de type séparatif, qui achemine les eaux à l'environnement sans traitement. La toxicité sera ici étudiée sur les organismes aquatiques.

II. Impacts locaux liés à l'utilisation d'une eau de ruissellement contaminée en benzalkonium

II.1 Niveaux de concentration en benzalkonium observables dans une cuve de récupération

Pour évaluer le niveau de concentration en benzalkonium dans une cuve de récupération, nous devons connaître le niveau de contamination de l'eau de ruissellement ainsi que le volume d'eau collecté. Nous avons donc établi des scénarios pour évaluer la concentration en benzalkonium dans la cuve de récupération. Ces scénarios sont présentés dans le Tableau 49. Nous avons utilisé la loi d'émission de masse de benzalkonium pour des tuiles en béton ancien pour calculer la masse émise, que nous avons ensuite divisée par le volume collecté. L'hypothèse est faite que toutes les pluies sont collectées dans une cuve initialement vide, de façon consécutive immédiatement après un traitement et en négligeant l'usage de l'eau entre les pluies et les pertes par dégradation.

Nous pouvons voir que les petites cuves ne collectant que les premiers millimètres de pluie sont les plus contaminées (24 mg/L dans nos scénarios), et peu dépendantes de la surface de collecte. Les grandes cuves en revanche sont moins contaminées, du fait qu'elles collectent beaucoup plus de hauteur d'eau. Dans ce cas aussi, la surface de collecte influence peu la concentration finale dans la cuve (14 mg/L pour une surface de 35 m², contre 16 mg/L pour une surface de 50 m²).

Tableau 49 : Scénarios de collecte après un traitement biocide (toiture ancienne en béton)

Scénario	Volume de la cuve (L)	Surface de collecte (m^2)	Hauteur d'eau collectée (mm)	Concentration en benzalkonium dans la cuve (mg/L)
1/	350	35	10	24
2/	350	50	7	24
3/	3500	35	100	14
4/	3500	50	70	16

Nous utiliserons ces niveaux de concentration pour discuter des effets possibles du benzalkonium tout au long de la collecte et de l'utilisation de l'eau de ruissellement.

II.2 Incidences de la contamination en benzalkonium sur la faune et la flore aquatique locale

La contamination en benzalkonium peut avoir une incidence immédiate au sein de la cuve de récupération, mais également lors de l'usage de l'eau collectée. Tout d'abord, une part du projet Qualico a traité des effets de la présence en biocide au sein de la cuve de récupération. Ceci a été mené dans le cadre d'un Post-Doc (Nguyen-Deroche, 2011). Les résultats de cette étude ont montré que l'inhibition d'*Escherichia Coli* est totale pour une concentration en benzalkonium de 20 mg/L. Par conséquent, compte tenu des concentrations observables en cuve de récupération, des effets important sur les bactéries présentes sont à prévoir. Aussi, la disparition de certaines souches bactériennes dominantes pourrait engendrer la prolifération d'autres bactéries opportunistes potentiellement pathogènes.

Selon les usages, la contamination en benzalkonium pourra avoir des effets très néfastes. Pour les personnes alimentant un bassin poissonneux par exemple, les niveaux de concentration sont très supérieurs aux EC50 des poissons (0,28 mg/L). L'entrée de ces eaux contaminées dans de tels bassins pourrait donc créer une mortalité piscicole importante. Par ailleurs, des effets pourraient être observés sur les algues de ces bassins, les EC50 étant pour elles aussi très inférieures à la concentration mesurable (maximum 0,12 mg/L). Le taux de dilution minimum pour passer en dessous des EC50 serait d'au moins 100, ce qui n'est pas négligeable.

II.3 Toxicité sur l'homme

Les résultats sur l'homme ont été succincts. Il a été possible de prendre contact avec le docteur M.L. Hemery qui a publié un article traitant des effets du benzalkonium sur l'homme notamment sur la peau (Hemery, 2008). Celle-ci nous a confirmé que l'effet irritant pour la peau était rapidement observé à partir d'une concentration en benzalkonium de 100 mg/L. Les manifestations

de l'irritation peuvent être des eczémas ou des dermites irritatives. Les symptômes des affections des muqueuses oculaires et nasales peuvent être des larmoiements, des picotements, une sensation de brûlure, une gène respiratoire voire une crise d'asthme dans les cas les plus graves. Cependant, le docteur Hemery a soulevé un véritable besoin d'approfondissement des données, du fait que la quantité de résultats est à l'heure actuelle assez limitée. Il serait intéressant de connaître les effets potentiels du benzalkonium à des concentrations proches des niveaux mesurés dans les eaux de ruissellement.

II.4 Toxicité sur les végétaux

La toxicité sur les végétaux a été abordée dans le cadre de la pratique d'arrosage. Celle-ci semble être la plus répandue chez les personnes s'équipant d'une cuve de récupération, particulièrement dans le cas de cuves extérieures uniquement munies d'un robinet de soutirage au bas de celles-ci.

II.4.1 Objectifs et méthodologie

Pour l'analyse sur les végétaux, l'approche a été originale. Nous nous sommes basés sur un protocole canadien d'étude des effets d'un sol pollué sur les végétaux (Canada, 2005), et nous l'avons appliqué à notre cas d'étude. Les paramètres principaux à respecter donnés par le protocole de base sont rassemblés dans le Tableau 50. Cependant, de nombreux autres paramètres en amont de la mise en place des tests doivent être suivis, notamment dans le choix et le tri des graines des plantes d'essai, la qualité des constituants du sol etc.

Tableau 50 : Conditions expérimentales recommandées (Canada, 2005)

Composition du sol (tamisé à 2 mm)	Organisme d'étude	Durée de l'essai	Température	Humidité	Ensoleillement
10% de tourbe 20% de kaolin (argile) 70% de sable siliceux	Liste de 12 organismes admissibles	14 à 21 jours selon l'organisme d'essai choisi	24°C ± 3°C	≥ 50%	16 h / jour et 8 h d'obscurité Utilisation d'un éclairage fluorescent de spectre continu

Dans le cas de l'étude de l'effet du benzalkonium sur les plantes, nous avons tenté de simplifier les conditions opératoires, afin de répondre aux contraintes du laboratoire. Tout d'abord nous avons modifié le sol artificiel, en utilisant du terreau (utilisé en jardinerie, à la place de la tourbe), de la terre (à la place du kaolin) et du sable. Nous avons ensuite sélectionné une plante d'étude parmi celles proposées par la norme, à savoir le radis (*Raphanus Sativus*), qui a été ensemencée dans le sol fabriqué. Le choix du radis permet de réaliser un test de levée en 14 jours seulement. De plus, le

radis est une plante assez classique dans les potagers franciliens, qui pourront être arrosés par l'eau de ruissellement collectée. Le Tableau 51 décrit les conditions de tests qui ont été suivies.

Tableau 51 : Conditions expérimentales utilisées pour les tests sur plantes

Composition du sol (tamisé à 2 mm)	Organisme d'étude	Température	Humidité	Ensoleillement	Arrosage
10% de terreau peu organique 20% de terre argileuse 70% de sable	Radis (*Raphanus Sativus*)	Ambiante du laboratoire	Ambiante du laboratoire	16h / jour	Journalier

Pour la température et l'humidité, en l'absence d'enceinte contrôlée, nous nous sommes placés en conditions ambiantes. Pour l'ensoleillement, nous avons utilisé deux tubes fluorescents d'une puissance totale de 72 W. Le spectre d'émission de ces tubes couvre l'ensemble des longueurs d'ondes (lumière blanche), mais possède des discontinuités inhérentes à ce type de source lumineuse. Les périodes d'ensoleillement et d'obscurité ont été réalisées via l'utilisation d'un système de prise automatique. La période de mise au noir quotidienne a été comprise entre 22h et 6h. Afin de réaliser des réplicats, et toujours suivant la norme, nous avons disposé 5 graines par bocal d'essais, et nous avons doublé les bocaux pour chaque test (soit un total de 10 réplicats). L'ensemble du système de test est présenté en Figure 92.



Figure 92 : Mise en place des plants d'essais pour l'analyse de la toxicité sur les végétaux

Un premier lot de test a porté sur la croissance. Après mise en terre, les graines ont été arrosées avec de l'eau contenant des concentrations croissantes en benzalkonium, représentatives des

concentrations mesurées durant les tests en laboratoire et sur les bancs d'essais. Les résultats ont porté sur la croissance des végétaux ainsi que sur l'aspect des pousses. Les concentrations testées ont été 100 mg/L, 10 mg/L, 1 mg/L, 0,1 mg/L (solutions préparées à partir du produit Algimouss®) ainsi qu'un témoin arrosé avec de l'eau non contaminée. Chaque lot de plants a été arrosé par un volume quotidien de 25 mL. Pour les résultats, nous avons comparé le taux de levé des plants, leur hauteur et leur poids.

Un deuxième lot de test a été mis en place, afin de tester l'impact du benzalkonium sur les feuilles des végétaux. Pour cela, nous avons utilisé des plants témoins que nous avons laissés pousser 14 jours. Ensuite, nous avons aspergé les feuilles de ces plants quotidiennement avec de l'eau contenant les mêmes concentrations en benzalkonium que pour le test de croissance. Les plans ont par ailleurs été arrosés quotidiennement à l'aide d'eau non contaminée. Les résultats ont été obtenus par une analyse visuelle de la dégradation des feuilles au cours du temps.

II.4.2 Résultats

II.4.2.1 Test de croissance

Les résultats du test de croissance sont présentés dans la Figure 93. Les valeurs sont exprimées en pourcentage de graine sorties de terre par rapport au nombre de graine plantées, et ce pour chaque concentration étudiée. Nous pouvons voir que quelque soit la concentration utilisée lors de l'arrosage, le taux de levé a été systématiquement supérieur à 80%. Au final, la contamination de l'eau d'arrosage n'a pas limité la levée des radis. Une limite peut être apportée à ce résultat du fait de la faible masse de benzalkonium apportée au sol. En effet, les volumes journaliers de 25 mL représentent seulement 0,2 L/m² de sol, ce qui est un volume faible par rapport aux pratiques d'arrosage. Pour un test mené sur 35 jours, la masse totale de benzalkonium apportée au sol a été comprise entre 0,09 mg (pour l'arrosage à 0,1 mg/L) et 90 mg (pour l'arrosage à 100 mg/L). Il est ainsi probable que le niveau de toxicité n'ait pas été atteint. Un nouveau test pourrait être intéressant, en utilisant un volume journalier plus important. Une autre hypothèse expliquant ce résultat est que l'organisme d'étude est peu sensible à la molécule. Le même type de test sur d'autres végétaux serait ainsi très intéressant.

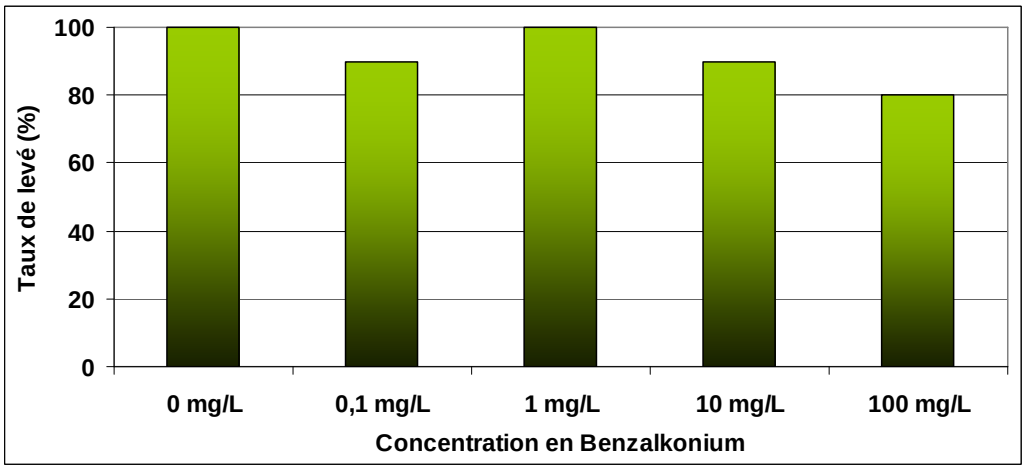
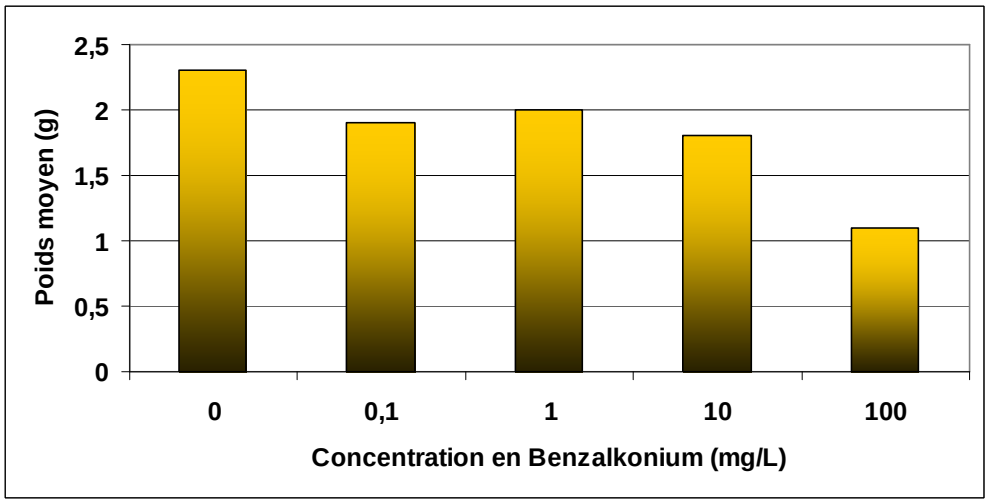


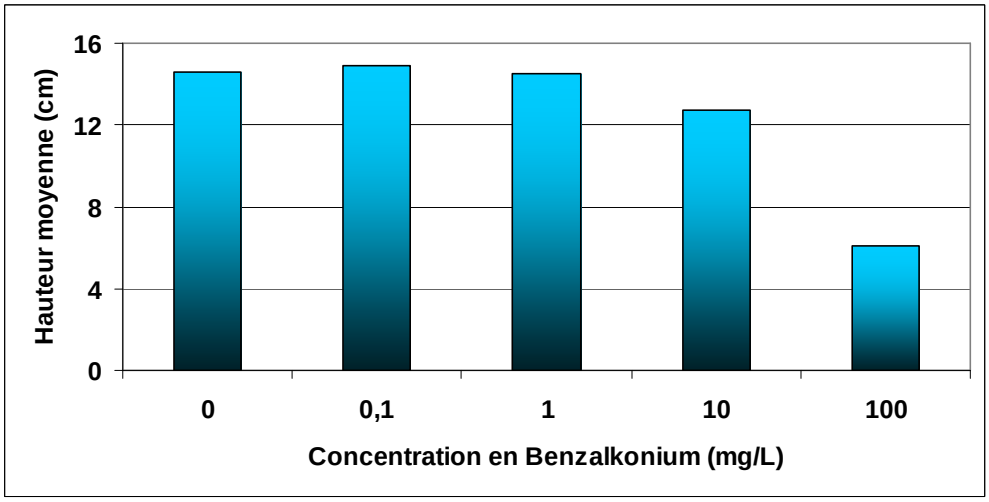
Figure 93 : Taux de levé des plants de radis durant le test de croissance

Si le taux de levé ne semble pas influencé par la contamination en benzalkonium, il est possible que le développement du plant soit modifié. Nous avons donc mesuré le poids et la hauteur moyenne des plants. Les résultats sont présentés en Figure 94.

Les résultats en poids et en hauteur montrent une tendance similaire, à savoir que plus la concentration en benzalkonium dans l'eau d'arrosage est forte, et plus la hauteur et le poids du plant diminue. Ceci est visible principalement à 10 mg/L et 100 mg/L. A ces niveaux de concentration et par rapport aux témoins, la baisse du poids est respectivement de 0,5 g et 1,2 g (à 1,8 g et 1,1 g), et de 1,9 cm et 8,5 cm (à 12,7 cm et 6,1 cm) pour la taille, par rapport aux plants témoins. La pousse des plantes n'est donc pas impossible, mais elle est plus lente.



(a) Poids moyen des plants



(b) Hauteur moyenne des plants

Figure 94 : Poids (a) et hauteur (b) des plants obtenus durant le test de croissance

II.4.2.2 Test de vigueur végétative

La Figure 95 présente un exemple d'observation faite sur les feuilles, 11 jours après le début de l'aspersion du produit. Comme nous pouvons le voir, l'eau contaminée a un effet corrosif sur les feuilles, comme en témoigne le jaunissement de celles-ci à l'emplacement des gouttes d'eau. Cet effet corrosif a été observé à 100 mg/L et en moindre mesure à 10 mg/L. Pour les autres tests, la faible concentration de benzalkonium n'a pas eu d'effets sur les feuilles.



Figure 95 : Etat des feuilles des plants aspergés par l'eau à 100 mg/L (25ème jour)

II.5 Conclusion

Les résultats de toxicité ont montré que des impacts non négligeables peuvent intervenir après un traitement de toiture. Ceux-ci peuvent apparaître au sein de la cuve de récupération au niveau de la

flore bactérienne. De plus, via les différentes pratiques de réutilisation des eaux de ruissellement promues par l'arrêté du 21/08/2008, des risques sont créés pour la flore (via l'arrosage) ainsi que sur la faune dans certains cas (alimentation des bassins poissonneux).

III. Modélisation des flux de benzalkonium en réseau séparatif à l'échelle d'un bassin versant

III.1 Objectifs de la modélisation et méthodologie

Un modèle a été développé afin d'évaluer l'ordre de grandeur des concentrations en benzalkonium dans les eaux pluviales à l'aval d'un bassin versant considéré comme strictement séparatif, et d'estimer la masse totale de benzalkonium susceptible d'être exportée au milieu récepteur à travers ce réseau. L'ensemble des résultats obtenus permettront d'évaluer la pression exercée sur les milieux aquatiques récepteurs. Pour cela, nous avons utilisé une double approche :

- La mise au point d'un modèle numérique pour calculer les niveaux de concentration et les masses de benzalkonium pouvant être induits par les pratiques d'entretien des toitures dans les eaux pluviales, à l'aval d'une zone pavillonnaire,

- La mesure des concentrations pour quelques évènements pluvieux dans les eaux pluviales à l'exutoire de ce bassin versant urbain.

III.2 Le bassin versant d'étude

La ville de Sucy en Brie se situe en région parisienne, dans le département du Val de Marne (94) dans le Sud Est parisien (Figure 96). Pour caractériser au mieux le bassin versant, nous avons utilisé différentes sources de données : le cadastre numérique, la BD Parcellaire ainsi que la BD Topo de l'IGN, en plus d'une analyse SIG du bassin versant. L'ensemble de ces données ont permis de connaître la surface du bassin versant, ainsi que le nombre de bâtiment. L'ensemble des valeurs ont été rassemblées dans le Tableau 52. La surface totale du bassin versant est de 2,4 km², pour un coefficient d'imperméabilisation de 30% .La voirie représente une surface de 0,325 km². Pour mesurer le nombre de toits total, nous nous sommes basés sur le nombre de parcelles (d'après la BD Parcellaire), à savoir 2918. Cependant, toutes les parcelles ne correspondent pas à des toitures traitables, il peut en effet s'agir de toitures terrasse d'habitat collectif ou des industries, qui ne sont donc pas traitées. Un pointage manuel des toitures non traitables a été réalisé, limitant donc le nombre de toiture traitable à 2850. La surface totale occupée par les bâtiments a été évaluée par la BD Topo, et vaut 0,323 km². En admettant que tous les bâtiments ont une même surface, nous avons calculé la surface moyenne projetée des toitures traitables à 0,315 km². Pour le calcul de la surface de toiture traitable réelle, nous avons fait l'hypothèse que la pente des toitures est de 40°.

Tableau 52 : Données MapInfo® pour le bassin versant de Sucy en Brie

Surface totale (km^2)	Surface de voirie (km^2)	Surface de toiture traitable projetée (km^2)	Coefficient d'imperméabilisation(%)	Surface de toiture linéaire (km^2)	Nombre de toits traitables
2,1	0,325	0,315	30%	0,394	2850

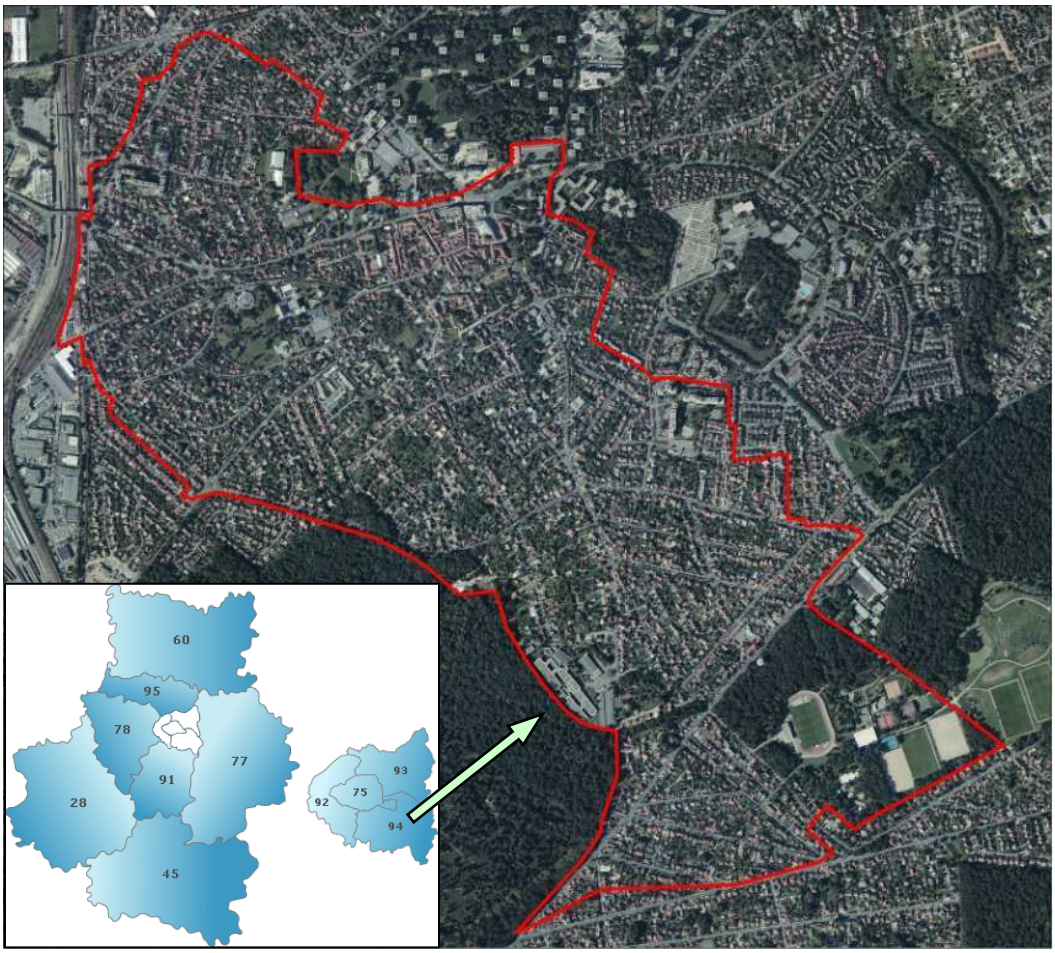


Figure 96 : Localisation et limites du bassin versant de Sucy en Brie

En dernier point, ce bassin versant bénéficie d'un réseau d'assainissement de type séparatif. Par ailleurs, l'étude menée par (Zgheib, 2009) a montré qu'il y avait peu d'eaux parasites et de mauvais branchements risquant de biaiser les résultats obtenus.

III.3 Construction du modèle

III.3.1 Principes de la modélisation

Le modèle a pour but de simuler les émissions de benzalkonium sur une période de temps de 5 ans. En effet, les informations recueillies auprès des professionnels ainsi que sur les étiquettes des

produits déclarent que le traitement biocide est efficace sur 5 années, cette période de temps semble donc intéressante. De par la conception du programme, il est considéré qu'il n'y a eu aucun traitement de toiture avant l'année 1, la concentration en janvier de l'année 1 est donc nulle. Aussi, toutes les simulations ont été menées sur une durée de 6 ans, la première année étant considérée comme une initialisation du système. Nous prendrons donc en compte les résultats sur les 5 dernières années de simulation. Chaque simulation utilise 1000 itérations.

Les flux de benzalkonium véhiculés par les eaux pluviales du bassin versant dépendent de différents paramètres :

- Des pratiques de traitement des toitures sur ce bassin versant (importance des surfaces traitées, distribution temporelle des traitements, fréquence des traitements),
- Des processus d'émission dont on a vu qu'ils dépendaient de la nature des tuiles utilisées sur le toit,
- De la pluviométrie.

Les pratiques de traitement et la pluviométrie ne sont pas connues de façon déterministe et seront décrites de façon stochastique. Les processus d'émission seront quant à eux décrits à partir des lois empiriques d'émission, établies en Partie III sur la base des résultats expérimentaux.

Le modèle est constitué de 4 modules présentés en Figure 97 :

- Le module de traitement est représenté sous la forme d'une matrice avec en colonne les mois de traitement (6 x 12 mois), et en ligne toutes les toitures. Pour chaque mois, est simulé si un traitement à lieu, et quelle masse est épandue.
- Le module de précipitation calcule la hauteur d'eau mensuelle précipitée.
- Le module de lessivage utilise les lois d'émission empiriques qui sont appliquées à chaque toit traité. Le module renvoie ainsi la masse émise durant le mois j.
- Le dernier module rassemble les résultats d'émission pour chaque toit pour calculer la masse totale mensuelle émise par le bassin versant et la concentration moyenne mensuelle à l'exutoire.

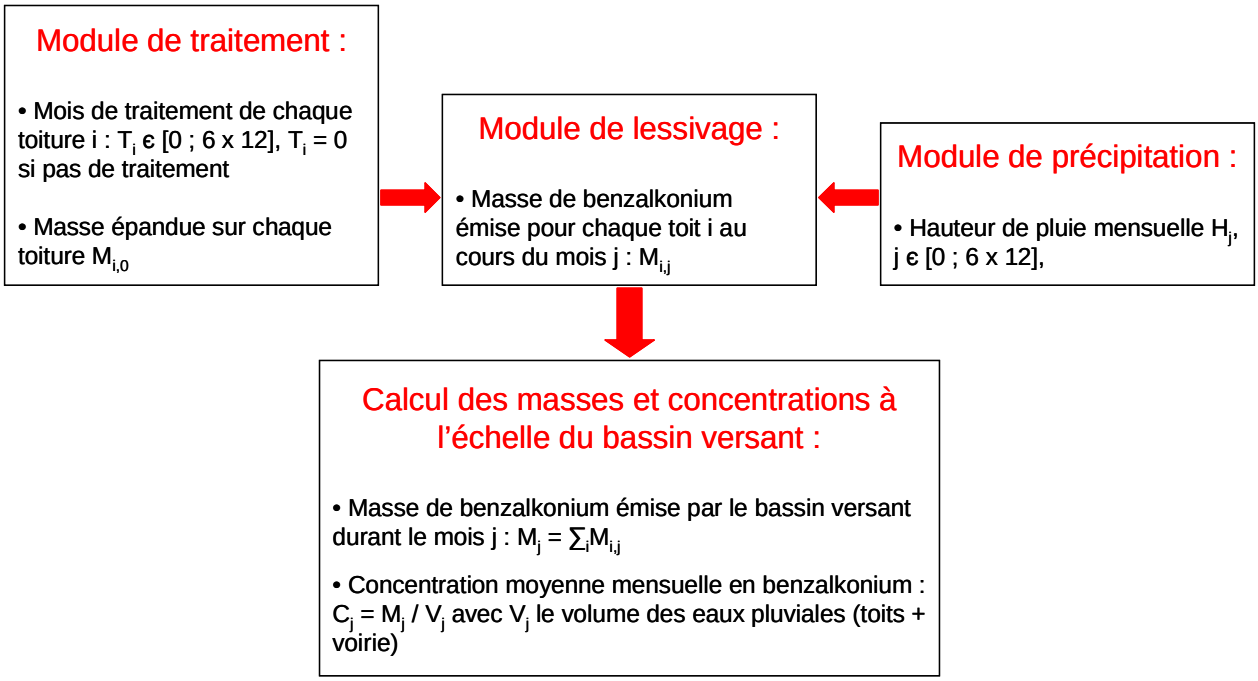


Figure 97 : Schéma synthétique des modules constitutifs du modèle

Pour les données d'entrée du modèle, nous avons utilisé les résultats d'enquête précédemment obtenus auprès des professionnels en Ile de France (Partie I), données que nous avons complétées à l'aide d'une autre enquête auprès des particuliers franciliens. Ceci a permis de choisir des hypothèses concernant le traitement de toiture au niveau de ce quartier (masse épandue, nombre de maisons traitées, période et rythme de traitement). Nous avons utilisé les données de lessivage obtenues sur les bancs d'essais et au laboratoire pour établir les lois d'émission du benzalkonium.

III.3.2 Modélisation du traitement

III.3.2.1 Enquête sur les pratiques de traitement de toiture en Ile de France

La modélisation du traitement s'est basée sur les résultats d'une enquête menée dans le cadre du projet Qualico (Laurent, 2010). L'objectif principal de ce travail a été de mettre en évidence les habitudes de traitement de toiture des particuliers. Le mode de diffusion s'est basé sur la mise en ligne sur Internet d'un questionnaire interactif (présenté en Annexe 5), qui a ensuite été diffusé au sein de l'Université Paris Est (Marne la Vallée et Créteil), au Conseil Général 94, à l'Ecole des ponts ParisTech ainsi qu'au Centre Scientifique et Technique du Bâtiment de Champs sur Marne. Ces administrations ont été choisies du fait de leur localisation proche de zones plutôt pavillonnaires, et regroupant ainsi potentiellement des personnes habitant en maisons individuelles.

Le questionnaire a été construit de manière à cibler les personnes habitant en maisons individuelles. En effet celles-ci représentent le cœur du marché de traitement comme l'a montré l'enquête auprès des professionnels. La construction du questionnaire (schématisé dans la Figure 98) a été réalisée

de manière à ce qu'il soit le plus rapide à remplir et précis possible. De plus il a été choisi différents cas de réponses afin d'obtenir des informations y compris de la part de personnes n'ayant jamais traité leur toit. Les différents cas envisagés sont les suivants :

- Le sondé habite un appartement, il n'est donc pas concerné → Arrêt du questionnaire.
- Le sondé habite une maison mais n'a jamais fait traiter son toit → Questions portant sur le démarchage : le sondé a-t-il déjà été démarché pour un traitement de toiture, et comment.
- Le sondé habite une maison, son toit a déjà été traité → Questions orientées sur le traitement : qui a réalisé le traitement (lui-même, un professionnel ou l'ancien propriétaire), quel type de traitement a été mis en œuvre, pourquoi et avec quelle marque de produit.

Au total, cette enquête a permis de recueillir 429 réponses. Sur celles-ci, 188 correspondent à des personnes vivant en maison individuelle. Concernant ces 188 réponses, 44 toits ont déjà été traités, soit 23%. Par conséquent le traitement de toiture n'est pas une pratique marginale mais touche bel et bien un nombre significatif de personnes. Dans 60% des cas, le particulier a fait appel à un professionnel pour le traitement. Vient ensuite le traitement par le particulier lui-même dans 30% des cas et le traitement par l'ancien propriétaire pour les 10% restants.

Sur l'ensemble des personnes ayant traitées leur toit, seule 9 ont complété le questionnaire dans sa totalité. Ainsi sur ces 9 cas, 7 ont eu recours au traitement pour des raisons préventives (de protection de la toiture), 1 pour l'esthétique et 1 pour un aspect curatif, la toiture s'étant détériorée.

Mise à part une exception, l'ensemble des répondants déclarent avoir respecté les conditions d'épandage concernant l'absence de pluie avant le traitement et le dosage. Une seule personne a admis avoir sur-dosé le produit, mais n'explique pas de quelle manière (utilisation d'une concentration plus importante, épandage répété, etc). La fréquence de traitement qui est déclarée par les personnes interrogées est de l'ordre de 5 ans. Cette période est en adéquation avec l'efficacité déclarée du produit et les conseils d'utilisation des fabricants. Néanmoins, aucune personne ayant répondu n'a précisé si le traitement était encore efficace au-delà de ces 5 années.

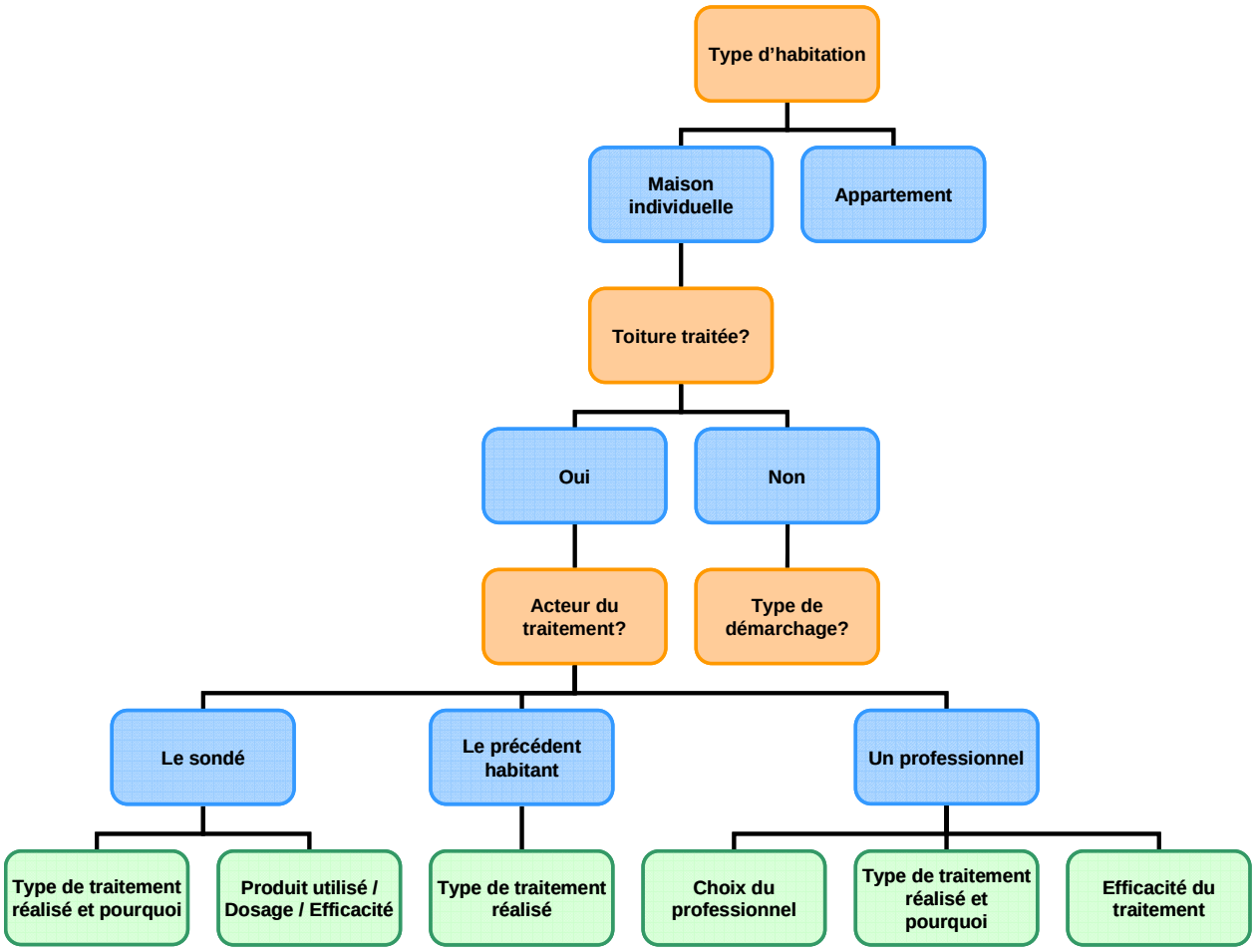


Figure 98 : Structuration du questionnaire en ligne

III.3.2.2 Description probabiliste des pratiques de traitement

Le traitement des toitures a été modélisé toit par toit, en considérant 2850 bâtiments résidentiels d'une surface totale de 0,315 km². Nous avons pris pour hypothèse que tous les toits possèdent une surface au sol identique de 110 m².

Matériaux de toiture présents sur le bassin versant :

Comme l'émission du benzalkonium dépend fortement du matériau de toiture utilisé, il est indispensable de prendre ce paramètre en compte dans le modèle. L'étude de marché (MSI-Etude, 2006), a été utilisée pour analyser la ventilation du marché des matériaux de couverture dans le secteur résidentiel en Ile de France. Les résultats de cette étude ont montré une répartition des matériaux comme présentée dans la Figure 99. Il est ainsi possible de voir que plus de la moitié des ventes de matériaux de toiture en Ile de France en 2005 concernaient des tuiles en terre cuite (52%). Les tuiles béton représentent 15%. La somme des autres types de matériaux pesait donc pour 33% des ventes en 2005. Cependant, ces matériaux ne sont pas ou très peu traités par des produits biocide.

Il est à noter que l'étude de marché (MSI-Etude, 2006) fait part de l'état du marché en 2005, sur les ventes et non pas sur l'existant. Nous avons donc fait l'hypothèse que cette ventilation du marché était applicable au bâti existant sur le bassin versant de Sucy en Brie. Il y a donc sur les 2850 toits potentiellement traitables 52% de toitures en terre cuite (arrondi à 1500), et 15% en béton (arrondi à 430). Le reste des toitures ne seront donc pas considéré somme traitées.

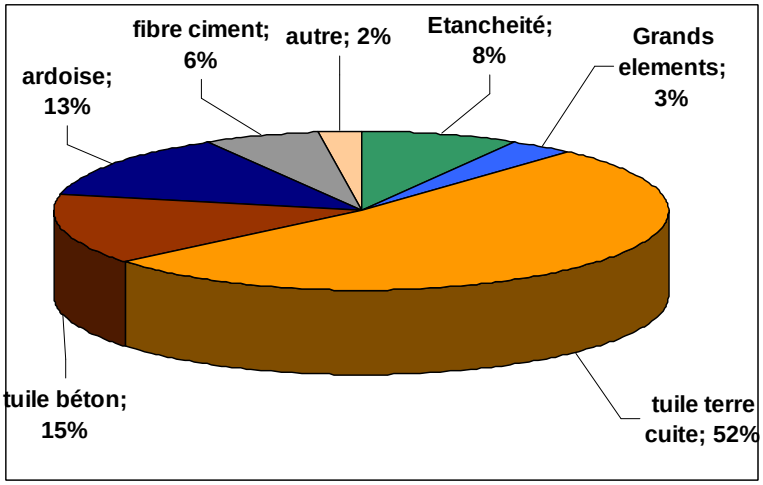


Figure 99 : Répartition de la vente des petits éléments de couverture en Ile de France en 2005 (MSI-Etude, 2006)

Incorporation dans le modèle de l'année et du mois de traitement des toitures :

Pour l'année de traitement, l'enquête a montré que 23% des individus interrogés ont, ou vont traiter leur toit. Aussi, nous avons choisi de répartir uniformément ces 23% de traitement sur 5 ans (du fait qu'*a priori* il n'existe pas d'année plus propice au traitement), soit la durée d'efficacité du traitement déclarée par les professionnels. Ainsi, chaque année, 4,6% des toitures seront traitées. Pour chaque toiture du bassin versant, l'année de traitement est déterminée par tirage aléatoire d'une variable u dans une loi uniforme entre 0 et 100. Si $u > 23$, on considère que le toit ne sera pas traité. Si $0 < u \leq 23$, l'année de traitement sera déterminée suivant le Tableau 53.

Tableau 53 : Méthode de détermination de l'année de traitement pour chaque toit du bassin versant

u	$0 < u \leq 4,6$	$4,6 < u \leq 9,2$	$9,2 < u \leq 13,8$	$13,8 < u \leq 18,4$	$18,4 < u \leq 23$	$u > 23$
Année de traitement	Année 1 et 6	Année 2	Année 3	Année 4	Année 5	Pas de traitement

En ce qui concerne le mois de traitement, nous avons utilisé les résultats d'enquêtes auprès des professionnels. En effet, les entretiens avec ceux-ci ont montré que les traitements démoussant étaient pratiqués entre Mai et Novembre, avec une nette baisse de l'activité en Juillet et Août (Van de Voorde et al., 2009). Sur la base des données obtenues auprès d'un nombre limité de

professionnels concernant leurs périodes d'activité, nous avons distribué les traitements entre mars et novembre selon l'histogramme donné en Figure 100.

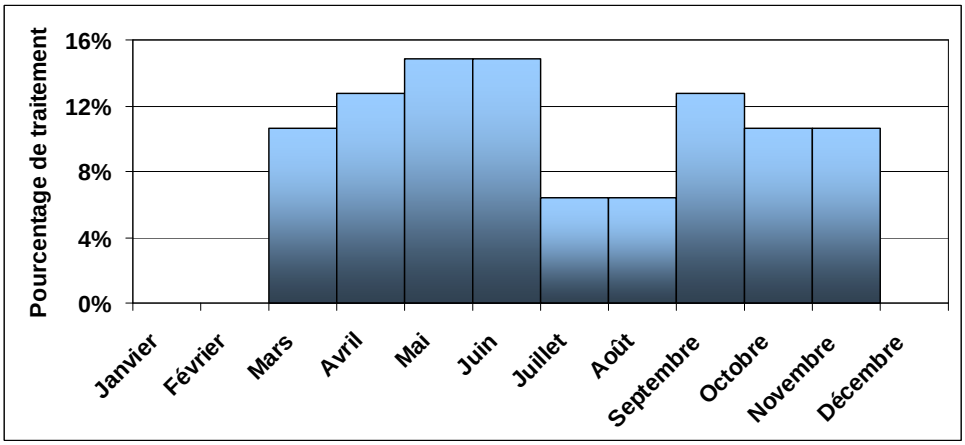


Figure 100 : Distribution des traitements par les professionnels durant l'année

Pour chaque toit traité, une variable aléatoire u est tiré dans une loi uniforme entre 0 et 100. En fonction de la valeur de u, le mois de traitement est affecté selon l'histogramme de la Figure 101.

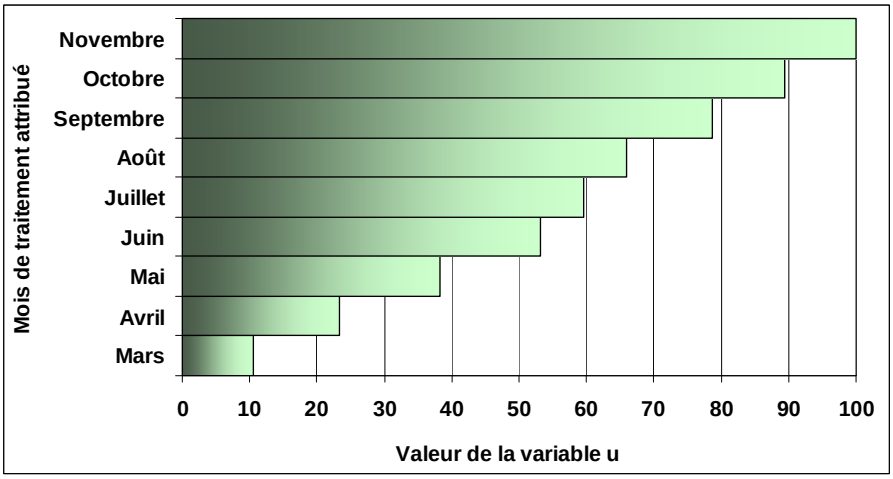


Figure 101 : Relation utilisée entre la variable aléatoire u et le mois de traitement

Prise en compte de la dose de produit appliquée :

Pour ce qui est des doses épandues, nous avons supposé que les personnes auront tendance à suivre les recommandations d'usage des produits, avec une possibilité, dans certains rares cas, de sur-doser le produit, correspondant aux cas ou la toiture est très sale par exemple. A l'opposé, nous avons supposé qu'ils auront peu tendance à sous-doser le produit. Pour tenir compte de ces pratiques, nous avons utilisé une répartition de la masse de benzalkonium par mètre carré de surface qui engendre un traitement minimal de 5000 mg/m², moyen de 7500 mg/m² et enfin maximal de 20000 mg/m². Une loi normale tronquée à gauche de moyenne 7500 mg/m² et d'écart type 2500 mg/m² a été adoptée pour représenter les scénarios envisagés.

III.3.3 Modélisation de la pluie

Pour la pluie, nous avons étudié les relevés mensuels de hauteur d'eau mesurées à Paris – Montsouris pour la période de 1976 à 2005. L'ensemble de ces données est rapporté dans l'Annexe 6. Nous avons ensuite modélisé la répartition des hauteurs d'eau cumulées pour chaque mois à l'aide d'une loi de Poisson. Pour le calcul de la hauteur d'eau, nous utilisons une loi d'inversion de la fonction de répartition qui permet, via le tirage d'une variable aléatoire u entre 0 et 1 de recalculer la hauteur d'eau mensuelle précipitée dans cette loi de Poisson préalablement ajustée aux données empiriques. Cette méthode permet d'obtenir des hauteurs d'eau variables d'un mois sur l'autre, mais qui restent observables au regard des données disponibles.

III.3.4 Modélisation du lessivage de benzalkonium

Pour la modélisation du lessivage du benzalkonium, nous avons fait le choix de travailler en masse. Nous avons donc utilisé les lois d'émissions en masse cumulée qui ont été ajustée sur les bancs d'essais anciens (Figure 58). La loi est donc de la forme suivante (les paramètres sont rapportés dans le Tableau 54 (Équation 16) :

Équation 16

$$M(h) = S \times C_{ruiss.} \times C_0 \times h_1 \times \left(1 - e^{-h/h_1}\right)$$

Avec :
C_0 : la concentration en h = 0
h : la hauteur de pluie
h_1 : paramètre à ajuster
S : la surface de la toiture (m²)
$C_{Ruiss.}$: le coefficient de ruissellement de la surface

Pour la terre cuite et le béton, nous avons conservé le paramètre h_1 des tuiles anciennes. Pour le paramètre M_0 (correspondant à la masse totale lessivable) nous avons choisi de le fixer comme étant égale à 29% de la masse épandue dans le cas des tuiles béton, pourcentage maximum d'émission d'après la loi ajustée. Les tests au laboratoire ont montré sur les tuiles béton neuves qu'il existe une corrélation entre la masse lessivée et la masse épandue, notamment sur le produit Algimouss®. Un lessivage proportionnel à la masse initiale semble donc approprié. Pour la terre cuite, les résultats des analyses laboratoire ont montré que la masse lessivée ne dépend pas de la masse épandue. Pour la modélisation, nous avons donc choisi d'appliquer une masse émise comprise entre 300 mg/m² et 500 mg/m² (via un tirage aléatoire entre ces valeurs), ce qui correspond à l'ordre de grandeur des valeurs obtenues sur les intervalles de confiance de l'ajustement sur les tuiles anciennes.

La surface de toiture utilisée correspond à l'approximation que toutes les toitures du bassin versant sont de même taille, à savoir 110 m². Concernant le coefficient de ruissellement, nous avons utilisé la valeur des bancs d'essais pour le béton (0,77). Pour la terre cuite, ce coefficient s'est révélé

anormalement faible. En effet, nous soupçonnons que ces tuiles étant très usées, elles ne sont plus bien imperméables, et une fraction de la pluie à traversée le banc d'essai. Nous avons donc fait le choix de doublé le coefficient mesuré sur les bancs d'essais (soit 0,64).

Tableau 54 : Paramètres des lois d'ajustement à la masse lessivée utilisées dans le modèle

Matériau	M_0 (mg/m²)	h_1 (mm)	$C_{Ruiss.}$
Béton	0,29 x $M_{épandue}$	81	0,77
Terre Cuite	$300 < M_0 < 500$	83	0,64

III.3.5 Calcul de la masse lessivée et de la concentration à l'exutoire du bassin versant

L'ensemble des calculs est réalisé dans une matrice définie en horizontale par le nombre de mois étudiés (ici 6 fois 12 mois soit 72), et en vertical par le nombre de maison. Pour chaque itération, le programme évoluera comme suit pour chaque maison i :

- Un premier tirage dans les différentes lois déterminera pour chaque maison :
  - Si la toiture est traitée ou non ainsi que le mois de traitement,
  - Si la maison est traitée, le niveau de dosage.
- Chaque maison subira le niveau de précipitation calculé par le module de pluie,
- Via les lois de lessivage, la masse émise sera calculée ainsi que la concentration. Cette dernière est calculée en divisant la masse totale émise par le bassin versant par le volume d'eau pluviale collectée. Il a par conséquent été pris en compte les surfaces de voirie, ainsi que toutes les surfaces de toit, ainsi que leurs coefficients de ruissellement respectifs. Au final la concentration est calculée comme (Équation 17) :

Équation 17

$$C_{Exutoire} = \frac{M_{Totale}}{H_{pluie} \times \left(S_{Béton} \times C_{Béton} + S_{TC} \times C_{TC} + S_{Voirie} \times C_{Voirie}\right)}$$

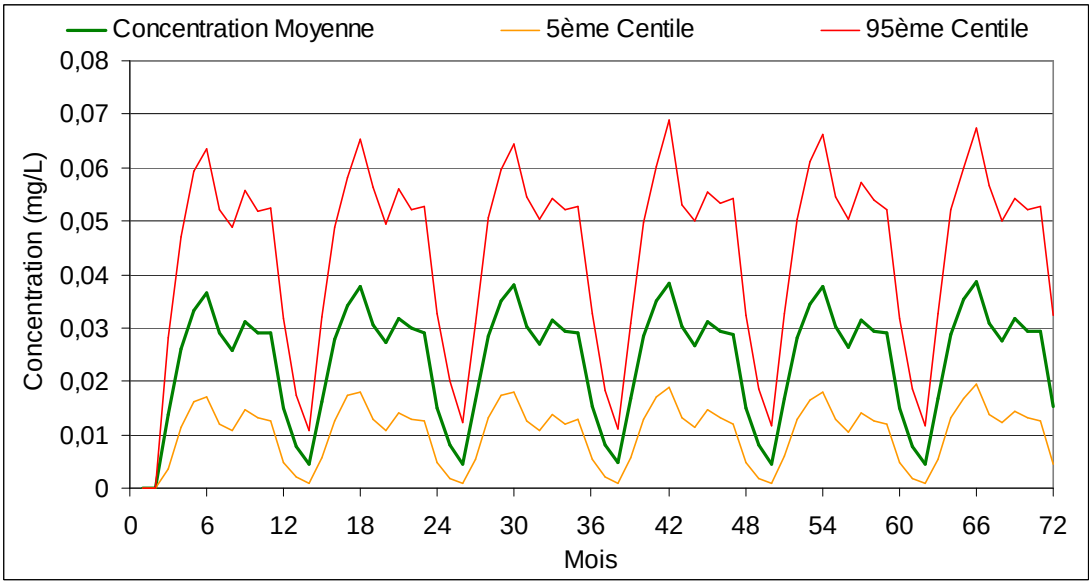
Avec :
M_{Totale} : la masse de benzalkonium émise par le bassin versant
H_{pluie} : la hauteur de pluie précipitée
$S_{Béton}$: la surface projetée des toitures en béton
$C_{Béton}$: le coefficient de ruissellement des tuiles béton (0,77)
S_{TC} : la surface projetée des toitures en terre cuite
C_{TC} : le coefficient de ruissellement des tuiles terre cuite (0,64)
S_{Voirie} : la surface de voirie et de toitures autre que béton et terre cuite
C_{Voirie} : le coefficient de ruissellement de la voirie (0,9)

III.4 Flux et concentration de benzalkonium dans les eaux de pluie d'un bassin versant résidentiel : Résultats de la modélisation

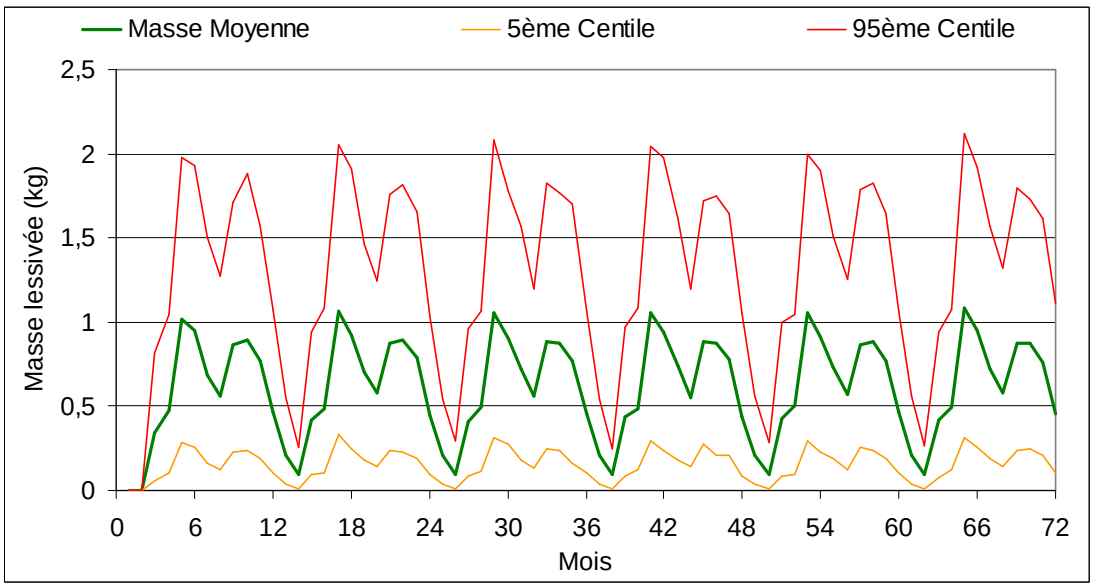
Le modèle a été construit sous Scilab®. Les résultats de concentration et de masse tiennent compte des 72 mois (6 ans). La première année est utilisée comme une initialisation du système, ce qui explique les masses et les concentrations nulles pour les 2 premiers mois. Pour la représentation graphique (Figure 102), nous avons fait apparaître les valeurs mensuelles moyennes (en vert épais) ainsi que le 5ème et le 95ème centile (respectivement en orange et en rouge). Ce tracé permet de visualiser la gamme de valeurs dans laquelle sont présents 90% des résultats calculés par le modèle.

Tout d'abord, les résultats montrent que l'évolution annuelle de la concentration est répétable d'une année sur l'autre. Celle-ci décroit rapidement en l'absence de traitement (durant l'hiver et les mois de juillet et août). La concentration minimale est observée en hiver (~0,004 mg/L en moyenne). Cette dernière n'augmente pas d'une année sur l'autre, indiquant que les émissions s'estompent très rapidement après un traitement. Aussi, à l'arrêt de la période de traitement, au mois de Novembre, la concentration moyenne passe de 0,03 mg/L à 0,004 mg/L pour le mois de Février suivant, soit en 3 mois seulement.

En ce qui concerne la masse lessivée, nous pouvons constater que la dynamique est similaire à celle de la concentration. La variation de la quantité de benzalkonium apporté au milieu récepteur est importante selon les scénarios, et dépend fortement de la hauteur de pluie mensuelle. En moyenne, sur les 5 ans, la masse totale de benzalkonium entrant dans l'environnement au travers de ce réseau séparatif est de 37 kg, soit une masse annuelle de l'ordre de 7,4 kg/an.



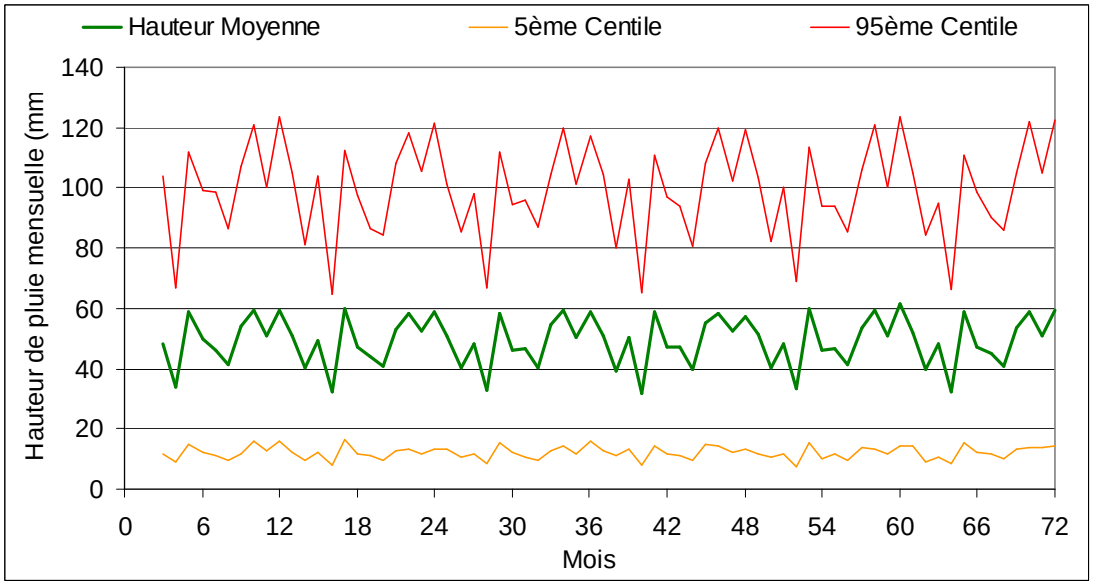
(a) Evolution de la concentration



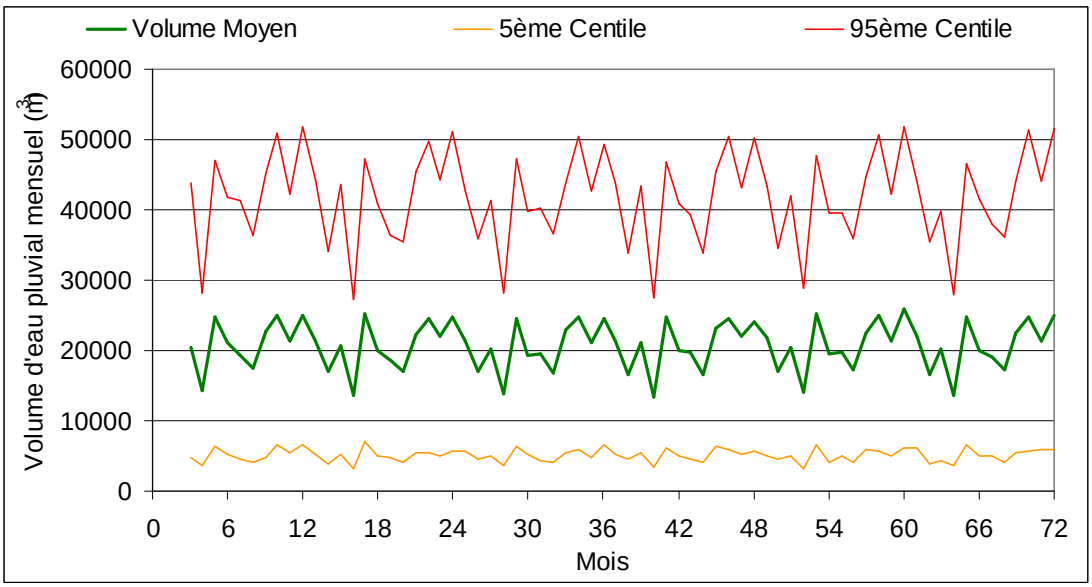
(b) Evolution de la masse

Figure 102 : Evolution de la concentration et de la masse mensuelle de benzalkonium émises à l'éxutoire, calculées par le modèle (n=1000)

Pour un même mois, les variations de la concentration et de la masse émise sont principalement expliquées par les variations de pluviométrie. Ainsi, dans le cas d'une hauteur de pluie simulée très faible, la concentration en benzalkonium calculée sera très forte, mais la masse émise très faible. A l'inverse, pour une très forte pluviométrie, la concentration en benzalkonium sera très diluée, mais la masse émise sera importante. Nous pouvons illustrer ceci en traçant l'ensemble des pluies simulées et le volume ruisselé (Figure 103). Nous pouvons ainsi voir que les hauteurs de pluie simulée par le modèle s'étalent entre 10 mm et 100 mm mensuel (soit 5000 m^3 à ~50000 m^3). Aussi, ceci semble expliquer la variation des concentrations et des masses obtenues.



(a) Evolution de la pluviométrie



(b) Evolution du volume ruisselé

Figure 103 : Profils d'évolution des (a) pluies simulées et (b) du volume d'eau pluviale à l'exutoire

III.5 Flux réel mesuré à l'exutoire du bassin versant de Sucy en Brie et comparaison au modèle

Afin de mieux visualiser la dynamique du benzalkonium en réseau séparatif, et pour pouvoir appuyer les résultats du modèle, nous avons réalisé un échantillonnage à l'exutoire du réseau d'eau pluviale de Sucy en Brie, durant trois évènements pluvieux : deux en Juillet 2011 et un troisième en Octobre 2011. Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le Tableau 55.

Les pluies échantillonnées sont variables en hauteur d'eau précipitée (de 9,8 mm à 38,6 mm) ainsi qu'en intensité maximale sur 5 minutes (de 7,2 mm/h à 14,4 mm/h). La variation des hauteurs précipitée se traduit par des volumes d'eau pluviale à l'exutoire du bassin versant également très différente. A l'échelle mensuelle, le mois de Juillet a émis environ 3 fois plus de volume d'eau que le mois d'Octobre. Par ailleurs, les évènements de Juillet échantillonnés représentent plus de 70% du volume mensuel à l'exutoire.

Dans le cas du deuxième évènement de Juillet, la très faible concentration pourrait s'expliquer par la hauteur de pluie précipitée particulièrement importante (près de 40 mm). Cependant, la masse exportée au milieu récepteur pour les 2 évènements de Juillet est proche (respectivement 0,14 kg et 0,11 kg), tandis qu'elle est plus faible pour l'évènement d'Octobre (0,05 kg). Pour tous les échantillons, la fraction particulaire est dominante, représentant quasiment 100% du flux de benzalkonium en réseau. Ceci veut donc dire qu'à l'exutoire du réseau séparatif, le benzalkonium émis pourrait avoir une tendance à sédimenter avec les particules et contaminer les sédiments. Par ailleurs, les log(Kd) sont constants dans tous les échantillons.

En termes de contamination, la fraction dissoute est faiblement impactée (~0,3 µg/L), ce qui est inférieur aux retombées atmosphériques que nous avons analysées durant la phase *in situ* (médiane à 2 µg/L), et compris dans les gammes basses de valeurs mesurées en réseau d'assainissement par temps sec (Kreuzinger et al., 2007) ainsi que dans les eaux de surface (Martinez-Carballo et al., 2007b). La fraction particulaire quant à elle est très contaminée (50 – 84 mg/kg), ce qui est supérieur aux concentrations mesurées dans les boues d'épuration (Martinez-Carballo et al., 2007a) et dans les sédiments urbains (Li and Brownawell, 2010).

Tableau 55 : Pluies échantillonnées et résultats de concentration en benzalkonium à l'exutoire du réseau pluviale de Sucy en Brie

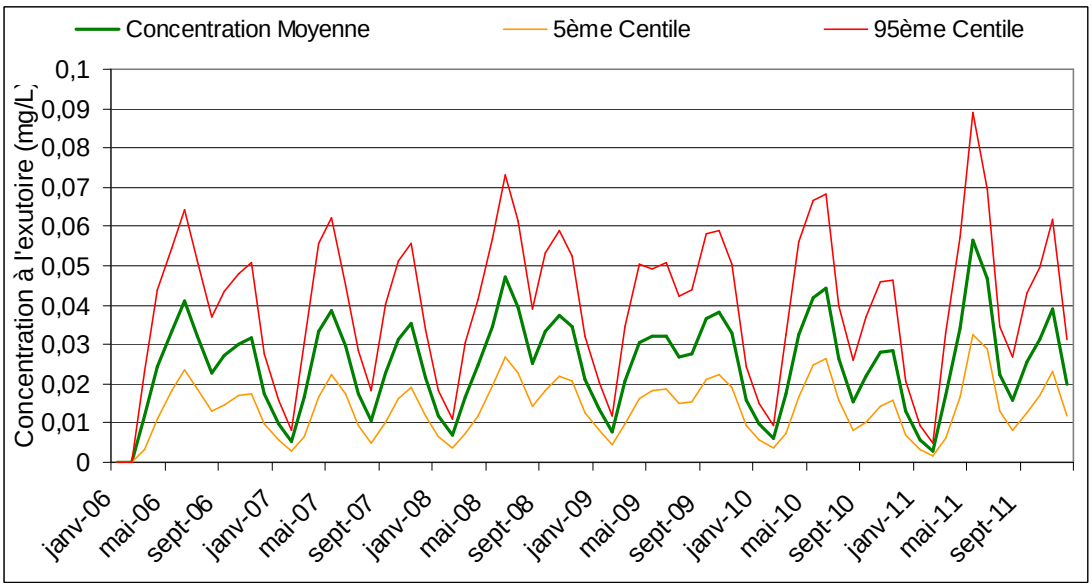
Caractéristiques des pluies échantillonnées						
Evènement	**Hauteur de pluie (mm)**	**Intensité maximale sur 5 min (mm/h)**	**Volume exporté à l'exutoire (m^3)**	**Coefficient de ruissellement des surfaces imperméabilisées[(b)]**	**Volume mensuel exporté à l'exutoire (m^3)**	**Volume mensuel calculé par le modèle**
16/07/2011	14,8	14,4	4864	0,52	27674	40557
19/07/2011	38,6	9,6	15178	0,62		
18/10/2011	9,8	7,2	2104		9665	19278
Concentrations mesurées[(a)]						
Evènement	**Concentration dissoute (mg/L)**	**Concentration particulaire (mg/kg)**	**MES (mg/L)**	**Concentration particulaire (mg/L)**	**Concentration totale (mg/L)**	**Log Kd**
16/07/2011	0,00013	50	105	0,028	0,028	2,7
19/07/2011	0,00029	73	34	0,007	0,007	2,4
18/10/2011	0,00028	84	83	0,028	0,028	2,4

Note : [(a)] Les résultats sont exprimés en somme des benzalkonium C12 et C14
[(b)] Le calcul du volume théorique a été réalisé via la hauteur de pluie, la surface du bassin versant et le coefficient d'imperméabilisation

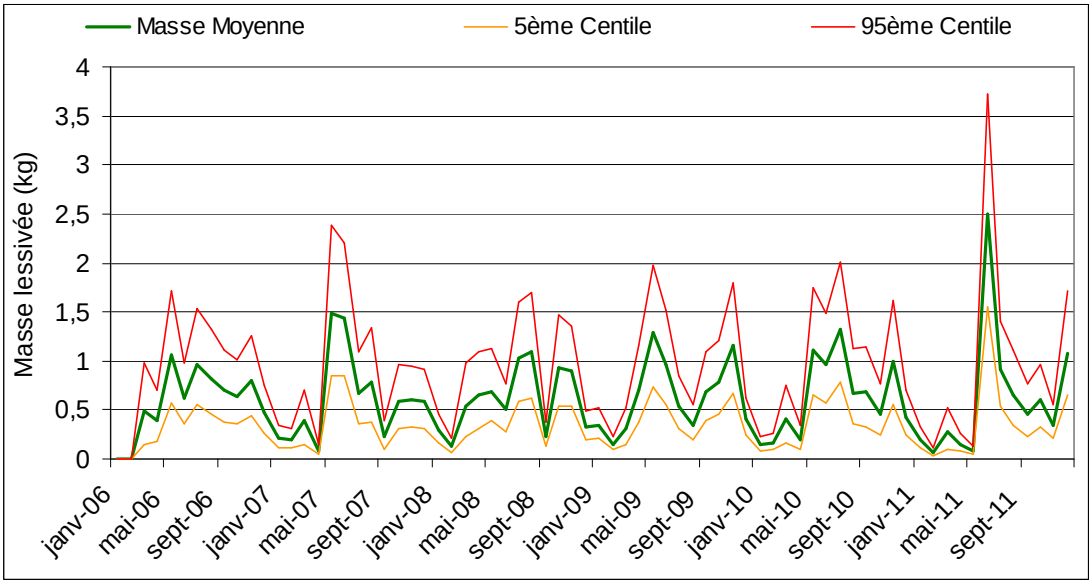
Afin de comparer nos résultats au modèle, nous avons choisi d'incorporer à celui-ci une séquence de pluviométrie réelle. Pour cela, nous avons utilisé des données de hauteur de pluie mensuelle au niveau de stations proches du bassin versant de Sucy en Brie (Orly et Bonneuil sur Marne), pour la période de 2006 à 2011. Les résultats de la simulation sont rapportés en Figure 105. Il est à noter que la masse émise atteint un maximum en Juillet 2011 (mois 67) du fait de très fortes pluies (100 mm).

Nous pouvons voir que la concentration totale que nous avons mesurée pour chaque échantillon est comprise dans l'intervalle des valeurs obtenues dans le modèle, aux même mois (67 pour Juillet et 70 pour Octobre 2011). L'intervalle des valeurs de Juillet s'étalent ainsi entre 0,013 mg/L et 0,035

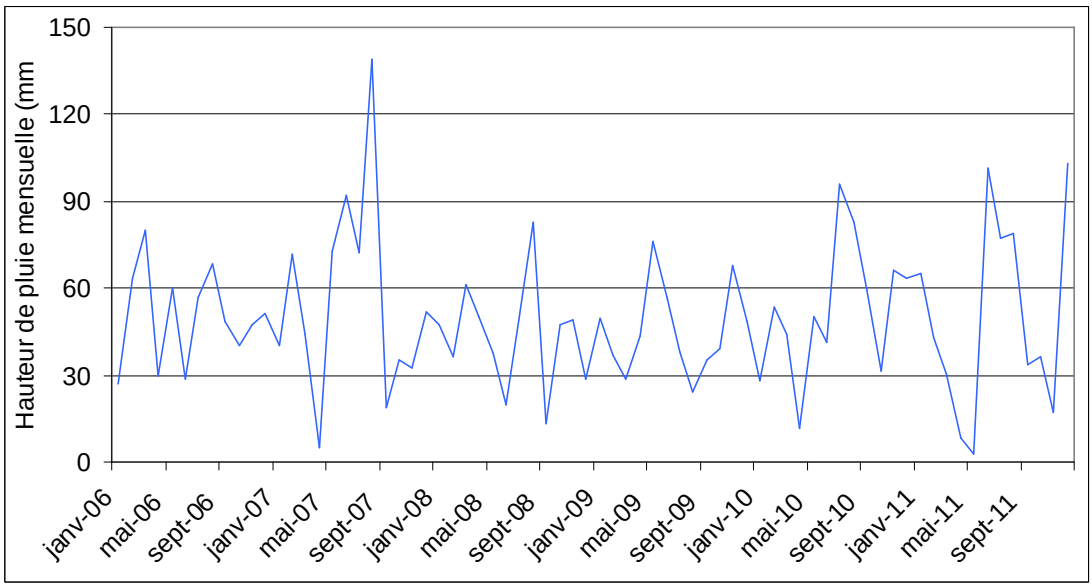
mg/L (pour 0,028 mg/L et 0,007 mg/L mesuré). La deuxième pluie de Juillet est légèrement plus faible (0,007 mg/L), se qui s'explique par la hauteur de pluie très importante pour cet évènement qui a engendré un facteur de dilution fort. Pour Octobre, les concentrations simulées sont comprises entre 0,014 mg/L et 0,041 mg/L (pour 0,028 mg/L mesuré).



(a) Evolution de la concentration



(b) Evolution de la masse



Pluviométrie des 6 années considérées (de Janvier 2006 à Décembre 2011)

Figure 104 : Pluviométrie réelle utilisée et évolution de (a) la concentration et de (b) la masse mensuelle de benzalkonium émises à l'éxutoire

En ce qui concerne la masse acheminée à l'exutoire, nous pouvons constater la mesure en réseau a permis de calculer une masse exportée beaucoup plus faible que pour le modèle. Or, pour le mois de Juillet, nous avons vu que les 2 pluies échantillonnées ont représentées 70% de la hauteur d'eau précipitée durant ce mois. Ce résultat sous entend donc un biais au niveau du volume d'eau collectée. Une explication à ce phénomène pourrait être liée au choix du coefficient de ruissellement. Pour le modèle, nous avons choisi un coefficient de 0,9 pour la voirie. En comparaison, le coefficient de ruissellement moyen pour les surfaces imperméabilisées à l'échelle du bassin versant a été estimé entre 0,3 et 0,6. La valeur choisie pour le modèle a pu surestimer le volume d'eau pluviale à l'exutoire et augmenter la masse émise.

III.6 Impacts environnementaux

Afin d'évaluer un effet toxique sur les organismes aquatiques nous avons utilisé le rapport entre la concentration en benzalkonium mesurée dans les eaux pluviales et la PNEC. La valeur PNEC (Predicted No Effect Concentration) est la concentration en dessous de laquelle il n'existe aucun effet néfaste sur les organismes. Dans le cas ou le rapport PEC/PNEC est inférieur à 1, le risque pour l'environnement est bas, quand le rapport devient supérieur à 1, il existe un risque. Pour les benzalkoniums C12 et C14, dans la fraction dissoute, les valeurs de PNEC obtenues dans la bibliographie ont été respectivement de 4.10^{-5} mg/L et 2.10^{-5} mg/L (Uhl et al., 2005). Par conséquent, en réseau, le rapport PEC/PNEC est compris entre 2 et 10. Par conséquent, afin qu'il n'y est pas d'effets toxique du rejet, il est nécessaire que la dilution soit d'un facteur 2 à 10. Ce

niveau de contamination sera donc particulièrement significatif pour des rejets dans des petits plans d'eau ou des petits bassins de stockage qui dilueront faiblement l'apport en eaux de ruissellement.

Pour les particules, la seule valeur de PNEC disponible est valable pour le DDMAC, et vaut 15 mg/kg. Dans l'hypothèse ou la toxicité du benzalkonium serait la même, le rapport de concentration / PNEC serait de 3,3 à 5,6. Un effet toxique des sédiments serait donc à prévoir en réseau. En milieu naturel, la concentration maximale relevée dans les sédiments a été de 3,6 mg/kg (Kreuzinger et al., 2007). Le rapport concentration / PNEC dans ce cas ne vaut plus que 0,24. Cependant, compte tenu du potentiel persistant de la molécule dans l'environnement, des effets à long terme sur la faune et la flore à l'aval de l'exutoire d'un réseau séparatif sont à envisager.

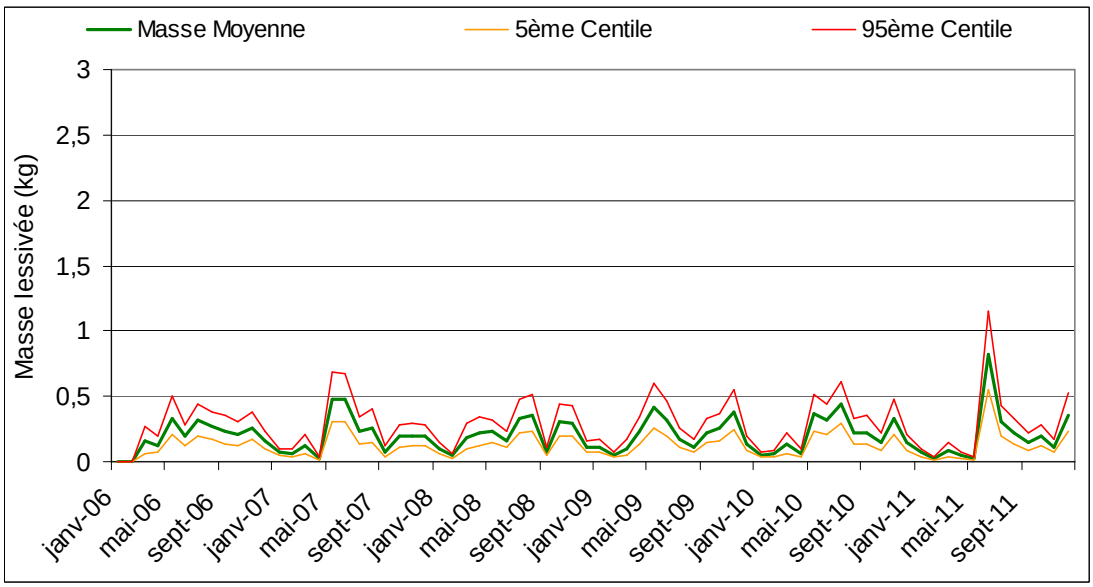
III.7 Analyse de la sensibilité du modèle

L'objectif de cette analyse est d'identifier les paramètres les plus importants, pour lesquels il serait nécessaire d'améliorer les connaissances pour améliorer le modèle. Nous avons ainsi testé l'influence de la répartition des matériaux de toiture et du nombre de chantier par an. Afin de limiter les paramètres, nous avons utilisé la dynamique des pluies réelles entre 2006 et 2011.

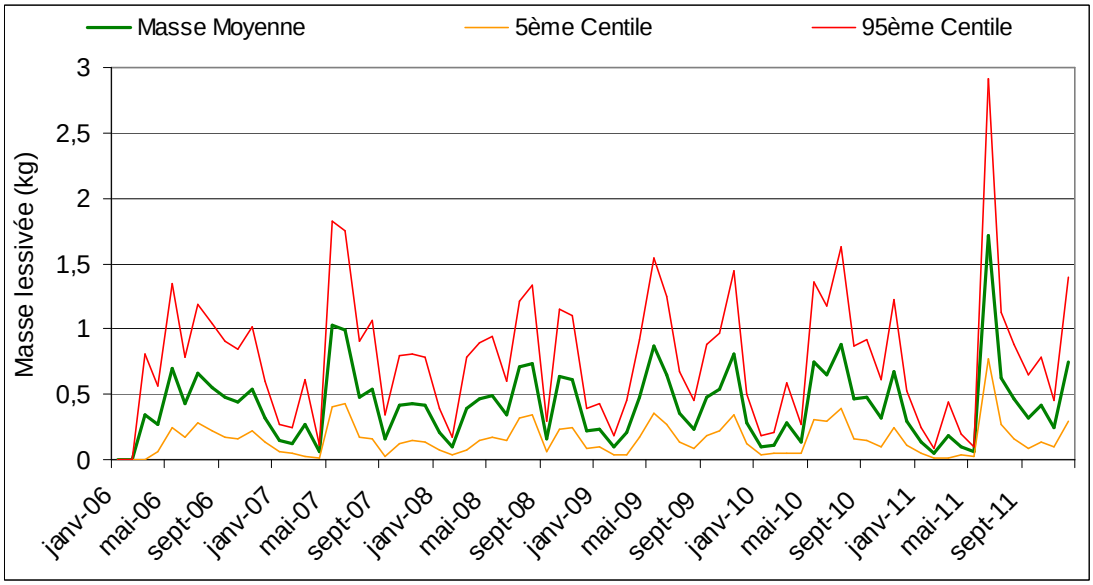
III.7.1.1 Répartition des matériaux

Du fait des différences de dynamiques de lessivage entre les tuiles béton et les tuiles terre cuite (notamment la masse totale lessivable), la répartition entre ces matériaux pourrait influencer grandement les résultats du modèle. Pour tester ce paramètre, nous avons testé deux cas : 1er cas le bassin versant ne compte que des toitures en terre cuite comme toiture traitable (soit 1500 toits terre cuite), 2ème cas inverse ou le bassin versant ne compte que des toit traitables en béton (soit 430 toitures traitable). Ceci permettra de visualiser quel matériau est responsable de la majorité du lessivage dans nos scénarios. Les résultats comparatifs sont présentés dans la Figure 105 (en masse lessivée au cours du temps).

Si nous comparons les résultats du scénario « terre cuite seule » avec ceux du scénario « béton seul », nous constatons que malgré le fait que les toitures béton ne représentent environ qu'un quart des toitures traitables (430 sur 1930), ces toitures émettent 2 fois plus de benzalkonium que les toitures terre cuite. Sur les 5 années d'intérêt, les toitures béton représente une émission de 25 kg tandis que les toitures terre cuite ne sont une source que de 12 kg de biocide. Les toitures béton sont donc responsables de 68% de la masse totale émise. Ceci s'explique par le fait que pour les tuiles béton, la masse totale lessivable est définie comme étant 29% de la masse épandue. Pour la terre cuite, la masse lessivable est une constante comprise entre 300 mg/m² et 500 mg/m² de toiture. Ces dynamiques sont cohérentes avec les résultats obtenus sur les bancs d'essais.



(a) Terre Cuite seule



(b) Béton seul

Figure 105 : Evolution de l'émission de benzalkonium pour les tuiles (a) terre cuite et (b) béton

En dernier point, si nous additionnons les émissions des toitures béton et des toitures terre cuite, nous obtenons bien l'émission totale qui a été calculée précédemment (37 kg), ce qui appuie le bon fonctionnement du modèle.

Compte tenu du rôle important que semble jouer les tuiles béton, nous avons testé la répartition des matériaux de toiture. Initialement, nous avions considéré que 52% des toitures étaient couvertes de tuiles terre cuite et 15% de tuiles béton (Figure 99). Nous avons donc tout d'abord utilisé un pourcentage de terre cuite de 60% pour 7% de béton, puis 44% de terre cuite et 23% de béton. Les résultats de masses émises sont présentés en Figure 106.

Comme nous pouvons le voir, l'influence des tuiles béton est clairement visible, et une augmentation du nombre de toiture béton se traduit systématiquement par une augmentation de la masse de benzalkonium émise. Dans le cas de ce test, un triplement de la surface en tuiles béton a engendré un quasi doublement de l'émission (de 26 kg sur 5 ans à 48 kg).

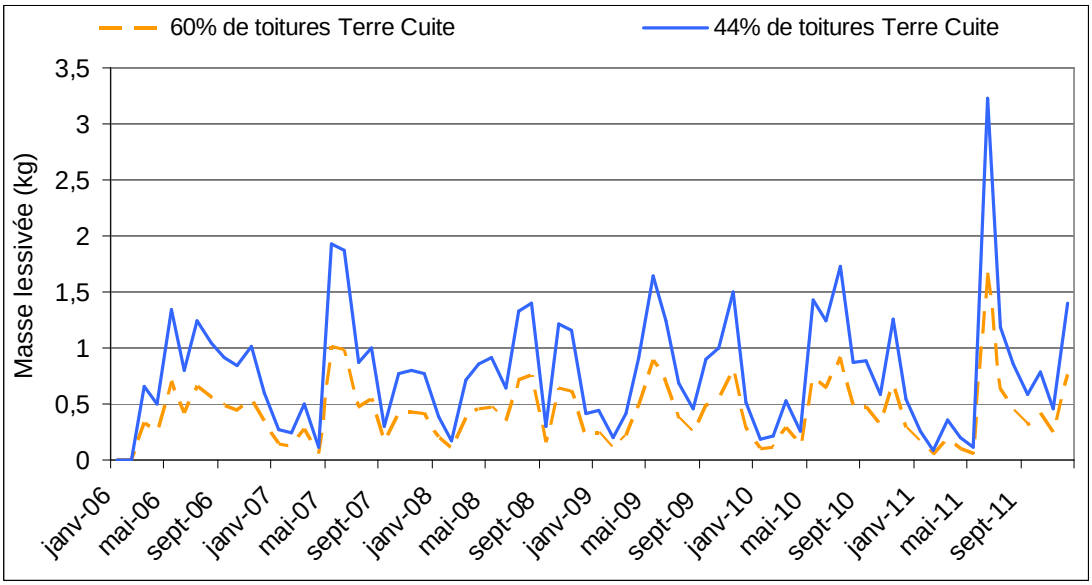


Figure 106 : Evolution de la masse de benzalkonium émise en fonction de la répartition des matériaux de toiture

III.7.1.2 Quantité de toitures traitées

Pour construire le modèle, nous avons fait l'hypothèse que 23% des toitures étaient traitées en 5 ans (soit 4,6% par an). Pour tester l'influence du nombre de toitures traitées sur le lessivage, nous avons choisi 2 scénarios extrêmes. Pour le premier, nous avons simulé le fait que 1% des toitures sont traitées chaque année (soit un total de 5% pour les années d'études). Dans un second temps nous avons pris pour hypothèse que 10% des toitures sont traitées tous les ans (soit la moitié des toitures sur 5 ans). Ces scénarios encadrent notre hypothèse de base, à savoir que chaque année, 4,6% des toitures sont traitées. Les résultats des simulations sont présentés dans la Figure 107 en masse mensuelle lessivée.

Ces résultats montrent une réponse linéaire de la masse lessivée par rapport au pourcentage de toitures traitées. En effet, la Figure 107 illustre par exemple que la masse moyenne émise sur 5 ans est de 8 kg pour le scénario à 1%, alors qu'elle atteint 82 kg pour le scénario à 10%, soit un rapport de 9,7. Au final, dans le cas de ce bassin versant et des hypothèses de lessivage que nous avons formulées, le lessivage annuel de benzalkonium est d'environ 8 kg par pourcent de toitures traitées.

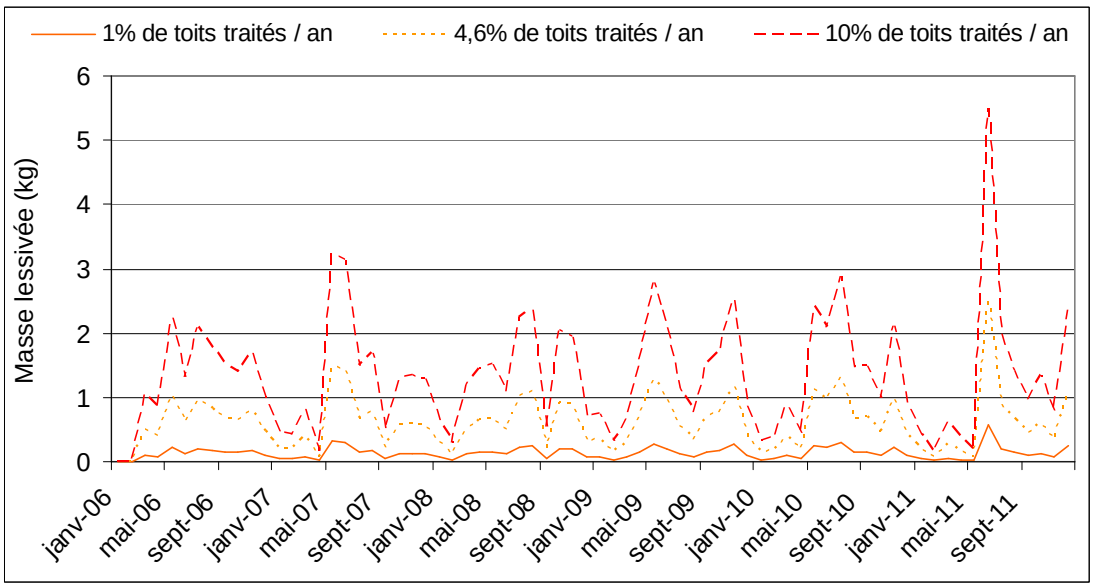


Figure 107 : Impact de la quantité de toitures traitées par an

Ce résultat montre qu'il est nécessaire d'améliorer les connaissances sur la diffusion de la pratique de traitement biocide, afin d'augmenter la précision de la prédiction des flux de benzalkonium.

III.7.1.3 Prise en compte de l'incertitude de la loi de lessivage

Nous avons pris comme hypothèse pour la simulation de référence que les tuiles béton émettent 29% de la masse épandue, et les tuiles terre cuite une masse constante répartie uniformément entre 300 et 500 mg/m². Nous avons visualisé l'influence de ces choix en prenant 2 scénarios extrêmes présentés dans le Tableau 56. Pour le choix des paramètres, nous avons utilisé les valeurs obtenues sur l'intervalle de confiance des ajustements (Figure 58).

Tableau 56 : Scénarios utilisés pour l'étude de l'impact de la loi d'émission

Scénario	Emission Béton	Emission Terre Cuite
Bas	17% de la masse épandue	130 mg/m²
Haut	43% de la masse épandue	600 mg/m²

Les résultats de masses émises sont présentés dans la Figure 108. Nous pouvons ainsi voir que la différence entre les résultats obtenus via les scénarios bas et haut est d'un facteur 4 sur la masse émise. Le scénario de référence est intermédiaire entre les deux. Ainsi, la masse émise sur 5 ans serait de 56 kg pour le scénario haut et seulement 19 kg pour le bas. Ceci nous indique donc que la loi de lessivage doit être précisément connue et ajustée afin de limiter les erreurs de prédictions de la masse émise (et des concentrations).

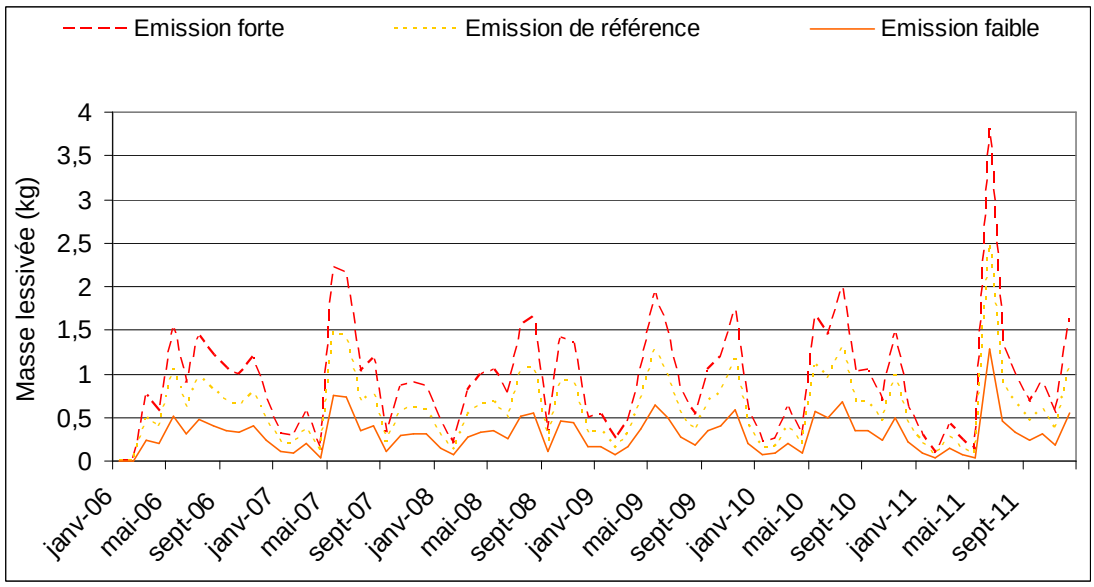


Figure 108 : Evolution de la masse de benzalkonium lessivée pour 3 scénarios de masses lessivables

IV. Conclusion

En conclusion, nous avons vu que la contamination de l'eau de ruissellement après un traitement de toiture peut engendrer des effets locaux sur les plantes (en liaison avec la pratique d'arrosage) ainsi que potentiellement sur l'homme (via une mise en contact accidentelle notamment avec les yeux et la peau). Pour lutter contre ces risques, nous conseillons de déconnecter la cuve de récupération afin de ne pas récupérer l'eau de ruissellement fortement contaminée. Il est également indispensable que les points de soutirage de l'eau de ruissellement soient clairement identifiés (ce qui est obligatoire d'après l'arrêté du 21/08/2008) afin de limiter les risques d'ingestion accidentelle ou de projection dans les yeux.

La déconnexion de la cuve de récupération dévie le flux de benzalkonium vers le réseau d'assainissement et donc vers le milieu naturel. A l'échelle du bassin versant et pour une durée mensuelle, le modèle a montré que le flux de benzalkonium évolue rapidement dès que la période de traitement se termine. En période de traitement, la concentration à l'exutoire (0,03 mg/L) peut être importante au regard des EC50 (0,0059 mg/L). Aussi, il doit être prêté attention au facteur de dilution à l'aval du rejet.

Enfin, le flux de benzalkonium est majoritairement particulaire. Par conséquent, le benzalkonium pourra sédimenter dans le milieu. Compte tenu des soupçons de persistance de la molécule dans cette matrice solide, des effets de toxicité chronique pourraient être observé.

CONCLUSION GENERALE

I. Rappel des objectifs et de la méthodologie employée

Ce travail de recherche a porté sur la contamination des eaux de ruissellement après un traitement biocide. La thèse a rempli les objectifs suivants :

1. Caractérisation des pratiques de traitements des toitures en France et des substances actives utilisées,

2. Évaluation expérimentale des flux de benzalkonium (molécule biocide de la famille des ammoniums quaternaires utilisée dans les produits d'entretien des toitures) émis dans les eaux de ruissellement des toitures traitées, avec une réflexion sur les processus en jeu et l'analyse de paramètres pouvant influencer le lessivage,

3. Evaluation de l'incidence de cette contamination en benzalkonium sur les usages de l'eau de ruissellement collectée à une échelle locale, et sur les flux exportés au milieu récepteur par un petit bassin versant résidentiel.

D'un point de vue méthodologique, chaque objectif a donné lieu au développement d'une approche spécifique :

- Une recherche documentaire et des enquêtes en magasin ont permis de classifier les produits de traitement disponibles sur le marché ainsi que les molécules utilisées. Elle a été complétée par l'analyse des résultats d'une enquête menée auprès des professionnels du domaine afin de mieux cerner les pratiques de traitement. Un état des connaissances scientifiques sur les propriétés, les sources, la toxicité et la prévalence dans l'environnement de la principale molécule active utilisée dans les produits de traitement (le benzalkonium) a été dressé à partir de la littérature.

- En amont de l'objectif 2, le protocole d'analyse du benzalkonium a été développé et validé, et les incertitudes d'analyse évaluées. La mesure des concentrations a ensuite été effectuée via deux approches, correspondant à des échelles spatiales et temporelles différentes, afin de répondre à 2 problématiques :

    - Une échelle bancs d'essais exposés en conditions météorologiques naturelles afin d'acquérir des valeurs de concentrations réalistes, extrapolables à une toiture réelle, sur une durée d'exposition d'au moins un an,

- Une échelle plus petite, au laboratoire, en conditions d'expositions et de précipitations contrôlées, dans le but d'étudier l'influence du dosage du produit, du type de matériaux de toiture utilisé et de l'intensité de la pluie sur les processus d'émission.

- Pour le dernier objectif, les incidences locales ont été évaluées via un test sur végétaux, la mesure des flux exportés par un réseau séparatif a été réalisée par une modélisation numérique.

II. Synthèse des principaux résultats obtenus

II.1 Les pratiques de traitement de toiture mises en œuvre en Ile de France

La première partie du travail a permis de mettre en évidence qu'il existe 4 grandes pratiques de traitement de toiture en France :

- Le décrassage (pouvant être chimique mais le plus souvent couplé à une action mécanique) visant à éliminer les végétaux de surface les plus épais et les plus visibles,

- Le traitement biocide pour lutter en profondeur contre le verdissement des tuiles (notamment par les mousses, lichens, algues et bactéries),

- L'imperméabilisation pour améliorer la résistance du matériau à l'humidification,

- La peinture pour redonner un aspect neuf et propre à une toiture ternie.

Par ailleurs, le travail d'enquête auprès des professionnels a montré que le traitement biocide est le plus demandé par les propriétaires de pavillons, et par conséquent le plus mis en œuvre (73% des entreprises interrogées déclarant pratiquer ce traitement). Ceci a été confirmé par le référencement des produits de traitement disponibles sur le marché qui est dominé par les produits de type produit biocide. Ce traitement a donc été au cœur de la suite du travail.

En ce qui concerne la molécule utilisée dans les produits de traitement biocide, l'analyse des FDS a permis de mettre en évidence qu'une seule molécule est utilisée (seule ou parfois couplée avec un autre composé) : le benzalkonium. Ce composé est un biocide communément utilisé dans le milieu hospitalier. Il présente une toxicité très forte sur les organismes aquatiques (algues, bactéries, invertébrés).

II.2 Méthode d'analyse du benzalkonium

Le protocole d'analyse du benzalkonium a été mis au point pour les phases dissoute et particulaire. La quantification est par la suite réalisée en chromatographie liquide.

- Pour la phase dissoute, les échantillons sont soit extrait en SPE par échanges cationiques, soit ils sont dilués et directement injectés en chromatographie lorsqu'ils sont fortement contaminés.

- Pour la phase particulaire, l'extraction est menée en micro-ondes à bombes fermées.

Dans l'ensemble, les rendements ont été compris entre 60% et 90% selon les benzalkoniums. Par ailleurs, les incertitudes d'analyse ont été calculées et se sont montrées faibles (maximum 20%). Enfin, ce protocole a été valorisé au travers d'un article scientifique (Van de Voorde et al., 2012).

II.3 Emission du benzalkonium par des toitures traitées

II.3.1 Les bancs d'essais

Les résultats des bancs d'essais *in situ* ont montré que le niveau de concentration à l'aval d'une toiture traitée peut atteindre 5 mg/L à 27 mg/L dans les premiers millimètres de pluie. Le matériau de toiture influence beaucoup le lessivage, et les concentrations mesurées à l'aval des toitures terre cuite ont toujours été significativement inférieures à celles issues des toitures béton.

La répartition de la molécule entre les phases dissoute et particulaire a montré que les particules ne sont pas négligeable. Les concentrations mesurées ont ainsi été supérieures à tous les résultats publiés que nous avons pu lister (que se soit pour les boues d'épuration ou divers sédiments).

L'abattement de la concentration au fur et à mesure des pluies est rapide après les 30 premiers millimètres et suit une loi de décroissance de premier ordre. Par la suite, l'émission du biocide peut se prolonger sur plusieurs mois. Ainsi, il faut attendre de 5 à 7 mois avant que la concentration en benzalkonium passe en deçà de l'EC50 des poissons (0,28 mg/L), ce qui peut être important pour les personnes alimentant un bassin poissonneux. Pour passer en dessous de l'EC50 des invertébrés, le délai peut être supérieur à 1 an pour une toiture en béton.

II.3.2 Les analyses laboratoire

Au laboratoire, a été testée l'influence du matériau de toiture, du dosage de produit et de l'intensité de la pluie.

- Concernant le matériau, les résultats obtenus ont confirmé les données des bancs d'essais, à savoir que les tuiles béton émettent beaucoup plus de benzalkonium que les tuiles terre cuite. Ils mettent également en évidence l'influence du traitement de surface de la tuile (plus ou moins imperméable, et de nature organique ou minéral) sur le lessivage du benzalkonium. Les 2 tuiles terre cuite testées possédaient des traitements de surface très différents. L'une d'entre elle était siliconée alors que l'autre ne présentait aucun traitement

de surface. Dans le cas des revêtements de surface imperméables, l'émission est plus élevée dans les premiers mm de pluie mais décroit très rapidement, tandis qu'elle se prolonge plus longtemps au cours du temps pour les matériaux présentant une plus forte absorption d'eau. Dans les 2 cas cependant, le lessivage a été très inférieur aux tuiles béton.

- En ce qui concerne l'impact du dosage du produit, nous avons vu que les tuiles béton émettent une quantité de biocide quasi proportionnelle à la masse épandue. A l'opposé, les tuiles terre cuite naturelle ont toujours émit la même masse de benzalkonium quelque soit la dose épandue. Les tuiles siliconées peuvent émettre une quantité de benzalkonium variable selon les conditions d'épandage.

- Au niveau de l'intensité, les résultats sur les tuiles anciennes en béton ont permis de voir que ce paramètre n'influence pas le lessivage.

L'ensemble de ces données a été complété par une réflexion sur les processus d'émission. Ceci a donné lieu à une proposition de modèle en plusieurs boîtes, tenant compte des différents stocks de benzalkonium créés lors du traitement, et de leurs interactions.

II.4 Incidences potentielles de la contamination des eaux de ruissellement

II.4.1 A l'échelle locale

Les tests menés sur des végétaux ont montré qu'il peut exister un effet corrosif de l'eau contaminée sur les feuilles. Ceci a été observé à des niveaux de concentration élevés (> 10 mg/L) mais observables lors des premiers millimètres de pluie. Sur l'homme, des effets irritants sont attendus pour des concentrations supérieures à 100 mg/L. Cette concentration est 4 fois supérieure à ce qui a été mesuré sur les bancs d'essais. Toutefois d'autres risques doivent être envisagés comme l'ingestion accidentelle ou les projections dans les yeux, en lien avec la mise en place de robinets de soutirage des eaux de collecte, placés à l'extérieur de l'habitation.

Le rapport de la concentration sur le PNEC à l'échelle locale, très élevé (jusqu'à 10^6), a montré que l'eau de ruissellement collectée peut présenter un risque important sur l'environnement local.

II.4.2 A l'échelle du bassin versant

A l'exutoire du bassin versant étudié (BV résidentiel de 210 ha, en réseau séparatif, sur la commune de Sucy en Brie) les concentrations mesurées sur des échantillons réels ont été de l'ordre de 0,028 mg/L. Ces niveaux de concentrations ont été du même ordre de grandeur que ceux qui ont été calculés par le modèle qui a été mis au point. Le modèle a prit en compte l'ensemble des données acquises en terme de traitement et de dynamique d'émission obtenus durant les tests *in situ*

et au laboratoire. Ceci a été synthétisé via une approche probabiliste, afin de simuler au mieux les variations de pluies et de pratiques. Les résultats donnés par le modèle permettent d'avoir les concentrations et masses émises mensuelles à l'exutoire d'un bassin versant (Sucy en Brie).

D'après les résultats de la modélisation, les masses annuelles émises dans l'environnement sont comprises entre 0,125 et 1,25 kg/ha imperméabilisé selon le scénario de traitement et la répartition des matériaux. Ces résultats d'émission montrent que le rejet d'eau pluviale peut contribuer de façon significative aux flux de benzalkonium émis dans les milieux aquatiques, des effets toxiques sont possibles dans le cas ou ce milieu récepteur ne permet pas un facteur de dilution important (plan d'eau ou petit ru).

L'analyse de la sensibilité a montré qu'il est indispensable pour améliorer la précision du modèle de préciser la répartition des matériaux au sein du bassin versant, ainsi que de mieux appréhender la diffusion de la pratique de traitement chez les particuliers.

III. Retombées scientifiques et opérationnelles

Sur un plan scientifique, cette étude est novatrice dans son sujet, car traitant du lessivage de produits épandus à la surface des matériaux ce qui est rarement fait dans la littérature. La question de l'impact des pratiques d'entretien des surfaces bâties sur la qualité des eaux pluviales n'a été que très peu prise en compte jusqu'à présent et mérite que l'on s'y intéresse.

De même, la contamination en benzalkonium des eaux urbaines et leur contribution à la contamination des eaux de surface n'a été que peu documentée jusqu'à présent. C'est à notre connaissance la première fois que cette molécule a été identifiée et quantifiée dans des eaux de temps de pluie. Les résultats bibliographiques n'ont jusqu'à aujourd'hui été acquis que par temps sec, que se soit en réseau d'assainissement ou en milieu naturel. Les résultats obtenus montrent que les flux émis dans les eaux pluviales peuvent être significatifs et justifient de plus amples travaux.

L'originalité de ce travail tient par ailleurs dans la diversité des approches, combinant travail d'enquête, développement analytique, expérimentations couplant essais *in situ* et au laboratoire sous conditions de pluie simulée, modélisation des émissions à l'échelle du bassin versant. Les résultats obtenus permettent non seulement d'avoir un ordre de grandeur des concentrations émises dans le ruissellement après un traitement de toiture, mais ils ont également permis de d'identifier certains mécanismes liés au lessivage du benzalkonium. Par ailleurs, le dispositif de simulation de pluie mis en œuvre offre des perspectives intéressantes en termes de simulation de pluies d'intensités courantes sur de petites surfaces d'échantillons dans un faible encombrement.

Au niveau opérationnel, cette thèse permet de dégager certaines recommandations concernant le traitement de toiture et la gestion des cuves de récupération d'eau pluviales :

- Les pratiques de traitement biocide des toitures sont susceptibles d'induire des impacts sur les milieux aquatiques, à l'échelle locale et plus régionale, et bien que dits biodégradables, les produits mis en œuvre ne sont pas inoffensifs pour l'environnement. Ce type de traitement devrait donc être réservé aux cas où de réels problèmes techniques justifient la nécessité d'un démoussage du toit. La mise en œuvre du traitement de façon préventive semble à proscrire, le traitement étant peu rémanent et le lessivage du produit par la pluie sur des tuiles neuves à la surface très imperméable pouvant être très élevé. Le dosage devra par ailleurs être adapté à l'état d'encrassement du toit et à la capacité d'absorption en eau de la tuile.

- Lors du traitement, il est nécessaire de protéger la végétation environnante pour éviter des phénomènes de corrosion des feuilles par projection du produit,

- Pour les personnes étant équipées d'une cuve de récupération, une déconnexion de cette dernière avant et après le traitement est indispensable. La durée minimale de déconnexion est de 6 mois dans le cas de l'utilisation de l'eau à des fins d'agrément (bassin poissonneux).

- Dans le cas d'un réseau d'assainissement de type séparatif, le rejet doit être dilué par un facteur 2 à 10 pour éviter des effets de toxicité aigüe lors d'une pluie. Ceci est principalement envisagé pour des rejets en petits lacs ou petits cours d'eau.

IV. Perspectives de recherche

IV.1 Pour compléter l'étude…

IV.1.1 Enrichissement de la compréhension des processus d'émission du benzalkonium

IV.1.1.1 Des expérimentations complémentaires à mener pour mieux cerner l'importance des certains processus et facteurs

Cette étude a permis de commencer à comprendre les mécanismes de lessivage du benzalkonium après un traitement biocide. Cependant, l'étude de certains processus et facteurs nécessiterait d'être approfondie.

Pour les tuiles terre cuite anciennes par exemple, la faible émission a été imputée à des phénomènes de dégradation sans que ce processus ait été spécifiquement étudié. Des expérimentations complémentaires ciblant l'identification des processus de dégradation sont à

envisager, par exemple en conservant des tuiles traitées identiquement à l'extérieur sous abris sur des durées variables et en les soumettant ensuite à un même scenario de pluie ; ou encore en suivant l'évolution au cours du temps de la concentration en benzalkonium dans un échantillon d'eau de ruissellement. Ces résultats pourraient être utilisés pour améliorer le bilan massique du benzalkonium, mais également pour mieux comprendre le devenir du benzalkonium dans l'environnement sur un plus long terme.

L'impact de la durée de temps sec entre le traitement de la toiture et la première pluie n'a pas pu être étudié dans le cadre de cette thèse. Des travaux menés sur d'autres molécules organiques (notamment la permethrine (Jiang et al., 2012)) ont montré une diminution des flux lessivés avec la durée depuis l'épandage du fait de la dégradation de la molécule mais aussi d'une fixation plus stable sur la matrice solide avec le temps. Ces phénomènes sont sans doute moins importants pour le benzalkonium mais demanderaient à être vérifiés.

IV.1.1.2 Une modélisation des processus nécessaire pour aller plus loin

Dans cette thèse, une schématisation des différents processus entrant en jeu dans l'émission du benzalkonium après un traitement de toiture et de leurs interactions, a été proposée (Figure 88). Afin de valider ce schéma et de le préciser, il parait important maintenant de formuler des lois simplifiées permettant de décrire ces processus et de les simuler numériquement, afin de voir s'ils permettent effectivement d'expliquer les dynamiques observées. Ceci permettrait de mieux comprendre les résultats que nous avons obtenus, mais également, par la suite, de simuler les flux émis pour des types de matériaux ou des conditions d'épandages différents de ceux qui ont pu être testés expérimentalement.

Des analyses complémentaires au laboratoire seraient importantes pour affiner la description de certaines boîtes du modèle et caler les paramètres à utiliser pour la mise en équation. En particulier, les mécanismes d'adsorption / désorption du benzalkonium sur les différents matériaux demanderaient à être étudiés plus précisément via des tests en batch afin de préciser les isothermes de désorption en fonction du matériau et des paramètres d'exposition (température, composition de l'eau de pluie…).

IV.1.2 Amélioration du modèle d'évaluation des flux à l'échelle d'un basin versant

Le modèle d'émission du benzalkonium à l'échelle du bassin versant s'est révélé très intéressant. Afin d'en améliorer la précision, il serait envisageable de travailler sur 3 points :

- Augmenter les connaissances (encore insuffisantes) sur la diffusion de la pratique de démoussage des toits. Ceci passe par un travail d'enquête à compléter, sur un panel plus

large, pour identifier par exemple si la pratique de traitement de toiture dépend de facteurs sociaux ou du type d'habitat (âge, type d'architecture, etc).

- Mieux évaluer la répartition des matériaux de toiture au sein du bassin versant. L'utilisation de photos aériennes ne paraît pas possible, il faut donc trouver une source d'information permettant de préciser la fréquence des tuiles béton et terre cuite, l'âge du bâti ou encore les différents types de construction présents, etc.

- Enfin, pour obtenir une évaluation des flux plus précise, et pour faciliter la comparaison des résultats avec des données expérimentales, il serait nécessaire que le modèle soit adapté à une échelle évènementielle en plus de l'échelle mensuelle développée.

IV.2 … et pour aller plus loin

IV.2.1 Bilan des flux de benzalkonium dans les RUTP et devenir dans les milieux aquatiques

Cette thèse a montré que l'émission de benzalkonium dans l'environnement via les eaux pluviales peut atteindre 1,25 kg/ha imperméabilisé. De précédents travaux (Kreuzinger et al., 2007; Martinez-Carballo et al., 2007b) ont quantifié les flux de benzalkonium dans les eaux usées. Un suivi plus étendu des flux de benzalkonium dans les rejets urbains de temps de pluie, pour différents types de bassins versants, serait nécessaire afin de mieux cerner la contamination de ces eaux, et de quantifier la contribution relative des eaux de ruissellement aux flux émis dans les milieux aquatiques. Par ailleurs, le devenir de la molécule dans le milieu, après rejet, est insuffisamment connu. Il serait donc particulièrement intéressant de compléter notre étude par un bilan de la contamination en benzalkonium dans l'environnement, notamment dans les sédiments à l'aval d'un exutoire de réseau d'eau pluviale. En effet, l'étude menée par (Li and Brownawell, 2010) tend à montrer sur des échantillons de sédiments de l'estuaire de la baie New York que le benzalkonium peut être persistant. Aussi, une accumulation du composé pourrait être observée à l'aval du point d'émission.

IV.2.2 L'isothiazolinone : un autre biocide d'intérêt identifié dans certains produits de traitement des toitures

Par ailleurs, durant l'étude de marché de traitement de toiture, nous avons listé un autre composé : l'isothiazolinone. Cette molécule était présente dans certains produits imperméabilisants, dans certaines peintures et dans un produit biocide. C'est une molécule qui est étudiée en Allemagne dans le cadre de l'émission par les peintures, dans lesquelles l'isothiazolinone est utilisée comme conservateur (Schoknecht et al., 2009). C'est également une molécule très présente dans les produits de soin corporel. Aussi, compte tenu de sa toxicité importante sur les organismes

aquatiques, il serait intéressant de réaliser un bilan des sources de ce composé dans l'environnement, par temps sec (en lien avec l'émission par les activités domestiques) et par temps de pluie (via des tests d'émission par le bâti).

IV.2.3 Emissions de micropolluants organiques par les matériaux urbains

Ce projet a permis d'illustrer que certaines pratiques peuvent engendrer l'émission de composés par le bâti. Or, dans certains cas, des produits peuvent être inclus directement au sein du matériau. Ceci a été étudié sur des peintures en Allemagne (Schoknecht et al., 2009).

La formulation des matériaux urbains tend à devenir de plus en plus complexe et fait souvent appel à l'adjonction de molécules organiques de synthèse pour améliorer certaines propriétés du matériau (retardateurs de flamme, plastifiants), augmenter sa longévité (antioxydants, stabilisateurs thermiques, stabilisateurs UV) ou faciliter sa mise en œuvre (surfactants). Les micropolluants organiques susceptibles d'être émis à l'état de trace dans les eaux de ruissellement de ces matériaux sont ainsi très divers, insuffisamment identifiés jusqu'à présent et dépassent largement la seule catégorie des biocides.

Au sein du Leesu, un projet de Post Doc a débuté récemment visant à étudier l'émission de deux familles de micropolluants organiques (les alkylphénols et le bisphenolA) par différents matériaux représentatifs du milieu urbain (ciments, plastiques mais aussi pneumatiques, etc).

Cependant, compte tenu de la très grande diversité des molécules en jeu, et de l'apparition continuelle de nouveaux composés de synthèse, le développement d'une nouvelle approche analytique permettant un screening qualitatif non ciblé des micropolluants parait nécessaire. Pour cela deux approches pourraient être envisagées : une approche théorique via des méthodes de « Substances Flow Analysis », et une approche empirique via des tests de lixiviation (utilisés dans le cadre du Post Doc), de nouveaux bancs d'essais ainsi que des échantillonnages.

BIBLIOGRAPHIE

AFNOR (2000) EN ISO 9377-2 (2000-12-01) : Qualité de l'eau - Détermination de l'indice hydrocarbure - Partie 2 : méthode par extraction au solvant et chromatographie en phase gazeuse. In: Association Française de Normalisation, p. 29.

AFNOR (2006) NF EN 12920 : Caractérisation des déchets - Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées. In: Association Française de Normalisation, p. 11.

AFNOR (2008) XP CEN/TS 15119-2 : Durabilité du bois et des matériaux à base de bois - Estimation des émissions dans l'environnement du bois traité avec des produits de préservation - Partie 2 : articles en bois exposés en classe d'emploi 4 ou 5 (en contact avec le sol, l'eau douce ou l'eau de mer) - Méthode de laboratoire. In: Association Française de Normalisation.

AFNOR (2011) EN 16105 : Peintures et vernis - Méthode de laboratoire pour la détermination de la libération de substances provenant de revêtements en contact avec l'eau par intermittence. In: Association Française de Normalisation.

AFNOR (2012) NF P16-005 : Systèmes de récupération de l'eau de pluie pour son utilisation à l'intérieur et à l'extérieur des bâtiments (3ème tirage - 2012-01-01). In: Association Française de Normalisation.

Al-Ahmad, A., Wiedmann-Al-Ahmad, M., Schon, G., Daschner, F.D., and Kummerer, K. (2000) Role of Acinetobacter for biodegradability of quaternary ammonium compounds. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **64**: 764-770.

Arrêté (du 21/08/08) relatif à la récupération des eaux de pluie et à leur usage à l'intérieur et à l'extérieur des bâtiments.

Asseline, J. (1997) Le simulateur de pluie en 1997 (type ORSTOM, Asseline-Valentin) : adaptations aux zones semi-arides et de montagne. In *Erosion en Montagnes Semi-Arides et Méditerranéennes : Journées du Réseau Erosion*. Villeneuve de Berg, pp. 272-281.

Autry, J.K., Vaught, E.G., and Conte, E.D. (2005) Preconcentration of benzalkonium chloride using sodium dodecyl sulfate attached to a strong anion exchange resin. *Microchemical Journal* **80**: 25-29.

Barberousse, H. (2006) Étude de la diversité des algues et des cyanobactéries colonisant les revêtements de façade en France et recherche des facteurs favorisant leur implantation (Thèse de doctorat). In: Muséum National d'Histoire Naturelle, p. 192.

Bassarab, P., Williams, D., Dean, J.R., Ludkin, E., and Perry, J.J. (2011) Determination of quaternary ammonium compounds in seawater samples by solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **1218**: 673-677.

Battany, M.C., and Grismer, M.E. (2000) Development of a portable field rainfall simulator for use in hillside vineyard runoff and erosion studies. *Hydrological Processes* **14**: 1119-1129.

Beard, K.V. (1976) Terminal Velocity and Shape of Cloud and Precipitation Drops Aloft. *Journal of the Atmospheric Sciences* **33**: 851-864.

Bester, K., and Lamani, X. (2010) 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* **1217**: 5204-5214.

Birgisdottir, H., Gamst, J., and Christensen, T.H. (2007) Leaching of PAHs from hot mix asphalt pavements. *Environmental Engineering Science* **24**: 1409-1421.

Blanchoud, H., Moreau-Guigon, E., Farrugia, F., Chevreuil, M., and Mouchel, J.M. (2007) Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed. *Science of the Total Environment* **375**: 168-179.

Blanquies, J., Scharff, M., and Hallock, B. (2003) The design and construction of a rainfall simulator. In *34th Annual Conference and Expo (24 - 28 février 2003)*. Las Vegas.

Brandt, H.C.A., and De Groot, P.C. (2001) Aqueous leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from bitumen and asphalt. *Water Research* **35**: 4200-4207.

Bressy, A. (2010) Flux de micropolluants dans les eaux de ruissellement urbaines : effets de différents modes de gestion à l'amont (Thèse de doctorat). In: Université Paris Est, p. 332.

Brown, R.M., Larson, D.A., and Bold, H.C. (1964) Airborne algae: their abundance and heterogeneity. *Science* **143**: 2.

Bucheli, T.D., Muller, S.R., Voegelin, A., and Schwarzenbach, R.P. (1998) 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* **32**: 3465-3471.

Burge, P.S., and Richardson, M.N. (1994) Occupational Asthma Due to Indirect Exposure to Lauryl Dimethyl Benzyl Ammonium-Chloride Used in a Floor Cleaner. *Thorax* **49**: 842-843.

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

Burkhardt, M., Kupper, T., Hean, S., Schmid, P., Haag, R., Rossi, L., and Boller, M. (2007b) Release of biocides from urban areas into aquatic systems. In *Novatech (25 - 28 juin 2007)*. Lyon.

Burkhardt, M., Zuleeg, S., Vonbank, R., Simmler, H., Lamani, X., Bester, K., and Boller, M. (2008) Biocides in Facades Runoff and Storm Water of Urban Areas. In *11th International Conference on Urban Drainage*. Edinburgh, Scotland (31 août - 5 septembre 2008).

Burkhardt, M., Zuleeg, S., Vonbank, R., Schmid, P., Hean, S., Lamani, X. et al. (2011) Leaching of additives from construction materials to urban storm water runoff. *Water Science and Technology* **63**: 1974-1982.

Burkhardt, M., Junghans, M., Zuleeg, S., Boller, M., Schoknecht, U., Lamani, X. et al. (2009) Biozide in Gebäudefassaden – ökotoxikologische Effekte, Auswaschung und Belastungsabschätzung für Gewässer. *UMWELTWISSENSCHAFTEN UND SCHADSTOFF-FORSCHUNG* **21**: 12.

Canada, E. (2005) Méthode d'essai biologique : Essai de mesure de la levée et de la croissance de plantes terrestres exposées à des contaminants dans le sol EC SPE1/RM/45 (Fevrier 2005). In: Section de l'élaboration et de l'application des méthodes, Centre de technologie environnementale, Ottawa (Ontario).

Castro, R., Moyano, E., and Galceran, M.T. (2001) Determination of quaternary ammonium pesticides by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **914**: 111-121.

CEN (2012) CEN/TC 351/WG 1 N 178 Generic horizontal dynamic surface leaching test (DSLT) for determination of surface dependent release of substances from monolithic or plate-like or sheet-like construction products. In: Centre Européen de Normalisation.

Chebbo, G., Mouchel, J.M., Saget, A., and Gousailles, M. (1995) La pollution des rejets urbains par temps de pluie : flux, nature et impacts. *Techniques, Sciences et Méthodes* **11**: 11.

Clark, S.E., Steele, K.A., Spicher, J., Siu, C.Y.S., Lalor, M.M., Pitt, R., and Kirby, J.T. (2008) Roofing materials' contributions to storm-water runoff pollution. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering-Asce* **134**: 638-645.

Cone Schiopu, N. (2007) Caractérisation des émissions dans l'eau des produits de construction pendant leur vie en oeuvre (Thèse de doctorat). In: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, p. 279.

CTMNC (2011). TerraWiCotta : http://www.ctmnc.fr/wiki/index.php/Accueil

Dang Quoc, T., Jorgenson, B.C., Wissel-Tyson, C., Watanabe, H., and Young, T.M. (2012) Wash off of imidacloprid and fipronil from turf and concrete surfaces using simulated rainfall. *Science of the Total Environment* **414**: 515-524.

Davis, A.P., and Burns, M. (1999) Evaluation of lead concentration in runoff from painted structures. *Water Research* **33**: 2949-2958.

DE (98/8/CE) du 16/02/98 concernant la mise sur le marché des produits biocides. In: Journal Officiel de la Communauté Européenne n° L 123.

Debbasch, C., St Jean, M.D., Pisella, P.J., Rat, P., Warnet, J.M., and Baudouin, C. (1999) Quaternary ammonium cytotoxicity in a human conjunctival cell line. *Journal Francais D Ophtalmologie* **22**: 950-958.

Ding, W.H., and Liao, Y.H. (2001) Determination of alkylbenzyldimethylammonium chlorides in river water and sewage effluent by solid phase extraction and gas chromatography mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **73**: 36-40.

Ding, W.H., and Tsai, P.C. (2003) Determination of alkyltrimethylammonium chlorides in river water by gas chromatography/ion trap mass spectrometry with electron impact and chemical ionization. *Analytical Chemistry* **75**: 1792-1797.

Eriksson, E., Baun, A., Scholes, L., Ledin, A., Ahlman, S., Revitt, M. et al. (2007) Selected stormwater priority pollutants - a European perspective. *Science of the Total Environment* **383**: 41-51.

Faller, M., and Reiss, D. (2005) Runoff behaviour of metallic materials used for roofs and facades - a 5-year field exposure study in Switzerland. *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion* **56**: 244-249.

Fassier, M., Chouard, N., Peyratout, C.S., Smith, D.S., Riegler, H., Kurth, D.G. et al. (2009) Photocatalytic activity of oxide coatings on fired clay substrates. *Journal of the European Ceramic Society* **29**: 565-570.

FEBELCEM (1995) Efflorescences et exsudations. In *Dossier ciment*: Fédération de l'Industrie Cimentière Belge, p. 8.

Ferk, F., Misik, M., Hoelzl, C., Uhl, M., Fuerhacker, M., Grillitsch, B. et al. (2007) Benzalkonium chloride (BAC) and dimethyldioctadecyl-ammonium bromide (DDAB), two common quaternary ammonium compounds, cause genotoxic effects in mammalian and plant cells at environmentally relevant concentrations. *Mutagenesis* **22**: 363-370.

Ferrer, I., and Furlong, E.T. (2001) Identification of alkyl dimethylbenzylammonium surfactants in water samples by solid-phase extraction followed by ion trap LC/MS and LC/MS/MS. *Environmental Science & Technology* **35**: 2583-2588.

Garnaud, S. (1999) Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain (Thèse de doctorat). In: Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

Gaylarde, C., Silva, M.R., and Warscheid, T. (2003) Microbial impact on building materials: an overview. *Materials and Structures* **36**: 342-352.

Gaylarde, C.C., and Gaylarde, P.M. (2005) A comparative study of the major microbial biomass of biofilms on exteriors of buildings in Europe and Latin America. *International Biodeterioration & Biodegradation* **55**: 131-139.

Graf, P. (2001) Benzalkonium chloride as a preservative in nasal solutions: re-examining the data. *Respiratory Medicine* **95**: 728-733.

Grillitsch, B., Gans, O., Kreuzinger, N., Scharf, S., Uhl, M., and Fuerhacker, M. (2006) Environmental risk assessment for quaternary ammonium compounds: a case study from Austria. *Water Science and Technology* **54**: 111-118.

Gromaire, M.C., Robert-Sainte, P., Bressy, A., Saad, M., De Gouvello, B., and Chebbo, G. (2011) Zn and Pb emissions from roofing materials - modelling and mass balance attempt at the scale of a small urban catchment. *Water Science and Technology* **63**: 2590-2597.

Hemery, A.L. (2008) Quaternary ammonia and occupational diseases. *Revue Francaise D Allergologie Et D Immunologie Clinique* **48**: 249-251.

Herngren, L., Goonetilleke, A., Sukpum, R., and de Silva, D.Y. (2005) Rainfall simulation as a tool for urban water quality research. *Environmental Engineering Science* **22**: 378-383.

INRS (2005a) La fiche de données sécurité. *Aide-mémoire technique* **ED 954**.

INRS (2005b) Chlorures d'alkyldiméthylbenzylammmonium. *Fiche toxicologique* **FT 253**.

Jayawardena, A.W., and Rezaur, R.B. (2000) Drop size distribution and kinetic energy load of rainstorms in Hong Kong. *Hydrological Processes* **14**: 1069-1082.

Jiang, W., Gan, J., and Haver, D. (2011) Sorption and Desorption of Pyrethroid Insecticide Permethrin on Concrete. *Environmental Science & Technology* **45**: 602-607.

Jiang, W., Haver, D., Rust, M., and Gan, J. (2012) Runoff of pyrethroid insecticides from concrete surfaces following simulated and natural rainfalls. *Water Research* **46**: 645-652.

Jungnickel, C., Stock, F., Brandsch, T., and Ranke, J. (2008) Risk assessment of biocides in roof paint. *Environmental Science and Pollution Research* **15**: 258-265.

Kaegi, R., Sinnet, B., Zuleeg, S., Hagendorfer, H., Mueller, E., Vonbank, R. et al. (2010) Release of silver nanoparticles from outdoor facades. *Environmental Pollution* **158**: 2900-2905.

Kaegi, R., Ulrich, A., Sinnet, B., Vonbank, R., Wichser, A., Zuleeg, S. et al. (2008) Synthetic TiO(2) nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environmental Pollution* **156**: 233-239.

Kayhanian, M., Vichare, A., Green, P.G., and Harvey, J. (2009) Leachability of dissolved chromium in asphalt and concrete surfacing materials. *Journal of Environmental Management* **90**: 3574-3580.

Kreuzinger, N., Fuerhacker, M., Scharf, S., Uhl, M., Gans, O., and Grillitsch, B. (2007) Methodological approach towards the environmental significance of uncharacterized substances-quaternary ammonium compounds as an example. *Desalination* **215**: 209-222.

Kriech, A. (1990) Evaluation of hot mix asphalt for leachability In. http://www.asphalt-materials.com/docs/rd/EvaluationHotMixAsphaltLeachability.PDF: Heritage Research Group.

Kriech, A.J., Kurek, J.T., Osborn, L.V., Wissel, H.L., and Sweeney, B.J. (2002) Determination of polycyclic aromatic compounds in asphalt and in corresponding leachate water. *Polycyclic Aromatic Compounds* **22**: 517-535.

Kuca, K., Marek, J., Stodulka, P., Musilek, K., Hanusova, P., Hrabinova, M., and Jun, D. (2007) Preparation of benzalkonium salts differing in the length of a side alkyl chain. *Molecules* **12**: 2341-2347.

Kummerer, K. (2001) Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review. *Chemosphere* **45**: 957-969.

Kummerer, K., Al-Ahmad, A., and Henninger, A. (2002) Use of chemotaxonomy to study the influence of benzalkonium chloride on bacterial populations in biodegradation testing. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica* **30**: 171-178.

Kummerer, K., Eitel, A., Braun, U., Hubner, P., Daschner, F., Mascart, G. et al. (1997) Analysis of benzalkonium chloride in the effluent from European hospitals by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with post-column ion-pairing and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A* **774**: 281-286.

Langsrud, S., Sundheim, G., and Holck, A.L. (2004) Cross-resistance to antibiotics of Escherichia coli adapted to benzalkonium chloride or exposed to stress-inducers. *Journal of Applied Microbiology* **96**: 201-208.

Lara-Martin, P.A., Li, X.L., Bopp, R.F., and Brownawell, B.J. (2010) Occurrence of Alkyltrimethylammonium Compounds in Urban Estuarine Sediments: Behentrimonium As a New Emerging Contaminant. *Environmental Science & Technology* **44**: 7569-7575.

Laurent, A. (2010) Enquête sur les pratiques en matière de traitements de toitures (Rapport de stage scientifique de 1ère année). In: Ecole des Ponts ParisTech, p. 75.

Li, X., and Brownawell, B.J. (2009) Analysis of Quaternary Ammonium Compounds in Estuarine Sediments by LC-ToF-MS: Very High Positive Mass Defects of Alkylamine Ions as Powerful Diagnostic Tools for Identification and Structural Elucidation. *Analytical Chemistry* **81**: 7926-7935.

Li, X.L., and Brownawell, B.J. (2010) Quaternary Ammonium Compounds in Urban Estuarine Sediment Environments - A Class of Contaminants in Need of Increased Attention? *Environmental Science & Technology* **44**: 7561-7568.

Lindner, W. (1997) Studies on film preservatives: Retention of DCMU in outdoor paints. *Biofouling* **11**: 179-&.

Liu, H.Y., and Ding, W.H. (2008) Trace Determination of Benzalkonium Chlorides in River and Wastewater by Capillary Electrophoresis following Solid-phase Extraction

Coupled with Salting-out Extraction. *Journal of the Chinese Chemical Society* **55**: 1049-1054.

Liu, P.T., Liu, Z., Si, C.L., Hui, L.F., and Lu, M.F. (2008) Preparation of Quaternary Ammonium Salt of Chitosan and Its Antimicrobial Property for Paper. In *International Conference on Pulping, Papermaking and Biotechnology 2008: Icppb '08, Vol 2*. Nanjing (Chine, 4 - 6 novembre 2008).

Loch, R.J., Robotham, B.G., Zeller, L., Masterman, N., Orange, D.N., Bridge, B.J. et al. (2001) A multi-purpose rainfall simulator for field infiltration and erosion studies. *Australian Journal of Soil Research* **39**: 599-610.

Luque, N., Merino, F., Rubio, S., and Perez-Bendito, D. (2005) Stability of benzalkonium surfactants on hemimicelle-based solid-phase extraction cartridges. *Journal of Chromatography A* **1094**: 17-23.

Marion, A.M., De Laneve, M., and De Grauw, A. (2005) Study of the leaching behaviour of paving concretes: quantification of heavy metal content in leachates issued from tank test using demineralized water. *Cement and Concrete Research* **35**: 951-957.

Marple, B., Roland, P., and Benninger, M. (2004) Safety review of benzalkonium chloride used as a preservative in intranasal solutions: An overview of conflicting data and opinions. *Otolaryngology-Head and Neck Surgery* **130**: 131-141.

Marshall, J., and Palmer, W. (1948) The distribution of raindrops with size. *Journal of meteorology* **5**: 10.

Martinez-Carballo, E., Gonzalez-Barreiro, C., Sitka, A., Kreuzinger, N., Scharf, S., and Gans, O. (2007a) Determination of selected quaternary ammonium compounds by liquid chromatography with mass spectrometry. Part II. Application to sediment and sludge samples in Austria. *Environmental Pollution* **146**: 543-547.

Martinez-Carballo, E., Sitka, A., Gonzalez-Barreiro, C., Kreuzinger, N., Furhacker, M., Scharf, S., and Gans, O. (2007b) Determination of selected quaternary ammonium compounds by liquid chromatography with mass spectrometry. Part I. Application to surface, waste and indirect discharge water samples in Austria. *Environmental Pollution* **145**: 489-496.

Mason, Y., Ammann, A.A., Ulrich, A., and Sigg, L. (1999) Behavior of heavy metals, nutrients, and major components during roof runoff infiltration. *Environmental Science & Technology* **33**: 1588-1597.

Miyauchi, T., and Mori, M. (2008) Effect of components of leaching medium on the leaching of benzalkonium chloride from treated wood. *Journal of Wood Science* **54**: 490-494.

Miyauchi, T., Mori, M., and Ito, K. (2005) Quantitative determination of benzalkonium chloride in treated wood by solid-phase extraction followed by liquid chromatography with ultraviolet detection. *Journal of Chromatography A* **1095**: 74-80.

Monteiro, D.R., Gorup, L.F., Takamiya, A.S., Ruvollo-Filho, A.C., Camargo, E.R., and Barbosa, D.B. (2009) The growing importance of materials that prevent microbial adhesion: antimicrobial effect of medical devices containing silver. *International Journal of Antimicrobial Agents* **34**: 103-110.

MSI-Etude (2006) Le Marché des Matériaux de Couverture de Toits en France. In, p. 223.

Nalecz-Jawecki, G., Grabinska-Sota, E., and Narkiewicz, P. (2003) The toxicity of cationic surfactants in four bioassays. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **54**: PII S0147-6513(0102)00025-00028.

Nguyen, R., Houeix, N., and Lepot, B. (2006) INERIS-DRC-CHEN-76859-NHO/BLe-06.0085 : État des lieux des pratiques des laboratoires impliqués dans l'analyse des substances dangereuses pour le milieu aquatique. In, p. 40.

Nguyen-Deroche, N. (2011) Qualité microbiologique des eaux de ruissellement collectées sur les toitures des pavillons en Île-de-France (Rapport de Post-Doctorat - Leesu). In, p. 44.

Niu, S.J., Jia, X.C., Sang, J.R., Liu, X.L., Lu, C.S., and Liu, Y.G. (2010) Distributions of Raindrop Sizes and Fall Velocities in a Semiarid Plateau Climate: Convective versus Stratiform Rains. *Journal of Applied Meteorology and Climatology* **49**: 632-645.

Nordtest (2005) NT BUILD 509 : Leaching of active ingredient from preservative-treated timber - Semi-field testing. In.

Nunez, O., Moyano, E., and Galceran, M.T. (2004a) Determination of quaternary ammonium biocides by liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **1058**: 89-95.

Nunez, O., Moyano, E., and Galceran, M.T. (2004b) Time-of-flight high resolution versus triple quadrupole tandem mass spectrometry for the analysis of quaternary ammonium herbicides in drinking water. *Analytica Chimica Acta* **525**: 183-190.

Patrauchan, M.A., and Oriel, P.J. (2003) Degradation of benzyldimethylalkylammonium chloride by Aeromonas hydrophila sp K. *Journal of Applied Microbiology* **94**: 266-272.

Perez, P., Fernandez, E., and Beiras, R. (2009) Toxicity of Benzalkonium Chloride on Monoalgal Cultures and Natural Assemblages of Marine Phytoplankton. *Water Air and Soil Pollution* **201**: 319-330.

Perez-Latorre, F.J., de Castro, L., and Delgado, A. (2010) A comparison of two variable intensity rainfall simulators for runoff studies. *Soil & Tillage Research* **107**: 11-16.

Pico, Y., Font, G., Molto, J.C., and Manes, J. (2000) Solid-phase extraction of quaternary ammonium herbicides. *Journal of Chromatography A* **885**: 251-271.

Preller, L., Doekes, G., Vermeulen, R., Heederik, D., Vogelzang, P.F.J., and Boleij, J.S.M. (1996) Disinfectant use as a risk factor for atopic sensitization and symptoms consistent with asthma: An epidemiological study. *European Respiratory Journal* **9**: 1407-1413.

Ramwell, C.T., Heather, A.I.J., and Shepherd, A.J. (2002) Herbicide loss following application to a roadside. *Pest Management Science* **58**: 695-701.

Ren, R., Li, K.X., Zhang, C., Liu, D.F., and Sun, J. (2011) Biosorption of tetradecyl benzyl dimethyl ammonium chloride on activated sludge: Kinetic, thermodynamic and reaction mechanisms. *Bioresource Technology* **102**: 3799-3804.

Report, D.A. (2007) Directive 98/8/EC concerning the placing biocidal products on the market, Inclusion of active substances in Annex I to Directive 98/8/EC. Alkyldimethylbenzylammonium chloride Product-type 8 (Wood preservative) - Draft Assessment Report. In.

Reyssat, E. (2007) Gouttes, films et jets : quand les écoulements modèlent les interfaces (Thèse de doctorat). In *Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes - UMR 7636*: Université Paris 7 - Denis Diderot, p. 200.

Ries, J.B., Seeger, M., Iserloh, T., Wistorf, S., and Fister, W. (2009) Calibration of simulated rainfall characteristics for the study of soil erosion on agricultural land. *Soil & Tillage Research* **106**: 109-116.

Robert-Sainte, P. (2009) Contribution des matériaux de couverture à la contamination métallique des eaux de ruissellement (Thèse de doctorat). In: Université Paris Est, p. 417.

Rosewell, C.J. (1986) Rainfall kinetic-energy in eastern Australia. *Journal of Climate and Applied Meteorology* **25**: 1695-1701.

Règlement (2032/2003/CE) n° 2032/2003 de la commission du 4 novembre 2003 concernant la seconde phase du programme de travail de dix ans visé à l'article 16, paragraphe 2, de la directive 98/8/CE du Parlement européen et du Conseil concernant la mise sur le marché des produits biocides, et modifiant le règlement (CE) n° 1896/2000. In: JOUE n° L 307/39.

Scheyer, A., Briand, O., Morville, S., Mirabel, P., and Millet, M. (2007) Analysis of trace levels of pesticides in rainwater by SPME and GC-tandem mass spectrometry after derivatisation with PFFBr. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **387**: 359-368.

Schoknecht, U. (2011) Leaching tests for coatings and treated wood. In *Leaching of Biocides from Facade Coatings*. Rapperswil (Switzerland).

Schoknecht, U., Wegner, R., Horn, W., and Jann, O. (2003) Emission of biocides from treated materials - Test procedures for water and air. *Environmental Science and Pollution Research* **10**: 154-161.

Schoknecht, U., Gruycheva, J., Mathies, H., Bergmann, H., and Burkhardt, M. (2009) Leaching of Biocides Used in Facade Coatings under laboratory Test Conditions. *Environmental Science & Technology* **43**: 9321-9328.

Sutterlin, H., Alexy, R., and Kummerer, K. (2008a) The toxicity of the quaternary ammonium compound benzalkonium chloride alone and in mixtures with other anionic compounds to bacteria in test systems with Vibrio fischeri and Pseudomonas putida. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **71**: 498-505.

Sutterlin, H., Alexy, R., Coker, A., and Kummerer, K. (2008b) Mixtures of quaternary ammonium compounds and anionic organic compounds in the aquatic environment: Elimination and biodegradability in the closed bottle test monitored by LC-MS/MS. *Chemosphere* **72**: 479-484.

Sutterlin, H., Trittler, R., Bojanowski, S., Stadbauer, E.A., and Kummerer, K. (2007) Fate of benzalkonium chloride in a sewage sludge low temperature conversion process investigated by LC-LC/ESI-MS/MS. *Clean-Soil Air Water* **35**: 81-87.

Suzuki, O., Watanabe, K., Koyama, K., and Shimazu, Y. (2005) Benzalkonium chlorides. In *Drugs and Poisons in Humans*: Springer Berlin Heidelberg, pp. 407-413.

Sènécal-Fouquoire, S., Coget, M.A., Calestring-Crinquand, A., and Ameille, J. (2000) Asthme professionnel des employés de nettoyage : description et étiologie. In *Congrès National de Médecine du Travail n° 26*. Lille (France, 6 - 9 juin 2000), pp. 30-34.

Takahashi, S., Sakai, E., and Sugiyama, T. (2007) Study on leaching of hexavalent chromium from hardened concretes using tank leaching test. *Journal of Advanced Concrete Technology* **5**: 201-207.

Togero, A. (2006) Leaching of hazardous substances from additives and admixtures in concrete. *Environmental Engineering Science* **23**: 102-117.

Uhl, M., Gans, O., Grillitsch, B., Fürhacker, M., and Kreuzinger, N. (2005) Grundlagen zur Risikoabschätzung für quaternäre Ammoniumverbindungen. In. GmbH, U. (ed), p. 157.

Ulbrich, C.W. (1983) Natural Variations in the Analytical Form of the Raindrop Size Distribution. *Journal of Climate and Applied Meteorology* **22**: 1764-1775.

USEPA (2006) Registration Eligibility Decision for Alkyl Dimethyl Benzyl Ammonium Chloride (ADBAC). In, p. 113.

Van de Voorde, A., Lorgeoux, C., Gromaire, M.-C., and Chebbo, G. (2012) Analysis of quaternary ammonium compounds in urban stormwater samples. *Environmental Pollution* **164**: 150-157.

Van de Voorde, A., Tchang-Minh, A., De Gouvello, B., Carre, C., Chebbo, G., and Gromaire, M.C. (2009) Stockage/utilisation des eaux de pluie : Quelle(s) incidence(s) des pratiques d'entretien des toitures sur la qualité et le potentiel d'usage des eaux de ruissellement ? *Cahiers de l'Association Scientifique pour l'Eau l'Environnement et la Santé* **14**: 45-53.

Vincent, G., Kopferschmitt-Kubler, M.C., Mirabel, P., Pauli, G., and Millet, M. (2007) Sampling and analysis of quaternary ammonium compounds (QACs) traces in indoor atmosphere. *Environmental Monitoring and Assessment* **133**: 25-30.

Wahlstrom, M. (1996) Nordic recommendation for leaching tests for granular waste materials. *Science of the Total Environment* **178**: 95-102.

Wallinder, I.O., Leygraf, C., Karlen, C., Heijerick, D., and Janssen, C.R. (2001) Atmospheric corrosion of zinc-based materials: runoff rates, chemical speciation and ecotoxicity effects. *Corrosion Science* **43**: 809-816.

Wangler, T. (2011) Modeling biocide release from architectural coatings. In *Leaching of Biocides from Facade Coatings*. Rapperswil (Switzerland).

Wittmer, I.K., Scheidegger, R., Stamm, C., Gujer, W., and Bader, H.-P. (2011) Modelling biocide leaching from facades. *Water Research* **45**: 3453-3460.

Zgheib, S. (2009) Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire (Thèse de doctorat). In: Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, p. 349.

Zhang, C., Tezel, U., Li, K.X., Liu, D.F., Ren, R., Du, J.X., and Pavlostathis, S.G. (2011) Evaluation and modeling of benzalkonium chloride inhibition and biodegradation in activated sludge. *Water Research* **45**: 1238-1246.

ANNEXES

Annexe 1 : Dilutions et volumes utilisés pour les gammes d'étalonnage

Composés cibles			**BAC C12**	**BAC C14**	**DDMAC**	**BAC C16**	**BAC C18**
Masse (mg)			10,87	10,5	9,25	10,68	10,38
Concentration Solutions mères (mg/L)			1087	1050	925	1068	1038
Concentration S0 (mg/L)			21,74	21	18,5	21,36	20,76
Concentration S1 (mg/L)			0,5435	0,525	0,4625	0,534	0,519
Concentration S2 (mg/L)			0,01359	0,01312	0,01156	0,01335	0,01297
Niveau	**Solution**	**V (µL)**	**Qté injectée (ng)**	**Qté injectée (ng)**	**Qté injectée (ng)**	**Qté injectée (ng)**	**Qté injectée (ng)**
0	S2	0	0	0	0	0	0
1	S2	25	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
2	S2	50	0,007	0,007	0,006	0,007	0,006
3 (Ctrl bas)	S2	75	0,010	0,010	0,009	0,010	0,010
4	S2	100	0,014	0,013	0,012	0,013	0,013
5	S2	250	0,034	0,033	0,029	0,033	0,032
6	S1	10	0,054	0,053	0,046	0,053	0,052
7	S1	25	0,136	0,131	0,116	0,134	0,130
8 (Ctrl haut)	S1	50	0,272	0,263	0,231	0,267	0,260
9	S1	100	0,544	0,525	0,463	0,534	0,519
10	S1	250	1,359	1,313	1,156	1,335	1,298

Note : Les volumes finaux des solutions mères, S0, S1 et S2 sont de 10 mL. S0 est une D50 de la solution mère, tandis que S1 est une D40 de S0 et S2 une D40 de S1. Pour chaque point de gamme le volume est de 1mL. Le volume d'injection est de 10 µL

Annexe 2 : Tentative de screening en CPG-SM

Les premiers tests menés au laboratoire ont portés sur un produit anti-mousses acheté dans le commerce, dont le prix correspond à un milieu de gamme (composition : chlorure de benzalkonium C12 à C18 à 100g/kg). Les analyses ont consisté en un screening du produit anti-mousses plus ou moins puis extrait par un solvant. Dans notre cas nous avons testé comme solvant d'extraction le dichlorométhane et l'heptane. Le Tableau 57 rassemble l'ensemble des analyses réalisées et les résultats obtenus.

Tableau 57 : Résumé des tests laboratoires menés sur le produit anti-mousses

Extraction dichlorométhane	Extraction heptane
• Extraction : 1mL anti-mousses pur par ~5mL DCM • Analyse/pics observés : o Extrait dilué 10 000 fois : pas de pics o Extrait dilué 5 fois : apparition bons pics, bien séparés	• Extraction : 1mL anti-mousses pur par 15mL heptane • Analyse/pics observés : o Extrait dilué 5 fois : apparition bons pics, bien séparés
• Extraction anti-mousses dilué : 10mL anti-mousses dans 500mL d'eau distillée, par DCM (200mL) • Analyses/pics observés : o Dilution extrait 10 000, 1 000, 100 et 10 fois, pas ou trop peu de pics intéressant, concentration de l'extrait nécessaire • Concentration de l'extrait : 50mL ramené à 1mL • Analyse/pics observés : o Dilution du concentrat 100 fois, pics intéressants et bien séparés	

Comme nous pouvons le voir, nous sommes partis de solutions très diluées afin de ne pas détériorer l'appareil. Nous pouvons observer que pour ces solutions très diluées, aucun résultat n'a pu être observé. Il a fallut utiliser des solutions plus concentrées pour obtenir des résultats intéressants. Néanmoins, une fois la bonne gamme de concentration atteinte, les composés trouvés se sont révélés très intéressants.

Aussi en ce qui concerne l'extraction, nous avons observé une forte réaction du produit sur le solvant, formant une mousse blanchâtre (Figure 109), et rendant ainsi la séparation des phases difficile voire impossible. Ce phénomène a pu potentiellement biaiser l'extraction en limitant le rendement, même si aucunes mesures quantitatives n'ont été réalisées.

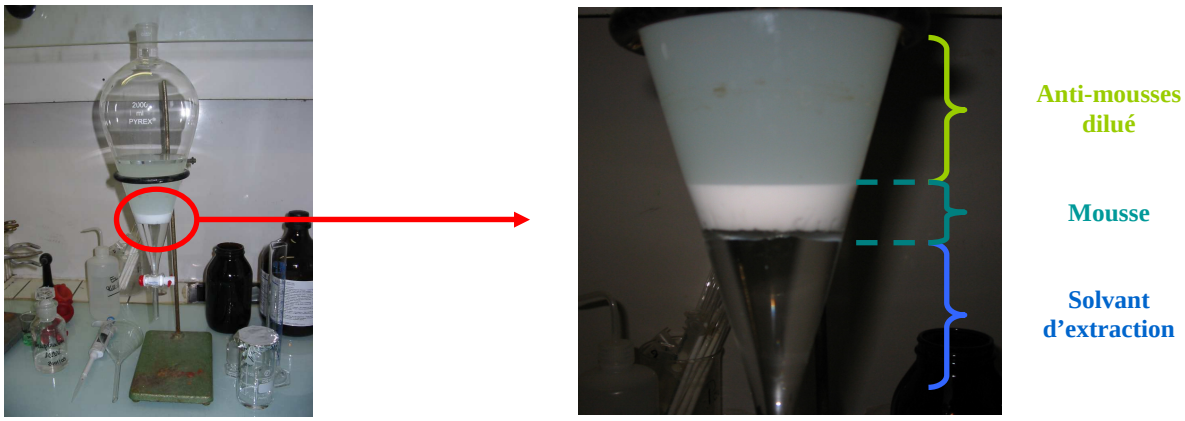
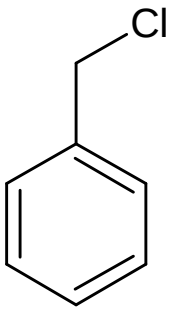


Figure 109 : Extraction par le dichlorométhane de l'anti-mousses dilué

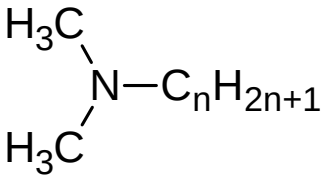
Ce phénomène pourrait être issu du fait que les ammoniums quaternaires sont à la fois des agents biocides, mais aussi des molécules de type « surfactant cationique », jouant donc un rôle d'émulsifiant. Ce caractère va permettre à une émulsion de rester stable, par la formation de micelles de très petites tailles, comme l'illustre la loi de Stokes.

Pour ce qui est des pics obtenus, ils correspondent à des composés proches des ammoniums quaternaires déclarés dans la composition du produit utilisé, comme le montre la Figure 110.

Figure 110 : Composés observés lors de l'analyse du produit anti-mousses



(chloromethyl)benzène



Alkyldimethylamine

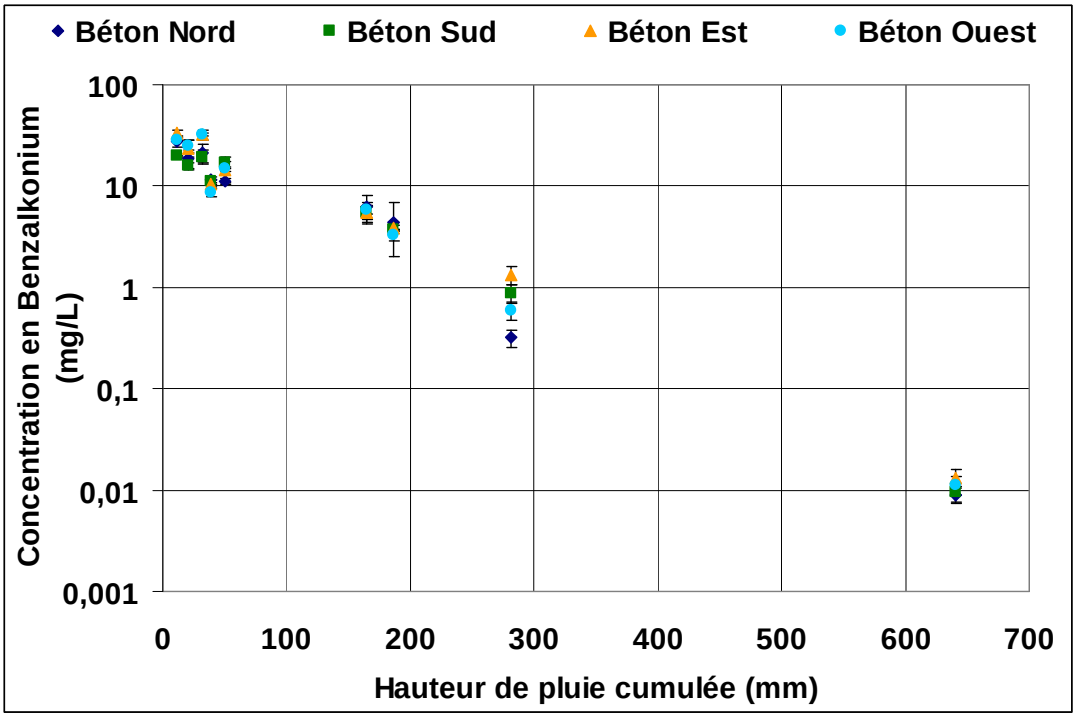
Note : la chaîne a une taille variable de 12, 14 et 16 atomes de carbones

Néanmoins, il est difficile de conclure sur la source des molécules observées. Plusieurs pistes sont envisagées : ces composés peuvent être présents dans le produits, et correspondre alors à des sous-produits d'ammoniums quaternaires ou des produits de dégradation dans le produit même, ils peuvent être issus d'une thermo dégradation des ammoniums quaternaire dans le four ou l'injecteur, puisque les température sont importantes (de l'ordre de 250 à 320°C), ou encore issus de la réaction avec le solvant d'extraction. Cependant Ding et Liao (2001) ont analysés le benzalkonium par CPG-SM, après dérivation. Il s'avère que les molécules analysées lors de leur étude correspondent aux molécules que nous avons trouvées dans notre échantillon. Il semble donc plus probable que ce que nous avons observé résulte de la dégradation dans l'appareil des ammoniums quaternaires initialement présents, même si la prudence reste de mise quant à cette

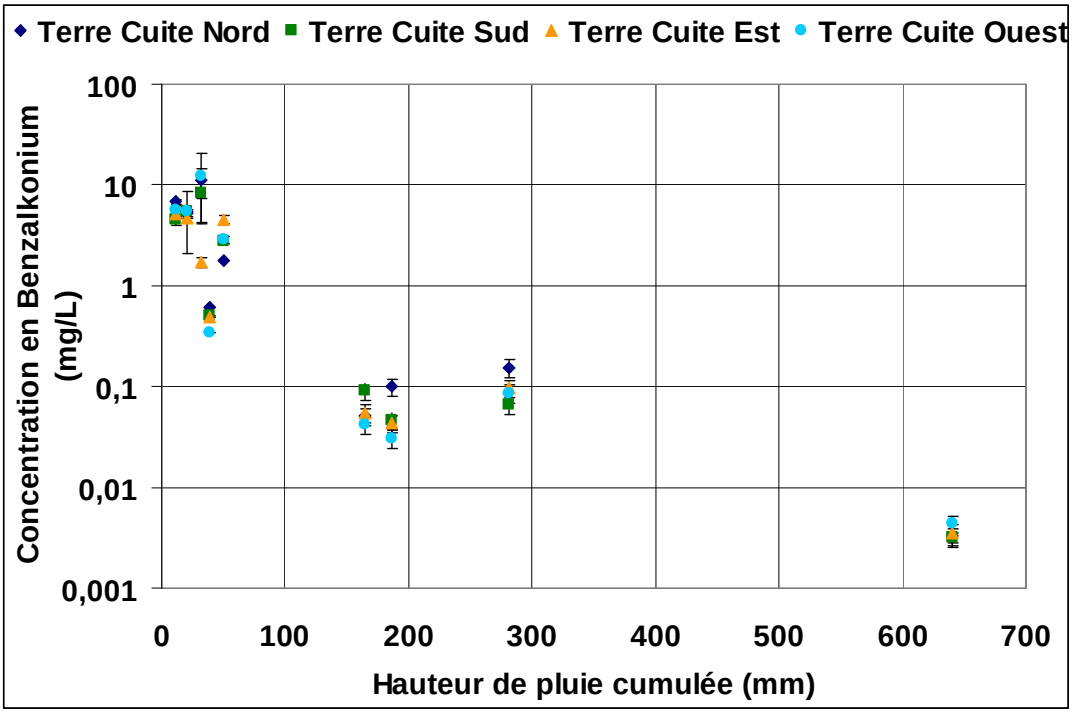
affirmation, d'autant plus qu'une réaction de formation des QACs utilise également des produits que nous avons observé (Kuca et al., 2007) et qui serait donc issus d'un résidu de fabrication.

Pour ce qui est de la présence d'autres molécules, l'analyse n'a pas permis de mettre en évidence la présence d'un quelconque autre composé. Dans ce cas aussi, la concentration est peut être trop faible, ou le programme de l'appareil peu adapté. Nous pouvons néanmoins conclure en l'absence d'alkylphénols, qui a été vérifié par des réglages spécifiques (méthode SIM), mais une confirmation à des concentrations plus élevées s'avère nécessaire. Aussi pour la suite des tests, une étape de purification a été introduite. Néanmoins, malgré celle-ci il n'a pas été possible d'observer et d'identifier un quelconque adjuvant. Dans ce cas encore, il est possible que la concentration soit trop faible par rapport à la quantité extraite. Dans tout les cas, il se pose la question de la représentativité des ces possibles adjuvants par rapport à la concentration en ammoniums quaternaires dans les produits.

Annexe 3 : Comparaison des dynamiques de lessivage entre les différents orientations des bancs *in situ* pour les tuiles béton (a) et terre cuite (b)



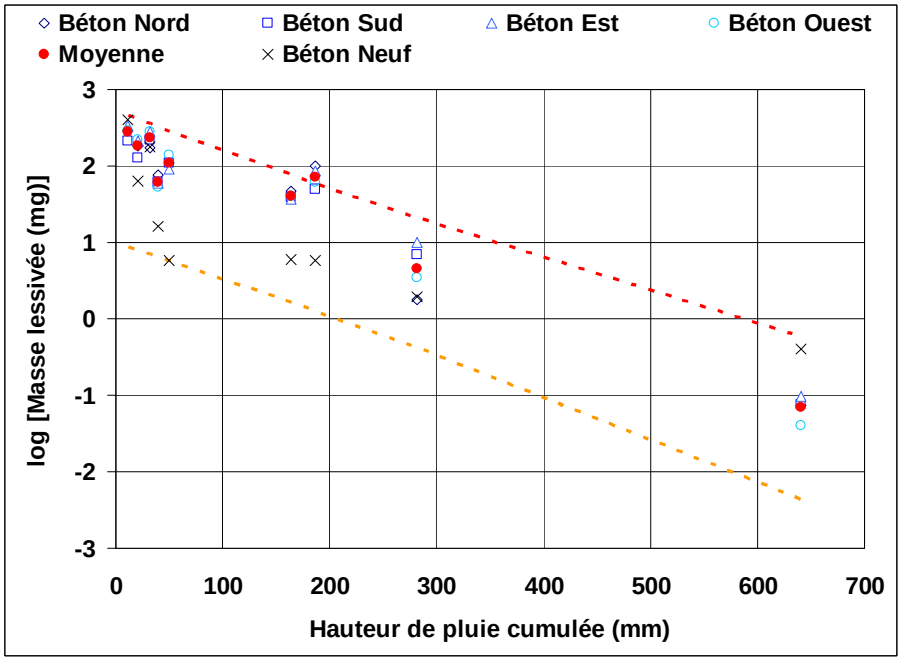
(a) Tuiles béton



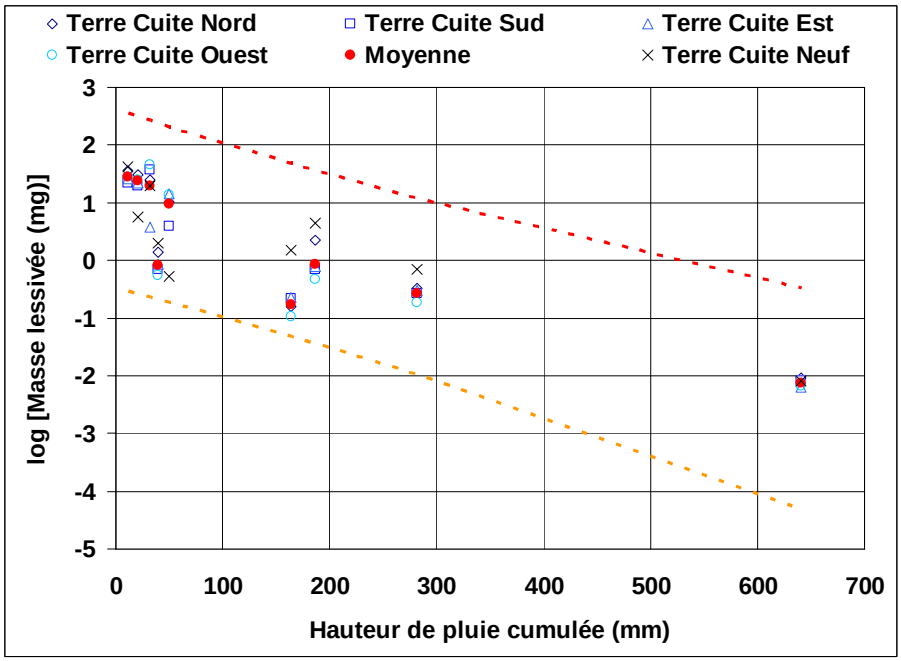
Note : Les barres d'erreurs ont été calculées via la méthode décrite dans la partie incertitudes analytiques

(b) Tuiles terre cuite

Annexe 4 : Evolution de la masse lessivée issues des différents bancs *in situ* (a) tuiles béton et (b) tuiles terre cuite



(a) Béton



(b) Terre Cuite

Annexe 5 :Détail du questionnaire mis en place par (Laurent, 2010)

Page 1

Vous habitez ?

- ☐ Une maison individuelle
- ☐ Un appartement

Page 2 (fin si réponse précédente « appartement »)

Dans quel département habitez-vous ?

Votre toit a-t-il déjà fait l'objet d'un traitement ? (démoussage, imperméabilisation, nettoyage, ...)

- ☐ Oui
- ☐ Non

Page 3 si réponse Page 2 « Non »

Avez-vous déjà été démarché pour effectuer ce genre de traitement ? (plusieurs réponses possibles)

- ☐ Avec des prospectus ou par courrier
- ☐ Au porte à porte
- ☐ Par téléphone
- ☐ Par e-mail
- ☐ Des proches, amis ou voisins vous ont conseillé de le faire
- ☐ Jamais

Page 3 si réponse Page 2 « Oui »

Par qui ce traitement a-t-il été effectué ?

- ☐ Par vous-même ou un proche
- ☐ Par un professionnel (déclaré ou non)
- ☐ Par l'occupant précédent

Page 4 si réponse Page 3 « vous-même ou un proche »

Quel(s) type(s) de traitement(s) avez vous effectué(s) ? (plusieurs réponses possibles)

- ☐ Nettoyage
- ☐ Démoussage

- ☐ Imperméabilisation
- ☐ Peinture

Pour quelle raison avez-vous fait ce traitement ?

- ☐ Esthétique
- ☐ Entretien (prévention)
- ☐ Entretien suite à un problème (ex: fuite)
- ☐ Autre, précisez:

Vous souvenez-vous avoir utilisé l'un de ces produits ? (facultatif)

Autre produit

Précisez le produit ou le lieu d'achat si vous vous en souvenez:

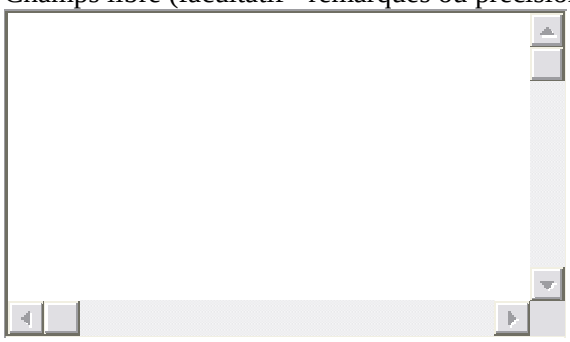
Par rapport aux doses préconisées sur l'étiquette du produit, avez-vous plutôt appliqué ?

Les recommandations météorologiques ont-elles été respectées ?
(Par exemple, selon le produit: temps sec pendant, avant et après l'épandage, rinçage, température pas trop élevée...vous pouvez préciser dans le champ laissé libre en fin de page)

Effectuez-vous ce traitement régulièrement ?

Accepteriez-vous de répondre à un questionnaire plus détaillé par écrit ou lors d'un entretien?
Si oui merci de bien vouloir laisser votre e-mail ou numéro de téléphone ci-dessous:

Champs libre (facultatif - remarques ou précisions sur le traitement)



Page 4 si réponse Page 3 « par un professionnel »

Comment avez vous choisi ce professionnel ?

Etait-il déclaré ?

Quel type de traitement a été effectué ? (plusieurs réponses possibles)

- ☐ Nettoyage
- ☐ Démoussage
- ☐ Imperméabilisation
- ☐ Peinture

Pour quelle raison avez-vous fait faire ce traitement ?

- ☐ Esthétique
- ☐ Entretien (prévention)
- ☐ Entretien suite à un problème (ex: fuite)
- ☐ Autre, précisez:

Avez-vous déjà fait faire ce type de traitement par le passé ?

Selon le professionnel que vous avez engagé, quelle est la durée d'efficacité de ce traitement ?

Accepteriez-vous de répondre à un questionnaire plus détaillé par écrit ou lors d'un entretien?
Si oui merci de bien vouloir laisser votre e-mail ou numéro de téléphone ci-dessous:

Champs libre
(facultatif - remarques ou précisions sur le traitement, consignes de sécurité, nom de l'entreprise, satisfaction, ...)

Page 4 si réponse Page 3 « par l'ancien propriétaire »

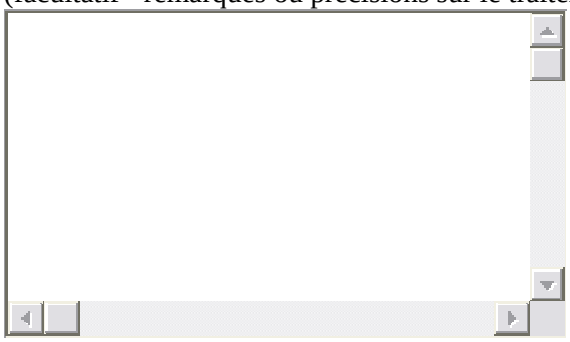
En quelle année avez-vous emménagé ?

Savez-vous quel traitement a été effectué par l'occupant précédent ? (plusieurs réponses possibles)

- ☐ Nettoyage
- ☐ Démoussage
- ☐ Imperméabilisation
- ☐ Peinture

Envisagez-vous de renouveler ce traitement ?

Champs libre
(facultatif - remarques ou précisions sur le traitement, consignes de l'occupant précédent, ...)



Fin du questionnaire

Ce questionnaire est terminé, merci d'avoir pris quelques minutes pour y répondre!

Si vous désirez en savoir plus sur le projet Qualico, cliquez ici

Site du LEESU Site Eau de Paris Site du CSTB

Pour toute question ou remarque sur ce questionnaire, contactez Antoine VAN DE VOORDE

Annexe 6 :Hauteurs de pluie mensuelles de Paris - Montsouris pour la période 1976 à 2005

Année	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
1976	14,1	25,2	31,3	20,7	17,1	1	84,9	21,5	46,2	44	44,5	66,2
1977	60	88,6	36,6	44,1	70,8	74	108,9	46	8,8	58,5	71,4	48,8
1978	89,7	78,2	108,5	63,4	70,1	65,5	58,3	26,9	44,7	9,3	9,2	118,8
1979	29,3	70,5	116,4	56,9	49,1	71,2	11,1	61,7	23,6	84,9	47,2	107,1
1980	35,1	50,2	94,3	9,8	51,1	84,8	108	26,3	41,4	63,6	47,1	78,3
1981	56,5	38,4	55,7	24,8	109,4	62,2	45,2	22,2	40,7	153,1	30,6	107,1
1982	54,8	21,6	49,2	13,7	104,4	87,8	46,7	34,2	48,1	92,4	65,1	82,6
1983	45,5	57,9	37,3	105,3	69,6	70,1	62,8	21,4	69,7	17,9	27,1	38
1984	103,6	32,8	38	28,3	112,3	29	38,1	56,7	115,4	83,7	70,3	35,7
1985	33,3	13,6	65,7	59	60	46,3	70,6	30,8	31,7	10,2	60	21,1
1986	84,2	22,3	65,1	103,5	22,1	31,9	13,4	48,9	54,1	50,1	43,4	67,9
1987	32,8	35,9	47,8	30,1	63,7	101,5	61,9	117,2	12,3	104,4	61,6	42
1988	115,6	63,1	73,1	29,4	61,3	27,8	125,8	27,3	46,1	68,2	36,6	60,2
1989	24,8	47,6	71,2	106,3	14,1	56,7	34,3	28,4	77,5	24,2	34	77
1990	36,6	78,1	6,1	56,2	7,6	85,7	33,9	8,8	36,4	76,8	30,1	36,6
1991	62,1	15,2	62,2	33,6	18	46,2	42,4	27,9	46,2	33,4	65,7	26,4
1992	8	26,1	48	31,3	64,5	125,2	28,6	41,8	71,4	55,2	82,2	62,8
1993	50,6	14,3	3	141,6	45,8	51,8	49	3,3	77,3	115,8	29	74,5
1994	77,9	53,9	30,2	59,4	55,7	49,4	81,8	71	78,7	44,4	51,6	52,4
1995	115,9	65,8	66,8	56,7	78	13,9	115,3	35,2	64,6	13,8	10,7	32,6
1996	41	43,6	15,6	8,6	49	12,9	37,5	49,8	41,5	35,8	82,8	33,2
1997	4,2	78,8	9,1	15	99,2	142,8	28,8	60,8	3,2	58,8	71,8	94
1998	76,6	6,2	22,6	123,4	15,6	51,4	37,4	51,4	92,4	116,2	33,2	45,6
1999	51,4	38,2	42,2	79,4	74	57,2	42,8	65	83,6	38,6	26,8	146,4
2000	14,3	57,9	38,4	116,2	96,8	26	159,8	53,4	46,6	123,8	104,6	63
2001	64,6	39,6	127,5	66,6	26	39,2	203,8	54,2	69,6	60,4	44	40,6
2002	26,8	75	61,8	12,8	76,4	63	54,2	49,4	15,2	72,6	106,6	70,6
2003	43,4	20,8	19,6	33,8	61,7	24	43,2	43,8	15,2	62	48,4	41,2
2004	100,6	3,2	33,6	50,4	42,2	16,2	49,2	77,2	37,4	77	21	40,4
2005	42,8	32,8	42,2	58	44,6	54,4	33,6	31,6	31	27	23,6	25,4

Annexe 7 : Communications et articles

Publications dans des revues à comité de lecture :

- Analysis of quaternary ammonium compounds in urban stormwater samples (2012). Van de Voorde A., Lorgeoux C., Gromaire M.C. and Chebbo G., *Environmental Pollution* n°164, p. 150-157

- Impact des pratiques d'entretien des toitures sur la qualité des eaux de ruissellement (2011). Van de Voorde A., Lorgeoux C., Chebbo G., Gromaire M.C., *Techniques - Sciences - Méthodes*, n°10 2011, p. 34-40

- Stockage/utilisation des eaux de pluie : Quelle(s) incidence(s) des pratiques d'entretien des toitures sur la qualité et le potentiel d'usage des eaux de ruissellement ? (2009). Van de Voorde A., Tchang-Minh A., de Gouvello B., Carre C., Chebbo G and Gromaire M.C., *Cahiers de l'ASEES* n°14, p. 45-53

Conférences :

- Van de Voorde A., Lorgeoux C., Gromaire M.C. and Chebbo G. (11 – 15 sept. 2011). Roof maintenance impacts on roof runoff quality in France. 12th International Conference on Urban Drainage, Porto Alegre (Brésil). *(www.acquacon.com.br/icud2011/en)*

- Van de Voorde A., Lorgeoux C., de Gouvello B., Chebbo G and Gromaire M.C. (1 – 3 fev. 2011). Impact des pratiques d'entretien sur la qualité des eaux de ruissellement. 22èmes Journées Scientifiques en Environnement, Créteil (France). *(leesu.univ-paris-est.fr/jse)*

- Van de Voorde A., Lorgeoux C., Chebbo G and Gromaire M.C. (16 – 17 nov. 2010). Incidence des pratiques d'entretien sur la qualité des eaux de ruissellement. 4èmes Journées Doctorales en Hydrologie Urbaine, Champs sur Marne (France)

- Van de Voorde A., Tchang-Minh A., de Gouvello B., Carre C., Chebbo G and Gromaire M.C. (14 – 15 mai 2009). Stockage/Utilisation des eaux de pluie : Quelle(s) incidence(s) des pratiques d'entretien des toitures sur la qualité et le potentiel d'usage des eaux de ruissellement ? Conférence de l'Association Scientifique pour l'Eau, l'Environnement et la Santé (ASEES), Aix en Provence (France). *(www.asees.fr)*