



ACTION R2.3 – POLLUANTS EMERGENTS DANS LE CONTINUUM URBAIN

**SYNTHESE DE LA THESE DE CLAUDIA PAIJENS
*BIOCIDES EMIS PAR LES BATIMENTS DANS LES REJETS URBAINS DE TEMPS DE PLUIE ET TRANSFERT VERS LA SEINE***

ENCADREMENT

Directeur de thèse : Régis Moilleron (professeur à l'UPEC) : moilleron@u-pec.fr

Co directrice de thèse : Adèle Bressy (CR à l'École des Ponts ParisTech) : adele.bressy@enpc.fr

Co directeur de thèse : Bertrand Frère (Laboratoire Central de la Préfecture de Police) : bertrand.frere@interieur.gouv.fr

INTRODUCTION

La surveillance des micropolluants est limitée d'un point de vue réglementaire et analytique (substances nombreuses aux structures variées multipliant le nombre d'analyses et les outils analytiques nécessaires). Par exemple, les biocides, à l'exception de ceux également utilisés en tant que pesticides, sont peu étudiés dans le milieu aquatique. Or, de par leur mode d'action (« bio + cide » = qui tue la vie), ils peuvent être toxiques pour les organismes aquatiques à de faibles concentrations (Mohr et al. 2008). De plus, ils sont très utilisés et de manière diverse. Le Règlement de Produits Biocides (RPB)¹, qui contrôle leur mise sur le marché et leur utilisation en Europe, a défini 22 types de produits biocides mais il ne concerne pas l'ensemble des applications de ces substances (Wieck et al. 2016). Ils sont utilisés en tant que conservateurs (produits cosmétiques, matériaux de construction, alimentaire), désinfectants (produits ménagers et hospitaliers), produits de lutte contre les nuisibles (pesticides, rodenticides, insecticides...), etc. Certaines substances, pourtant interdites en tant que pesticide, sont encore autorisées en tant que biocide. Du fait de leur forte toxicité et de leurs multiples utilisations, les biocides font partie des préoccupations émergentes mais ne sont toujours pas suffisamment suivis dans l'environnement (Dulio et al. 2015; Geissen et al. 2015).

Historiquement, la question des biocides utilisés comme pesticides d'origine agricole a été largement traitée mais les biocides d'origine urbaine ont été peu étudiés. Quelques études ont montré que les biocides peuvent être émis dans l'environnement par les rejets de station de traitement des eaux usées (STEU), par temps sec ou temps de pluie. Malgré de récents progrès, les traitements restent inadéquats pour ce type de molécules ce qui contribue à une pollution du milieu continue tout au long de l'année (Kupper et al. 2005; Kahle et al. 2008; Stamatis et al. 2010; Wick et al. 2010; Wittmer et al. 2011; Margot et al. 2013). De plus, des études ont montré que, par temps de pluie, les eaux de ruissellement pouvaient être contaminées par les biocides au contact des bâtiments par le phénomène de lixiviation (Schoknecht et al. 2003; Bester and Lamani 2010; Burkhardt et al. 2011; Bollmann et al. 2014). En effet, des biocides sont souvent ajoutés dans les matériaux de construction (enduits, peintures, membranes en béton) ou utilisés en traitement sur les tuiles ou les matériaux en bois pour prévenir la croissance de microorganismes dans des conditions humides (Shirakawa et al. 2002). Cependant, aucune étude complète ne permet, à ce jour, de hiérarchiser les sources de biocides vers le milieu récepteur sur un bassin versant urbain donné. En particulier, l'impact réel du bâti sur le milieu récepteur par temps de pluie est inconnu. Seules deux études ont été réalisées à l'échelle d'un quartier (Burkhardt et al. 2011) ou d'une ville (Wicke et al. 2015) et ont mis en avant le transfert des biocides des bâtiments vers le milieu récepteur. Dans le cadre de l'agglomération parisienne, peu d'études reportent l'occurrence des biocides dans les rejets urbains de temps de pluie (RUTP) (Gasperi et al. 2008, 2013) ou en entrée et sortie de STEU (Guillossou et al. 2019) et ces études ne se focalisent que sur les biocides également utilisés en

¹ Règlement UE n°528/2012 du Parlement européen et du Conseil du 22 mai 2012 concernant la mise à disposition sur le marché et l'utilisation des produits biocides, Journal Officiel du 27 juin 2012, L 127, p. 1-123

tant que pesticides.

Dans ce contexte, nous avons choisi d'étudier la problématique des biocides émis par les matériaux de construction en raison (i) du manque de surveillance des biocides dans les eaux, (ii) de l'augmentation de l'utilisation de biocides dans ce secteur du fait de l'urbanisation croissante (Steffen et al. 2011) et de l'évolution des pratiques liées aux bâtiments. Par exemple, l'isolation par l'extérieur, les matériaux en bois et les toitures végétalisées sont de plus en plus utilisés dans le bâtiment. Ils favorisent la croissance de microorganismes à la surface des matériaux (Burkhardt et al. 2012) et, pour pallier ce problème, de nombreux biocides sont utilisés dans les matériaux de construction.

OBJECTIFS DE LA THESE

La problématique de ce travail de thèse était d'étudier la dynamique des biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction dans les eaux urbaines de l'agglomération parisienne, leurs transferts vers le milieu récepteur et de discriminer leurs principales sources dans le milieu. Pour y répondre, trois objectifs ont été proposés :

1. **Identification des familles de biocides utilisés dans les matériaux de construction et de leurs sources d'émission au sein du bâtiment.** Une étude bibliographique sur les biocides utilisés dans les matériaux de construction et leur lixiviation a été réalisée. Puis, une méthode de priorisation multi-critères, basée sur l'usage des biocides, leur potentiel devenir dans le milieu et le risque qu'ils présentent pour les écosystèmes aquatiques a été développée. Elle a été appliquée aux biocides les plus couramment retrouvés dans la littérature.
2. **Étude de la dynamique des biocides sélectionnés dans les eaux de l'agglomération parisienne.** Une méthode d'analyse multi-substances par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (UPLC-MS/MS) a été mise au point, permettant d'analyser les biocides priorités dans les fractions dissoutes et particulaires des échantillons d'eaux. Puis, des campagnes d'échantillonnage ont été réalisées afin d'évaluer la contamination des RUTP, des eaux de STEU et du milieu récepteur. Les concentrations des biocides dans la Marne et la Seine ont été comparées aux concentrations prédites sans effet (PNEC) afin d'évaluer le risque environnemental lié à ces composés et les flux transitant en rivière en amont et en aval de l'agglomération parisienne ont été comparés.
3. **Priorisation des sources d'émission de biocides vers le milieu récepteur.** Les origines des biocides dans les déversoirs d'orage (eaux usées vs. eaux pluviales) ont été discriminées. Puis, les transferts de biocides vers la Seine par temps sec et temps de pluie ont été étudiés grâce à l'estimation des flux rejetés en Seine à l'échelle d'un évènement mais aussi à l'échelle de l'année et de l'agglomération parisienne.

1. ÉTAT DES CONNAISSANCES SUR LES BIOCIDES UTILISES DANS LES MATERIAUX DE CONSTRUCTION ET LEUR DEVENIR DANS LE MILIEU AQUATIQUE

Dans un premier temps, une étude bibliographique a été réalisée sur les biocides utilisés dans les matériaux de construction et leurs devenir dans le milieu aquatique (Paijens et al. 2019a). Elle a montré qu'une multitude de biocides sont utilisés dans ou sur les matériaux de construction (peintures, enduits, bois, tuiles, béton des toitures plates) et qu'ils sont émis dans les eaux de ruissellement par temps de pluie. De nombreuses études se sont, en effet, intéressées aux émissions de biocides par les matériaux de construction à petite échelle, permettant ainsi d'identifier les biocides couramment utilisés à cet effet : diuron, isoproturon, méthylisothiazolinone, benzisothiazolinone, chloro-méthylisothiazolinone, octylisothiazolinone (OIT), dichloro-octylisothiazolinone (DCOIT), chlorures de benzalkonium, bromure de dodécyl-diméthyl ammonium, terbutryne, cybutryne, terbuthylazine, carbendazime,

butylcarbamate d'iodopropynyle, thiabendazole, tébuconazole, propiconazole, bronopol, perméthrine, mécoprop et pyrithione de zinc.

Certaines de ces substances, telles que le diuron, l'isoproturon, la cybutryne ou la terbutryne, sont surveillées dans le milieu aquatique (eaux de surface et eaux souterraines) dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau et mesurées à des concentrations souvent proches des valeurs réglementaires. Dans les eaux de rivière, la plupart des études rapportent des concentrations supérieures aux concentrations prédites sans effet (PNEC) pour le diuron, l'isoproturon, les benzalkoniums, la carbendazime, la cybutryne et la perméthrine, suggérant un risque pour les organismes aquatiques. Cependant la plupart des données disponibles concernent les biocides aussi utilisés en tant que pesticides agricoles mais restent parcellaires pour les autres substances, en particulier en milieu urbain. En effet, peu de biocides sont concernés par les programmes de surveillance, limitant ainsi les connaissances sur la contamination du milieu par ces substances et donc les actions de réduction à la source. Par exemple, des composés comme l'OIT et la DCOIT sont parmi les substances les plus toxiques présentées dans cette revue de la littérature mais leurs concentrations dans l'environnement sont inconnues. De plus, les benzalkoniums sont rarement suivis dans les eaux de rivière alors que leurs concentrations dépassent fréquemment les PNEC lorsqu'ils sont mesurés. Par ailleurs, les composés comme le diuron, l'isoproturon et la terbutryne sont interdits en tant que pesticides mais toujours utilisés en tant que biocides, notamment dans les matériaux de construction. Leurs concentrations dans les eaux de surface dépassent encore régulièrement les PNEC. Une limitation ou une interdiction de ces composés en tant que biocides pourraient donc être envisagée.

Quelques études se sont intéressées aux biocides dans les rejets urbains de temps sec et de temps de pluie et ont montré qu'ils pouvaient contribuer à la contamination du milieu récepteur mettant en avant la difficulté de discriminer leurs origines.

De nombreuses données manquantes ont donc été identifiées, empêchant une évaluation aboutie du risque environnemental lié aux biocides émis par les matériaux de construction et la proposition de mesures pour réduire leurs émissions. Plusieurs axes de recherche ont donc été identifiés. Concernant l'occurrence des biocides dans les eaux urbaines, le milieu récepteur et le risque environnemental associé :

- Les études de lixiviation devraient considérer un plus grand nombre de biocides. Peu de données sont, en effet, disponibles sur les émissions dans les eaux de ruissellement de la MIT, les benzalkoniums, le tébuconazole, la perméthrine, le mécoprop et le pyrithione de zinc.
- Plus de données devraient être acquises concernant les isothiazolinones, les benzalkoniums, l'IPBC, le bronopol et le pyrithione de zinc dans les eaux de surface mais également dans les RUTP, les eaux usées brutes et les rejets de STEU.
- Les produits de photodégradation devraient être intégrés dans les études de lixiviation et recherchés dans les RUTP et les eaux de surface.
- La comparaison des concentrations entre les différentes eaux urbaines déversées dans le milieu n'est pas suffisante pour prioriser les voies d'introduction. En revanche, une comparaison des flux massiques serait plus pertinente et serait utile aux études de risque.
- Concernant ces études de risque environnemental, la plupart des approches se basent sur l'impact du composé de manière individuelle, ne prenant donc pas en compte les effets cocktail, et peu d'études réalisent des bio-essais afin de déterminer la toxicité globale d'un échantillon.

Ce travail de thèse s'est basé sur l'ensemble de ces constats pour apporter à la communauté scientifique de nouvelles données sur la dynamique des biocides en milieu urbain et pour prioriser leurs sources d'émission vers le milieu récepteur.

2. PRIORISATION DES BIOCIDES

Bien que leur utilisation soit très répandue, les biocides sont encore peu suivis dans le milieu récepteur, en particulier en France, et dans les RUTP, ce qui ne permet pas l'évaluation de la contribution du temps de pluie à la contamination du milieu aquatique par les biocides. La surveillance des biocides est

d'autant plus complexe qu'il existe une multitude de substances. De ce fait, une méthodologie de priorisation a été développée sur la base de travaux existants (Bürge et al. 2009; Dulio and Andres 2014; Deborde et al. 2016) et appliquée à une liste restreinte de 25 biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction et pouvant contaminer les eaux pluviales (Paijens et al. 2019b). Pour chaque biocide, un score a été calculé en fonction de ses émissions (données de consommation et concentrations dans le milieu récepteur), de l'exposition des populations aquatiques (biodégradabilité, solubilité dans l'eau et indice de GUS) et de son écotoxicité (bioconcentration, hydrophobicité, PNEC et comparaison de la concentration dans le milieu avec la PNEC). Ce score a été pondéré en fonction de la pertinence des critères par rapport aux besoins de l'étude, permettant ainsi une répartition homogène des scores. Enfin, la faisabilité technique a été évaluée. Vingt biocides ont été estimés pertinents à suivre dans ce travail : diuron, isoproturon, méthylisothiazolinone (MIT), chlorométhylisothiazolinone (CMIT), benzisothiazolinone (BIT), octylisothiazolinone (OIT), dichlorooctylisothiazolinone (DCOIT), chlorure de didécyl diméthyl ammonium (DDAC), chlorures de benzalkonium (BZK C12, C14, C16 et C18), terbutryne, cybutryne, terbuthylazine, carbendazime, butylcarbamate d'iodopropynyle (IPBC), thiabendazole, tébuconazole et mécoprop.

3. DEVELOPPEMENT ET VALIDATION D'UNE METHODE D'ANALYSE DES BIOCIDES

Une méthode pour l'analyse simultanée de 18 biocides parmi les 20 priorisés dans les fractions dissoutes et particulaires de divers échantillons d'eau (eau de rivières, eaux usées traitées ou non, eaux de déversoirs d'orage et eaux pluviales) a été développée et validée. Le DDAC et le BZK C18 n'ont, en effet, pas pu être extraits de la fraction dissoute par la méthode choisie.

Après filtration sur 0,7 µm, la phase dissoute a été extraite par SPE. Les composés ont été extraits sur phase solide (SPE) grâce à une cartouche Chromabond HR-X (6 mL, 200 mg), Macherey-Nagel, et élués par 6 mL de méthanol, 3 mL d'acétate d'éthyle et 2 mL de dichlorométhane. Les rendements d'extraction (> 75 % pour la plupart des composés) et la variabilité obtenus (<30 % pour la plupart des composés et des matrices) répondent aux objectifs de ce travail puisque la majorité des biocides peuvent être quantifiés à l'état de traces (de l'ordre du ng/L) dans les matrices d'intérêt. Néanmoins, les rendements obtenus pour la MIT et les benzalkoniums sont inférieurs à 30 % dans la plupart des matrices, avec une variabilité plus importante que pour les autres composés (de l'ordre de 30 à 50 % pour les benzalkoniums et jusqu'à 67 % dans les eaux usées pour la MIT). Les concentrations mesurées dans les échantillons ont été corrigées par les rendements d'extraction pour l'ensemble des 18 biocides. Les limites de détection et quantification dans la fraction dissoute (LD_D et LQ_D) ont été calculées à partir des limites de détection et quantification instrumentales (LD_i et LQ_i) et des rendements d'extraction. Les valeurs obtenues dans les eaux de rivière sont inférieures aux valeurs de PNEC, concentration seuil en-dessous de laquelle il n'y a, a priori, pas de risque pour les organismes aquatiques vis-à-vis d'un composé donné.

Après congélation et lyophilisation, la fraction particulaire a été extraite par micro-ondes (MAE) à 100°C, durant 15 min (montée en température pendant 5 min puis palier de température de 10 min) et par un mélange méthanol/dichlorométhane (60/40, v/v). L'analyse de la fraction particulaire a permis d'évaluer la contamination des matières en suspension (MES) des divers échantillons et d'étudier la répartition des biocides entre les deux fractions, ce qui a rarement été réalisé jusqu'à présent. Les taux de récupération ont été déterminés à partir de l'analyse de six échantillons d'eaux usées non dopés (matrice la plus chargée en MES), comme dans les travaux de Geara-Matta (2012). Il a été considéré qu'il n'était pas nécessaire de corriger la concentration obtenue par le taux de récupération lorsque celui-ci était supérieur à 75 % à l'issue de deux cycles d'extraction. Les LD_P et LQ_P ont été calculées, pour chaque échantillon, à partir des limites de détection et quantification instrumentales et des MES de chaque échantillon. La méthode a permis de quantifier les biocides à des concentrations de l'ordre de quelques ng/g pour la plupart des biocides et des matrices. Les LQ_P obtenus pour la MIT, la BIT, la CMIT et les benzalkoniums sont cependant plus élevées (jusqu'à 583 ng/g pour les benzalkoniums dans les rejets de STEU, matrice la moins chargée) en raison de LD_i et LQ_i plus élevées.

Enfin, l'ensemble des extraits a été analysé par UPLC-MS/MS, dont la répétabilité, la fidélité intermédiaire et la linéarité ont été vérifiées. Le protocole d'analyse final est décrit sur la figure 1.

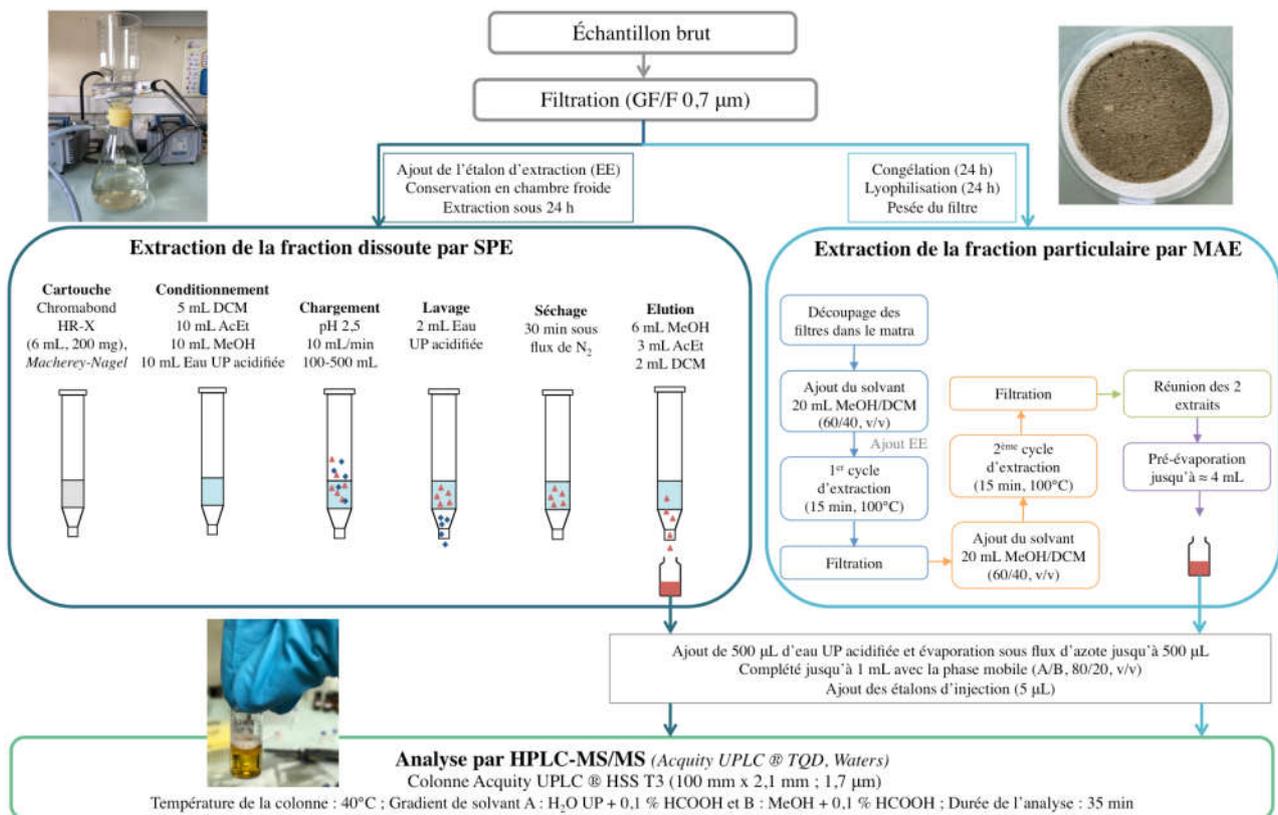


Figure 1 : Protocole final d'analyse des 18 biocides dans les fractions dissoutes et particulaire

4. STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE

Les recherches bibliographiques réalisées au cours de cette thèse ont montré que les connaissances sur la contamination des eaux urbaines (RUTP, eaux usées non traitées et traitées) ainsi que des eaux de rivière par les biocides étaient encore insuffisantes et ne permettaient pas d'évaluer la contribution du temps de pluie à la pollution du milieu aquatique récepteur par ces substances. L'objectif visé par le plan d'échantillonnage était donc de réaliser une première évaluation de la contamination des RUTP et de leur potentielle contribution à celle de la Seine en agglomération parisienne, notamment par rapport à celle des rejets de STEU par temps sec. Le plan d'échantillonnage a été élaboré afin de répondre à cette problématique. Ce travail s'est placé au niveau de l'agglomération parisienne, entre Alfortville en amont et Conflans-Ste-Honorine en aval, prenant ainsi en compte les départements du Val-de-Marne (94), de Paris (75), des Hauts-de-Seine (95) et des Yvelines (78). C'est une zone densément peuplée (urbaine dense) et faiblement industrialisée. Dans Paris, le réseau d'assainissement est principalement unitaire mais il est séparatif dans les départements environnants.

Les sites de prélèvement ont été sélectionnés en fonction de leur pertinence par rapport aux objectifs de la thèse mais également en fonction des contraintes de temps, de terrain et des partenaires. Plusieurs types d'eaux ont été analysés (figure 2) :

- Des retombées atmosphériques totales afin d'estimer si la contamination des RUTP est liée au ruissellement sur les surfaces urbaines ou aux retombées atmosphériques,
- Des eaux pluviales (EP) et des eaux de déversoirs d'orage (DO) pour évaluer la contamination des RUTP par les biocides,
- Des eaux usées en entrée (non traitées) et en sortie (traitées) de STEU par temps sec afin d'étudier la dynamique des biocides en STEU et d'avoir une estimation globale des

principaux rejets de biocides dans le milieu aquatique récepteur,

- Des eaux de rivière en amont et en aval de l'agglomération parisienne afin d'évaluer le transfert des biocides vers le milieu aquatique récepteur.

Les retombées atmosphériques totales ont été collectées au niveau du Laboratoire Central de la Préfecture de Police, dans le 15^e arrondissement de Paris, afin d'avoir une position relativement centrale par rapport à la localisation des autres sites de prélèvements. Au sein de Paris, le réseau d'assainissement est principalement unitaire, à l'exception d'une partie du 13^e arrondissement. Des EP strictes ont pu être échantillonnées dans ce quartier, dans un bassin de stockage d'EP géré par le Service Technique de l'Eau et de l'Assainissement (STEA) de la Mairie de Paris au niveau de la ZAC Paris Rive Gauche. Concernant les DO, il a été choisi de prélever deux sites éloignés, permettant ainsi d'évaluer une variabilité spatiale : le DO de Clichy géré par le SIAAP et le DO de Vincennes-Charenton géré par le STEA. Parmi les DO de l'agglomération parisienne, celui de Clichy déverse les plus gros volumes et le plus régulièrement. Au cours de l'année 2018, ses rejets représentaient environ 54 % des déversements en Seine, ceux de La Briche environ 30 % et ceux des DO parisiens (périphérique Est, Vincennes-Charenton, Bièvre, Solférino, Pyramides, Wilson, Mazas, Bugeaud) représentaient 16 % des déversements (source SIAAP et STEA). Les eaux usées traitées ou non ont été prélevées par temps sec au niveau de la STEU Seine centre, dont le bassin versant est comparable à celui du DO de Clichy. Enfin, les eaux de rivière ont été échantillonnées en trois points : (i) la Marne en amont de l'agglomération parisienne et de la confluence avec la Seine à Saint-Maurice, (ii) la Seine en amont de l'agglomération parisienne et de la confluence avec la Marne à Alfortville, (iii) la Seine en aval de l'agglomération parisienne et en amont de la confluence avec l'Oise à Conflans-Sainte-Honorine. La localisation des sites de prélèvement est présentée sur la figure 2.

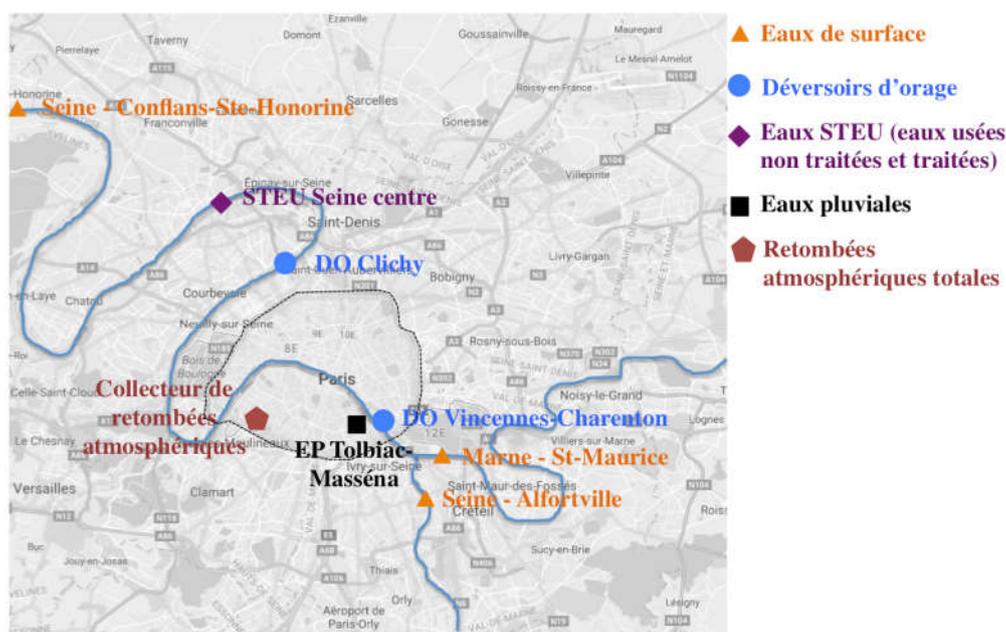


Figure 2 : Localisation des sites de prélèvement

5. DYNAMIQUE DES BIOCIDES EN MILIEU URBAIN : EXEMPLE DE L'AGGLOMERATION PARISIENNE

Les objectifs de cette partie étaient (i) d'évaluer la contamination des rejets urbains de temps sec et de temps de pluie, (ii) d'évaluer le transfert des biocides vers le milieu récepteur (la Seine) à partir de ces données et (iii) d'identifier les origines des biocides déversés dans le milieu. Les concentrations totales de l'ensemble des biocides dans les eaux urbaines et les eaux de surface sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Concentrations totales moyennes (min-max) mesurées dans les eaux urbaines et les eaux de surface de l'agglomération parisienne

Biocides	DO Clichy	Eaux usées	Rejets STEU	Marne	Seine (amont)	Seine (aval)
Diuron	115 (47-204)	18 (3,2-35)	24 (8,2-38)	7,8 (2,1-20)	5,1 (2,1-14)	14 (3,1-75)
Isoproturon	9,2 (5,6-15)	1,6 (0,2-3,1)	1,3 (0,1-3,2)	1,5 (<LQ-5,7)	1,2 (<LQ-3,4)	1,9 (<LQ-4,2)
MIT	109 (9,8-290)	609 (351-858)	155 (39-347)	29 (<LQ-111)	33 (0,9-148)	(<LQ-168)
BIT	34 (4,6-64)	370 (210-655)	32 (20-55)	2,5 (<LQ-5,5)	2,9 (<LQ-6,8)	6,6 (<LQ-11)
CMIT	34 (<LOD-161)	-	1,2	2,3 (<LD-4,7)	2,7 (<LQ-5,8)	5,5 (<LQ-14)
OIT	29 (18-46)	5,9 (2,7-9,0)	0,8 (0,1-2,0)	0,6 (<LQ-1,4)	0,5 (<LD-1,2)	0,9 (<LQ-1,7)
DCOIT	4,0 (<LOD-6,3)	4,6 (<LOD-10)	2,1 (0,5-4,6)	0,9 (<LD-1,7)	1,0 (<LD-2,9)	5,1 (<LD-1,7)
BZK C12	2737 (1347-5790)	1862 (458-5760)	552 (110-1704)	190 (9,7-575)	373 (30-1374)	349 (<LQ-1659)
BZK C14	1132 (417-2079)	973 (83-4583)	137 (19-398)	30 (<LQ-71)	46 (2,2-151)	54 (8,4-134)
BZK C16	212 (179-376)	96 (3,9-336)	16 (0,5-79)	9,3 (<LQ-40)	6,7 (<LG-43)	6,6 (<LQ-38)
Terbutryne	43 (29-64)	11 (0,3-20)	19 (11-37)	1,6 (0,25-4,3)	1,9 (0,56-3,7)	3,6 (0,58-8,0)
Cybutryne	1,8 (<LOD-5,9)	0,1 (<LOD-0,7)	-	0,2 (<LD-1,0)	0,1 (<LD-0,23)	0,4 (<LD-1,8)
Terbutylazine	7,2 (1,2-34)	1,4 (0,2-3,6)	0,9 (<LOD-2,2)	7,0 (0,74-52)	3,5 (0,02-29)	3,3 (0,13-23)
Carbendazime	98 (24-246)	28 (0,2-74)	20 (3,5-37)	7,9 (0,66-15)	7,6 (0,61-17)	7,9 (0,19-16)
IPBC	6,1 (<LOQ-21)	7,8 (<LOQ-27)	3,4 (<LOQ-8,9)	2,9 (<LQ-18)	0,06 (<LQ-1,4)	0,9 (<LQ-2,6)
Thiabendazole	12 (4,8-47)	15 (3,2-27)	19 (13-28)	1,4 (<LQ-4,4)	1,1 (0,30-2,0)	3,4 (0,73-10)
Tébuconazole	39 (28-47)	6,8 (1,3-10)	7,8 (4,3-16)	20 (2,1-157)	8 (1,4-54)	8,2 (2,4-42)
Mécoprop	165 (86-294)	33 (<LOD-114)	21 (<LOD-66)	6,3 (<LD-22)	3,2 (<LQ-9,5)	7,5 (<LQ-25)

Contamination des rejets urbains de temps sec et comportement des biocides en STEU

La figure 3 présente les niveaux de concentrations des 18 biocides d'intérêt dans les eaux usées brutes et les rejets de la STEU Seine centre. Ces derniers sont présents en entrée et en sortie de STEU, aussi bien dans la phase dissoute que la phase particulaire. Les biocides retrouvés aux plus fortes concentrations en entrée de STEU sont la MIT, la BIT, le BZK C12 et le BZK C14, à des concentrations supérieures à 100 ng/L. Ces substances sont également utilisées dans le domaine domestique, par exemple dans les désinfectants, les produits de lavage et nettoyage ou encore les produits cosmétiques (Wieck et al. 2018), ce qui explique qu'elles soient quantifiées dans les eaux usées de temps sec. Ces premiers résultats soulèvent la question de l'exposition humaine quotidienne aux biocides. Dans les rejets de STEU, les concentrations restent en moyenne du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les eaux usées brutes, à l'exception des isothiazolinones pour lesquelles une élimination entre 67 % (CMIT) et 91 % (BIT) est observée. Concernant les autres composés (figure 4), les taux d'abattement sont inférieurs à 50 %, et même négatif pour le diuron, la terbutryne, le thiabendazole et le tébuconazole, et sont très variables (de 68 % pour l'isoproturon à 4700 % pour le BZK C14). Les rejets de STEU sont donc une

voie d'introduction des biocides vers la Seine.

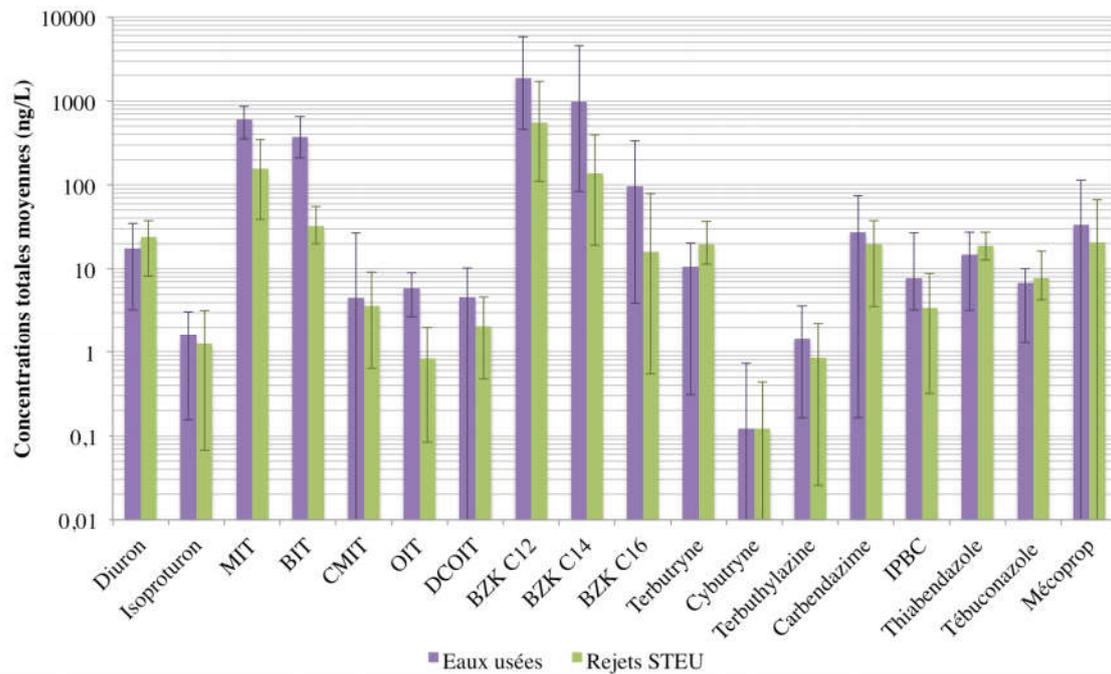


Figure 3 : Concentrations totales moyennes mesurées par temps sec dans les eaux usées (n=6) et les rejets (n=6) de la STEU Seine centre

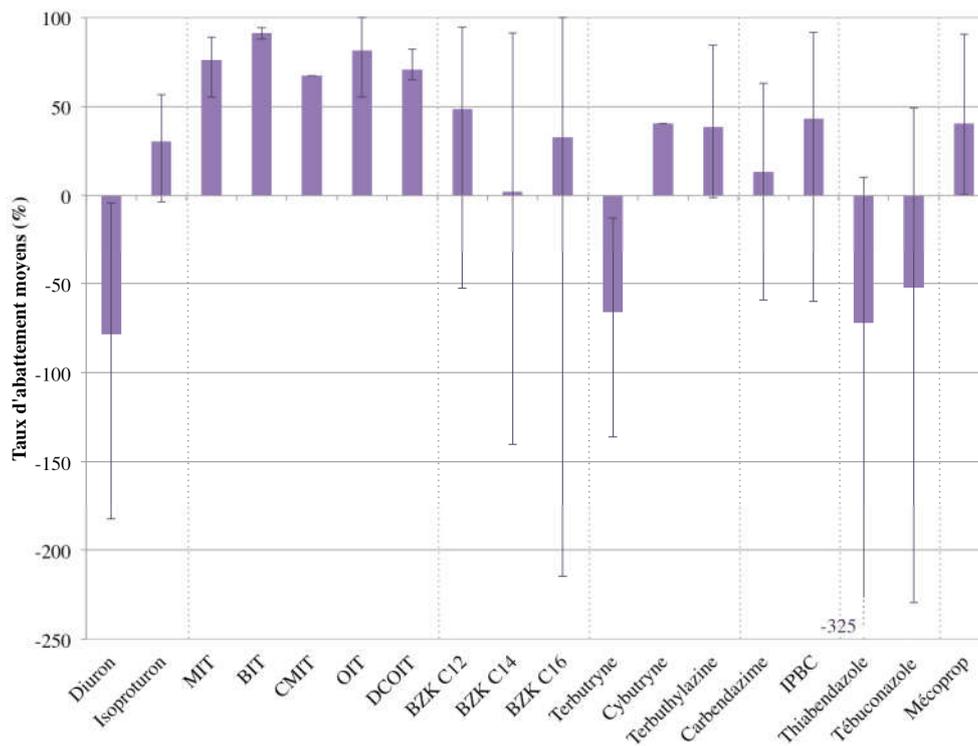


Figure 4 : Taux d'abattement moyens en STEU Seine centre (n=6)

Contamination des rejets urbains de temps de pluie

Les résultats obtenus ont montré que les DO de l'agglomération parisienne étaient contaminés par les 18 biocides recherchés. Ils y sont, en effet, fréquemment détectés et quantifiés (figure 5). Une variabilité spatiale et temporelle des concentrations a été observée (figure 6). Les composés retrouvés avec les plus fortes concentrations sont les benzalkoniums (supérieures à 1 µg/L pour les BZK C12 et BZK C14), le diuron, la MIT, la carbendazime et le mécoprop (supérieures à 100 ng/L). Comme pour les eaux en

entrée et sortie de STEU, nous avons montré l'intérêt d'analyser à la fois la fraction dissoute et la fraction particulaire. Les biocides sont régulièrement quantifiés dans les deux fractions et, bien que la plupart des biocides soient majoritairement présents en phase dissoute, les proportions particulières dépassent régulièrement 10 %.

À partir des données acquises dans le DO de Clichy, les concentrations dans les EP ont été estimées. Les concentrations estimées sont présentées sur la figure 7. Les plus élevées ont été obtenues pour les benzalkoniums (supérieures à 1 µg/L) ainsi que pour le diuron, la carbendazime et le mécoprop (supérieures à 100 ng/L), comme dans les DO à l'exception de la MIT. Par comparaison avec les eaux usées brutes, les concentrations estimées dans les EP sont plus élevées pour l'ensemble des biocides, sauf pour la MIT et la BIT, ce qui confirme la contribution des EP à la contamination des DO par les biocides, due au ruissellement sur les matériaux de construction, et leur transfert vers la Seine par temps de pluie. Ces résultats soulignent également la pertinence de la sélection des biocides réalisée.

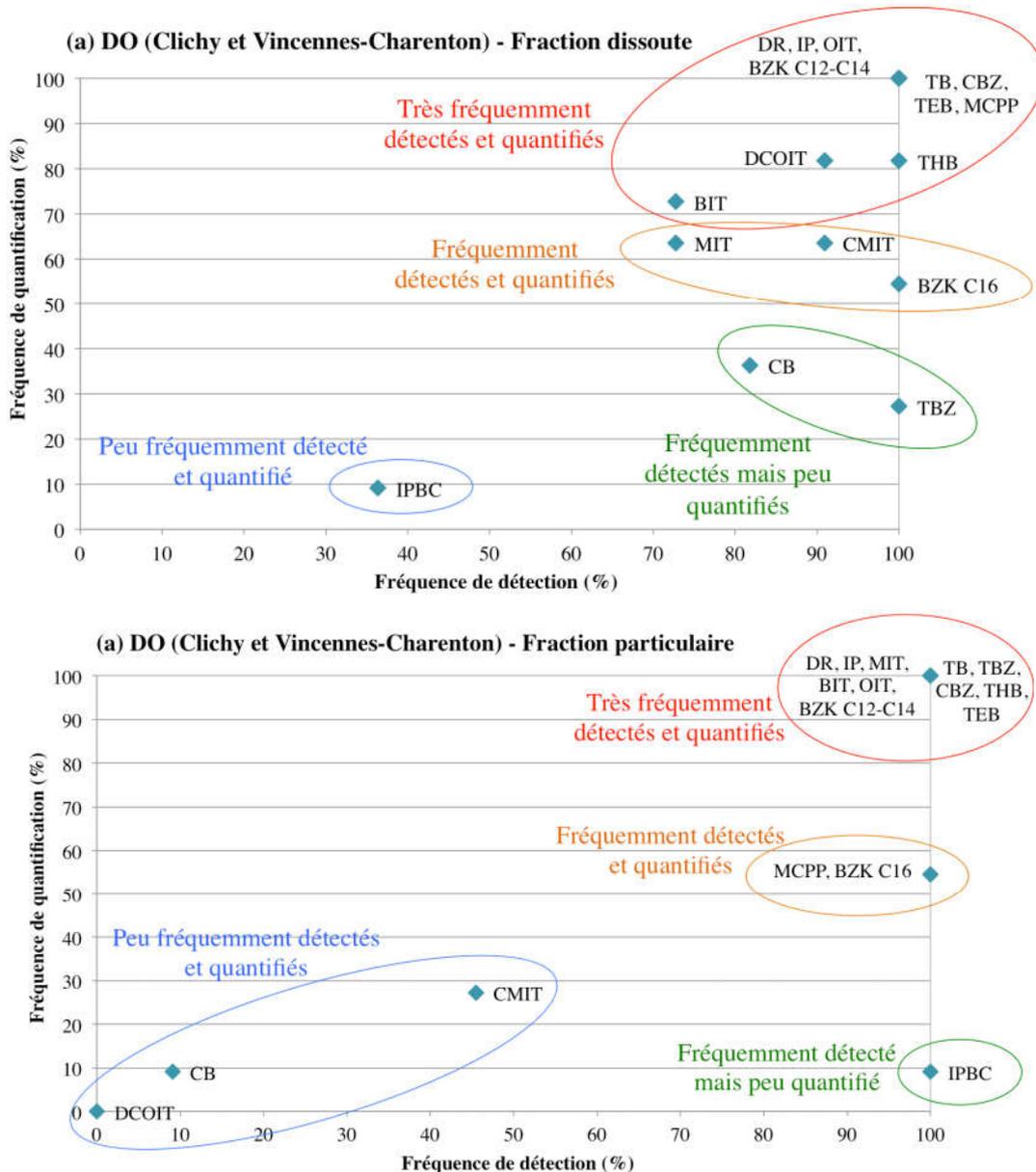


Figure 5 : Fréquence de détection et quantification dans les fractions dissoutes et particulières des DO (Clichy et Vincennes-Charenton, n=11)

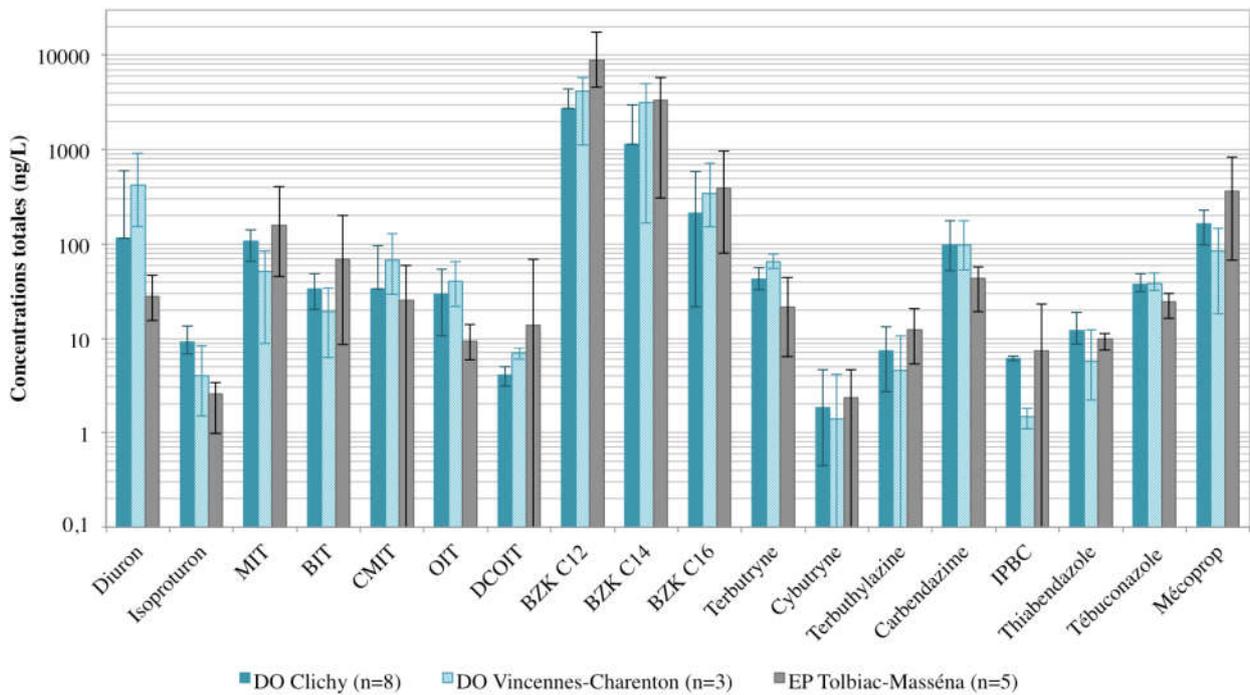


Figure 6 : Concentrations totales moyennes dans les RUTP échantillonnés

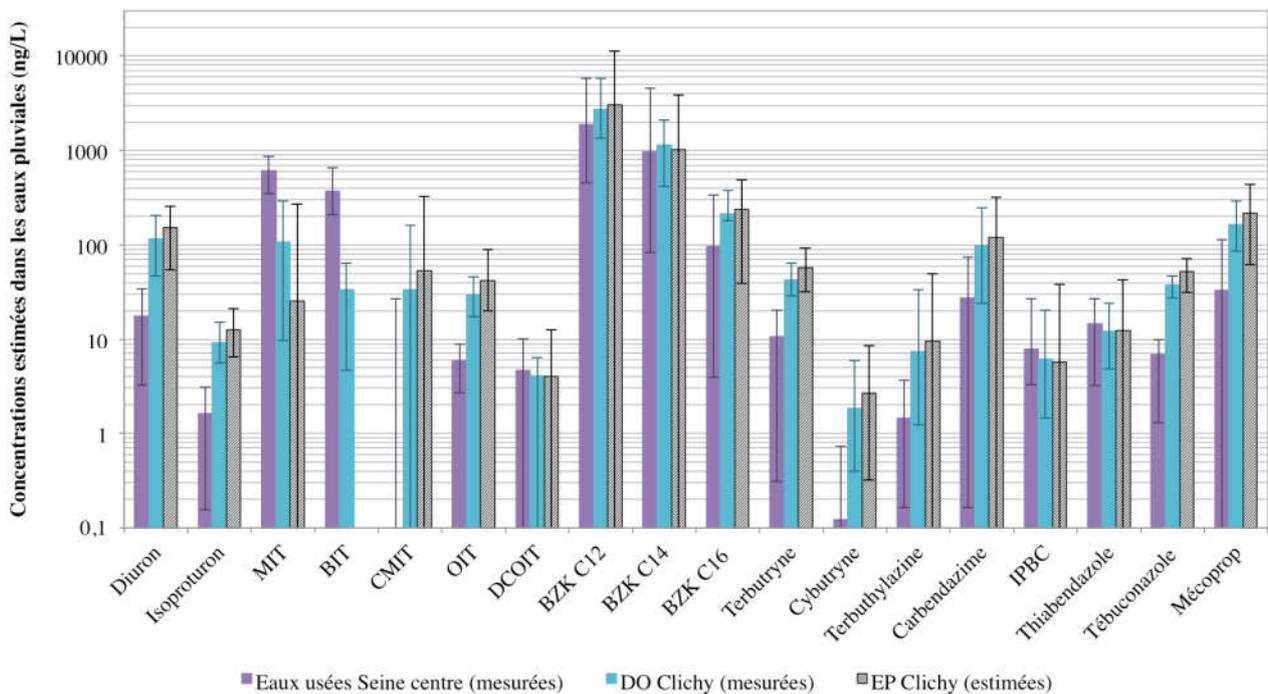


Figure 7 : Concentrations totales moyennes dans les EP estimées à partir des données acquises dans le DO de Clichy et les eaux usées de la STEU Seine centre

Contamination des eaux de surface de l'agglomération parisienne

Les résultats obtenus ont montré que les 18 biocides suivis étaient ubiquistes dans les eaux de surface en amont de l'agglomération parisienne (Marne à St-Maurice et Seine à Alfortville) et en aval (Seine à Conflans-Ste-Honorine). La plupart des biocides sont fréquemment quantifiés dans la fraction dissoute des échantillons mais ils le sont moins dans la fraction particulaire. La répartition entre les deux fractions a été étudiée. Les proportions particulières moyennes des biocides étaient supérieures à 10 % pour les trois sites et pour la plupart des composés. Les concentrations totales mesurées étaient en

moyenne inférieures à 10 ng/L (figure 8) sauf pour le diuron en aval de l'agglomération parisienne (14 ng/L), le tébuconazole dans la Marne (20 ng/L), le BZK C14 (30-54 ng/L) et le BZK C12 (> 100 ng/L) au niveau des trois sites. Une importante variabilité temporelle a été observée (CV compris entre 42 % et 257 %).

Il n'y a pas de tendance claire qui se dégage quant à leurs concentrations en fonction du débit de la rivière, des précipitations ou de la période de l'année (figure 9). Néanmoins, les concentrations de l'isoproturon semblent suivre le débit de la rivière et des pics de concentrations ont été observés pour certains composés après des événements pluvieux (diuron, isoproturon, BZK C16, terbutryne, terbuthylazine, tébuconazole et mécoprop).

Le temps de parcours de l'eau entre les points de prélèvement en amont et celui en aval n'ayant pas été pris en compte, il était délicat de comparer les concentrations obtenues à chaque campagne dans le but d'observer la contribution de l'agglomération parisienne à la contamination de la Seine. Les valeurs moyennes ont été comparées et aucune différence significative n'a été mise en avant entre les trois sites, notamment en raison de la variabilité temporelle observée. Pour une comparaison plus pertinente, les flux de biocides transitant en rivière à l'amont (Marne + Seine à Alfortville) et à l'aval (Seine à Conflans-Ste-Honorine) ont été estimés. Les flux variaient en fonction du débit du cours d'eau ou des conditions climatiques. Le lessivage des sols en amont de l'agglomération et des surfaces urbaines par temps de pluie peuvent contribuer à cette contamination du milieu aquatique récepteur mais seuls les flux moyens de la BIT, de la terbutryne et du thiabendazole sont significativement supérieurs en aval de l'agglomération parisienne comparés à l'amont (test statistique de Mann-Whitney).

Afin d'évaluer le risque environnemental, les concentrations mesurées dans la rivière ont été mises en regard des PNEC, en première approche. Les quotients risque (rapport de la concentration dans le milieu sur la PNEC) ont été calculés et sont présentés sur la figure 10. Sept composés semblent représenter un risque faible à modéré (isoproturon, CMIT, OIT, BZK C16, terbutryne, cybutryne, terbuthylazine et IPBC) pour les populations aquatiques et cinq un risque modéré à élevé (diuron, DCOIT, carbendazime, BZK C12 et BZK C14).

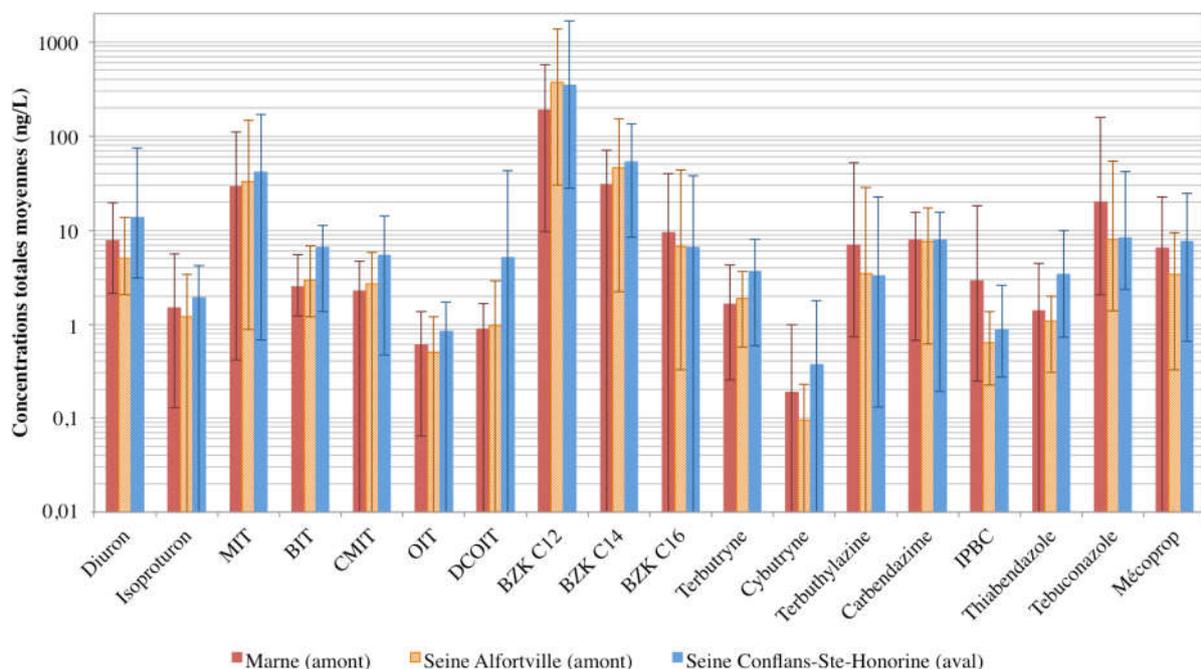


Figure 8 : Concentrations totales moyennes mesurées dans les eaux de rivière (n=10)

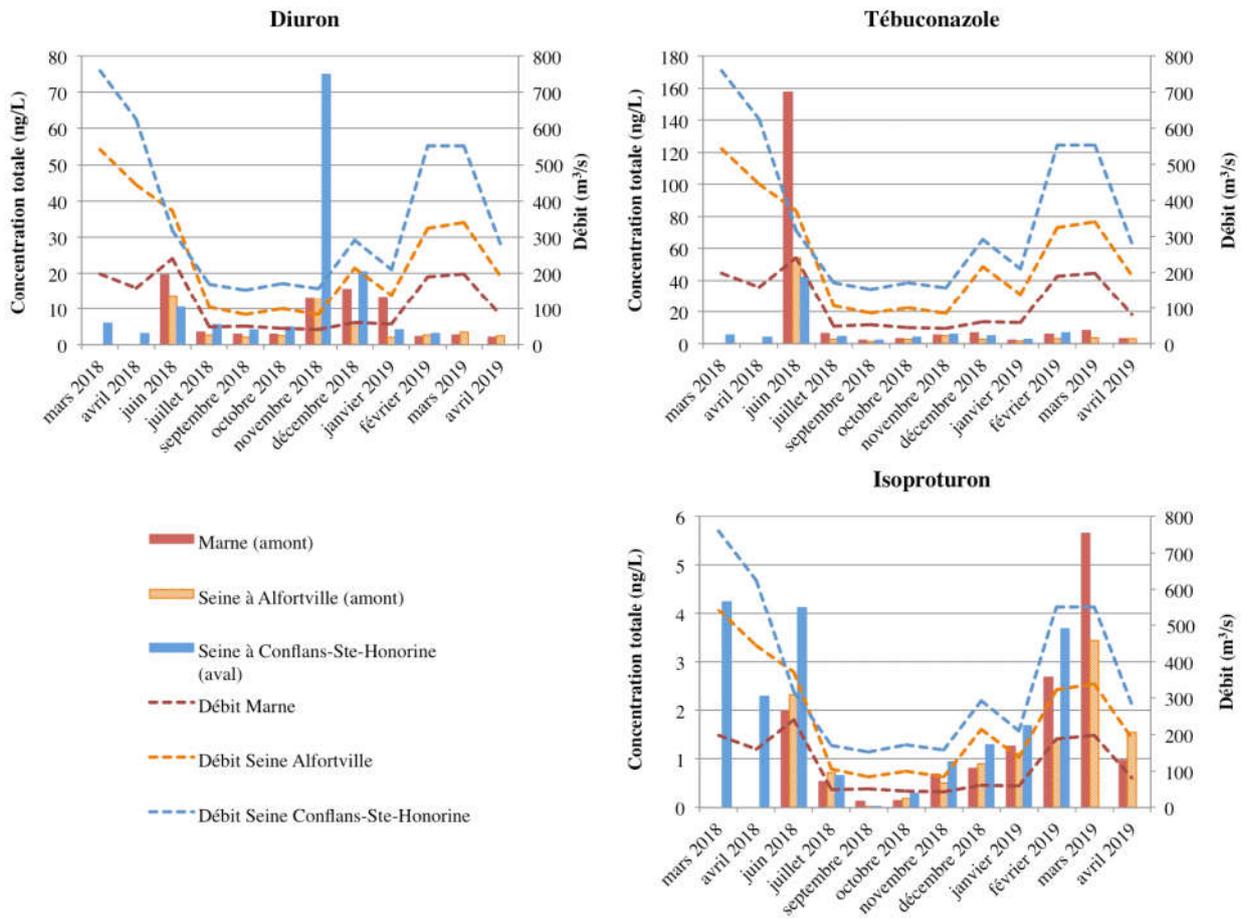


Figure 9 : Concentrations totales en diuron, tébuconazole et isoproturon mesurées dans les eaux de rivière (entre juin 2018 et avril 2019) et en aval (entre mars 2018 et février 2019) de l'agglomération parisienne.

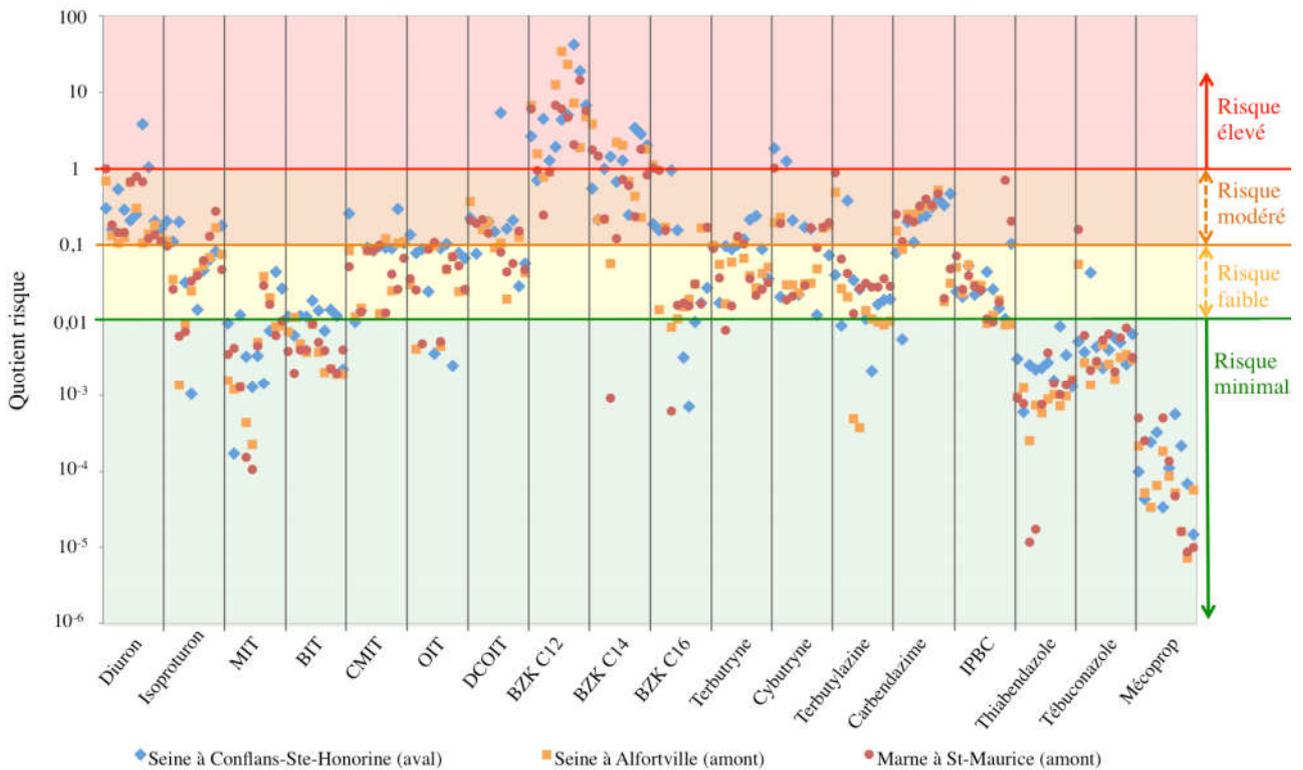


Figure 10 : Quotient risque calculé pour chaque biocide et à chacune des campagnes réalisées

Origines et transferts des biocides déversés dans le milieu récepteur

Afin de discriminer les origines des biocides dans les DO, les concentrations mesurées dans les eaux usées de la STEU Seine centre et dans le DO de Clichy, dont les bassins versants sont comparables, ont été comparées en première approche (figure 11). La seconde approche a concerné l'évolution des concentrations des biocides dans chaque échantillon de DO en fonction de la proportion d'eaux pluviales estimée à partir de la conductivité.

Les origines étaient, pour la plupart des biocides, soit mixtes (eaux usées et eaux pluviales) soit principalement liées au temps de pluie. Seuls la MIT, la BIT et l'IPBC sont principalement apportés dans les DO par les eaux usées. Le diuron, l'isoproturon, la terbutryne, la carbendazime, le tébuconazole et le mécoprop sont principalement apportés par les eaux pluviales. Ces substances sont aussi des pesticides, interdits pour certains et encore autorisés pour d'autres. Néanmoins, des efforts considérables ont été réalisés au sein de l'agglomération parisienne afin de limiter les utilisations de pesticides (plans Ecophyto I et II, Objectif zéro phyto, interdiction d'utiliser des pesticides dans les espaces verts à Paris depuis 2007 et dans les cimetières depuis 2015, etc.). Leur présence dans les eaux pluviales est donc majoritairement liée à la lixiviation des matériaux de construction. Enfin, la CMIT, l'OIT, la DCOIT, les benzalkoniums, la cybutryne, la terbuthylazine et le thiabendazole ne présentent pas de tendance claire et semblent donc d'origine mixte. Ces composés sont, en effet, utilisés de manière diverse dans les foyers (produits ménagers, cosmétiques, alimentaires, vétérinaires, etc.) ainsi que dans les matériaux de construction (protection des matériaux en bois, des enduits et peinture de façade).

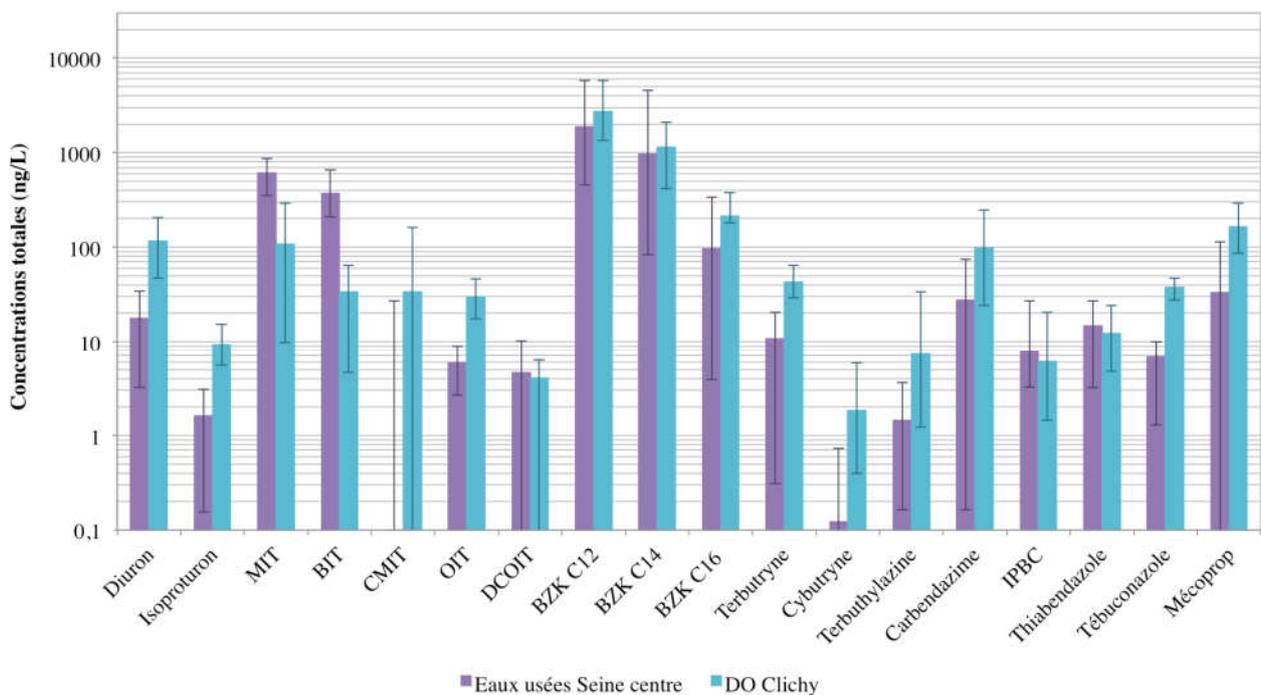


Figure 11 : Comparaison des concentrations totales moyennes mesurées dans les eaux usées de la STEU Seine centre (n=6) et dans les eaux de DO de Clichy (n=8)

Ce travail s'est également intéressé aux flux de biocides déversés en Seine dans l'agglomération parisienne. Les flux de biocides rejetés de manière continue dans la Seine par temps sec (rejets de la STEU Seine centre) et de manière ponctuelle par temps de pluie (DO de Clichy) ont été estimés pour chaque campagne et comparés aux flux transitant en Seine (figure 12). Bien que les flux en Seine en amont et en aval ne soit pas significativement différents pour la plupart des biocides, les rejets de la STEU Seine centre et du DO de Clichy contribuent à la contamination de la Seine. Par comparaison avec les rejets de la STEU, les surverses unitaires de temps de pluie ont un impact ponctuel plus important sur cette contamination, dépassant plus régulièrement le flux en rivière. Pour le diuron, l'isoproturon, le BZK C16, la terbutryne, la carbendazime, le tébuconazole et le mécoprop, les flux les plus élevés ont été obtenus au cours des deux déversements pour lesquels les proportions d'eaux pluviales étaient les plus élevées et suggèrent donc une contribution plus importante des eaux pluviales

(et donc du ruissellement sur les bâtiments) que des eaux usées à la contamination des DO. Ces observations sont cohérentes avec les précédents résultats sur les origines des biocides dans les DO. Par ailleurs, les DO sont des rejets ponctuels, sur de courtes durées et dont le débit est souvent supérieur à celui de la STEU Seine centre. Les déversements à Clichy par temps de pluie ont donc un impact ponctuel sur la contamination de la Seine plus important que les rejets continus de STEU par temps sec et pourraient représenter un risque pour les populations aquatiques.

Afin de prioriser les voies d'introduction de biocides dans le milieu aquatique, les flux moyens de biocides déversés en Seine ont été estimés à l'échelle annuelle et à l'échelle de l'agglomération parisienne (figure 13). Les valeurs obtenues ont montré que les STEU sont, à l'échelle annuelle, une voie d'introduction majoritaire par rapport au temps de pluie.

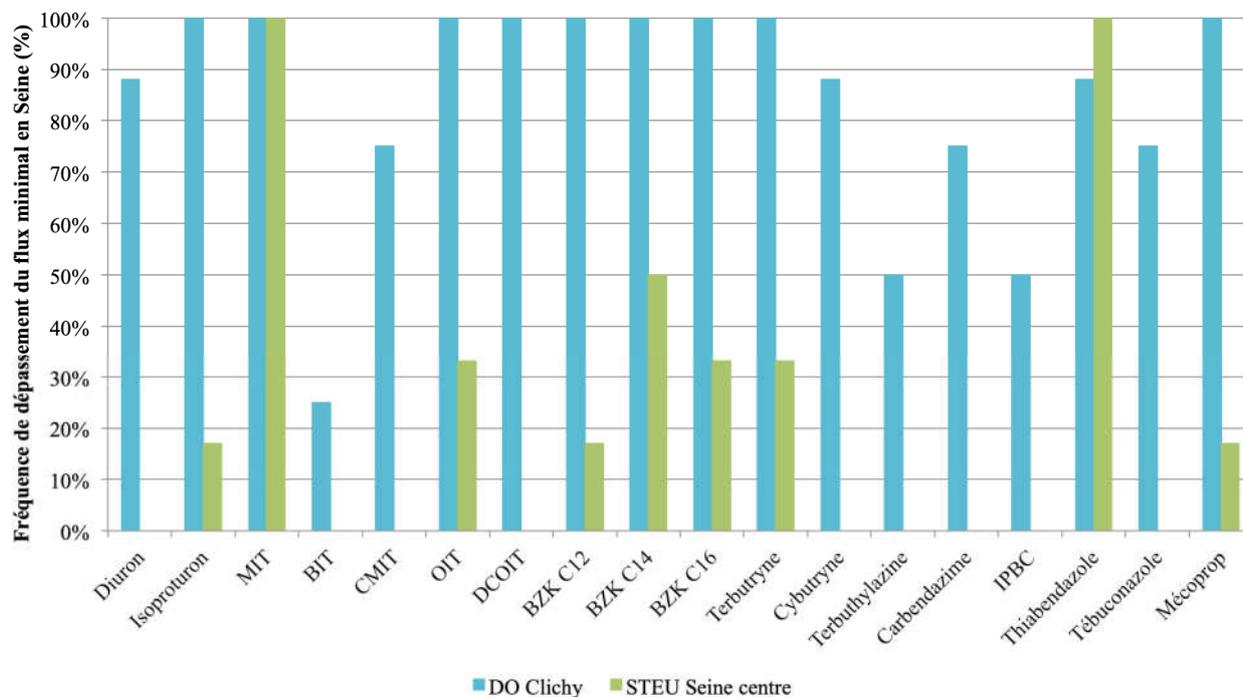


Figure 12 : Fréquences de dépassement du flux minimal transitant en Seine par les flux rejetés ponctuellement par le DO de Clichy et continuellement par la STEU Seine centre

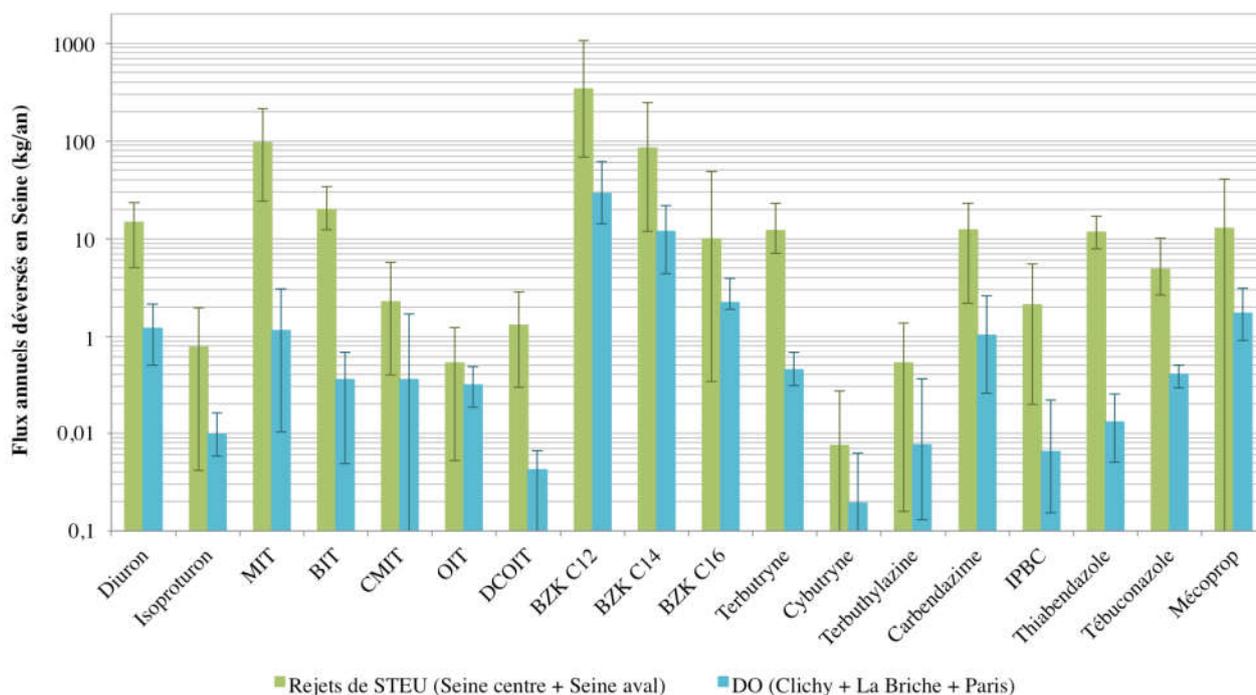


Figure 13 : Comparaison des flux annuels moyens rejetés par les STEU Seine centre et Seine aval et par les DO de Clichy, La Briche et de Paris

Conclusion

Ce travail de recherche a porté sur la dynamique des biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction dans les eaux de l'agglomération parisienne. Il a permis d'atteindre les objectifs proposés qui étaient (i) d'identifier les familles de biocides contenus dans les matériaux de construction ayant un impact potentiel sur le milieu aquatique récepteur, (ii) d'acquérir une base de données sur les niveaux d'imprégnation des différentes eaux urbaines et le risque sur le milieu aquatique et (iii) de prioriser les sources d'émission de biocides vers le milieu récepteur.

Ce travail a permis d'acquérir une base de données importante sur les 18 biocides dans les eaux de l'agglomération parisienne. Il a ainsi été montré qu'ils étaient ubiquistes dans l'ensemble des eaux analysées dans les fractions dissoute et particulaire. Pour la plupart des composés, les données de concentrations sont uniques à l'échelle de l'agglomération parisienne et pour certains, elles sont, d'après la littérature publiée, uniques en France (isothiazolinones, benzalkoniums). Les résultats ont montré que la plupart des biocides avaient des origines mixtes. Seuls la MIT, la BIT et l'IPBC, très utilisés dans les produits cosmétiques et ménagers, sont principalement apportés par les eaux usées dans le DO. Au contraire, le diuron, l'isoproturon, la terbuthyryne, la carbendazime, le tébuconazole et le mécoprop sont majoritairement apportés par les eaux pluviales en raison de leur utilisation dans les matériaux de construction et du phénomène de lixiviation par temps de pluie. La CMT, l'OIT, la DCOIT, les benzalkoniums, la cybutryne, la terbuthylazine et le thiabendazole sont utilisés de diverses manières dans les produits quotidiens (produits ménagers, cosmétiques, alimentaires, vétérinaires, pharmaceutiques, etc.) et dans les matériaux de construction, ce qui explique les apports équivalents des eaux usées et des eaux pluviales. Les flux déversés par la STEU dépassent rarement ceux transitant en Seine. En revanche, les flux déversés ponctuellement par le DO dépassent régulièrement ceux transitant en Seine. Ces résultats soulignent un apport ponctuel des DO à la contamination de la Seine plus important que les rejets continus de la STEU Seine centre. Toutefois, les flux rejetés par temps sec et temps de pluie estimés à l'échelle annuelle et de l'agglomération parisienne ont montré que les STEU étaient la principale voie d'introduction des biocides vers le milieu récepteur. La figure 16 synthétise l'apport de ce travail à la connaissance sur les biocides dans les eaux de l'agglomération parisienne et souligne les données encore manquantes à travers les exemples du diuron (apporté principalement par les eaux pluviales) et de la BIT (apportée principalement par les eaux usées).

Perspectives de recherche

Les résultats de ce travail ont permis de répondre aux objectifs initialement définis et ont soulevé de nouvelles problématiques. La méthode pourrait être améliorée concernant les composés les plus hydrophiles (isothiazolinones) et hydrophobes (benzalkoniums) par la combinaison de phases SPE de natures différentes. La base de données acquise pourrait être complétée par un plus grand nombre d'échantillons par site pour consolider statistiquement certaines de nos conclusions, notamment l'évolution de la concentration dans les DO en fonction de la proportion d'eaux pluviales. Pour confirmer les tendances observées sur la contribution de l'agglomération parisienne à la contamination du milieu récepteur, il serait intéressant de réaliser des campagnes en Seine en amont et en aval de chaque déversement (STEU ou DO) et de suivre une masse d'eau entre l'amont et l'aval de l'agglomération, par temps sec et temps de pluie. De plus, des travaux sur un bassin versant séparatif strict et dans une zone urbaine récemment construite pourraient apporter des informations sur la contamination des EP strictes par les biocides en raison de la lixiviation des matériaux de construction et compléterait l'étude des déversements en Seine. Pour compléter l'étude des voies d'introduction de biocides dans le milieu, les flux rejetés par les STEU par temps de pluie pourraient être estimés. De plus une étude sur la qualité des eaux pluviales, du ruissellement de bâti et des eaux usées domestiques ou industrielles pourrait être menée.

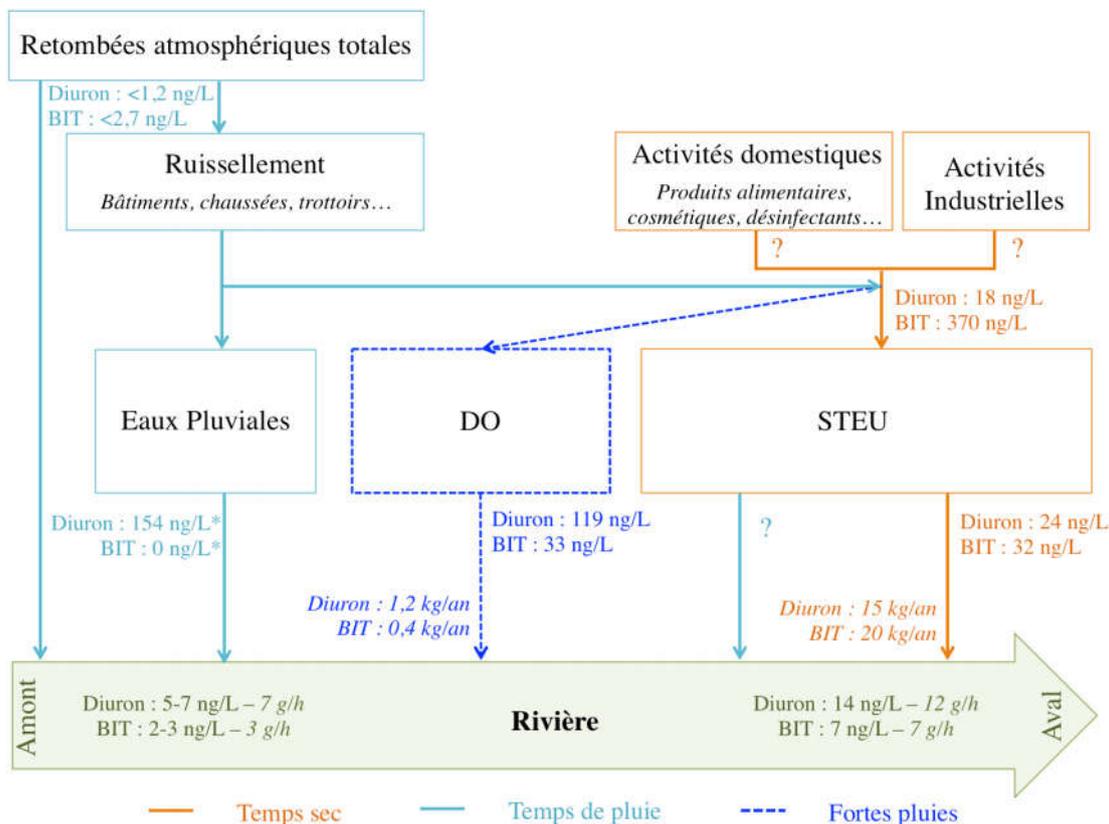


Figure 14 : Données acquises au cours de la thèse et données manquantes au niveau de l'agglomération - Exemples du diuron (apporté principalement par temps de pluie) et de la BIT (apportée principalement par les activités domestiques). *Concentrations estimées à partir des données acquises dans les DO et les eaux usées non traitées. Les valeurs de flux estimées sont indiquées en italique.

De nombreuses données demeurent manquantes concernant certaines molécules identifiées par notre état de l'art (pyrithione de zinc et bronopol par exemple) et sur les produits de dégradation. Les travaux réalisés au département des sciences environnementales de l'université de Aarhus (Danemark) ont montré que les concentrations des produits de transformation (par photodégradation) étudiés dépassaient de manière significative celles des composés parents (Bollmann et al. 2018). De ce fait, les mécanismes de dégradation et les produits de dégradation de l'ensemble des biocides sont un sujet d'étude à explorer pour de prochaines recherches. Par ailleurs, leur toxicité envers les organismes aquatiques est souvent mal connue et nécessiterait d'être évaluée.

Enfin, les programmes de surveillance permettent de mesurer les concentrations des polluants dans le milieu aquatique et de proposer des solutions à mettre en œuvre pour protéger le milieu dans le cas où des composés représenteraient un risque important. Or, peu de biocides sont concernés par les programmes de surveillance dans le milieu aquatique malgré leur forte toxicité et leur présence ubiquiste dans les eaux urbaines et le milieu récepteur, comme cela a été mis en évidence dans ce travail. Certains biocides ont d'ailleurs présenté un risque environnemental élevé, à savoir le diuron, la DCOIT, la carbendazime et les benzalkoniums BZK C12-C14, puisque leurs concentrations dans le milieu dépassent régulièrement celles des PNEC ou sont du même ordre de grandeur. Parmi ces cinq composés, seul le diuron est suivi dans le cadre de la DCE pour son utilisation en tant que pesticide. Malgré son interdiction en tant que tel, il est toujours mesuré dans l'environnement aquatique à des concentrations pouvant avoir un effet sur les organismes aquatiques et une réflexion sur son interdiction en tant que biocides devrait être engagée. Il en est de même pour la carbendazime. Concernant les benzalkoniums, les fortes concentrations mesurées dans l'ensemble des eaux analysées montre la nécessité de réduire leurs utilisations par une évolution de la réglementation ou par des actions de sensibilisation.

VALORISATION

Publications

1. Pajjens C., Bressy A., Frère B., and Moilleron R. (2020). Biocide emissions from building materials during wet weather: identification of substances, mechanism of release and environmental impact, *Environmental Science and Pollution Research*, 27, p. 3768-3791 <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06608-7>
2. Pajjens C., Bressy A., Frère B. et Moilleron R. (2019). Priorisation des biocides émis par les matériaux de construction en vue de leur surveillance dans le milieu aquatique, *Techniques Sciences Méthodes*, 12, p 197-219, <https://doi.org/10.36904/tsm/201912197>
3. Pajjens C., Frère B., Caupos E., Moilleron R., and Bressy A. (2020). Determination of 18 biocides in both the dissolved and particulate fractions of urban and surface waters by UPLC-MS/MS, *Water, Air, & Soil Pollution*, article en révision majeure.

Données déposées sur une base de données environnementales publiques

1. Pajjens, C., Bressy A., Bethouart F., Briand C., Caupos E., Frère B., Mailler R., Neveu P., Rocher V., Saad M., and Moilleron R. (2020). Biocide Concentrations in the Dissolved and Particulate Fractions of Urban Waters in the Paris Conurbation (France, 2018-2019). *Pangaea*. <https://doi.pangaea.de/10.1594/PANGAEA.910472>.

Communications orales

1. Pajjens C., Bressy A., Frère B., Caupos E., and Moilleron R. Detection of biocides at trace level in diverse water samples by UPLC-MS/MS, 32nd International Symposium on Chromatography, Cannes-Mandelieu (France), 23-27 septembre, 2018
2. Pajjens C., Bressy A., Frère B. et Moilleron R. Contamination des rejets urbains de temps de pluie par les biocides issus des matériaux de construction et impacts sur la Seine, Journées Information Eaux, Poitiers (France), 9-11 octobre, 2018
3. Pajjens C., Bressy A., Frère B., Caupos E., Mailler R., Rocher V., Neveu P. et Moilleron R. Biocides dans les matériaux de construction : priorisation des substances et transferts vers la Seine par temps de pluie, Journées Doctorales en Hydrologie Urbaine, Paris (France), 7-9 novembre, 2018
4. Pajjens C., Bressy A., Frère B., Caupos E., Mailler R., Rocher V., Neveu P., and Moilleron R. Origins of biocides in combined sewer overflows in urban areas, International Conference on Chemistry and the Environment, Thessaloniki (France), 16-20 juin, 2019

Poster

1. Pajjens C., Bressy A., Frère B., Garrigue-Antar L., Mailler R., Neveu P., Rocher V. et Moilleron R. Transfert des biocides à l'échelle de l'agglomération parisienne, 7e Conférence Eau et Santé, Lyon 7-8 novembre, 2019

BIBLIOGRAPHIE

- Bester K, 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. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.06.020>
- Bollmann UE, Bester K, Vollertsen J, et al (2018) Transport and transformation of biocides in construction materials. Factors controlling release and emissions. The Danish Environmental Protection Agency, Pesticide Research (177), 100 p
- Bollmann UE, Vollertsen J, Carmeliet J, Bester K (2014) Dynamics of biocide emissions from buildings in a suburban stormwater catchment – Concentrations, mass loads and emission processes. *Water Research* 56:66–76. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.033>
- Bürgi D, Knechtenhofer L, Meier I, Giger W (2009) Priorisierung von bioziden Wirkstoffen aufgrund der potenziellen Gefährdung schweizerischer Oberflächengewässer. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* 21:16–26. <https://doi.org/10.1007/s12302-008-0032-2>
- Burkhardt M, Zuleeg S, Vonbank R, et al (2011) Leaching of additives from construction materials to urban storm water runoff. *Water Science & Technology* 63:1974–1982. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.128>
- Burkhardt M, Zuleeg S, Vonbank R, et al (2012) Leaching of Biocides from Façades under Natural Weather Conditions. *Environ Sci Technol* 46:5497–5503. <https://doi.org/10.1021/es2040009>
- Deborde M, Printemps-Vacquier C, Nicolas-Herman T, Lasek F (2016) Projet BIOTECH «Biocides, Occurrence, Traitement et Effluents Hospitaliers» - PHASE 1 : Identification des principaux émetteurs de biocides dans le système de collecte et évaluation de la contribution du CHU à l'échelle de l'Agglomération - Rapport intermédiaire, 58 p
- Dulio V, Andres S (2014) Recommandations du CEP auprès du MEDDE pour la sélection des Substances Pertinentes à Surveiller dans les milieux aquatiques pour le second cycle de la DCE (2016-2021). *AQUAREF*, 102 p
- Dulio V, von der Ohe PC, Botta F, et al (2015) The NORMAN Network - Special view on biocides as emerging substances, présentation Workshop NORMAN, 25-26 juin 2015, Berlin, Allemagne
- Gasperi J, Garnaud S, Rocher V, Moilleron R (2008) Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. *Science of The Total Environment* 407:263–272. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.015>
- Gasperi J, Sebastian C, Ruban V, et al (2013) Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. *Environmental Science and Pollution Research* 21:5267–5281. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2396-0>
- Geara-Matta D (2012) Flux et sources des parabènes, du triclosan et du triclocarban en milieux urbains denses: comparaison entre Paris et Beyrouth. Thèse de doctorat. Sciences de l'Univers et Environnement, Université Paris-Est, 178 p
- Geissen V, Mol H, Klumpp E, et al (2015) Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research* 3:57–65. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>
- Guillossou R, Le Roux J, Mailler R, et al (2019) Organic micropollutants in a large wastewater treatment plant: What are the benefits of an advanced treatment by activated carbon adsorption in comparison to conventional treatment? *Chemosphere* 218:1050–1060
- Kahle M, Buerge IJ, Hauser A, et al (2008) Azole Fungicides: Occurrence and Fate in Wastewater and Surface Waters. *Environmental Science & Technology* 42:7193–7200. <https://doi.org/10.1021/es8009309>
- Kupper T, Burkhardt M, Rossi L, et al (2005) Biocidal products in urban water systems-occurrence, fate and impacts. Literature review and proposal for further studies carried out within the project Urbic. *Eawag*, 55 p
- Margot J, Kienle C, Magnet A, et al (2013) Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of The Total Environment* 461–462:480–498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.034>
- Mohr S, Schröder H, Feibicke M, et al (2008) Long-term effects of the antifouling booster biocide Irgarol 1051 on periphyton, plankton and ecosystem function in freshwater pond mesocosms. *Aquatic Toxicology* 90:109–120. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2008.08.004>
- Paijens C, Bressy A, Frère B, Moilleron R (2019a) Biocide emissions from building materials during wet weather: identification of substances, mechanism of release and transfer to the aquatic environment. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06608-7>
- Paijens C, Bressy A, Frère B, Moilleron R (2019b) Priorisation des biocides émis par les matériaux de construction en vue de leur surveillance dans le milieu aquatique. *Techniques Sciences Méthodes* Sous presse:
- Schoknecht U, Wegner R, Horn W, Jann O (2003) Emission of biocides from treated materials test procedures for water and air. *Environmental Science and Pollution Research* 10:154–161
- Shirakawa MA, Gaylarde CC, Gaylarde PM, et al (2002) Fungal colonization and succession on newly painted buildings and the effect of biocide. *FEMS Microbiology Ecology* 39:165–173
- Stamatis N, Hela D, Konstantinou I (2010) Occurrence and removal of fungicides in municipal sewage treatment plant. *Journal of Hazardous Materials* 175:829–835. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.084>
- Steffen W, Persson A, Deutsch L, et al (2011) The Anthropocene: From global change to planetary stewardship. *Ambio* 40:739–761
- Wick A, Fink G, Ternes TA (2010) Comparison of electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization for multi-residue analysis of biocides, UV-filters and benzothiazoles in aqueous matrices and activated sludge by liquid

- chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1217:2088–2103. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.01.079>
- Wicke D, Matzinger A, Rouault P (2015) Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins. Kompetenzzentrum Wasser Berlin, 99 p
- Wieck S, Olsson O, Kümmerer K (2018) Not only biocidal products: Washing and cleaning agents and personal care products can act as further sources of biocidal active substances in wastewater. *Environment International* 115:247–256. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.03.040>
- Wieck S, Olsson O, Kümmerer K (2016) Possible underestimations of risks for the environment due to unregulated emissions of biocides from households to wastewater. *Environment international* 94:695–705
- Wittmer I, Scheidegger R, Bader H-P, et al (2011) Loss rates of urban biocides can exceed those of agricultural pesticides. *Science of The Total Environment* 409:920–932. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.11.031>