



OPUR : Observatoire des Polluants Urbains en Île de France
Thème de recherche : Vers une maîtrise à la source de la
contamination des eaux pluviales urbaines
OPUR 5 Action R 2.3

**BIOCIDES EMIS PAR LES BATIMENTS DANS LES REJETS
URBAINS DE TEMPS PLUIE ET TRANSFERTS VERS LA
SEINE**

*Thèse de doctorat de Claudia Paijens
Soutenue publiquement le 16 décembre 2019*

*Thèse réalisée au Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains, UMR MA 102, et au Laboratoire Central de la
Préfecture de Police sous la direction de Monsieur Régis Moilleron, Madame Adèle Bressy et Monsieur Bertrand Frère*





THÈSE DE DOCTORAT UNIVERSITÉ PARIS-EST

Spécialité Sciences et Techniques de l'Environnement

Biocides émis par les bâtiments dans les rejets urbains de temps de pluie et transfert vers la Seine

Laboratoire Central de la Préfecture de Police
Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains

présentée par

Claudia PAIJENS

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS-EST

Défendue publiquement le 16 décembre 2019

devant le jury composé de :

Hélène Fenet	Professeure, Université de Montpellier	Rapporteure
Jean-Luc Bertrand-Krajewski	Professeur, INSA Lyon	Rapporteur
Claire Vialle	Maître de conférences, INP Toulouse	Examinatrice
Yves Lévi	Professeur, Université Paris-Sud	Examineur
Vincent Rocher	Ingénieur, SIAAP	Invité
Régis Moilleron	Professeur, Université Paris-Est Créteil	Directeur de thèse
Adèle Bressy	Chargée de Recherche, École Nationale des Ponts et Chaussées	Co-encadrante
Bertrand Frère	Ingénieur de Recherche, LCPP	Co-encadrant

Remerciements

Après ces trois années de thèse passées au LCPP (Laboratoire Central de la Préfecture de Police) et au Leesu (Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains), c'est avec émotion que je rédige ces quelques lignes pour remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué à ce projet d'une manière ou d'une autre.

Je souhaiterais, tout d'abord, remercier les directeurs des deux laboratoires, M. Pierre Carlotti, ancien directeur du LCPP, M. Christophe Pezron, actuel directeur du LCPP, et M. Régis Moilleron, directeur du Leesu, de m'avoir accueillie au sein de leurs établissements et d'avoir suivi avec attention mes travaux de thèse.

Mes sincères remerciements vont à mes trois encadrants. M. Régis Moilleron a été mon directeur de thèse durant ces trois années. Il a su me faire partager son expérience et ses connaissances tant sur le plan scientifique que sur les plans professionnel et humain. Mme Adèle Bressy a été ma co-encadrante côté Leesu. Je tiens à lui faire part de ma reconnaissance pour son implication dans ce projet, pour sa douceur et pour ses encouragements continus durant ces trois ans. Enfin, je remercie M. Bertrand Frère, mon co-encadrant côté LCPP, pour ses conseils avisés et sa bienveillance. Je les remercie tous les trois pour le temps qu'ils m'ont accordé malgré leurs nombreuses responsabilités, particulièrement en fin de thèse. J'ai énormément appris à leur côté. Ils ont rendu ce travail agréable, notamment grâce à leur éternelle bonne humeur, et riche. Ils m'ont fait confiance tout au long de la thèse et m'ont poussé à donner le meilleur de moi-même.

Je remercie Mme Hélène Fenet et M. Jean-Luc Bertrand-Krajewski d'avoir accepté de rapporter cette thèse, Mme Claire Vialle et M. Yves Lévi pour leur rôle d'examineur et M. Vincent Rocher, invité dans le jury de cette thèse.

Ce travail a été possible grâce au financement du LCPP et des partenaires financiers du programme de recherche OPUR (Observatoire des Polluants Urbains en Île-de-France) : l'Agence de l'Eau Seine Normandie (AESN), le Service public de l'assainissement francilien (SIAAP), la Mairie de Paris, les Conseils départementaux de la Seine-Saint-Denis, des Hauts-de-Seine, de la Seine-et-Marne et du Val-de-Marne. Je remercie notamment M. Ghassan Chebbo, porteur de ce programme.

Je tiens également à remercier nos différents partenaires qui nous ont permis de récupérer plus aisément les échantillons. Je remercie donc le SIAAP et en particulier Mme Céline Briand, M. Romain Mailler et M. Vincent Rocher pour leur participation d'un point de vue logistique mais également pour avoir suivi mon travail avec attention. Mes remerciements vont également à Mme Pascale Neveu et M. Frédéric Bethouart de la Mairie de Paris, aux équipes techniques du STEA, en particulier pour leur sourire de bon matin, et à l'entreprise SEMERU. Enfin, je remercie les brigades fluviales de la Gendarmerie Nationale de Yvelines et de la Préfecture de Police qui ont grandement facilité les campagnes d'échantillonnage en Seine et en Marne.

J'ai reçu, au cours de ma thèse, le soutien de nombreuses personnes. Je tiens tout d'abord à remercier Mme Véronique Eudes, Mme Christine Droguet, Mme Barbe-Le-Borgne et Mme Isabelle Chaussard (LCPP) pour avoir suivi ma thèse et m'avoir encouragée. Je remercie les membres

de mon comité de suivi, Mme Barbara Le Bot, Mme Nathalie Delaunay, M. Fabrizio Botta, Mme Marie-Christine Gromaire et Mme Emilie Caupos pour leur bienveillance et leurs recommandations qui m'ont permis d'améliorer mon travail.

Je remercie les équipes techniques de mes deux laboratoires. J'ai beaucoup appris d'un point de vue analytique aux côtés d'Emilie et je l'en remercie. J'adresse un grand merci à Lila et Chandirane pour leurs astuces et tous les bons moments passés au laboratoire ainsi qu'à Mohamed pour son aide précieuse avec les préleveurs et pour les analyses qu'il a réalisées.

Je remercie les stagiaires qui ont participé à ce travail, Arthur, William, Cécile et plus particulièrement Mélanie.

Je tiens maintenant à remercier l'ensemble des personnes qui m'ont supportée durant la thèse et qui m'ont poussée vers le haut. Je pense tout d'abord à tous les membres du Laboratoire Eaux et Sols du LCPP. Je remercie plus particulièrement Patricia et Françoise, avec qui j'ai partagé mon bureau, ainsi qu'Alexandra, Pascale et Séverine avec qui j'ai passé de très bons moments. Côté Leesu, je remercie chaleureusement les doctorants du bureau 309, Soline, Robin, Maxime et Nina, pour leur soutien au quotidien, dans les bons et les mauvais moments, pour leur bonne humeur et les nombreux moments de rigolade. Je leur souhaite une belle fin de thèse, riche en résultats! Je tiens à remercier plus particulièrement Ronan, avec qui j'ai partagé la galère de la troisième année de thèse. Merci pour ton écoute, les photos de Boubou et les nombreux gifs qui remontent le moral même dans les moments les plus difficiles! J'adresse un grand merci à Laure pour son aide dans ma thèse, ses nombreux conseils mais surtout pour son grand cœur et son rire communicatif. J'aimerais remercier aussi Cyrielle pour son écoute et son soutien. Merci à Annick pour sa gentillesse et son efficacité redoutable. Je remercie aussi Rachid, Romain, Damien, Guilherme, Francesco, Alexsandro, Claire, Christophe, Johnny, Gilles, Julien, Françoise, Maolida, Angélique, Emmanuelle et tous les autres membres du Leesu pour les bons moments passés ensemble et qui font de ce laboratoire un endroit chaleureux.

J'aimerais également remercier mes plus proches amis, Julien, Arnaud, Florian, Stan, Alice, Lisa, Valentine, Mélissa, Emmanuelle et Camille B. qui ont toujours su me redonner le sourire. Enfin, un grand merci à mes meilleures amies, Claire, Marie-Hélène, Camille R. et surtout Sophie, avec qui j'ai partagé tant de bons moments. Vous avez toujours été présentes pour moi quand j'en avais besoin et vous avez su me remonter le moral dans les moments les plus difficiles.

Enfin, je souhaite remercier mes proches. Tout d'abord, Thérèse qui, depuis mon enfance, est comme une grand-mère pour moi. Je remercie Francine, Marion, Emmanuel, Bastian, Gaëlle, les enfants et j'ai bien sûr une pensée pour Christian.

Je remercie aussi Quentin. Merci pour tout. Surtout, merci de m'avoir toujours soutenue et poussée à donner le meilleur de moi-même.

Enfin, je me dois de dire un énorme merci à mes parents, mon frère et ma sœur pour leur soutien sans faille depuis toujours. Je vous remercie d'avoir cru en moi, pour vos encouragements, vos conseils et surtout votre amour qui m'a permis de surmonter bon nombre d'obstacles.

Merci à tous...

Claudia

Résumé

Ce travail de thèse s'est intéressé aux biocides utilisés dans les matériaux de construction extérieurs, à leur transfert vers les rejets urbains de temps de pluie (RUTP) et in fine vers le milieu récepteur. Les objectifs de ce travail étaient (i) d'identifier les familles de biocides utilisés dans les matériaux de construction, (ii) d'étudier la dynamique de ces biocides dans les eaux de l'agglomération parisienne et (iii) de prioriser leurs sources d'émission vers le milieu récepteur.

Dans un premier temps, une méthodologie de priorisation, basée sur les émissions de biocides, l'exposition des populations aquatiques, l'écotoxicité des composés et la faisabilité technique de leur suivi simultané a été développée et a permis de sélectionner 18 biocides : diuron, isoproturon, méthylisothiazolinone (MIT), chlorométhylisothiazolinone (CMIT), benzisothiazolinone (BIT), octylisothiazolinone (OIT), dichloro-octylisothiazolinone (DCOIT), chlorure de diméthylidécyl ammonium, chlorures de benzalkonium (C12-C16), terbutryne, cybutryne, terbuthylazine, carbendazime, butylcarbamate d'iodopropynyle (IPBC), thiabendazole, tébuconazole et mécoprop. Une méthode d'analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem a ensuite été mise en place pour analyser ces biocides dans les fractions dissoutes et particulaires des échantillons. Ils ont été suivis en entrée et en sortie de station de traitement des eaux usées (STEU), dans des RUTP et dans des eaux de rivière en amont et en aval de l'agglomération parisienne, constituant une base de données unique en France pour certaines des molécules considérées. Les résultats ont montré que les biocides suivis étaient ubiquistes dans l'ensemble de ces eaux, en particulier les benzalkoniums mesurés aux plus fortes concentrations (de l'ordre du g/L dans les RUTP et en STEU et supérieures à 100 ng/L dans les eaux de surface pour le C12). Dans les eaux usées (EU), la MIT et la BIT ont aussi été retrouvées à des concentrations significativement supérieures à 100 ng/L. Dans les RUTP, le diuron, la MIT, la carbendazime et le mécoprop ont été quantifiés à 100 ng/L environ. Les résultats en Seine ont été comparées aux concentrations prédites sans effet et ont mis en avant le risque potentiellement élevé pour les populations aquatiques, notamment dû au diuron, à la carbendazime, à la DCOIT et aux benzalkoniums.

Les origines des biocides dans les rejets de déversoirs d'orage (DO) de Clichy ont été étudiées. Elles sont mixtes pour la plupart des biocides qui sont donc apportés aussi bien par les EU que les eaux pluviales (EP). La MIT, la BIT et l'IPBC, très utilisés dans les produits cosmétiques et ménagers, sont principalement apportés par les EU. Au contraire, le diuron, l'isoproturon, la terbutryne, la carbendazime, le tébuconazole et le mécoprop sont majoritairement apportés par les EP en raison de leur utilisation dans les matériaux de construction et du phénomène de lixiviation par temps de pluie. La CMIT, l'OIT, la DCOIT, les benzalkoniums, la cybutryne, la terbuthylazine et le thiabendazole sont apportés de manière équivalente par les EU et les EP dans les DO en raison de leur utilisations dans les produits quotidiens (ménagers, cosmétiques, alimentaires, pharmaceutiques, etc.) et dans les matériaux de construction.

Enfin, à partir des concentrations mesurées, les flux rejetés de manière continue par la STEU Seine centre par temps sec et de manière ponctuelle par le DO de Clichy ont été estimés et comparés aux flux transitant en Seine en amont des déversements. Les résultats ont souligné un impact ponctuel des DO sur la contamination de la Seine plus important que les rejets continus de la STEU Seine centre. Toutefois, les flux annuels rejetés par temps sec et temps de pluie estimés à l'échelle de l'agglomération parisienne ont montré que les STEU étaient la principale voie d'introduction des biocides dans le milieu récepteur.

Mots clefs : Bâtiments, biocides, eaux pluviales, eaux usées, micropolluants, milieu aquatique

Abstract

This work focused on biocides used in building materials and on their transfer to the aquatic environment. The aims of this study were (i) to identify biocide substances that are used in building materials and that are emitted in runoff by leaching, (ii) to study their dynamics in urban waters (wastewater treatment plant influents and effluents, stormwater, combined sewer overflows) and surface waters in Paris conurbation, and (iii) to prioritize emission sources to the aquatic environment.

Based on the biocide emissions, the exposition of the aquatic organisms, ecotoxicity and technical feasibility, a methodology of prioritization was developed. Eighteen biocides were selected : diuron, isoproturon, methylisothiazolinone (MIT), chloromethylisothiazolinone (CMIT), benzisothiazolinone (BIT), octylisothiazolinone (OIT), dichloro-octylisothiazolinone (DCOIT), dimethyldidecyl ammonium chloride, benzalkonium chlorides (C12-C16), terbutryn, cybutryn, terbuthylazine, carbendazim, iodopropynyl butylcarbamate (IPBC), thiabendazole, tebuconazole and mecoprop. A multi-residue method was then developed for the monitoring of these biocides in both dissolved and particulate fractions of water samples by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. The eighteen biocides were measured in wastewater treatment plant (WWTP) influents and effluents, in combined sewer overflows (CSOs), and in surface water, upstream and downstream Paris conurbation (Marne and Seine rivers). For some compounds that are not used as pesticides, this monitoring led to a unique database in France. Our results highlighted the ubiquity of the eighteen-targeted biocides in all the urban environment, especially concerning benzalkoniums, which were measured at the highest concentrations (in the g/L range in WWTP influents, WWTP effluents and CSOs, and in the range of 100 ng/L in surface waters for benzalkonium C12). Concentrations significantly higher than 100 ng/L were also measured for MIT and BIT in wastewater. In CSOs, diuron, MIT, carbendazim and mecoprop were quantified at around 100 ng/L. The surface water concentrations were compared to predicted no effect concentrations (PNEC) and pointed out a possible high risk for aquatic ecosystems, in particular related to diuron, carbendazim, DCOIT and benzalkoniums.

This work also focused on the origins of biocides in Clichy CSOs (wastewater vs. stormwater). Most of them originated from both sources. MIT, BIT and IPBC, which are used in many domestic products, are mainly transported by wastewater. On the contrary, diuron, isoproturon, terbutryn, carbendazim, tebuconazole and mecoprop, used in building materials, originated from stormwater mostly and contributed to the CSO contamination due to their lixiviation during wet weather. Finally, CMIT, OIT, DCOIT, benzalkoniums, cybutryn, terbuthylazine and thiabendazole are brought by both wastewater and stormwater because of their use in domestic products (cosmetics, disinfectants, pharmaceuticals, etc.) and in building materials.

Lastly, mass loads discharged to the Seine River (continuous releases from WWTP and local discharges from CSOs during wet weather) were estimated and compared to river mass loads. The results highlighted the impact of CSOs on the river contamination and, to a lesser extent, the one from WWTP effluents. However, once extrapolated at a larger scale (annual and city scales), it has been shown that mass loads from WWTP effluents are the major pathways of biocides into receiving waters.

Key words : Aquatic environment, biocides, building materials, micropollutants, stormwater, wastewater

Table des matières

Remerciements	I
Résumé	III
Abstract	IV
Table des matières	X
Table des figures	XI
Liste des tableaux	XVI
Liste des abréviations	XIX
 I Introduction générale	 1
Contexte de la thèse	3
Objectifs de la thèse	6
Présentation du document	7
Cadre de recherche	8
Valorisation de ce travail	9
 II État des connaissances sur les biocides utilisés dans les matériaux de construction et leur devenir dans le milieu aquatique	 11
II.1 Introduction à l'état de l'art	13
II.1.1 Périmètre de l'état de l'art	13
II.1.2 Définitions étymologique et réglementaire des biocides	14
II.2 Utilisation des biocides dans les matériaux de construction et émission par temps de pluie	17
II.2.1 Identification des biocides les plus communément utilisés dans les matériaux de construction extérieurs	17
II.2.1.1 Biocides utilisés sur les toitures	17
II.2.1.2 Biocides utilisés pour la conservation des matériaux en bois	18
II.2.1.3 Biocides additifs aux peintures et enduits de façade	19
II.2.2 Lixiviation des biocides à partir des bâtiments	21
II.2.2.1 Mécanismes de lixiviation	21
II.2.2.2 Facteurs clefs influençant la lixiviation	22
II.2.2.3 Quantités émises dans les eaux de ruissellement	22
II.2.2.4 Bilans massiques	28

II.3	Transfert des biocides vers le milieu récepteur : niveaux de concentration dans les eaux urbaines et dans les eaux de rivière	31
II.3.1	Voies de transfert des biocides vers le milieu aquatique récepteur par temps sec et temps de pluie	31
II.3.1.1	Contamination des retombées atmosphériques totales	31
II.3.1.2	Contamination des eaux de ruissellement	32
II.3.1.3	Contamination des rejets urbains de temps de pluie	33
II.3.1.4	Concentrations en entrée et sortie de STEU par temps sec et temps de pluie	35
II.3.1.5	Discussion sur les transferts de biocides vers le milieu récepteur . .	38
II.3.2	Contamination du milieu récepteur par les biocides utilisés dans les matériaux de construction	38
II.3.2.1	Eaux de rivière	38
II.3.2.2	Contamination des eaux souterraines par infiltration	43
II.4	Conclusions sur la bibliographie et perspectives de recherche	45
III	Mise en place d'une méthodologie de priorisation des biocides	49
III.1	Méthodologie de priorisation dans la littérature	52
III.2	Propriétés physico-chimiques et réglementation concernant les biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction	56
III.2.1	Structures des biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction	56
III.2.2	Propriétés physico-chimiques des biocides couramment utilisés dans les bâtiments	56
III.2.3	Réglementations concernant les biocides identifiés	59
III.2.3.1	Statuts des biocides selon le RPB	59
III.2.3.2	Réglementation en tant que pesticides et dans les produits cosmétiques	59
III.2.3.3	Biocides dans la Directive Cadre sur l'Eau	61
III.3	Description de la méthodologie mise en place	62
III.3.1	Description des critères de sélection	62
III.3.2	Calcul des scores	63
III.4	Résultats de la priorisation et discussion	65
III.4.1	Application de la méthode aux biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction	65
III.4.2	Discussion	66
III.4.2.1	Avantages et limites de cette méthodologie	66
III.4.2.2	Discussion sur la pondération	67
IV	Développement et validation d'une méthode d'analyse des biocides	71
IV.1	Méthodes analytiques dans la littérature	74
IV.1.1	Séparation et détection	74

IV.1.2	Extractions	77
IV.1.2.1	Fraction dissoute	77
IV.1.2.2	Fraction particulière	80
IV.1.3	Procédures de validation des méthodes de la littérature	84
IV.1.3.1	Validation de la séparation et détection par HPLC-MS/MS	84
IV.1.3.2	Validation des étapes d'extraction	84
IV.1.4	Méthodes sélectionnées	85
IV.2	Produits utilisés, préparation des solutions et précautions de manipulation . .	87
IV.2.1	Consommables, standards et préparation des solutions	87
IV.2.2	Précautions de manipulation	89
IV.3	Optimisation de la séparation et de la détection	91
IV.3.1	Optimisation de la détection par spectrométrie de masse en tandem . . .	91
IV.3.2	Optimisation de la séparation des composés	92
IV.3.3	Quantification et validation	94
IV.3.3.1	Quantification et contrôles qualité	94
IV.3.3.2	Linéarité	97
IV.3.3.3	Répétabilité, fidélité intermédiaire, limites de détection et quantifi- cation instrumentales	98
IV.4	Optimisation de l'extraction de la fraction dissoute par SPE	101
IV.4.1	Optimisation	101
IV.4.1.1	Choix de la cartouche SPE	102
IV.4.1.2	Optimisation du solvant d'extraction	103
IV.4.1.3	Protocole SPE final	104
IV.4.2	Détermination des rendements d'extraction, des limites de détection et quantification	105
IV.4.2.1	Rendements d'extraction	105
IV.4.2.2	Limites de détection et quantification (LD_D , LQ_D)	108
IV.5	Optimisation de l'extraction de la fraction particulière assistée par micro-ondes	111
IV.5.1	Optimisation de la MAE	111
IV.5.1.1	Température	113
IV.5.1.2	Temps d'extraction et nombre de cycles d'extraction	114
IV.5.1.3	Solvant d'extraction	114
IV.5.1.4	Problèmes rencontrés et solutions	116
IV.5.1.5	Protocole MAE final	116
IV.5.2	Détermination des taux de récupération, des limites de détection et quan- tification	117
IV.5.2.1	Détermination des taux de récupération	117
IV.5.2.2	Limites de détection et quantification (LD_P , LQ_P)	119
IV.6	Conclusion sur le développement analytique et protocole final	121

V	Stratégie d'échantillonnage et traitement des données	125
V.1	Stratégie d'échantillonnage	127
V.1.1	Plan d'échantillonnage	127
V.1.2	Description des sites d'étude	129
V.1.2.1	Prélèvement des retombées atmosphériques totales	129
V.1.2.2	Prélèvement des RUTP	130
V.1.2.3	Prélèvements des eaux usées non traitées et des rejets de STEU	132
V.1.2.4	Échantillonnage du milieu aquatique récepteur : Seine et Marne	134
V.2	Données acquises et traitements des données	137
V.2.1	Paramètres étudiés	137
V.2.1.1	Matières en suspension (MES)	137
V.2.1.2	Carbone organique dissous et particulaire (COD et COP)	137
V.2.1.3	Analyse des biocides	138
V.2.2	Campagnes réalisées	138
V.2.2.1	Retombées atmosphériques	138
V.2.2.2	Rejets urbains de temps de pluie	139
V.2.2.3	Entrées et sorties de STEU	140
V.2.2.4	Milieu aquatique récepteur	141
V.2.3	Traitements des données	142
V.2.3.1	Concentrations totales et répartition dissous-particulaire	142
V.2.3.2	Calcul des coefficients de partage particules/eau et carbone organique particulaire/eau	144
V.2.3.3	Calcul des taux d'abattement en STEU	144
V.2.3.4	Estimation des flux de biocides	145
V.2.3.5	Estimation de l'apport des eaux pluviales à la contamination des DO	146
V.2.3.6	Tests statistiques de comparaison des données	148
VI	Dynamique des biocides en milieu urbain : exemple de l'agglomération parisienne	151
VI.1	Contamination des rejets urbains de temps sec et comportement des biocides en STEU	154
VI.1.1	Occurrence des biocides en entrée et sortie de STEU	154
VI.1.1.1	Fréquences de détection et quantification en entrée et sortie de STEU	154
VI.1.1.2	Niveaux de concentrations en entrée et sortie de STEU	158
VI.1.1.3	Répartition dissous-particulaire en entrée et sortie de STEU	161
VI.1.2	Taux d'abattement de la STEU Seine centre	163
VI.1.3	Ce qu'il faut retenir sur la dynamique des biocides en STEU	165
VI.2	Contamination des rejets urbains de temps de pluie	166
VI.2.1	Contamination des retombées atmosphériques totales	166
VI.2.2	Occurrence des biocides dans les RUTP	167
VI.2.2.1	Fréquences de détection et quantification dans les RUTP	168

VI.2.2.2	Niveaux de concentrations dans les RUTP	170
VI.2.2.3	Répartition dissous-particulaire	174
VI.2.3	Estimation des concentrations dans les EP à partir des données acquises dans les DO	176
VI.2.4	Ce qu'il faut retenir sur la contamination des RUTP par les biocides . . .	179
VI.3	Contamination des eaux de surface de l'agglomération parisienne	180
VI.3.1	Occurrence des biocides en Seine et en Marne	180
VI.3.1.1	Fréquences de détection et quantification dans les eaux de rivière .	180
VI.3.1.2	Niveaux de concentrations dans les eaux de rivière	182
VI.3.1.3	Répartition dissous-particulaire	194
VI.3.2	Flux de biocides transitant en Seine	197
VI.3.2.1	Évolution des flux de biocides dans la Marne et la Seine au cours de l'année	197
VI.3.2.2	Comparaison des flux de biocides en amont et en aval de l'agglomé- ration parisienne	199
VI.3.3	Ce qu'il faut retenir sur la contamination des eaux de surface en amont et en aval de l'agglomération parisienne	202
VI.4	Origines et transferts des biocides déversés dans le milieu récepteur	203
VI.4.1	Origines des biocides dans les déversoirs d'orage	203
VI.4.1.1	Comparaison des concentrations dans les eaux usées et les rejets de DO	203
VI.4.1.2	Évolution de la concentration dans les DO en fonction de la propor- tion d'eaux pluviales	205
VI.4.2	Flux de biocides rejetés en Seine par temps sec et temps de pluie à l'échelle de l'évènement	209
VI.4.2.1	Flux de biocides rejetés en Seine par la STEU Seine centre	209
VI.4.2.2	Flux de biocides rejetés en Seine par le DO de Clichy	211
VI.4.3	Flux de biocides rejetés en Seine par temps sec et temps de pluie à l'échelle annuelle et de l'agglomération parisienne	214
VI.4.4	Ce qu'il faut retenir sur les origines et transferts des biocides vers la Seine	218
VII	Conclusion et perspectives	220
	Principaux résultats de ce travail de thèse	222
	Perspectives de recherche	227
	Bibliographie	232
VIII	Annexes	252
A	Optimisation de la séparation des biocides : temps de rétention, temps d'acqui- sition et nombre de scans	254
B	Proportions de biocides dans les fractions dissoutes et particulières des échan- tillons	255

C	Évolution des concentrations des biocides dans les eaux de surface de l'agglomération parisienne	257
D	Évolution des flux de biocides dans les eaux de surface de l'agglomération parisienne	261
E	Évolution des concentrations dans les DO de Clichy en fonction de la proportion d'eaux pluviales	264
F	Comparaison des flux déversés par la STEU Seine centre avec les flux en Seine	267
G	Comparaison des flux déversés par le DO de Clichy avec les flux en Seine . . .	270

Table des figures

Figure 1	Avancement de l'évaluation des produits biocides par les organismes européens	16
Figure 2	Exemples de développements biologiques à la surface de façades	20
Figure 3	Schématisation de la lixiviation d'un biocide (exemple de la MIT)	21
Figure 4	Bilan massique de la terbutryne et de l'OIT contenus dans des murs artificiels sur lesquels a été appliqué un enduit acrylate et qui ont été exposés à l'extérieur pendant plus d'un an (Bollmann <i>et al.</i> , 2016, 2017b; Burkhardt <i>et al.</i> , 2012)	29
Figure 5	Concentrations des biocides utilisés dans les matériaux de construction et en tant que pesticides dans les eaux en entrée (E) et sortie (S) de STEU	35
Figure 6	Priorisation dans la littérature	54
Figure 7	Structures des biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction extérieurs	57
Figure 8	Avancement de l'évaluation (a) de l'ensemble des produits biocides et (b) des types de produits biocides spécifiques aux bâtiments par les organismes européens	59
Figure 9	Résultats de la priorisation en fonction du type de pondération : (a) classement des biocides en fonction du score et (b) scores obtenus pour chaque rang	68
Figure 10	Répartition de la polarité des biocides sélectionnés	74
Figure 11	Schématisation de la validation de l'extraction par MAE de Geara-Matta (2012)	85
Figure 12	Protocole d'analyse des biocides dans les fractions dissoute et particulaire d'échantillons d'eau	86
Figure 13	Gradient de solvant UPLC à 0,4 mL/min, la température de l'enceinte thermostatée contenant la colonne étant de 40°C	94
Figure 14	Chromatogrammes obtenus à 10 µg/L (1/2)	95
Figure 15	Chromatogrammes obtenus à 10 µg/L (2/2)	96
Figure 16	Droites d'étalonnage de l'isoproturon obtenues avec les cinq répétitions de gammes	97
Figure 17	Droite d'étalonnage du diuron obtenue avec les cinq répétitions de gammes	97
Figure 18	Coefficients de variation en fonction des concentrations obtenues pour cinq répétitions de gamme entre lesquelles au moins un paramètre a été modifié	99
Figure 19	Rendements obtenus par l'extraction de 100 mL d'eau ultra-pure dopée à 100 ng/L (n=6) pour les cartouches Oasis HLB (6 mL, 200 mg) et Chromabond HR-X (6 mL, 200 mg)	102

Figure 20 Rendements d'extraction obtenus par l'extraction de 100 mL d'eau ultra-pure dopée à 100 ng/L avec différents solvants d'élution : (i) 6 mL MeOH, 3 mL AcEt et 2 mL DCM (vert, n=6) ; (ii) 6 mL MeOH et 3 mL AcEt (violet, n=3)	104
Figure 21 Protocole de dopage des filtres vierges pour la détermination des rendement d'extraction MAE.....	111
Figure 22 Déroulement de l'extraction particulière par MAE.....	112
Figure 23 Rendements d'extraction MAE en fonction de la température (n=3).....	113
Figure 24 Rendements d'extraction MAE en fonction de la durée du palier de température au cours de l'extraction (n=3).....	114
Figure 25 Taux de récupération (en %) dans chaque fraction (F1 et F2) par rapport à la quantité totale dans les deux fractions (F1 + F2) pour des durées de palier de température de 10 min (haut) et 15 min (bas), n=3.	115
Figure 26 Rendements d'extraction MAE en fonction du solvant d'extraction (20 mL). Pour chaque solvant, trois répétitions ont été réalisées.	115
Figure 27 Taux de récupération obtenus pour chaque biocide dans six échantillons d'eaux usées.....	118
Figure 28 Protocole final d'analyse des 18 biocides dans les fractions dissoutes et particulières	123
Figure 29 Stratégie de prélèvement afin d'étudier la dynamique des biocides en agglomération parisienne.	128
Figure 30 Localisation des différents sites de prélèvements.	129
Figure 31 Collecteur de pluie installé sur le toit du Laboratoire Central de la Préfecture de Police (48°83'26"N, 2°29'79"E).....	130
Figure 32 Délimitation des différents secteurs de la ZAC Paris Rive Gauche	131
Figure 33 Prélèvements d'eaux pluviales à l'usine Tolbiac-Masséna : (a) préleveur, (b) flacons de prélèvement situés à l'intérieur de la partie réfrigérée, (c) usine Tolbiac-Masséna et (d) bassin de stockage sous l'usine et tuyau de prélèvement.....	132
Figure 34 Localisation de la station de traitement des eaux usées Seine centre.....	133
Figure 35 Procédé de traitement des eaux usées à la STEU Seine centre (source SIAAP). 134	
Figure 36 Localisation des points de prélèvement de la Seine et de la Marne en amont de l'agglomération parisienne.....	135
Figure 37 Localisation du point de prélèvement de la Seine en aval de l'agglomération parisienne.....	135
Figure 38 Prélèvement des eaux de surface.....	136
Figure 39 Représentativité des campagnes d'échantillonnage pour la STEU Seine centre : comparaison des paramètres globaux obtenus (moyennes, valeurs minimales et maximales) au cours des six campagnes de temps sec avec les chroniques journalières du SIAAP (valeurs au cours des six mois de prélèvement)	141
Figure 40 Démarche statistique pour comparer des échantillons appariés.	148
Figure 41 Démarche statistique pour comparer des échantillons non appariés.....	149

Figure 42 Fréquences de détection et quantification dans les fractions dissoutes des échantillons (a) d'eaux usées (n=6) et (b) des rejets de la STEU Seine centre (n=6).....	155
Figure 43 Fréquences de détection et quantification dans les fractions particulières des échantillons (a) d'eaux usées (n=6) et (b) des rejets de la STEU Seine centre (n=6).....	157
Figure 44 Concentrations totales moyennes mesurées par temps sec dans les eaux usées (n=6) et les rejets (n=6) de la STEU Seine centre (échelle logarithmique). Les barres d'erreur représentent les valeurs minimales et maximales mesurées.....	158
Figure 45 Proportions moyennes de biocides dans la fraction particulière des échantillons d'eaux usées non traitées et traitées (n=6). Les barres d'erreur représentent les valeurs minimales et maximales mesurées.....	162
Figure 46 Coefficients de partage particules/eau (K_D) et carbone organique particulaire/eau (K_{oc}) moyens dans les eaux usées non traitées et traitées, représentés en échelle logarithmique. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimales et maximales calculées.....	163
Figure 47 Taux d'abattement moyens en STEU Seine centre (n=6). Les barres d'erreur représentent les valeurs minimales et maximales mesurées.....	164
Figure 48 Fréquences de détection et quantification dans les fractions dissoutes des échantillons (a) de DO (Clichy et Vincennes-Charenton, n=11) et (b) d'EP de Tolbiac-Masséna (n=5).....	169
Figure 49 Fréquences de détection et quantification dans les fractions particulières des échantillons (a) de DO (Clichy et Vincennes-Charenton, n=11) et (b) d'EP de Tolbiac-Masséna (n=5).....	170
Figure 50 Concentrations totales moyennes dans les RUTP échantillonnés. Les barres d'erreur représentent les concentrations minimales et maximales mesurées.....	172
Figure 51 Proportions moyennes de biocides dans la fraction particulière dans les RUTP. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimales et maximales calculées.....	175
Figure 52 Coefficients de partage fraction organique/eau des biocides dans les RUTP. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimales et maximales calculées.....	175
Figure 53 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. Les barres d'erreur représentent les concentrations minimales et maximales estimées ou mesurées. .	177
Figure 54 Fréquences de détection (barres vides) et quantification (barres pleines) des biocides (a) dans les fractions dissoutes et (b) particulières dans la Marne et la Seine. .	182
Figure 55 Proportions des biocides par catégorie. Les barres d'erreurs représentent les proportions minimales et maximales calculées.....	183
Figure 56 Débits de la Marne et de la Seine en amont et aval de l'agglomération parisienne, précipitations et dates des prélèvements réalisés.....	185
Figure 57 Concentrations totales en diuron, tébuconazole et isoproturon mesurées dans les eaux de rivière en amont (entre juin 2018 et avril 2019) et en aval (entre mars 2018 et février 2019) de l'agglomération parisienne.....	186
Figure 58 Évolution de la concentration du diuron en fraction dissoute des eaux de surface de la Marne et de la Seine depuis 2005.....	190

Figure 59 Évolution de la concentration de l'isoproturon en fraction dissoute des eaux de surface de la Marne et de la Seine depuis 2005.	190
Figure 60 Concentrations totales moyennes mesurées dans les eaux de rivière de l'agglomération parisienne (n=10). Les barres d'erreur représentent les valeurs minimales et maximales mesurées.	191
Figure 61 Sommes des concentrations totales des biocides dans les eaux de rivière en amont et en aval de l'agglomération parisienne pour chaque campagne d'échantillonnage.	192
Figure 62 Quotient risque calculé pour chaque biocide et à chacune des campagnes réalisées en Seine et en Marne.	194
Figure 63 Proportions particulières moyennes des biocides dans les échantillons d'eaux de surface de la Marne et de la Seine (n=10). Les barres d'erreur représentent les valeurs minimales et maximales calculées.	196
Figure 64 Coefficients de partage carbone organique particulaire/eau (K_{oc}) moyens dans les eaux de surface de la Marne et de la Seine, représentés en échelle logarithmique. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimales et maximales calculées.	196
Figure 65 Flux estimés dans les eaux de rivière de l'agglomération parisienne pour chaque campagne (juin 2018 - avril 2019 en amont et mars 2018 - février 2019 en aval) de (1) l'isoproturon, la BIT et la terbutryne, dont les flux suivent globalement le débit de la rivière et (2) du diuron, du BZK C12 et du tébuconazole, pour lesquels des pics de flux ont été observés.	198
Figure 66 Flux moyens estimés dans les eaux de rivière de l'agglomération parisienne (n=10). Les barres d'erreur représentent les valeurs minimales et maximales estimées. ...	199
Figure 67 Comparaison des concentrations totales moyennes dans les eaux usées de la STEU Seine centre par temps sec (n=6) et dans les eaux de DO de Clichy (n=8).	206
Figure 68 Évolution des concentrations totales du diuron, de la carbendazime, de l'OIT, du BZK C12, du thiabendazole et de la BIT mesurées dans les échantillons de DO en fonction de la proportion d'eaux pluviales.	207
Figure 69 Flux déversés en Seine par la STEU Seine centre au cours des six campagnes d'échantillonnage et comparaison aux flux moyen, minimal et maximal transitant en Seine pour la MIT et le BZK C12 (échelle logarithmique).	209
Figure 70 Flux déversés en Seine par le DO de Clichy au cours des huit événements échantillonnés et comparaison aux flux moyen, minimal et maximal transitant en Seine pour le diuron, la carbendazime, l'OIT, la terbutryne, le BZK C12 et la BIT.	213
Figure 71 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. Les barres d'erreur représentent les flux annuels minimaux et maximaux estimés.	215
Figure 72 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).	226
Figure 73 Concentrations totales mesurées à chaque campagne dans les eaux de surface en amont (juin 2018-avril 2019) et en aval (mars 2018-février 2019) de l'agglomération parisienne (1/3).	258

Figure 74 Concentrations totales mesurées à chaque campagne dans les eaux de surface en amont (juin 2018-avril 2019) et en aval (mars 2018-février 2019) de l'agglomération parisienne (2/3).....	259
Figure 75 Concentrations totales mesurées à chaque campagne dans les eaux de surface en amont (juin 2018-avril 2019) et en aval (mars 2018-février 2019) de l'agglomération parisienne (3/3).....	260
Figure 76 Flux estimés pour chaque campagne transitant les eaux de surface en amont (juin 2018-avril 2019) et en aval (mars 2018-février 2019) de l'agglomération parisienne (1/2).....	262
Figure 77 Flux estimés pour chaque campagne transitant les eaux de surface en amont (juin 2018-avril 2019) et en aval (mars 2018-février 2019) de l'agglomération parisienne (2/2)	263
Figure 78 Évolution des concentrations des biocides dans les DO de Clichy en fonction de la proportion d'eaux pluviales (1/2).	265
Figure 79 Évolution des concentrations des biocides dans les DO de Clichy en fonction de la proportion d'eaux pluviales (2/2).	266
Figure 80 Estimations des flux rejetés en Seine par la STEU Seine centre pour chaque campagne (1/3).	268
Figure 82 Estimations des flux rejetés en Seine par la STEU Seine centre pour chaque campagne (3/3).	269
Figure 83 Estimations des flux rejetés en Seine par le DO de Clichy pour chaque campagne (1/2).....	271
Figure 84 Estimations des flux rejetés en Seine par le DO de Clichy pour chaque campagne (2/2).....	272

Liste des tableaux

Tableau 1	Les 22 types de produits biocides selon le RPB.....	15
Tableau 2	Biocides étudiés au cours d'expériences de lixiviation de matériaux de construction.....	20
Tableau 3	Émissions cumulées des biocides par des matériaux de construction	25
Tableau 4	Concentrations en ng/L (min-max) des biocides dans les retombées atmosphériques totales.....	32
Tableau 5	Concentrations en ng/L (min-max) des biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction dans des eaux pluviales strictes (EP) et des rejets de déversoirs d'orage (DO).....	34
Tableau 6	Exemples de taux d'abattement des biocides en STEU	36
Tableau 7	Concentrations en ng/L (min-max) des isothiazolinones et des ammoniums quaternaires dans les eaux usées en entrée et sortie de STEU	37
Tableau 8	Concentrations en ng/L (min-max) des biocides dans les eaux de surface....	40
Tableau 9	Écotoxicologie des principaux biocides cités	42
Tableau 10	Propriétés physico-chimiques des principaux biocides cités	58
Tableau 11	Statut des biocides enregistrés en vertu du RPB.....	60
Tableau 12	Règlementation des biocides utilisés dans les matériaux de construction et en tant que pesticides	60
Tableau 13	Règlementation des substances biocides utilisées dans les matériaux de construction et dans les produits cosmétiques (Règlement CE 1223/2009) ¹	61
Tableau 14	NQE et MAC dans les eaux douces des quatre biocides concernés par la DCE61	
Tableau 15	Attribution des scores pour la priorisation des biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction	64
Tableau 16	Résultats de la priorisation des biocides	66
Tableau 17	Méthodes d'analyse de composés biocides par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse.....	76
Tableau 18	Extraction de composés biocides de la fraction dissoute par SPE.....	78
Tableau 19	Rendements d'extraction (absolus/relatifs ou seulement relatifs) pour différentes matrices : eaux usées (EU), rejets de STEU, eaux de rivière et ruissellement de toiture	79
Tableau 20	Extraction de composés biocides de matrices solides par ultrasons et ASE et rendements d'extraction obtenus (Rdt).....	82

Tableau 21 Extraction de composés biocides de matrices solides par MAE et rendements d'extraction obtenus (Rdt)	83
Tableau 22 Produits utilisés au cours de ce travail	87
Tableau 23 Liste des standards	88
Tableau 24 Préparations des solutions mères	89
Tableau 25 Paramètres de la source ESI du spectromètre de masse	91
Tableau 26 Temps de rétention (T_R) et paramètres MS/MS des transitions de quantification et de confirmation de chaque biocide (EC : énergie de collision et m/z : rapport masse sur charge)	93
Tableau 27 Domaines de linéarité	98
Tableau 28 Résultats de la validation : CV obtenus par sept injections répétées d'une même solution pour deux niveaux de concentrations (10 et 75 µg/L), LD_i et LQ_i ainsi que le CV cible pour la détermination de la LQ_i	100
Tableau 29 Protocole SPE pour l'extraction de la fraction dissoute	101
Tableau 30 Résultats des tests statistiques pour la comparaison des deux cartouches d'extraction (n=6 pour chacune des cartouches). Les valeurs de p inférieures à 0,05 sont indiquées en gras.	103
Tableau 31 Protocole final d'extraction de la fraction dissoute par SPE	105
Tableau 32 Concentrations des échantillons dopés pour la détermination des rendements d'extraction SPE	105
Tableau 33 Rendements d'extraction (Rdt) pour chaque matrice et CV associés	107
Tableau 34 Limites de détection et de quantification (en ng/L) obtenues pour la fraction dissoute de chaque matrice suivie.	109
Tableau 35 Limites de quantification (en ng/L) dans la fraction dissoute d'échantillon d'eau rencontrées dans la littérature. Riv. : eaux de rivière, EU : eaux usées non traitées, EUT : eaux usées traitées, Ruiss. : ruissellement.	110
Tableau 36 Protocole pour l'extraction MAE de la fraction particulaire des échantillons d'eau	117
Tableau 37 Limites de détection et de quantification minimales et maximales (en fonction de la masse de particules de l'échantillon) en ng/g dans les fractions particulaire des différents échantillons.	120
Tableau 38 Caractéristiques des campagnes d'échantillonnage des retombées atmosphériques totales et valeurs des paramètres globaux associés.	139
Tableau 39 Caractéristiques des événements échantillonnés pour les RUTP et paramètres globaux associés.	139
Tableau 40 Caractéristiques des campagnes d'échantillonnage en entrée et sortie de STEU et paramètres globaux associés.	140
Tableau 41 Caractéristiques des campagnes d'échantillonnage en rivière et paramètres globaux associés.	142
Tableau 42 Concentrations moyennes (min-max) mesurées par temps sec dans les fractions dissoutes (D), particulières (P) et totales (T) des échantillons d'eaux usées non traitées et traitées.	159

Tableau 43 Occurrence et concentrations des biocides d'intérêt dans les fractions dissoutes (D), particulières (P) et totales (T) des échantillons de retombées atmosphériques totales (concentrations minimales et maximales).....	167
Tableau 44 Occurrence des biocides d'intérêt dans les fractions dissoutes (D), particulières (P) et totales (T) des RUTP.....	173
Tableau 45 Concentrations moyennes (min-max) des biocides d'intérêt dans les fractions dissoutes (D), particulières (P) et totales (T) des eaux de rivière en amont et en aval de l'agglomération parisienne.....	189
Tableau 46 Quotients risque moyens (min-max) calculés dans les eaux de rivière en amont et en aval de l'agglomération parisienne.....	195
Tableau 47 Flux moyens (min-max) estimés en rivière en amont et en aval de l'agglomération parisienne.....	200
Tableau 48 Résultats des tests statistiques pour la comparaison des concentrations dans les eaux usées de temps sec (EU) et dans les échantillons de DO de Clichy.....	206
Tableau 49 Tests statistiques de corrélation entre la concentration totale de chaque biocide dans les échantillons de DO de Clichy et la proportion d'eaux pluviales.....	208
Tableau 50 Évolution de la concentration totale de chaque biocide dans les échantillons de DO de Clichy en lien avec la proportion d'eaux pluviales.....	208
Tableau 51 Fréquences de dépassement du flux transitant en Seine par le flux rejeté par la STEU Seine centre par temps sec.....	210
Tableau 52 Fréquences de dépassement du flux transitant en Seine par le flux déversé par le DO de Clichy.....	212
Tableau 53 Flux annuels moyens (min-max) déversés en Seine par les STEU (Seine centre et Seine aval) et par les DO (Paris, Clichy et La Briche) et rapports des flux moyens (min-max).....	216
Tableau 54 Temps de rétention, temps d'acquisition et nombre de scans obtenus aux plus faibles concentrations détectées des biocides d'intérêt, classés par temps de rétention croissant.....	254
Tableau 55 Proportions moyennes (min-max) de biocides dans les fractions particulières des différents échantillons.....	256

Liste des abréviations

AcEt	Acétate d'éthyle
ACN	Acétonitrile
ADEBAC	Chlorure d'alkyl (C12-C18) diméthyl(éthylbenzyl)ammonium
AFB	Agence Française pour la Biodiversité
Ag	Argent
APCI	Ionisation chimique à pression atmosphérique (de l'anglais, <i>Atmospheric Pressure Chemical Ionisation</i>)
ASE	Extraction accélérée par solvant (de l'anglais, <i>Accelerated Solvent Extraction</i>)
BCF	Facteur de bioconcentration
BIT	1,2-Benzisothiazol-3(2H)one (benzisothiazolinone)
CE	Communauté européenne
BZK	Benzalkonium
CB	Cybutryne
CBZ	Carbendazime
CEE	Communauté économique européenne
CEP	Comité Experts Priorisation
CMIT	5-chloro-2-méthyl-4-isothiazolin-3-one (chloro-méthylisothiazolinone)
COD	Carbone organique dissous
COP	Carbone organique particulaire
Cu	Cuivre
CV	Coefficient de variation
D	Relatif à la fraction dissoute
DBO	Demande biochimique en oxygène
DCE	Directive cadre sur l'eau
DCM	Dichlorométhane
DCO	Demande chimique en oxygène
DCOIT	4,5-dichloro-2-octyl-isothiazolone (dichloro-octylisothiazolinone)
DDAC	Chlorure de didécyl-diméthyl ammonium
DO	Déversoir d'orage
DR	Diuron
DRIEE	Direction régionale et interdépartementale de l'environnement et de l'énergie d'Île-de-France
DT50	Durée de demi-vie
EC	Énergie de collision
EC50	Concentration efficace médiane
EP	Eaux pluviales
ESI	Ionisation Electrospray (de l'anglais, <i>Electrospray Ionisation</i>)
EU	Eaux usées
EUT	Eaux usées traitées
GC	Chromatographie gazeuse (de l'anglais, <i>Gas Chromatography</i>)
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
HCOOH	Acide formique
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute pression (de l'anglais, <i>High Pressure Liquid Chromatography</i>)
IP	Isoproturon
IPBC	Butylcarbamate d'iodopropynyle

LC50	Concentration létale médiane
K_D	Coefficient de partage particule/eau
K_{OC}	Coefficient de partage carbone organique/eau
LD	Limite de détection (LD_i pour instrumentale, LD_D pour le dissous et LD_P pour le particulaire)
LQ	Limite de quantification (LQ_i pour instrumentale, LQ_D pour le dissous et LQ_P pour le particulaire)
MAC	Concentration maximale admissible
MAE	Extraction assistée par micro-ondes (de l'anglais, <i>Microwave Assisted Extraction</i>)
MCCP	Mécoprop
MeOH	Méthanol
MES	Matières en suspension
MIT	2-méthylisothiazolin-3(2H)-one (méthylisothiazolinone)
MS	Spectrométrie de masse (de l'anglais, <i>Mass Spectrometry</i>)
MS/MS	Spectrométrie de masse en tandem
NQE	Norme de qualité environnementale
OIT	2-octyl-4-isothiazolin-3-one (octylisothiazolinone)
P	Relatif à la fraction particulaire
PCB	Polychlorobiphényle
PNEC	Concentration prédite sans effet (de l'anglais, <i>Predicted No Effect Concentration</i>)
Rdt	Rendement
RPB	Règlement des produits biocides (de l'anglais, <i>Biocidal product regulation</i>)
RUTP	Rejets urbains de temps de pluie
SAGE	Schéma d'aménagement et de gestion des eaux
SDAGE	Schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux
SIAAP	Service public de l'assainissement francilien
SPE	Extraction sur phase solide (de l'anglais, <i>Solid Phase Extraction</i>)
STEA	Service technique de l'eau et de l'assainissement de la Mairie de Paris
STEU	Station de traitement des eaux usées
T	Relatif à la fraction totale
TB	Terbutryne
TBZ	Terbutylazine
TEB	Tébuconazole
THB	Thiabendazole
TQD	Triple quadropôle
T_R	Temps de rétention
UE	Union européenne
UP	Ultra-pure
UPLC	Chromatographie en phase liquide ultra performance (de l'anglais, <i>Ultra Performance Liquid Chromatography</i>)
s	Solubilité dans l'eau
S	Score
Zn	Zinc
ZnPT	Zinc pyrithione

Première partie

Introduction générale

Contexte de la thèse

Depuis plusieurs dizaines années, la question de la contamination des eaux par les micropolluants a émergé (Durum & Haffty, 1961; Clayton & Mayeda, 1963; Frank & Sirons, 1980; Meybeck & Helmer, 1989; Marchand, 1989; Richardson, 2003; Deblonde *et al.*, 2011). Le terme micropolluant désigne une « *substance indésirable détectable dans l'environnement à très faible concentration ($\mu\text{g/L}$ voire ng/L). Sa présence est, au moins en partie, due à l'activité humaine (procédés industriels, pratiques agricoles ou activités quotidiennes) et peut à ces très faibles concentrations engendrer des effets négatifs sur les organismes vivants en raison de sa toxicité, de sa persistance et/ou de sa bioaccumulation* »¹. De nombreux micropolluants tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les polybromodiphényléthers (PBDE), les éléments traces métalliques, les pesticides, les produits pharmaceutiques ou encore les plastifiants ont été mesurés dans le milieu aquatique à des concentrations pouvant avoir un effet sur les organismes aquatiques (Moschet *et al.*, 2015; Bergé *et al.*, 2012, 2013; Wick *et al.*, 2010; Vorkamp *et al.*, 2014; Von der Ohe *et al.*, 2011). Les sources de micropolluants sont en effet multiples, dégradant la qualité des eaux. Les activités industrielles, *via* leurs rejets, et les activités agricoles, par les épandages de pesticides et le lessivage des sols, ont d'abord été identifiées comme des sources de micropolluants dans l'environnement aquatique. Puis le milieu urbain a été considéré *via* les rejets de station de traitement des eaux usées (STEU) et les rejets urbains de temps de pluie (RUTP).

De nombreux efforts ont été réalisés afin de réduire la contamination en micropolluants du milieu aquatique. Au niveau européen, le règlement REACH permet de sécuriser la fabrication et l'utilisation des substances chimiques dans l'industrie européenne grâce à des autorisations de mise sur le marché. Concernant la surveillance des micropolluants dans les eaux, la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) de 2000² est une directive phare concernant la contamination des eaux par les micropolluants organiques et inorganiques. Elle visait initialement à atteindre un bon état écologique et chimique des eaux en 2015 (eaux intérieures de surface, eaux souterraines, eaux estuariennes et eaux côtières), de réduire progressivement les rejets ou les émissions des substances dites prioritaires et de supprimer les rejets d'ici à 2020 des substances dites prioritaires dangereuses. Cependant, seul un nombre très restreint de molécules est concerné par cette directive. Concernant les rejets de substances dans le milieu aquatique, des réglementations ont été mises en place afin de réduire leurs émissions à la source. La directive européenne 76/464/CEE a élaboré deux listes de substances, l'objectif étant d'éliminer (liste I) ou de réduire (liste II) la pollution par ces substances souvent persistantes et ayant un effet nuisible sur le milieu aquatique. Au niveau national, la loi sur l'eau de 1992³ définit l'eau comme faisant partie du « *patrimoine commun de la nation* » et a institué les schémas directeurs d'aménagement et de gestion des eaux

1. Définition du ministère de l'Environnement, Rapport Plan micropolluants 2016-2021 pour préserver la qualité des eaux et la biodiversité, disponible à <https://ecologique-solidaire.gouv.fr/sites/default/files/Plan>

2. Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, *Journal Officiel* du 22 décembre 2000, L 327, p. 1

3. Loi n°92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau, Conseil d'État Français, *Journal Officiel de la République Française* n°3 du 4 janvier 1992, p. 187

(SDAGE) ainsi que les schémas d'aménagement et de gestion de l'eau (SAGE), instruments de planification afin d'aboutir à une gestion équilibrée et durable de la ressource en eau. Ils permettent, entre autres, de veiller à la préservation des écosystèmes aquatiques et de protéger les eaux contre la pollution. Le programme RSDE, initié en 2002, est un programme national ayant pour objectif de réduire les Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau (eaux brutes et eaux traitées) par les installations classées. Une liste de 97 micropolluants à mesurer a été élaborée. Par ailleurs, des recherches sur les procédés d'épuration sont menées afin de limiter les rejets de micropolluants par les STEU. Les traitements tertiaires permettent, comme le traitement au charbon actif ou l'ozonation, d'améliorer l'élimination des micropolluants organiques réfractaires aux traitements conventionnels (Mailler *et al.*, 2015; Guillosoy *et al.*, 2019) mais ils ne sont pas encore appliqués à grande échelle en France. Pour atteindre les objectifs des réglementations, des plans nationaux visant à réduire les émissions de micropolluants et à améliorer la qualité écologiques et chimiques des eaux ont été lancés : le plan national micropolluants 2016-2021, le plan national Santé-Environnement 3, les plans EcoPhyto I et II ou encore le plan Eco antibio.

La surveillance des micropolluants est cependant 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 STEU, par temps sec ou temps de pluie. Malgré les 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; Wittmer *et al.*, 2011a; Margot *et al.*, 2013; Wick *et al.*, 2010). Le projet BIOTECH (Biocides, Occurrence, Traitement et Effluents Hospitaliers) a mis en avant la présence de biocides dans les effluents hospitaliers au niveau de la communauté d'agglomération du grand Poitiers (Deborde *et al.*, 2016). De plus, des études ont montré que, par temps de pluie, les eaux de ruissellement pouvaient être contaminées

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

par les biocides au contact des bâtiments par le phénomène de lixiviation (Burkhardt *et al.*, 2011; Bollmann *et al.*, 2014b; Bester & Lamani, 2010; Schoknecht *et al.*, 2003). 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 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 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 palier ce problème, de nombreux biocides sont utilisés dans les matériaux de construction.

Objectifs de la thèse

Dans ce contexte, 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 UPLC-MS/MS a été mise au point, permettant d'analyser les biocides priorisés 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 événement mais aussi à l'échelle de l'année et de l'agglomération parisienne.

Présentation du document

Le manuscrit de thèse a été divisé en huit parties distinctes permettant de répondre aux trois objectifs proposés :

- **Partie I. Introduction générale** (page 2).
- La **partie II. État des connaissances sur les biocides utilisés dans les matériaux de construction et leur devenir dans le milieu aquatique** (page 11) et la **partie III. Mise en place d'une méthodologie de priorisation des biocides** (page 50) répondent au premier objectif. L'état de l'art s'est focalisé sur les biocides utilisés dans ou sur les matériaux de construction (peinture, enduit, béton, matériaux en bois, tuiles, etc.), les mécanismes de lixiviation et leurs transfert du bâtiment vers le milieu récepteur grâce aux niveaux de contamination dans les eaux urbaines, du ruissellement aux eaux de surface. Les conclusions de l'état de l'art sont présentées page 45. Les biocides identifiés ont ensuite été priorisés afin de définir une liste plus restreinte de biocides pertinents à suivre dans le cadre de ce travail. Une synthèse sur la priorisation est proposée page 69.
- La **partie IV. Développement et validation d'une méthode d'analyse des biocides** (page 72) et la **partie V. Stratégie d'échantillonnage et traitement des données** (page 126) décrivent la méthodologie mise en place pour quantifier les biocides identifiés dans diverses matrices aqueuses en milieu urbain, dont le protocole est présenté page 121, les sites d'étude permettant d'étudier la dynamique des biocides en milieu urbain (page 127) et la manière dont les données ont été traitées (page 137).
- La **partie VI. Dynamique des biocides en milieu urbain : exemple de l'agglomération parisienne** (page 152) présente les résultats obtenus. Les trois premiers chapitres sont consacrés aux niveaux de contamination des eaux urbaines et des eaux de surface ainsi qu'à la répartition entre les phases dissoutes et particulaires des échantillons, répondant donc au deuxième objectif de la thèse. Le quatrième chapitre de cette partie est dédié aux origines et transferts des biocides déversés dans le milieu récepteur. À partir des concentrations mesurées, 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 (déversoir d'orage de Clichy) ont été estimés pour chaque campagne et comparés aux flux transitant en Seine. Les flux moyens de biocides déversés en Seine ont également été estimés à l'échelle annuelle à l'échelle de l'agglomération parisienne, permettant de hiérarchiser les voies d'introduction de ces biocides en Seine, troisième objectif de la thèse. Des conclusions intermédiaires ont été réalisées à la fin de chaque chapitre aux pages 165, 179, 202 et 218.
- **Partie VII. Conclusion et perspectives** (page 221).
- **Partie VIII. Annexes** (page 253).

Cadre de recherche

Cette thèse a été financée par le Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP), qui est la direction d'appui scientifique et technique de la Préfecture de Police. Elle s'inscrit dans le cadre de ses activités de recherche et expertise qui visent à anticiper de nouveaux risques et à développer de nouvelles méthodes d'analyse. La thèse a été initiée et menée en collaboration avec le Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (Leesu) dans le cadre du programme de recherche OPUR (Observatoire des Polluants Urbains en Île-de-France), financé par l'Agence de l'Eau Seine-Normandie, le Service public de l'assainissement francilien (SIAAP), le Conseil départemental du Val de Marne, le Conseil Départemental de la Seine-Saint-Denis, le Conseil Départemental des Hauts-de-Seine, le Conseil Départemental de la Seine-et-Marne et la Ville de Paris. OPUR est un programme de recherche pérenne (depuis 20 ans) dans le domaine de l'hydrologie urbaine qui s'appuie sur une infrastructure d'observation lourde et sur un partenariat privilégié entre les chercheurs et les acteurs opérationnels de l'eau et de l'assainissement en Île-de-France. Il vise une meilleure connaissance des flux d'eau et de contaminants en milieu urbain, depuis leur source jusqu'à leur rejet dans les milieux récepteurs en prenant en compte les ouvrages de gestion. Ces recherches, de nature interdisciplinaire, associent sciences physiques, chimiques, biologiques, de l'ingénieur et sciences humaines et sociales. Les données et les connaissances acquises servent au développement d'outils d'aide à la gestion des eaux et des polluants en milieu urbain. Ce programme est un des trois observatoires français en hydrologie urbaine avec l'Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine (OTHU) à Lyon et l'Observatoire Nantais des EnVironnement Urbains (ONEVU) à Nantes.

Valorisation de ce travail

Publications

1. **Paijens C.**, Bressy A., Frère B. et Moilleron R. Priorisation des biocides émis par les matériaux de construction en vue de leur surveillance dans le milieu aquatique, *Techniques Sciences Méthodes*, sous presse
2. **Paijens C.**, Bressy A., Frère B., and Moilleron R. Biocide emissions from building materials during wet weather : identification of substances, mechanism of release and environmental impact, *Environmental Science and Pollution Research*, sous presse
3. Bressy A., Bonnaud B., Caupos E., Garrigue-Antar L., Marconi A., Mailler R., Mazerolles R., Morin C., Neveu P., **Paijens C.**, Paulic L., Zedek S., Moilleron R. (2019). Estimation des sources, des flux et des impacts des conservateurs de produits cosmétiques dans le milieu récepteur. Livrable 4.2 du projet Cosmet'eau, 82 p.

Communications orales

1. **Paijens 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. **Paijens 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. **Paijens 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

Prix de la meilleure présentation

4. **Paijens 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 (Grèce), 16-20 juin, 2019

Prix de la meilleure présentation

Posters

1. **Paijens 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, 7^e Conférence Eau et Santé, Lyon (France), 7-8 novembre, 2019

Deuxième partie

État des connaissances sur les biocides utilisés dans les matériaux de construction et leur devenir dans le milieu aquatique

Chapitre II.1

Introduction à l'état de l'art

II.1.1 Périmètre de l'état de l'art

Cette étude bibliographique s'est focalisée sur les biocides utilisés dans les matériaux de construction et leur devenir dans le milieu aquatique. Elle avait pour objectifs de :

- Résumer l'état actuel des connaissances sur le phénomène de lixiviation et sur la contamination des eaux urbaines (entrée et sortie de STEU, RUTP) et du milieu récepteur par les biocides utilisés dans les bâtiments ;
- Mettre en avant les données manquantes et donc les futures recherches scientifiques nécessaires pour les acquérir ;
- Identifier les solutions techniques et les mesures politiques existantes permettant d'améliorer la qualité des eaux de surface.

Dans ce but, l'approche de cette synthèse bibliographique sur les biocides utilisés dans les matériaux de construction a été la suivante. Le chapitre II.2 a permis d'identifier, sur la base de données de consommation et des études de lixiviation, les principaux biocides utilisés dans les matériaux de construction extérieurs, susceptibles d'être émis dans les eaux de ruissellement et donc de contribuer à la contamination du milieu aquatique récepteur via les rejets urbains de temps de pluie. Ce chapitre s'est également intéressé à évaluer les principaux paramètres influençant la lixiviation des biocides et leurs émissions par les peintures et enduits extérieurs, les membranes en béton des toitures plates, les tuiles et les matériaux en bois par temps de pluie. Les données d'émission à petite échelle (portion de façade ou de toit) ont été synthétisées et les études visant à extrapoler ces données à plus grandes échelles (échelle du bassin versant ou de la ville) ont été recherchées dans le but de proposer des solutions techniques pour limiter ces émissions. Enfin, les processus de transformation des biocides au sein des matériaux de construction ont été évoqués et discutés. Une synthèse est proposée page 30.

Le chapitre II.3 se focalise sur les sources urbaines de biocides et leurs différentes voies d'apport au milieu récepteur par temps sec et temps de pluie. Les données relatives aux biocides et à leurs produits de transformation à différents niveaux du cycle de l'eau en milieu urbain (retombées atmosphériques totales, eaux de ruissellement, eaux pluviales, déversoirs d'orage, eaux usées traitées ou non, eaux de rivière et eaux souterraines) ont été examinées et comparées pour identifier les principales voies d'introduction dans le milieu récepteur et faciliter les actions de réduction à

la source ou après émission. Enfin, le risque environnemental associé à la présence des biocides dans le milieu récepteur a été évalué grâce à la comparaison des concentrations reportées dans les eaux de surface avec des valeurs seuils réglementaires ou écotoxicologiques. Une synthèse sur les biocides dans les eaux urbaines et le milieu aquatique récepteur est présentée page 44.

Cet état de l'art fait l'objet d'une publication : **Paijens C.**, Bressy A., Frère B., and Moilleron R. Biocide emissions from building materials during wet weather : identification of substances, mechanism of release and environmental impact, *Environmental Science and Pollution Research*, sous presse.

II.1.2 Définitions étymologique et réglementaire des biocides

De par son étymologie, un biocide est une substance qui tue (« cide ») le vivant (« bio »). D'un point de vue réglementaire, un produit biocide se définit de la manière suivante, selon le point 1a de l'article de 3 du Règlement des Produits Biocides (RPB)¹ :

- « toute substance ou tout mélange, sous la forme dans laquelle il est livré à l'utilisateur, constitué d'une ou plusieurs substances actives, en contenant ou en générant, qui est destiné 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 autre qu'une simple action physique ou mécanique,
- toute substance ou tout mélange généré par des substances ou des mélanges qui ne relèvent pas eux-mêmes du premier tiret, destiné à être utilisé pour détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, pour en prévenir l'action ou pour les combattre de toute autre manière par une action autre qu'une simple action physique ou mécanique. »

Selon ce même règlement, il existe 22 types de produits biocides, détaillés dans le tableau 1, et répartis en 4 groupes :

- Désinfectants (hygiène humaine ou animale, désinfection des surfaces, désinfection de l'eau potable, etc.)
- Produits de protection (du bois, des matériaux de construction, etc.)
- Produits de lutte contre les nuisibles (rodenticides, insecticides, répulsifs, etc.)
- Autres produits biocides (fluides utilisés pour l'embaumement, produits anti-salissures)

Les substances biocides ayant d'autres utilisations que celles citées ci-dessus (conservateurs dans les produits cosmétiques et pharmaceutiques, pesticides, etc.) ne sont pas considérées en tant que biocides selon ce règlement. D'autres réglementations leur sont déjà dédiées telles que la Directive 91/414/CEE² pour les pesticides ou le Règlement 1223/2009³ pour les cosmétiques.

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 27/06/2012, L 167, p. 1-123

2. Directive 91/414/CEE du Parlement européen et du Conseil du 15 juillet 1991 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques, *Journal Officiel* du 19/08/91, L 230

3. Règlement CE 1223/2009 du Parlement européen et du Conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques, *Journal Officiel* du 22/12/2009, L 342, p. 59-209

Tableau 1 – Les 22 types de produits biocides selon le RPB

Type	Définition
	Désinfectants
1	Hygiène humaine
2	Désinfectants et algicides non destinés à l'application sur l'humain ou l'animal
3	Hygiène vétérinaire
4	Alimentation
5	Eau potable
	Produits de protection
6	Conservation des produits pendant le stockage
7	Conservation des films
8	Conservation du bois
9	Conservation des matériaux en fibres, cuir, caoutchouc et polymères
10	Conservation des matériaux de construction
11	Conservation des liquides de refroidissement et systèmes de traitement
12	Anti-moisissures
13	Produits de protection des fluides de travail ou de coupe
	Produits de lutte contre les nuisibles
14	Rodenticides
15	Avicides
16	Molluscicides, vermicides et autres produits contrôlant les invertébrés
17	Piscicides
18	Insecticides, acaricides et autres produits contrôlant les arthropodes
19	Répulsifs et appâts
20	Contrôle des autres vertébrés
	Autres
21	Produits anti-salissures
22	Taxidermie et embaumements

Ce règlement européen a pour but « *d'améliorer la libre circulation des produits biocides dans l'Union tout en garantissant un niveau élevé de protection de la santé humaine et animale et de l'environnement* ». Il remplace la directive 98/8/CE¹ pour permettre une simplification des procédures, l'élargissement du champ d'applications (meubles, vêtements) ou encore la prise en compte des importations au sein de l'Union européenne (UE). Le RPB contrôle la mise sur le marché et l'utilisation de ces produits en Europe par la délivrance d'autorisation de mise sur le marché ou l'interdiction de leur commercialisation. Tout d'abord, chaque substance active d'un produit biocide est évaluée par une agence nationale d'un pays membre de l'UE. En France, il s'agit de l'ANSES (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail). Par la suite, l'ensemble des pays de l'UE doit accepter la décision (d'autorisation ou d'interdiction). Enfin, chaque produit contenant la substance active doit être enregistré. En attendant cette évaluation, les biocides ont un statut spécial, nommé « en transition », qui autorise temporairement sa commercialisation. En 2019, 828 couples substance/type de produit étaient concernés par ce règlement. À ce jour, 299 couples substance/type de produit ont été évalués, 261 ont été autorisés, 38 interdits et 529 sont toujours en attente ou en cours d'évaluation

1. Directive 98/8/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 février 1998 concernant la mise sur le marché des produits biocides

(figure 1).

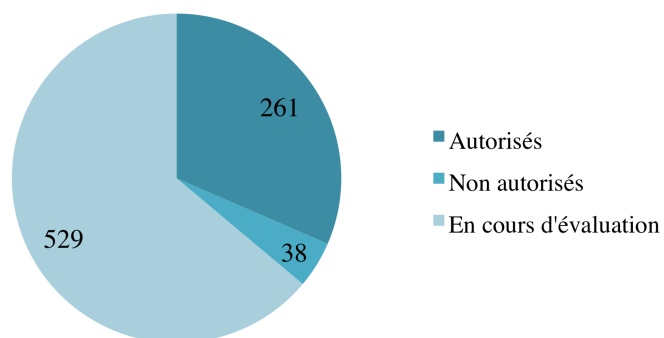


FIGURE 1 – Avancement de l'évaluation des produits biocides par les organismes européens

Source : ECHA, <https://echa.europa.eu/fr/home>, consulté le 19 mars 2019

Chapitre II.2

Utilisation des biocides dans les matériaux de construction et émission par temps de pluie

Trois sources principales de biocides au sein même du bâtiment ont été identifiées dans la littérature : les toitures (peinture, tuiles ou béton), les matériaux en bois et les matériaux qui recouvrent les façades (peinture et enduit).

II.2.1 Identification des biocides les plus communément utilisés dans les matériaux de construction extérieurs

II.2.1.1 Biocides utilisés sur les toitures

Les traitements des toitures contre les micro-organismes peuvent avoir lieu à différents niveaux : les substances biocides sont utilisées en tant qu'agent anti-mousse sur les tuiles, en tant que conservateur dans les peintures ou encore en tant qu'agent contre la croissance des racines dans les membranes en béton des toitures plates.

II.2.1.1.1 Traitement des tuiles

Des agents anti-mousse sont couramment appliqués sur les toitures afin d'éviter l'encrassement des tuiles. D'après l'étude de Van de Voorde (2012), la plupart des formulations contiennent des ammoniums quaternaires, en particulier des benzalkoniums (alkyldiméthylbenzylammonium, BZK). Quelques autres composés sont mentionnés comme la terbutryne ou les isothiazolinones telles que la dichloro-octylisothiazolinone (DCOIT) ou l'octylisothiazolinone (OIT).

Les chlorures de benzalkonium (BZK C12-C18) sont les plus utilisés en milieu urbain, notamment en tant que désinfectants (Wieck *et al.*, 2018) et en tant qu'agent anti-mousse sur les tuiles (Van de Voorde, 2012). Ces molécules ne sont pas naturelles et sont synthétisées à partir d'un mélange de diméthylalkylamines et de benzyl(alpha-chlortoluène) (INRS, 2005) ou fabriquées à partir d'huile de coco (Ferrer & Furlong, 2001). Les produits obtenus sont des mélanges de

benzalkoniums dont les longueurs des chaînes carbonées varient de 8 à 18 atomes de carbone. Les chaînes à 12, 14 et 16 atomes de carbone sont prédominantes.

II.2.1.1.2 Peintures de toiture

Des substances biocides sont ajoutées dans les peintures organiques de toiture. L'utilisation du pyrithione de zinc et de la terbutryne a été reportée par Jungnickel *et al.* (2008) et Van de Voorde (2012). D'autres composés sont également cités par Jungnickel *et al.* (2008) tels que les isothiazolionones (OIT), les phénylurées (diuron), les carbamates (carbendazime et butylcarbamate d'iodopropynyle, IPBC) ou encore les triazoles (propiconazole).

II.2.1.1.3 Utilisation du mécoprop sur les toitures plates

Le mécoprop (MCP) est un herbicide utilisé en agriculture et en milieu urbain. Il est souvent ajouté dans les membranes en béton des toitures plates afin d'empêcher le développement de racines au sein de celui-ci qui pourraient poser des problèmes d'étanchéité de la structure (Bucheli *et al.*, 1998; Burkhardt *et al.*, 2011; Wittmer *et al.*, 2011a). Il provient de l'application de produits tels que Preventol® B2 contenant du polyglycolester de mécoprop ou Herbitect® contenant de l'éthylhexylester de mécoprop. Un mélange de S- et R-mécoprop, dont seul le R-mécoprop est actif en tant qu'herbicide, est obtenu par l'hydrolyse de l'ester contenu dans le produit. Il est à noter qu'en fonction de l'ester, l'hydrolyse est plus ou moins avancée (Bucheli *et al.*, 1998; Burkhardt *et al.*, 2011). Ce composé est enregistré comme un pesticide mais est actuellement utilisé trois fois plus sur les toitures qu'en agriculture. Ces membranes en béton sont parfois utilisées même lorsque la protection contre les racines n'est pas nécessaire (Wicke *et al.*, 2015).

II.2.1.2 Biocides utilisés pour la conservation des matériaux en bois

Depuis les années 1980, de nombreux composés organiques sont utilisés afin de protéger les matériaux en bois tels que la carbendazime, la perméthrine, le tolylfluanide, le dichlofluanide, le chlorothalonil, la DCOIT, les ammoniums quaternaires ou encore les azoles (Kupper *et al.*, 2005; Adam *et al.*, 2009; Künniger *et al.*, 2014; Kukowski *et al.*, 2016). Les biocides sont souvent utilisés en mélange afin d'élargir leurs spectres d'activité. Par exemple, le tébuconazole et le propiconazole sont souvent utilisés ensemble en raison de leur effet synergique. Ils peuvent aussi être utilisés avec des biocides organiques tels que l'IPBC (Kukowski *et al.*, 2016), ou inorganiques tels que le cuivre ou le bore (Lupsea *et al.*, 2013; Tiruta-Barna & Schiopu, 2011). Les biocides inorganiques sont, en effet, très utilisés à cet effet. Dans les années 1960, le mélange CCA (Cuivre, Chrome, Arsenic) était courant mais il a été interdit au début des années 2000 (Tiruta-Barna & Schiopu, 2011). Depuis, des associations de biocides inorganiques (cuivre, bore, zinc) et organiques (azoles, ammoniums quaternaires, pentachlorophénol, naphthalène) sont utilisées (Tiruta-Barna & Schiopu, 2011; Janin *et al.*, 2011; Sheng *et al.*, 2013). Ces dernières années, l'utilisation de nanoparticules métalliques a émergé, telles que les nanoparticules d'argent (Kaegi *et al.*, 2010), de cuivre ou d'oxyde de zinc (Kaiser *et al.*, 2013). Plus récemment, l'étude de Pereyra *et al.* (2014), a proposé l'utilisation de zéolithe de type A contenant de l'Ag⁺ et du Zn²⁺ en tant qu'antifongique dans les formulations pour les revêtements hydrodiluables.

L'évaluation des produits biocides de type 8 (protection du bois) du RPB a été menée et 42 biocides sont autorisés. La plupart des biocides mentionnés ci-dessus font partie de cette liste. Seuls les statuts de quatre substances sont en révision concernant ce type de produits (OIT, diamine, bétaine et penflufen) et aucune n'est interdite.

II.2.1.3 Biocides additifs aux peintures et enduits de façade

En Europe, ces dernières années, la demande croissante d'isolation thermique pour les bâtiments a impliqué l'utilisation de matériaux contenant notamment de grandes quantités de polymères organiques et de fait plus vulnérables à la prolifération de micro-organismes tels que des bactéries, algues ou champignons. Outre des problèmes techniques, la présence de micro-organismes sur les façades pose un problème esthétique puisque les surfaces sont susceptibles de changer de couleur (figure 2). Pour pallier ce problème, les industriels utilisent des biocides pour protéger leurs matériaux (Urbanczyk *et al.*, 2016; Bester & Lamani, 2010). Fongicides et algicides sont fréquemment utilisés dans les peintures et enduits à base de résine pour prévenir la croissance des organismes qui pourraient coloniser les façades dans des conditions humides (Shirakawa *et al.*, 2002; Gaylarde *et al.*, 2011). Le nombre de biocides ainsi que leurs concentrations peuvent varier selon les matériaux. En général, 3 à 5 biocides sont utilisés et leur quantité peut aller jusqu'à 0,5 % (en masse) du matériau (Burkhardt *et al.*, 2011). Dans les enduits, les quantités sont généralement deux fois plus importantes que dans les peintures. La concentration surfacique peut ainsi varier de 300 mg/m² (peintures) à 4000 mg/m² (enduits) (Burkhardt *et al.*, 2012). En Suisse, 50 à 100 tonnes de biocides sont utilisées chaque année dans les matériaux de façade (Burkhardt *et al.*, 2011).

Des efforts ont été réalisés pour limiter les émissions de biocides des matériaux de construction vers les eaux de ruissellement tels que l'encapsulation de biocides au sein du matériau (Edge *et al.*, 2001; Nordstierna *et al.*, 2010). Cependant, afin d'être efficace, le biocide contenu dans un matériau doit pouvoir migrer au sein du matériau et se lixivier par temps de pluie pour atteindre la surface du matériau en contact avec l'eau et pouvoir agir contre les micro-organismes nuisibles. Ce phénomène de lixiviation, nécessaire pour lutter contre les nuisibles, entraîne un transfert du matériau vers les eaux de ruissellement, et *in fine* vers le milieu récepteur *via* le réseau d'assainissement.

Ces dernières années, des études se sont intéressées à ce phénomène de lixiviation des matériaux de construction afin de montrer leur potentielle contribution à la contamination des eaux urbaines (Schoknecht *et al.*, 2003, 2009, 2013; Jungnickel *et al.*, 2008; Bester & Lamani, 2010; Burkhardt *et al.*, 2011, 2012; Wangler *et al.*, 2012; Styszko *et al.*, 2014, 2015; Bollmann *et al.*, 2016). Les principales familles de biocides mentionnées dans ces études sont les suivantes (tableau 2) : les isothiazolinones, les triazines, les phénylurées, les carbamates et les triazoles. Plus précisément, selon Bester *et al.* (2014), la terbutryne, le diuron, l'octylisothiazolinone (OIT), le pyrythione de zinc (ZnPT) et l'IPBC étaient les biocides les plus utilisés au Danemark au cours de années 2010/2011 à cet effet. Gaylarde *et al.* (2011) évoquent les isothiazolinones, Winowski (2004) l'OIT et l'IPBC. Les mêmes composés ont été identifiés dans la revue de Kupper *et al.* (2005) mais elle évoque également l'hypochlorite de sodium et les ammoniums quaternaires

concernant la protection de la maçonnerie.



FIGURE 2 – Exemples de développements biologiques à la surface de façades

Sources : <https://www.hausinfo.ch/fr/home/batiment/element-de-construction/facade/algues-et-champignons-sur-facades.html> et <https://www.linternaute.fr/bricolage/guide-maison-et-jardin/1409476-enlever-la-mousse-des-murs-et-murets-exterieurs/>

Tableau 2 – Biocides étudiés au cours d'expériences de lixiviation de matériaux de construction

	Bester & Lamani (2010)	Bollmann <i>et al.</i> (2016)	Burkhardt <i>et al.</i> (2011, 2012)	Jungnickel <i>et al.</i> (2008)	Schoknecht <i>et al.</i> (2009, 2013)	Styszko <i>et al.</i> (2014, 2015)	Wangler <i>et al.</i> (2012)
BIT	x				x	x	
Carbendazime	x		x	x	x	x	
CMIT	x						
Cybutryne	x		x		x	x	x
DCOIT	x		x		x	x	
Diuron	x		x		x	x	x
IPBC	x				x	x	
Isoproturon	x		x		x	x	x
MIT	x					x	
OIT	x		x		x	x	
Tébuconazole						x	
Terbutryne	x	x	x	x	x	x	x
Produits de dégradation	x	x					

Par ailleurs, la liste des fournisseurs européens de produits biocides, élaborée en décembre 2016 par l'ECHA, a mis en avant la présence sur le marché de beaucoup de produits contenant de l'acide peracétique, du peroxyde d'hydrogène, de l'acide sorbique ou encore du sorbate de potassium, dont les types d'utilisation sont les types 6, 7, 8, 9 et 10. Cependant, ces produits n'ont pas été considérés dans la suite de ce travail car ce sont des composés communs, peu persistants ou ayant de nombreuses autres utilisations.

II.2.2 Lixiviation des biocides à partir des bâtiments

II.2.2.1 Mécanismes de lixiviation

Selon Uhlig *et al.* (2019), la lixiviation des biocides suit cinq étapes : (1) le transport de l'eau absorbée dans le matériau, (2) la désorption du biocide du matériau et sa dissolution dans l'eau, (3) le transport du biocide à travers le matériau, (4) la dégradation du biocide par hydrolyse ou photolyse et (5) le transfert du biocide du matériau vers l'eau qui ruisselle à sa surface. Le biocide est ensuite éliminé par ruissellement. Ces étapes sont illustrées sur la figure 3.

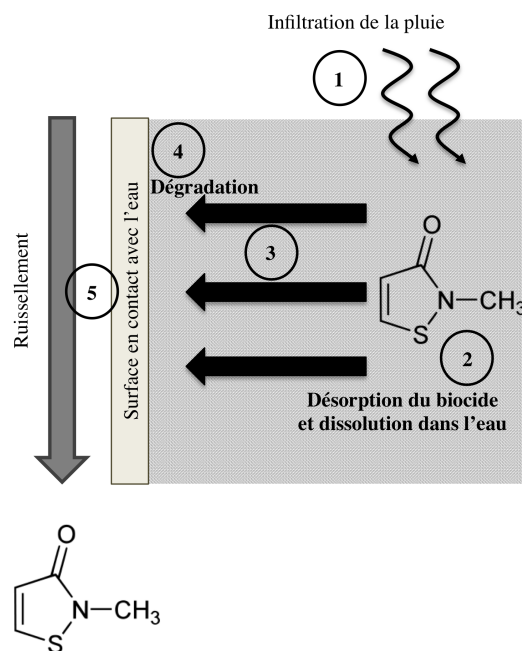


FIGURE 3 – Schématisation de la lixiviation d'un biocide (exemple de la MIT)

À l'interface entre le matériau et l'eau, un équilibre de partage s'établit. Les biocides sont alors éliminés par l'eau qui ruisselle et la portion de biocides restante dans le matériau migre des couches plus profondes vers la surface afin de rétablir cet équilibre (figure 3). Trois mécanismes de transport du biocide au sein du matériau ont été proposés dans la littérature : (i) le transport évaporatif, (ii) le transport à travers le polymère et (iii) le transport à travers les pores remplis d'eau du matériau, qui est prédominant (Wangler *et al.*, 2012; Schoknecht *et al.*, 2009; Styszko *et al.*, 2015). Plusieurs études supposent un processus contrôlé par la diffusion car le temps de contact avec l'eau semble avoir une importante influence dans la lixiviation (Burkhardt *et al.*, 2011, 2009; Wangler *et al.*, 2012; Erich & Baukh, 2016). Par ailleurs, le transport est moindre lorsque le matériau est sec et il est plus rapide lorsque le matériau est en contact avec une eau non polluée, ce transport reposant également sur le partage des biocides entre la surface du matériau et la phase aqueuse qui ruisselle en surface (Styszko *et al.*, 2015).

II.2.2.2 Facteurs clefs influençant la lixiviation

Le phénomène de lixiviation est influencé par de nombreux facteurs tels que la température, la durée entre deux événements pluvieux, les conditions météorologiques, l'exposition UV, les propriétés des biocides, la composition du matériau, etc. (Burkhardt *et al.*, 2012; Wangler *et al.*, 2012; Erich & Baukh, 2016). Concernant les propriétés physico-chimiques des biocides, Schoknecht *et al.* (2009) et Burkhardt *et al.* (2012) ont montré que les biocides d'une même famille peuvent avoir des comportements similaires, comme pour les phénylurées ou les triazines, mais ce n'est pas le cas pour les isothiazolinones (OIT et DCOIT), bien que leurs structures soient proches. Par ailleurs, dans l'étude de Styszko *et al.* (2015), la désorption la plus rapide a été observée pour les composés les plus hydrophiles comme le diuron ou l'isoproturon. Au contraire, les composés plus hydrophobes, comme la DCOIT et l'IPBC, se libèrent plus lentement dans la phase aqueuse. Cependant, les concentrations émises par les peintures ou enduits dans les eaux sont largement inférieures aux valeurs de solubilité dans l'eau. Il a donc été supposé que la composition du matériau, c'est-à-dire de la fraction de modificateur organique, pouvait aussi jouer un rôle dans ce processus (Styszko *et al.*, 2014, 2015). Dans cette étude, deux matériaux ont été testés : un enduit à base d'acrylate et un enduit à base de silicone. Les émissions observées avec ce dernier étaient plus faibles, probablement en raison d'une fraction organique plus importante. Par ailleurs, les conditions climatiques peuvent influencer ce phénomène. Jungnickel *et al.* (2008) ont montré que plus l'intensité de la pluie était importante, plus les émissions de biocides l'étaient également. Burkhardt *et al.* (2011, 2012) et Wangler *et al.* (2012) ont aussi montré qu'une augmentation de température entraînait une augmentation des émissions, probablement en raison d'une diffusion plus rapide. Enfin, les conditions extérieures (température, UV, etc.) peuvent dégrader les biocides (hydrolyse, biodégradation ou photolyse directe et indirecte (Fenner *et al.*, 2013)) et influencer la quantité de biocides émise. Les émissions des molécules parents peuvent diminuer avec le temps mais celles des produits de dégradation, dont les structures et les effets sur les organismes sont encore mal connus, peuvent au contraire augmenter.

II.2.2.3 Quantités émises dans les eaux de ruissellement

La quantité de biocides émise par lixiviation dans les eaux de ruissellement de façades ou de toitures n'est pas constante au cours du temps (Bollmann *et al.*, 2016; Schoknecht *et al.*, 2016) et, comme décrit précédemment, dépend de nombreux paramètres. C'est au cours des premiers mois après l'application du matériau que les émissions de biocides à partir de peintures ou enduits de façade sont majoritaires (Bollmann *et al.*, 2016, 2017b) et ont tendance à décroître avec le temps, de manière exponentielle (Jungnickel *et al.*, 2008; Wittmer *et al.*, 2011b). Les biocides peuvent, cependant, encore être émis après un grand nombre d'événements pluvieux (Burkhardt *et al.*, 2011). Riechel *et al.* (2015) et Hensen *et al.* (2018) ont montré l'émission de biocides même après 15 ans. Il est donc difficile d'estimer les quantités de biocides émises par les matériaux de construction par temps de pluie. Les émissions ont principalement été étudiées en laboratoire ou à l'échelle du bâtiment et, sur la base de ces travaux, des modèles ont été développés pour estimer les émissions à plus grande échelle.

II.2.2.3.1 Émissions à petite échelle

Les émissions cumulées de biocides ainsi que les proportions de biocides lixiviés retrouvées dans la littérature sont reportées dans le tableau 3. Concernant les peintures et les enduits, les valeurs d'émissions sont variables (Jungnickel *et al.*, 2008; Schoknecht *et al.*, 2009, 2013; Burkhardt *et al.*, 2011). Par exemple, les émissions cumulées de biocides, classés par ordre de solubilité croissante, se situent entre 0,6 et 178 mg/m² pour la carbendazime, 0,5 et 1012 mg/m² pour la terbutryne, 6 et 1730 mg/m² pour le diuron, 2,5 et 1376 mg/m² pour l'OIT et 56 et 5041 mg/m² pour la BIT. Des différences sont observées entre les composés en raison de leurs propriétés physico-chimiques diverses, en particulier leurs solubilités dans l'eau. Pour la plupart des biocides, la majeure partie reste dans le matériau. La proportion lixiviée (par rapport à la quantité initiale de biocide dans le matériau) varie de 1 à 33 % pour la carbendazime, de 1 à 34 % pour la terbutryne, de 7 à 62 % pour le diuron et de 2 à 29 % pour l'OIT. Cependant, certains biocides, tels que la BIT, sont utilisés en tant que conservateurs pendant le stockage du produit et ne sont donc pas censés rester au sein du matériau à long terme. Par exemple, Schoknecht *et al.* (2009) ont reporté des quantités de BIT émises représentant l'intégralité de la quantité initiale contenue dans le matériau. La nature du matériau conduit à différentes émissions : de plus faibles émissions sont observées pour les enduits à base de silicone que pour ceux à base d'acrylate (Styszko *et al.*, 2014, 2015; Bollmann *et al.*, 2016, 2017b). La variabilité entre les études est due aux différentes conditions expérimentales (durée de l'expérience, temps de contact avec l'eau, exposition du panneau par immersion ou pulvérisation, composition du matériau, quantité initiale de biocide, etc.). Schoknecht *et al.* (2009) ont comparé, à l'échelle du laboratoire, les émissions obtenues à partir de trois procédures différentes. Les émissions les plus faibles ont été observées lorsque les panneaux étaient arrosés 10 fois en 10 jours et les plus élevées lorsque les matériaux étaient complètement immergés dans l'eau pendant 9 jours.

Peu d'études ont porté sur les émissions de biocides en conditions réelles, c'est-à-dire lorsque les panneaux étaient exposés en extérieur (cases en bleu dans le tableau 3). Burkhardt *et al.* (2012) et Bollmann *et al.* (2016, 2017) ont exposé en extérieur des panneaux sur lesquels ont été appliqués enduit et peinture durant plus d'un an. Par comparaison avec les valeurs d'émissions obtenues dans l'étude en laboratoire de Schoknecht *et al.* (2013), suivant le protocole décrit dans la norme EN 16105¹, les valeurs mesurées dans ces deux études sont légèrement supérieures, ce qui pourrait s'expliquer par une quantité initiale de biocides dans le matériau supérieure. Cependant, les proportions de biocides lixiviés obtenues par Burkhardt *et al.* (2012) et Bollmann *et al.* (2016, 2017) en extérieur sont plus faibles en comparaison de cette étude en laboratoire.

Concernant le mécoprop utilisé dans les membranes en béton des toitures plates, les émissions varient de 0,026 à 12 mg/m² (Bucheli *et al.*, 1998; Burkhardt *et al.*, 2011). Bucheli *et al.* (1998) ont comparé les émissions à partir de deux toits équipés de deux membranes différentes contenant du Preventol® B2 et avec une végétalisation du toit variée. Les émissions obtenues variaient de 26 à 260 µg/m² en raison des facteurs différents d'un toit à un autre : temps de résidence de l'eau au contact de la membrane, nature de la membrane, activité microbienne à la surface du

1. EN 16105 : Paints and Varnishes - Laboratory method for determination of release of substances from coatings in intermittent contact with water, 18 p., CEN 2011

matériau ou de la végétation. Dans l'étude de Burkhardt *et al.* (2011), les émissions étaient de 12 mg/m² avec l'utilisation du Preventol® B2 et de 1 mg/m² dans le cas de l'utilisation du produit Herbitect®, pourtant seulement deux fois moins concentré. En effet, l'éthylhexylester de mécoprop contenu dans le produit Herbitect® est moins sensible à l'hydrolyse, produisant le mécoprop, que le polyglycolester de mécoprop contenu dans le produit B2. Ces deux études aboutissent à des résultats contrastés en raison de différences dans les procédures mises en œuvre, l'étude de Burkhardt *et al.* (2011) étant plus longue et représentant l'équivalent d'une année de pluie à Zürich.

Concernant les benzalkoniums, leurs émissions ont été peu étudiées jusqu'à présent. Une étude en deux parties (Van de Voorde *et al.*, 2012; Gromaire *et al.*, 2015) a été réalisée à Paris afin d'évaluer les émissions de benzalkoniums à partir de toitures traitées par des produits anti-mousse. Des bancs d'essais ont été couverts par des tuiles traitées et exposés en extérieur pendant plus d'un an. Après 640 mm de pluie, les émissions cumulées variaient de 156 mg/m² pour les tuiles en argiles (2 % de la quantité initiale) à 1683 mg/m² pour les tuiles en béton (27 % de la quantité initiale). Ces résultats mettent, de nouveau, en avant l'influence du matériau concernant les émissions de biocides. Par ailleurs, cette étude a montré que la phase particulaire des eaux de ruissellement était autant, voire plus, contaminée que la phase dissoute et a donc souligné l'importance de s'intéresser aussi à la fraction particulaire des échantillons.

Conclusion sur les émissions à petite échelle. De nombreuses données d'émission sont disponibles. Cependant, elles ne concernent qu'un nombre restreint de composés. Elles sont, en effet, plus rares pour la MIT, le tébuconazole, le mécoprop et les benzalkoniums. De nombreux tests ont été réalisés, suivant diverses procédures et à plusieurs échelles (en laboratoire ou à l'échelle du bâtiment). Les émissions cumulées des biocides dépendent des conditions expérimentales (exposition du panneau par immersion ou pulvérisation, quantité d'eau, temps de contact avec l'eau, durée de l'expérience, etc.) et du matériau (composition, âge, quantité initiale de biocide, etc.). De ce fait, une grande variabilité a été observée entre les études. Ces différences mettent en avant la difficulté de comparer ces valeurs et la nécessité de méthodes harmonisées. Une étude inter-laboratoires a été réalisée par Schoknecht *et al.* (2013) et a montré que la procédure EN 16105¹ est adéquate pour étudier la lixiviation des biocides dans les revêtements de façade. Cependant, cette méthode permet d'évaluer les émissions de biocides en laboratoire, et non dans des conditions réelles. Or, de nombreux paramètres déjà mentionnés influencent la lixiviation et les conditions naturelles sont difficiles à prévoir. Il est donc, à ce jour, difficile d'évaluer les émissions réelles de biocides à partir des matériaux de construction dans les eaux de ruissellement et donc *in fine* le risque environnemental, ce qui constitue une autre limite de ces études. Des tests estimant la toxicité globale d'un échantillon sont rarement réalisés sur les eaux de ruissellement alors que ces derniers seraient un outil précieux pour estimer le danger de ces émissions pour les organismes aquatiques (Bandow *et al.*, 2018; Vermeirssen *et al.*, 2018).

1. EN 16105 : Paints and Varnishes - Laboratory method for determination of release of substances from coatings in intermittent contact with water, 18 p., CEN 2011

Tableau 3 – Émissions cumulées des biocides par des matériaux de construction

Référence	Matériel	Concentration	Exposition	Émissions cumulées en mg/m ² (quantité livrée par rapport à la quantité initiale en %)												
				DR	IP	MIT	BIT	OIT	DCOIT	BZK	TB	CB	CBZ	IPBC	TEB	MCPP
(Burkhardt et al., 2011)	Enduit	1500 g/m2	Aspersion	435 (29)								315 (21)	285 (19)	105 (7)		
	Membranes en béton	4.8 g/m2 (Preventol® B2) 3.0 g/m2 (Herbitect®)	Aspersion													12.4 (0.2) 1.1 (0.04)
(Styszko et al., 2015)	Enduit silicone	11.4 µg/g	Immersion	2.9-5.0 (7-12)	8.9-12.1 (21-29)	106-295	61.8-142	2.5-13.6 (5-29)	0.02-0.24 (0.1-0.6)		0.5-2.2 (1-5)	0.5-4 (1-9)	0.8-2.7 (2-6)	1.1-2.1 (3-5)	0.2-1.1 (1-3)	
	Enduit acrylate	11.4 µg/g		4.8-8.0 (12-19)	12.8-15.8 (29-36)	211-465	82.8-189	60-217	0.05-0.2 (0.1-0.5)		28-62	1.7-6.1 (3-13)	7.5-34 (18-77)	1.1-3.2 (3-8)	1.3-3.6 (3-8)	
(Schoknecht et al., 2009)	Enduit acrylate + peinture silicone	2250-3000 mg/m2	Irrigation	6-15	8-21		56-155	9-22	0.5-1		1-5	1-4	0.6-1.3	3-7		
			Immersion court-terme	59-180	114-239		448-836	11-254	5-14		16-53	17-47	73-178	23-82		
(Schoknecht et al., 2013)	Enduit	780 mg/m2	Immersion permanente	399-739	735-1484		3100-5041	634-1376	18-37		96-300	97-270	5-30	164-332		
	Peinture	230 mg/m2	Immersion court-terme	99 (12.7) 57 (24.8)				97 (12.4) 54 (23.4)	5 (0.6) 4 (1.7)		25 (3.2) 9 (3.9)	19 (2.4) 15 (6.5)	46 (5.9) 36 (15.7)			
(Wangler et al., 2012)	Enduit	2100-2400 mg/m2		622-1451 (30-45)	618-1534 (29-64)			128-502 (6-21)	94-299 (4-12)		324-919 (14-34)	285-727 (12-30)		421-1234 (20-51)		
	Enduit + peinture silicone	2800-3000 mg/m2	Aspersion	1570-1730 (53-62)	1613-1841 (58-60)			296-620 (10-20)	202-595 (7-19)		624-1012 (22-34)	650-988 (23-33)		823-1547 (29-50)		
(Jungnickel et al., 2008)	Peinture de toit		Immersion								10-25		10-60			
(Bucheli et al., 1998b)	Membranes en béton	Preventol B2®	Vaporisation													0.026-0.26
	Toits (5100 m2)	Preventol B2®	Naturelle (5 j)													0.12
Bollmann et al., 2016 & 2017	Enduit silicone	1.2 g/kg for terbutryn and 6.2 g/m2 for OIT	Naturelle (1.5 an)					120 (2)			65 (3)					
	Enduit acrylate	1.7 g/kg for terbutryn and 13.6 g/m2 for OIT					250 (2)			150 (3)						
Burkhardt et al., (2012)	Enduit	2250 mg/m2	Naturelle (1 an)	225 (9.5)	440 (18.4)			48 (2.0)	1 (0.05)		15 (0.6)	15 (0.6)		84 (3.5)		
	Enduit + peinture	3000 mg/m2		180-400 (7.5-13)	499-573 (16-23)			59-116 (2.5-3.9)	2-15 (0.1-0.5)		50-10 (2.1-3.5)	54-122 (2.3-5.1)		147-311 (6.2-10.4)		
Gomaire et al., (2015)	Tuiles en argile	5900 mg/m2	Naturelle (1 an)								152 (2)					
	Tuiles en béton									1683 (77)						

Les études pour lesquelles les émissions ont été estimées par une exposition en extérieur sont indiquées par les cases bleues.

II.2.2.3.2 Études de modélisation

Basées sur des données expérimentales à petite échelle, les études de modélisation permettent (i) de comprendre les mécanismes impliqués dans la lixiviation à petite échelle, (ii) d'extrapoler ces données à plus grandes échelles (bassin versant ou ville) et (iii) d'évaluer le risque pour les populations aquatiques. Quelques études ont permis le développement de modèles basés sur la diffusion, mécanisme supposé contrôler le phénomène de lixiviation. Wangler *et al.* (2012) et Styszko & Kupiec (2018) ont inclus des périodes de temps sec dans leurs modèles afin de prendre en compte la redistribution du biocide au sein de matériau entre les événements pluvieux. Les résultats obtenus étaient dans les mêmes ordres de grandeur que ceux des études en laboratoire. Par ailleurs, des études (Lupsea *et al.*, 2013; Styszko *et al.*, 2014; Bollmann *et al.*, 2015) ont décrit l'adsorption du biocide sur le matériau comme un paramètre contrôlant la lixiviation. Erich & Baukh (2016) ont considéré trois mécanismes : la diffusion de l'eau, le transfert du biocide dans l'eau et la diffusion du biocide. Sur la base de cette étude, Uhlig *et al.* (2019) ont proposé une approche mathématique pour déterminer quel était le mécanisme contrôlant la lixiviation à un moment donné.

(Wittmer *et al.*, 2011b) ont modélisé les émissions de diuron à partir d'une façade. Basée sur la somme de deux exponentielles, ce modèle a montré que seul le tiers de la quantité initiale contenue dans le matériau est lixivié après l'équivalent de six années de pluie en Suisse. Ces résultats sont en adéquation avec les études menées en laboratoire. Cependant, de nombreux paramètres sont à prendre en considération pour ces modèles, ce qui rend complexe leur extrapolation à plus grande échelle. Il serait, en effet, trop long à compiler. De plus, aucun modèle ne considère la variation spatiale.

Coutu *et al.* (2012b) ont modélisé, à l'échelle de la ville (Lausanne, Suisse), les émissions de trois biocides (diuron, terbutryne et carbendazime). Divers paramètres, difficiles à obtenir, ont donc été estimés tels que la surface de façades, la hauteur moyenne des bâtiments, la quantité de biocides utilisée pour la protection des façades ou encore la quantité de pluie ruisselant sur les façades. Il a été ainsi évalué que 900 kg de biocides sont lixiviés par an, ce qui correspond à 25-35 % de la quantité initiale contenue dans les matériaux de construction. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus à l'échelle du laboratoire et ceux de Wittmer *et al.* (2011b). Ce travail a été poursuivi par une seconde étude (Coutu *et al.*, 2012a), considérant également le transport des biocides de la façade au milieu récepteur. En effet, la concentration des biocides peut diminuer avant d'atteindre le milieu récepteur en raison de divers processus tels que la dégradation, la sorption ou la dilution. Le modèle développé a été couplé avec des sous-modèles tenant compte de l'hydrologie du bassin et du transport des biocides. À l'exutoire du bassin, les émissions cumulées ont été estimées 300 fois plus faibles que celles dans les eaux de ruissellement de façades. Les flux de biocides rejetés en rivière ont été estimés à 25 g/an pour le diuron, la terbutryne et la carbendazime. Cette étude a montré de faible probabilité de dépasser la concentration prédite sans effet (PNEC) dans les eaux de rivière (9 % pour le diuron, 5 % pour la carbendazime et 0 % pour la terbutryne). Cependant, le bassin versant étudié avait un taux d'imperméabilisation des sols de 34 %. Ces flux pourraient donc être supérieurs dans des régions plus urbanisées telles que l'agglomération parisienne.

Conclusion sur les études de modélisation. La modélisation est donc un outil utile pour estimer les émissions de biocides vers les eaux de ruissellement et le milieu récepteur. Elle peut être une première approche pour les études de risque. Cependant, les modèles nécessitent la prise en compte d'un grand nombre de paramètres (données de consommation des biocides, quantité d'eau ruisselant sur les bâtiments, surface de façades peintes, etc.) qui sont peu souvent disponibles. De plus, la variabilité des bassins versants et des villes rend complexe la généralisation des modèles et des études de risque qui en découlent en raison des différentes occupations du sol et de leur imperméabilisation, de l'âge et de l'orientation des bâtiments ou encore des conditions climatiques (Gaylarde *et al.*, 2011). Enfin, de nombreuses incertitudes subsistent : la variabilité spatiale de la pluie, la complexité du réseau d'assainissement ou encore la répartition des composés entre les fractions dissoute et particulaire des échantillons d'eau pouvant être significative pour les composés les plus hydrophobes tels que les benzalkoniums (Van de Voorde *et al.*, 2012; Ostman *et al.*, 2017).

II.2.2.3.3 Réduction à la source des biocides émis par les bâtiments par temps de pluie

Les études mentionnées dans les paragraphes précédents mettent en avant des solutions pour réduire à la source les émissions de biocides issus des matériaux de construction. Concernant les enduits et peintures de façades, trois solutions techniques ont été évoquées. L'encapsulation des biocides dans le matériau permet de limiter la lixiviation des biocides (Andersson Trojer *et al.*, 2015; Nordstierna *et al.*, 2010; Edge *et al.*, 2001). Wangler *et al.* (2012) ont montré qu'ajouter une couche de finition (peinture) sans biocides sur les enduits ou peintures en contenant limitait les émissions tout en protégeant la façade de la croissance de micro-organismes. Enfin, les émissions dépendent du matériau. Les enduits en silicone aboutissent à des émissions plus faibles que les enduits à base d'acrylate (Styszko *et al.*, 2014). Le choix du matériau peut donc être une solution efficace.

Concernant le traitement des toitures, Wicke *et al.* (2015) ont montré que les membranes en béton contenant du mécoprop étaient souvent utilisées alors qu'aucune protection contre les racines n'était nécessaire. Le Sénat de Berlin a donc formulé des recommandations pour éviter les émissions inutiles de ce composé. Cet exemple met en avant l'importance des actions politiques comme outil de réduction de micropolluants à la source. Par ailleurs, la comparaison des deux produits Preventol® B2 et Herbitect®, contenant des esters de mécoprop et appliqués dans les membranes en béton des toitures plates, réalisée par Burkhardt *et al.* (2011) a montré que l'amélioration des formulations en tenant compte des rejets de substances dangereuses est une mesure efficace pour limiter l'impact des matériaux de construction sur le milieu récepteur. À la suite de ces observations, les trois principaux fabricants suisses de membranes en béton ont modifié leurs formulations de sorte à obtenir des caractéristiques similaires au produit le moins émetteur de mécoprop (Herbitect®). Enfin, de la même manière que pour les enduits et peintures, le choix du matériau peut s'avérer être une solution de réduction à la source puisque Gromaire *et al.* (2015) ont montré que les benzalkoniums étaient moins émis dans les eaux de ruissellement à partir de tuiles en céramique qu'en béton.

II.2.2.4 Bilans massiques

Afin de comprendre le devenir des biocides au cours de la lixiviation, des bilans massiques ont été réalisés entre la quantité initiale de biocide dans le matériau, la proportion restante dans le matériau et celle émise dans les eaux de ruissellement après un certain nombre d'évènements pluvieux (Schoknecht *et al.*, 2009, 2013; Burkhardt *et al.*, 2012; Wangler *et al.*, 2012; Bollmann *et al.*, 2016, 2017b). Dans les bâtiments, les biocides sont exposés aux conditions environnementales et peuvent donc être dégradés au cours du temps par hydrolyse, biodégradation ou photolyse directe et indirecte (Fenner *et al.*, 2013). Le plus souvent, la minéralisation des biocides est incomplète et des produits de dégradation sont formés (Hensen *et al.*, 2018). Ils peuvent l'être directement au sein du matériau par photodégradation, processus de dégradation le plus courant (Burkhardt *et al.*, 2012; Breuer *et al.*, 2012; Luo *et al.*, 2013; Bollmann *et al.*, 2016, 2017b; Hensen *et al.*, 2018).

Plusieurs études ont reporté des déficits en masse : la somme de la quantité de biocide émis dans les eaux de ruissellement et de celle restante dans le matériau ne correspond pas à la quantité initiale contenue dans le matériau (Schoknecht *et al.*, 2009, 2013; Burkhardt *et al.*, 2012; Wangler *et al.*, 2012; Bollmann *et al.*, 2017b, 2016). D'importants déficits ont été observés pour les composés facilement photodégradables tels que l'IPBC, l'OIT, la DCOIT et la terbutryne. Wangler *et al.* (2012) ont reporté des pertes de 55 %, 62 % et 43 % pour l'OIT, la DCOIT et l'IPBC respectivement. Burkhardt *et al.* (2012) et Bollmann *et al.* (2016, 2017b) ont exposé des panneaux, revêtus d'enduits et de peintures contenant des biocides, en extérieur et ont reporté un déficit de 35 % pour la terbutryne et de plus de 70 % pour l'OIT (figure 4). Dans le but d'expliquer ces déficits, la présence des produits de transformation dans le matériau et dans les eaux de ruissellement a été étudiée. Dans le cas de la terbutryne, parmi les huit produits de dégradation recherchés, six ont été retrouvés dans le matériaux ainsi que dans les eaux de ruissellement et ont permis de quasiment boucler le bilan massique. Les émissions cumulées de produits de dégradation étaient entre 8 et 40 mg/m², représentant 2 à 4 % de la quantité initiale contenue dans le matériau. Dans le cas de la DCOIT, sept produits de dégradation ont été recherchés et six ont été détectés. Une pointe dans les émissions de l'octylamine, principal produit de dégradation, a été observée au début de l'été en raison d'une exposition aux UV plus importante. Cependant, un important déficit a tout de même été observé en raison de la possible évaporation des produits de dégradation (l'octylamine est beaucoup plus volatile que l'OIT), des produits non recherchés ou non détectés ou encore de la minéralisation complète. Les émissions cumulées des produits de dégradation étaient entre 2 et 75 mg/m², représentant également 2 à 4 % de la quantité initiale contenue dans le matériau. Deux cas ont donc été identifiés, illustrés par la figure 4 : (i) le bilan massique est bouclé avec les produits de dégradation ou (ii) il ne peut pas être bouclé malgré l'intégration des principaux produits de dégradation.

La majeure partie des produits de transformation reste dans le matériau mais plus ce dernier est âgé, plus les produits de dégradation sont lixiviés. Burkhardt *et al.* (2011) ont quantifié la descyclopropyl-cybutryne (M1), produit de dégradation de la cybutryne et de la terbutryne, dans les eaux de ruissellement de façade. De faibles concentrations de M1 ont été mesurées juste après l'application du matériau mais elle ont augmenté avec le temps jusqu'à dépasser celles de la

cybutryne et de la terbutryne.

Par ailleurs, Urbanczyk *et al.* (2019) ont récemment montré que les pigments contenus dans les peintures avaient une influence sur la photodégradation des biocides de par leur interaction avec la lumière et permettent de la limiter. Quatre biocides (diuron, OIT, terbutryne et carbendazime) et trois pigments ont été étudiés (TiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4). La photodégradation la plus rapide a été observée pour l'OIT. Au contraire, la carbendazime n'est pas significativement transformée. Peu de différences ont été observées entre les trois pigments. La peinture ne contenant pas de pigment a montré une photodégradation plus importante des biocides, le bilan massique n'a pas pu être bouclé.

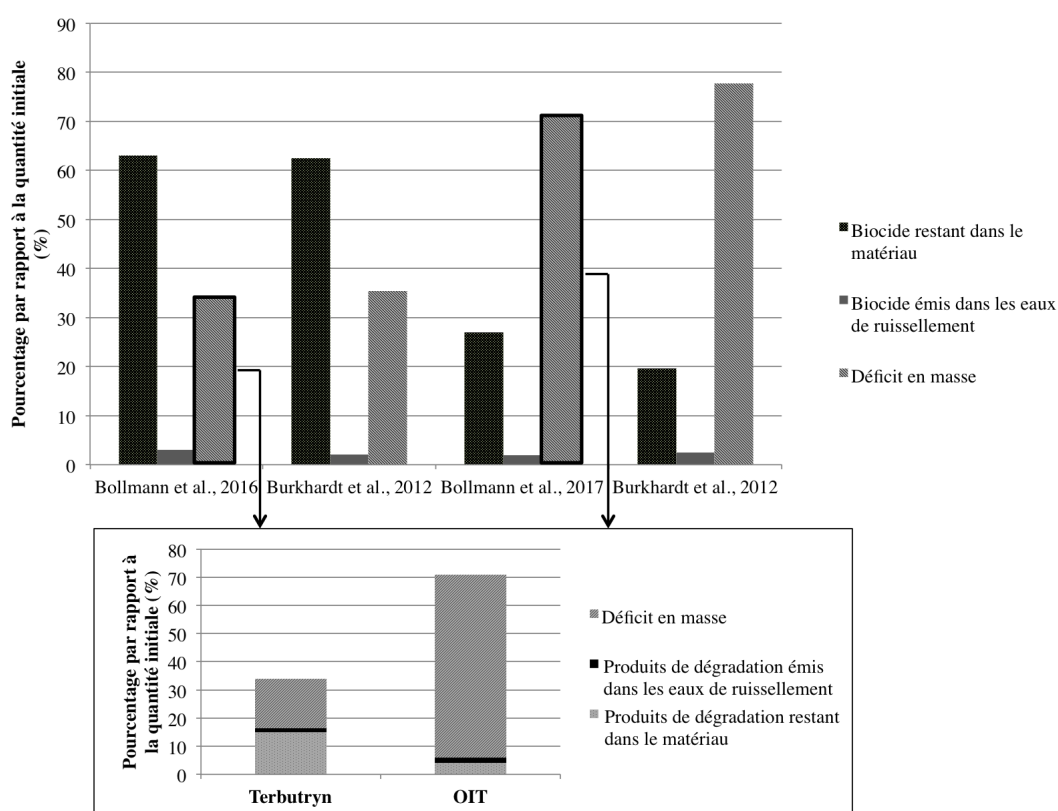


FIGURE 4 – Bilan massique de la terbutryne et de l'OIT contenus dans des murs artificiels sur lesquels a été appliqué un enduit acrylate et qui ont été exposés à l'extérieur pendant plus d'un an (Bollmann *et al.*, 2016, 2017b; Burkhardt *et al.*, 2012)

Conclusion sur les processus de dégradation. Les produits de dégradation, principalement de photodégradation, devraient donc être considérés dans les études de lixiviation. Cependant, même si les produits de dégradation connus sont pris en compte, le bilan massique ne boucle pas toujours pour la plupart des biocides. Ces observations soulignent la nécessité d'identifier les processus impliqués dans la formation des produits de dégradation, d'identifier les produits inconnus à ce jour ou de prouver leur minéralisation complète ou évaporation. La spectrométrie de masse haute résolution ou les approches non ciblées sont des outils efficaces pour déterminer les structures moléculaires de ces produits (Bletsou *et al.*, 2015; Bollmann *et al.*, 2016, 2017b).

Cependant, les propriétés physico-chimiques, l'écotoxicité et le devenir dans l'environnement des produits de dégradation ou métabolites sont souvent inconnus (Hensen *et al.*, 2018), ce qui limite considérablement l'évaluation du risque environnemental.

Ce qu'il faut retenir sur la lixiviation des biocides à partir des matériaux de construction

De nombreux biocides sont utilisés en milieu urbain et notamment dans les bâtiments en tant que conservateurs dans les enduits et les peintures, pour le traitement des matériaux en bois, dans les produits anti-mousse pour tuiles, etc. Plusieurs familles de biocides ont été identifiées et retrouvées de manière récurrente dans la littérature. L'intérêt est donc porté sur ces familles de composés dans la suite de ce travail : isothiazolinones (MIT, CMIT, BIT, OIT, DCOIT), carbamates (IPBC, carbendazime), phénylurées (diuron, isoproturon), triazines (cybutryne, terbuthylazine, terbutryne), azoles (tébuconazole, propiconazole, thiabendazole), ammoniums quaternaires (DDAC, chlorures de benzalkonium), mécoprop, perméthrine, bronopol et pyri-thione de zinc.

Par temps de pluie, les biocides contenus dans ces matériaux de construction peuvent être émis dans les eaux de ruissellement par le phénomène de lixiviation et contribuent donc à la contamination du milieu récepteur. Selon Uhlig *et al.* (2019), la lixiviation des biocides suit cinq étapes : (1) le transport de l'eau absorbée dans le matériau, (2) la désorption du biocide du matériau et sa dissolution dans l'eau, (3) le transport du biocide à travers le matériau, (4) la dégradation du biocide par hydrolyse ou photolyse et (5) le transfert du biocide du matériau vers l'eau qui ruisselle à sa surface. Le biocide est ensuite éliminé par ruissellement. De nombreux facteurs influencent ce phénomène (la température, la durée entre deux événements pluvieux, les conditions météorologiques, l'exposition UV, les propriétés des biocides, la composition du matériau, etc.) ce qui rend complexe sa compréhension et donc aussi sa modélisation, outil utile pour estimer les émissions de biocides à grande échelle et évaluer le risque environnemental lié. Il a également été montré dans ce chapitre la nécessité d'intégrer les produits de dégradation, principalement de photodégradation, dans les études de lixiviation.

Chapitre II.3

Transfert des biocides vers le milieu récepteur : niveaux de concentration dans les eaux urbaines et dans les eaux de rivière

Le chapitre précédent a montré que les biocides ainsi que leurs produits de dégradation sont émis dans les eaux de ruissellement à partir des matériaux de construction et peuvent donc contaminer les eaux de surface. Les modes de transfert des biocides vers le milieu récepteur sont divers : rejets de STEU et RUTP (déversoirs d'orage dans le cas de réseaux unitaires ou rejets d'eaux pluviales dans le cas de réseaux séparatifs). De plus, les biocides peuvent contaminer les eaux souterraines *via* les procédés d'infiltration. Ce chapitre s'intéresse à la contamination de ces différentes eaux, du ruissellement au milieu récepteur. À notre connaissance, aucune publication ne fait état de la concentration de bronopol dans les eaux urbaines ou dans les eaux de surface. Il en est de même pour le pyriithione de zinc (ZnPt). Ce composé est, en effet, difficile à analyser et quantifier dans les eaux en raison de possibles trans-chelations avec d'autres métaux (cuivre ou fer par exemple) qui forment des complexes plus stables (Thomas, 1999). Ces deux composés ne sont donc pas évoqués dans ce chapitre.

II.3.1 Voies de transfert des biocides vers le milieu aquatique récepteur par temps sec et temps de pluie

II.3.1.1 Contamination des retombées atmosphériques totales

Peu d'études font état de la contamination des eaux de pluie par les biocides (tableau 4). Seuls les composés également utilisés en tant que pesticides ont été recherchés et les valeurs mesurées sont variables. En France et en milieu urbain, Scheyer *et al.* (2007), Zgheib (2009) et Bressy (2010) ont reporté des concentrations de diuron allant de moins de 7 ng/L à 1,7 µg/L, d'isoproturon entre moins de 10 ng/L et 140 ng/L et de mécoprop jusqu'à 904 ng/L. En Chine, la carbendazime et le thiabendazole n'ont pas été détectés par Wu *et al.* (2009) mais les limites de

détections étaient élevées (500 et 1000 ng/L respectivement). Le propiconazole a été mesuré entre moins de 1 ng/L et 90 ng/L par Kurt-Karakus *et al.* (2011), le tébuconazole entre 50 ng/L et 2 µg/L par Potter & Coffin (2017) et la terbutryne entre 0,3 et 10 ng/L par Zhang *et al.* (2018). La plupart de ces études sont antérieures à 2010. Depuis, certains composés ont été interdits en tant que pesticides en Europe (diuron, isoproturon, terbutryne), ce qui peut influencer sur les niveaux de concentrations retrouvés.

Tableau 4 – Concentrations en ng/L (min-max) des biocides dans les retombées atmosphériques totales

Biocides	Concentrations (ng/L)	Type de zone	Pays	Références
Diuron	<LQ-1025	Urbaine	France	Scheyer <i>et al.</i> (2007)
	<LQ-1317	Agricole	France	
	7-1650	Urbaine	France	Zgheib (2009)
	<20	Urbaine	France	Bressy (2010)
Isoproturon	<10-140	Urbaine	France	Zgheib (2009)
	<10-50	Urbaine	France	Bressy (2010)
Terbutryne	0,3-10	Urbaine	Singapour	Zhang <i>et al.</i> (2018)
Carbendazime	<500	nd	Chine	Wu <i>et al.</i> (2009)
Propiconazole	<0,063-90	Agricole	Canada	Kurt-Karakus <i>et al.</i> (2011)
Thiabendazole	<1000	nd	Chine	Wu <i>et al.</i> (2009)
Tébuconazole	50-2000	Agricole	États-Unis	Potter & Coffin (2017)
Mécoprop	<LQ-123	Urbaine	France	Scheyer <i>et al.</i> (2007)
	<LQ-904	Agricole		

nd : information non disponible.

<LQ signifie inférieure à la limite de quantification, valeur non indiquée dans la publication.

II.3.1.2 Contamination des eaux de ruissellement

Quelques études réalisées en laboratoire reportent les concentrations de biocides dans les eaux de ruissellement de façades (Burkhardt *et al.*, 2011, 2012; Bollmann *et al.*, 2016, 2017b; Van de Voorde *et al.*, 2012). Les concentrations étaient généralement de l'ordre de quelques mg/L au début de l'expérience (juste après l'application de l'enduit ou de la peinture contenant des biocides) et de l'ordre de dizaines de µg/L à la fin. Par exemple, Burkhardt *et al.* (2011) ont mesuré les concentrations de diuron et de carbendazime dans des eaux ayant ruisselé sur des murs artificiels recouverts d'enduits et de peintures au début et à la fin d'une expérience représentant 80 événements pluvieux artificiels (l'équivalent de 6 ans de pluie sur le Plateau Suisse, soit 6800 mm). Au début, les concentrations mesurées étaient de 7 mg/L pour le diuron et 0,7 mg/L pour la carbendazime. A la fin de l'expérience, les concentrations étaient respectivement de 70 et 40 µg/L, soit deux ordres de grandeur inférieurs. Burkhardt *et al.* (2012) ont également exposé des panneaux en extérieur. Le diuron a été quantifié dans les eaux de ruissellement entre 10 et 25 mg/L au cours des premiers mois et à environ 2 mg/L après une année d'exposition. La terbutryne a été mesurée dans les eaux de ruissellement à des concentrations similaires dans les études de Burkhardt *et al.* (2012) et Bollmann *et al.* (2016) : entre 1 et 5 mg/L au cours des premiers mois et moins de 1 mg/L après une année d'exposition. La déséthyl-terbutryne, produit de transformation commun à la cybutryne et la terbutryne, a aussi été détectée jusqu'à 12 mg/L

(Burkhardt *et al.*, 2012). Les quatre principaux produits de dégradation de la terbutryne ont été détectés par Bollmann *et al.* (2016), entre 0,05 et 1,5 mg/L. Enfin, l'OIT a été mesurée dans les eaux de ruissellement de façade entre 20 µg/L et 14 mg/L par Bollmann *et al.* (2017b) ainsi que six de ses produits de dégradation, jusqu'à 8,8 mg/L pour l'acide n-octyl oxamique.

Dans les eaux de ruissellement de toiture, la concentration de mécoprop varie entre 1,5 et 4 µg/L et de très fortes concentrations (500 µg/L) ont été mesurées après de longues périodes sans pluie en été. Des concentrations similaires ont été retrouvées par Burkhardt *et al.* (2011), de quelques µg/L à 400 µg/L. Concernant les benzalkoniums, Van de Voorde *et al.* (2012) ont exposé en extérieur des bancs d'essais de toiture en tuiles sur lesquelles un produit anti-mousse, contenant des benzalkoniums, a été appliqué. Les concentrations (somme des benzalkoniums C12 et C14) dans les eaux de ruissellement à l'aval de la toiture ont atteint 5 à 27 mg/L dans les premiers millimètres de pluie, en fonction du matériau. Cette concentration a rapidement diminué par la suite mais 5 à 7 mois ont tout de même été nécessaires pour que la concentration mesurée soit inférieure à l'indice EC50 des poissons, qui est de 280 µg/L (USEPA, 2006). Après une année de pluie (640 mm de pluie à Paris), les concentrations mesurées dans les eaux de ruissellement des toitures étaient encore supérieures à 4 µg/L.

II.3.1.3 Contamination des rejets urbains de temps de pluie

La présence des biocides dans les RUTP a été beaucoup moins étudiée que celle dans les eaux usées, les rejets de STEU ou dans les eaux de surface. Cependant, il a été montré que les biocides pouvaient contaminer ces eaux par temps de pluie en raison de la lixiviation des matériaux de construction (Jungnickel *et al.*, 2008; Schoknecht *et al.*, 2009; Singer *et al.*, 2010; Burkhardt *et al.*, 2011; Bollmann *et al.*, 2014a). Peu d'études font état de la contamination des eaux pluviales ou des rejets de déversoirs d'orage par les biocides (tableau 5) et la plupart ne concernent que les biocides également utilisés en tant que pesticides (phénylurées, triazines, azoles, carbendazime, mécoprop). Dans les eaux pluviales, les concentrations vont de quelques dizaines à quelques milliers de ng/L. Selon les données reportées dans le tableau 5, le diuron, la carbendazime, le mécoprop et l'isoproturon ont été détectés avec les plus hautes concentrations parmi les biocides étudiés, jusqu'à 12 µg/L pour le diuron. Il est intéressant de noter que les concentrations mesurées dans les eaux de ruissellement de bâtiment sont de l'ordre du mg/L et sont donc très supérieures à celles retrouvées dans les eaux pluviales. Cette observation suggère une dilution significative des biocides dans les eaux pluviales par les eaux ruissellement sur les autres surfaces urbaines non contaminées par les biocides (routes par exemple), une infiltration dans le cas de surface perméable ou encore une dégradation des composés.

Deux études se sont intéressées au transfert des biocides du bâtiment au milieu récepteur (Burkhardt *et al.*, 2011; Wicke *et al.*, 2015). Burkhardt *et al.* (2011) ont comparé les concentrations du diuron, de la terbutryne, de la carbendazime et du mécoprop dans les eaux de ruissellement et à trois niveaux du réseau d'eaux pluviales : (i) un bassin versant de 0,5 ha inclus dans (ii) un bassin versant de 11 ha et (iii) le point de rejet des eaux pluviales dans la rivière. Le diuron a été dilué entre le ruissellement sur le bâti et le point de rejet. Pour les trois autres biocides, les concentrations étaient du même ordre de grandeur au niveau des trois points de prélèvements.

Tableau 5 – Concentrations en ng/L (min-max) des biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction dans des eaux pluviales strictes (EP) et des rejets de déversoirs d'orage (DO)

Biocides	EP	DO	Pays	Référence
Carbendazime	<20-1500 45 <3-1568	15-42	Allemagne Danemark France Allemagne	Wicke <i>et al.</i> (2015) Bollmann <i>et al.</i> (2014b) Gasperi <i>et al.</i> (2013) Launay <i>et al.</i> (2016)
Isothiazolinones	<4		France	Gasperi <i>et al.</i> (2013)
BIT	<30-1600		Allemagne	Wicke <i>et al.</i> (2015)
OIT	<4 <30-60 <0,77-67		France Allemagne Allemagne	Gasperi <i>et al.</i> (2013) Wicke <i>et al.</i> (2015) Hensen <i>et al.</i> (2018)
Diuron	<10-55 <5-11997 30-1750 40-80 <30-600 <0,39-4,9	480 90-1600 68-681 43-81	Danemark France France France Allemagne Allemagne Suisse Allemagne	Birch <i>et al.</i> (2011) Gasperi <i>et al.</i> (2013) Zgheib <i>et al.</i> (2012) Bressy (2010) Launay <i>et al.</i> (2016) Wicke <i>et al.</i> (2015) Burkhardt <i>et al.</i> (2007) Hensen <i>et al.</i> (2018)
Isoproturon	<10-44 <5-1017 <10-140 50 <30-120	200 <60 25-180	Danemark France France France Allemagne Allemagne	Birch <i>et al.</i> (2011) Gasperi <i>et al.</i> (2013) Zgheib <i>et al.</i> (2012) Bressy (2010) Launay <i>et al.</i> (2016) Wicke <i>et al.</i> (2015)
Cybutryne	52 <4 <20-20		Danemark France Allemagne	Bollmann <i>et al.</i> (2014b) Gasperi <i>et al.</i> (2013) Wicke <i>et al.</i> (2015)
Terbutryne	<4 <10-360	<60-160 9-210	France Allemagne Allemagne	Gasperi <i>et al.</i> (2013) Launay <i>et al.</i> (2016) Wicke <i>et al.</i> (2015)
Terbuthylazine	<10 <30-260	200	Danemark Allemagne	Birch <i>et al.</i> (2011) Wicke <i>et al.</i> (2015)
Propiconazole	40 <60-210		France France	Bressy (2010) Gasperi <i>et al.</i> (2013)
Tébuconazole	<20-90		Allemagne	Wicke <i>et al.</i> (2015)
Mécoprop	<20-6900 <1-10	100-378	Allemagne France Allemagne	Wicke <i>et al.</i> (2015) Gasperi <i>et al.</i> (2013) Launay <i>et al.</i> (2016)

À l'exutoire du bassin versant, les concentrations médianes étaient de l'ordre de 100 ng/L pour les trois composés mais pouvaient atteindre 2, 1 et 10 µg/L pour la terbutryne, la carbendazime et le mécoprop, respectivement. Dans le cadre du projet OgRe (Wicke *et al.*, 2015), la qualité des eaux pluviales issues de différents quartiers de Berlin (vieux bâtiments, nouveaux bâtiments, zones commerciale, résidentielle ou routière) a été suivie pendant une année. Les concentrations de diuron, terbutryne, carbendazime et mécoprop étaient plus élevées dans le quartier composé de vieux bâtiments, en raison de récentes rénovations. Une forte corrélation a été établie entre les concentrations du diuron et de la carbendazime et le nombre de façades avec un revêtement (enduit, peinture). La concentration de la terbutryne et la proportion de toits étaient corrélées, en raison de son utilisation dans les peintures pour toiture. Enfin, le mécoprop a été détecté dans

l'ensemble des quartiers. En effet, il a été constaté que des membranes en béton contenant du mécoprop étaient utilisés même lorsque la protection contre la croissance de racines n'était pas nécessaire.

Dans les déversoirs d'orage (DO), les données sont moins nombreuses et seule la concentration du diuron dépasse 1 µg/L. Les concentrations des autres composés se situent entre une dizaine et une centaine de ng/L.

II.3.1.4 Concentrations en entrée et sortie de STEU par temps sec et temps de pluie

Les rejets de STEU peuvent être une source majeure de contamination du milieu aquatique en raison de traitements encore inadaptés à certains micropolluants (Kahle *et al.*, 2008; Stamatis *et al.*, 2010; Geissen *et al.*, 2015; Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2009; Mailler *et al.*, 2015; Guillossou *et al.*, 2019). Les concentrations des biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction et aussi utilisés en tant que pesticides en entrée (E) et en sortie (S) de STEU sont présentées sur la figure 5.

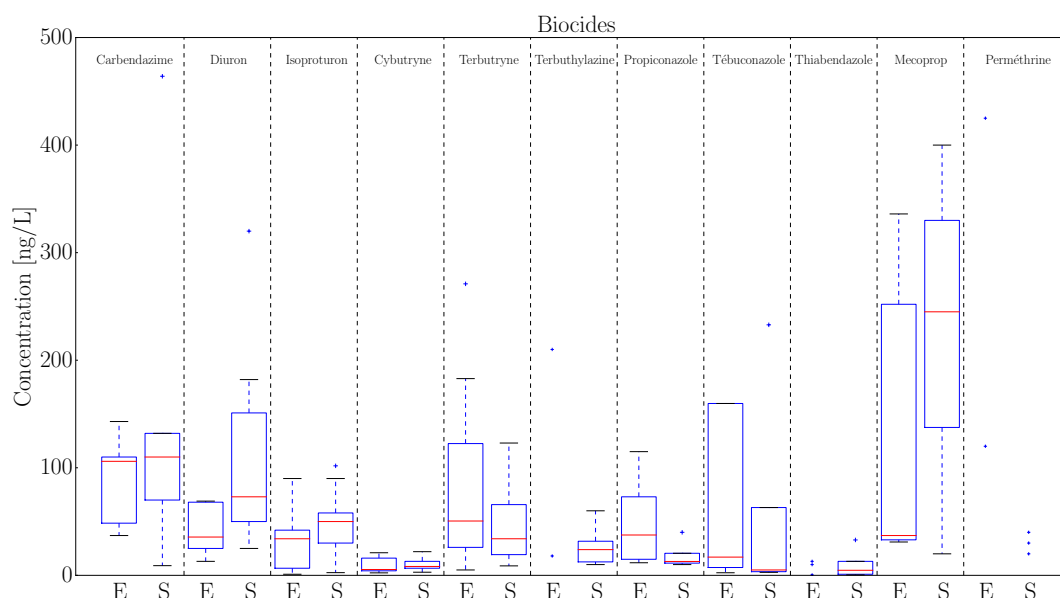


FIGURE 5 – Concentrations des biocides utilisés dans les matériaux de construction et en tant que pesticides dans les eaux en entrée (E) et sortie (S) de STEU.

Références : Ollers *et al.* (2001); Kupper *et al.* (2006); Gómez *et al.* (2007); Kahle *et al.* (2008); Bartelt-Hunt *et al.* (2009); Benvenuto *et al.* (2010); Morasch *et al.* (2010); Singer *et al.* (2010); Stamatis *et al.* (2010); Chen *et al.* (2012); Wick *et al.* (2010); Clara *et al.* (2012); Gros *et al.* (2012); Barco-Bonilla *et al.* (2013); Campo *et al.* (2013); Margot *et al.* (2013); Masiá *et al.* (2013); Luft *et al.* (2014); Bollmann *et al.* (2014b); Mailler *et al.* (2015); Launay *et al.* (2016); Peris-Vicente *et al.* (2016); Wluka *et al.* (2016)

Les données sont assez nombreuses, notamment concernant les triazines et les phénylurées. Les valeurs moyennes en entrée et en sortie de STEU sont peu différentes. Elles sont du même ordre de

grandeur, allant de quelques ng/L à quelques centaines de ng/L. En moyenne, les concentrations de biocides dans les rejets peuvent même dépasser celles en entrée de STEU, notamment pour les phénylurées, la carbendazime et le mécoprop. Pour la plupart de ces micropolluants, les taux d'abattement en STEU sont faibles et peuvent même être négatifs (tableau 6).

Tableau 6 – Exemples de taux d'abattement des biocides en STEU

Biocides	Taux d'abattement (%)	Références
Diuron	-19	Guillossou <i>et al.</i> (2019)
	10	Margot <i>et al.</i> (2013)
	-10/-22	Clara <i>et al.</i> (2012)
	44	Singer <i>et al.</i> (2010)
	-9/-168	Wick <i>et al.</i> (2010)
Isoproturon	27	Margot <i>et al.</i> (2013)
	63	Singer <i>et al.</i> (2010)
	-49/-660	Wick <i>et al.</i> (2010)
OIT	78	Chen <i>et al.</i> (2012)
DCOIT	15	Chen <i>et al.</i> (2012)
Terbutryne	49	Margot <i>et al.</i> (2013)
	72	Singer <i>et al.</i> (2010)
	-8/-6	Wick <i>et al.</i> (2010)
Cybutryne	34	Margot <i>et al.</i> (2013)
	52	Singer <i>et al.</i> (2010)
	-5	Wick <i>et al.</i> (2010)
Terbuthylazine	24	Singer <i>et al.</i> (2010)
	-83	Wick <i>et al.</i> (2010)
Carbendazime	2	Margot <i>et al.</i> (2013)
	-4	Chen <i>et al.</i> (2012)
	36	Singer <i>et al.</i> (2010)
	-17/38	Wick <i>et al.</i> (2010)
Thiabendazole	0	Chen <i>et al.</i> (2012)
	0	Wick <i>et al.</i> (2010)
Propiconazole	28	Margot <i>et al.</i> (2013)
	60	Stamatis <i>et al.</i> (2010)
	13	Wick <i>et al.</i> (2010)
Tébuconazole	28	Wick <i>et al.</i> (2010)
Mécoprop	29	Margot <i>et al.</i> (2013)
	-11	Singer <i>et al.</i> (2010)
	19/-94	Wick <i>et al.</i> (2010)

Deux valeurs sont indiquées pour Wick *et al.* (2010) et Clara *et al.* (2012), correspondant à deux STEU différentes.

Des concentrations élevées de perméthrine ont été observées dans deux études (Kupper *et al.*, 2006; Gómez *et al.*, 2007) et peuvent être expliquées en raison de l'utilisation très courante de cette molécule en tant qu'insecticides, dans les traitements anti-poux (Başer *et al.*, 2003) ou traitements anti-mites pour la laine (Friedman *et al.*, 1979; Ingham *et al.*, 2012) par exemple. La figure révèle également des variations significatives de concentrations pour un même biocide, notamment en raison des différents traitements possibles, de la taille du bassin versant où la station est implantée (de 1 500 à 1 000 000 équivalent-habitants ici), des utilisations locales des biocides ou encore des conditions climatiques variées. Bollmann *et al.* (2014a) ont comparé l'occurrence de treize biocides (triazines, carbamates, isothiazolinones, phénylurées, triazoles et mécoprop) dans les eaux usées de temps sec et de temps de pluie. Les niveaux de concentration étaient similaires dans les deux cas, ce qui signifie que la plupart des composés ont été émis par temps sec et par

temps de pluie. Quelques différences ont tout de même été observées : le mécoprop et l'isoproturon étaient uniquement liés au temps de pluie. La terbutryne, la carbendazime et le diuron étaient principalement émis par temps de pluie et le tébuconazole a été émis de la même manière dans les deux cas. Cette étude a donc montré que le ruissellement sur les surfaces urbaines, en particulier les matériaux de construction, peut être une source significative de biocides dans les eaux, même si les apports domestiques peuvent être majoritaires. Elle a ainsi mis en évidence la difficulté d'identifier l'ensemble des sources d'émission de biocides dans le milieu.

Peu de données sont disponibles dans les eaux usées et les rejets de STEU concernant les autres biocides, non utilisés en tant que pesticides. Elles sont reportées dans le tableau 7.

Tableau 7 – Concentrations en ng/L (min-max) des isothiazolinones et des ammoniums quaternaires dans les eaux usées en entrée et sortie de STEU

Biocides	Entrée de STEU ($\mu\text{g/L}$)	Sortie de STEU ($\mu\text{g/L}$)	Pays	Références
MIT		<0,04	Pays-Bas	Speksnijder <i>et al.</i> (2010)
BIT	<0,1	<0,05	Allemagne	Wick <i>et al.</i> (2010)
	1,7-3,2	<0,11	Allemagne	Rafoth <i>et al.</i> (2007)
	<0,002	<0,001	Chine	Chen <i>et al.</i> (2012)
	<0,8		Danemark	Bollmann <i>et al.</i> (2014a)
CMIT		<0,03	Pays-Bas	Speksnijder <i>et al.</i> (2010)
OIT	<0,01-0,012	<0,005	Allemagne	Wick <i>et al.</i> (2010)
	<0,04	<0,02	Allemagne	Rafoth <i>et al.</i> (2007)
	0,002-0,003	0,0004-0,0006	Chine	Chen <i>et al.</i> (2012)
	<0,2		Danemark	Bollmann <i>et al.</i> (2014a)
DCOIT	<0,01	<0,005	Allemagne	Wick <i>et al.</i> (2010)
	<0,03	<0,02	Allemagne	Rafoth <i>et al.</i> (2007)
	0,005-0,006	0,003-0,006	Chine	Chen <i>et al.</i> (2012)
	<0,001		Danemark	Bollmann <i>et al.</i> (2014a)
$\Sigma\text{BZK (C12-C18)}$	22-307	0,09-1,6	Autriche	Clara <i>et al.</i> (2007)
	<0,006-3460	0,1-6,6	Autriche	Kreuzinger <i>et al.</i> (2007)
	38-252	0,2-3,5	Autriche	Martínez-Carballo <i>et al.</i> (2007b)
	420	<10	France	Deborde <i>et al.</i> (2016)
	<0,008-3,7		États-Unis	Ferrer & Furlong (2001)
DDAC	13-200	0,06-0,8	Autriche	Clara <i>et al.</i> (2007)
	<0,006-210	0,02-0,9	Autriche	Kreuzinger <i>et al.</i> (2007)
	13-41	0,004-0,9	Autriche	Martínez-Carballo <i>et al.</i> (2007b)
	46-930	<30	France	Deborde <i>et al.</i> (2016)

De manière générale, les ammoniums quaternaires ont été peu étudiés dans les eaux. En entrée et en sortie de STEU, les concentrations de benzalkonium (BZK) et DDAC sont du même ordre de grandeur. Elles dépassent systématiquement $1 \mu\text{g/L}$ et peuvent aller jusqu'à quelques centaines de $\mu\text{g/L}$ dans les eaux usées. Dans les rejets de STEU, les concentrations sont inférieures, souvent entre une dizaine et une centaine de ng/L , pouvant ainsi excéder la valeur de la concentration prédite sans effet ($0,4 \mu\text{g/L}$ en moyenne pour les benzalkoniums). Concernant les isothiazolinones, seules cinq études, présentées dans le tableau 7, ont mesuré leurs concentrations en entrée et sortie de STEU, ce qui met en avant un réel manque de données sur ces composés. Deux études ont relevé des concentrations supérieures à $1 \mu\text{g/L}$ dans les influents de STEU (Rafoth *et al.*, 2007; Baranowska & Wojciechowska, 2013). Les autres études font état d'une

faible contamination des différentes eaux (de l'ordre de quelques ng/L) ou ne détectent pas ces composés en raison de difficultés analytiques. Par exemple, la limite de détection de la BIT est de 85 ng/L dans l'étude de Rafoth *et al.* (2007) et celle de quantification est de 100 ng/L dans l'étude de Wick *et al.* (2010).

II.3.1.5 Discussion sur les transferts de biocides vers le milieu récepteur

Afin de discriminer les sources de biocides dans les DO (domestiques ou surfaces urbaines), les concentrations mesurées dans les eaux de DO peuvent être mises au regard de celles retrouvées dans les eaux usées non traitées de temps sec et les eaux pluviales, le DO étant un mélange d'eaux usées et d'eaux pluviales. Pour la plupart des biocides, les niveaux de concentrations mesurées dans les trois matrices sont similaires, ce qui suggère que les rejets urbains de temps de pluie mais aussi de temps sec contaminent le milieu récepteur. Pour certains biocides, les concentrations dans les DO sont proches de celles dans les eaux en entrée de STEU (carbendazime, terbutryne, terbuthylazine). Les apports des eaux pluviales et des eaux usées seraient donc du même ordre de grandeur. Les concentrations sont parfois plus élevées dans les DO que dans les eaux usées (diuron, isoproturon, propiconazole, mécoprop). Les surfaces urbaines, en particulier les bâtiments, semblent donc être une voie d'introduction significative de ces biocides dans les DO et *in fine* dans les eaux de rivière. La comparaison des concentrations est une première approche pour estimer la contribution des deux voies de transfert à la contamination du milieu récepteur. Cependant, il serait plus significatif de comparer des données de flux (ponctuels et annuels) mais peu de données sont actuellement disponibles dans la littérature. Seul le projet OgRe (Wicke *et al.*, 2015) reporte quelques valeurs de flux massiques de biocides rejetés dans la rivière par les eaux pluviales de Berlin. Le flux du mécoprop a ainsi été estimé à 106 kg/an, celui de la carbendazime à 10 kg/an et ceux du diuron et de la terbutryne ont été estimés à moins de 10 kg/an.

II.3.2 Contamination du milieu récepteur par les biocides utilisés dans les matériaux de construction

II.3.2.1 Eaux de rivière

Le tableau 8 reporte les concentrations détectées dans les eaux de surfaces des biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction. La plupart des biocides qui ont été détectés ou quantifiés dans les eaux de surface l'ont été dans le monde entier. Les campagnes d'échantillonnage étaient rarement réalisées par temps de pluie. Les données sont manquantes pour les composés non mentionnés dans ce tableau tels que les isothiazoliones et les benzalkoniums. Les concentrations sont de l'ordre de quelques ng/L ou quelques dizaines de ng/L. Cependant, le diuron, l'isoproturon, la terbuthylazine, la perméthrine et le mécoprop ont été détectés à des concentrations dépassant le µg/L, jusqu'à 8,6 µg/L, 5,5 µg/L, 12,6 µg/L, 1,7 µg/L et 1,8 µg/L respectivement.

Seules quelques études ont reporté les niveaux de concentration des benzalkoniums et du DDAC dans les eaux de surface. Ces dernières vont de quelques ng/L à plus de 50 µg/L (Ding &

Liao, 2001; Ferrer & Furlong, 2001; Kreuzinger *et al.*, 2007). De la même manière, l'occurrence des isothiazolinones dans l'environnement a été peu étudiée. Les concentrations sont souvent en-dessous des limites de détection ou quantification (Rafoth *et al.*, 2007; Speksnijder *et al.*, 2010; Wick *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2012). Cependant, des concentrations élevées de CMIT (supérieures à 5 µg/L) ont été reportées par Baranowska & Wojciechowska (2013). De plus, Bürgi *et al.* (2009) ont classé la BIT et l'OIT comme étant hautement toxiques et ont estimé leurs concentrations dans les eaux de surface en Suisse entre 0,1 et 1 µg/L.

La contamination des eaux de surface est supposée être inférieure d'un ordre de grandeur à celle des rejets urbains en raison de l'effet de dilution (Gros *et al.*, 2007). Cependant, en comparaison avec les concentrations dans les eaux pluviales ou les rejets de STEU, les valeurs peuvent être du même ordre de grandeur (tableau 5 et figure 5). Par exemple, les concentrations moyennes de carbendazime se situent entre 9 et 530 ng/L dans les rejets de STEU et entre 1 et 610 ng/L dans les eaux de surface. Cette observation met en évidence la présence d'autres sources de biocides dans le milieu que les STEU. Par ailleurs, une variabilité significative est observée. Les concentrations mesurées dépendent, en effet, de multiples paramètres (Köck-Schulmeyer *et al.*, 2012) :

- La localisation du point de prélèvement : par exemple, certains composés sont plus fréquemment détectés et à des concentrations plus élevées près des points de rejets de STEU (Loos *et al.*, 2010; Singer *et al.*, 2010; Bonvin *et al.*, 2011).
- La période de l'année : les concentrations des biocides également utilisés en tant que pesticides peuvent être plus élevées durant la période d'application des pesticides (Quednow & Püttmann, 2007; Wittmer *et al.*, 2011a; Kalogridi *et al.*, 2014; Antić *et al.*, 2015).
- Les conditions hydrologiques et météorologiques (débit et pluie) : au Portugal, Palma *et al.* (2014) ont, par exemple, observé de plus importantes concentrations pour plusieurs pesticides, notamment le diuron, l'isoproturon, la terbuthylazine et le mécoprop, après les premières pluies de l'hiver. Aussi, au cours du projet OgRe (Wicke *et al.*, 2015), des eaux de surface d'une rivière en Allemagne ont été prélevées par temps sec et temps de pluie. Les biocides étudiés étaient principalement corrélés au temps de pluie. En moyenne, le mécoprop a été mesuré à 240 ng/L, la terbutryne et le diuron à 50 ng/L. L'OIT n'a été détecté qu'au cours de deux événements pluvieux mais la concentration mesurée a atteint 1,2 µg/L en décembre 2014.

Quelques études ont observé une tendance à la diminution des concentrations au fur et à mesure des années en raison d'interdictions ou de changements de pratiques en agriculture (Botta *et al.*, 2012; Köck-Schulmeyer *et al.*, 2012; Palma *et al.*, 2014; Ccanccapa *et al.*, 2016; DRIEE, 2016). Au contraire, Palma *et al.* (2014) ont reporté de plus grandes concentrations en terbuthylazine dans des eaux de surface au cours des années 2011-2012 comparées aux années 2006-2007 et Quednow & Püttmann (2007) n'ont observé aucune diminution de la concentration de la terbutryne entre 2003 et 2006 malgré son interdiction en tant que pesticide en 2003. Ces résultats pourraient être dus à l'utilisation de stocks de produits pesticides après une interdiction, à la rémanence de ces composés dans les sols qui continuent donc à contaminer les eaux ou encore à la présence d'autres sources locales de ces composés liées à leurs utilisations en tant que biocides.

Tableau 8 – Concentrations en ng/L (min-max) des biocides dans les eaux de surface

	France	Allemagne	Espagne	Suisse	Europe	Amérique du Nord	Brésil	Chine	Australie	Tanzanie
Diuron	20-5600	2-41	7,5-8551	1,1-310	ND-290	<1-910	<8	26-51		
Isoproturon	10-61	<1-115	2,4-9,1	1,1-5500	1-340					
Terbutryne	10	5,3-5600	0,9-30,5	ND-50	1-22	<10			1-22	
Cybutryne		0,9-12		ND-6	0,1	<7	7,7-15,9			
Terbuthylazine	10	2,3-372	0,1-12597	5-40	ND-254		102			
Carbendazime	1	ND-116	0,04-11,6	2,9-206	ND-269	21-360	<8	6,6-610		
IPBC		<5		<30						
Thiabendazole		0,1-21	ND-1		ND-53	ND-153		ND		170
Tébuconazole	14	2,2-12	1,7-15,4	1,9-86	ND-120	<3-53	5,6-61		21	
Propiconazole	12	4,2-7		1,9-65	ND-44	<3-291		10	2-22	
Perméthrine	14				ND-97	ND-1650		370		
Mécoprop	5-30	3-147		4-1750	1,7-30	5,1-94				
Références	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J

A : DRIEE (2016) ; Botta *et al.* (2012) ; Blanchoud *et al.* (2004)**B** : Reentisma *et al.* (2013) ; Wick *et al.* (2010) ; Van Pinxteren *et al.* (2009) ; Loos *et al.* (2010) ; Quednow & Püttmann (2007) ; Wluka *et al.* (2016)**C** : Ccaccapa *et al.* (2016) ; Herrero-Hernández *et al.* (2013) ; Köck-Schulmeyer *et al.* (2013) ; Masiá *et al.* (2013) ; Claver *et al.* (2006) ; Campo *et al.* (2013) ; Benvenuto *et al.* (2010)**D** : Moschet *et al.* (2015) ; Bonvin *et al.* (2011) ; Singer *et al.* (2010) ; Wittmer *et al.* (2011a) ; Ollers *et al.* (2001)**E** : Vorkamp *et al.* (2014) ; Matamoros *et al.* (2012) ; Kalogridi *et al.* (2014) ; Stamatis *et al.* (2010) ; Benvenuto *et al.* (2010) ; Palma *et al.* (2014) ; Chitescu *et al.* (2015) ; Antić *et al.* (2015) ; Emelogu *et al.* (2013) ; Stupaničev *et al.* (2017)**F** : Struger *et al.* (2011) ; Metcalfe *et al.* (2016) ; Murray *et al.* (2010) ; Battaglin *et al.* (2011) ; Bartelt-Hunt *et al.* (2009)**G** : Caldas *et al.* (2013) ; Robles-Molina *et al.* (2014)**H** : Chen *et al.* (2012) ; Heeb *et al.* (2012)**I** : Allinson *et al.* (2015)**J** : Kishimba (2004)

Les niveaux de contamination des eaux de surface par les biocides aussi utilisés en tant que pesticides semblent bien connus. Les points de prélèvement sont d'ailleurs régulièrement situés dans des zones rurales. Cependant, les données sont encore insuffisantes, au niveau local, concernant de nombreux biocides pour permettre l'évaluation de l'impact environnemental, notamment concernant les isothiazolinones, les ammoniums quaternaires, le bronopol ou encore le ZnPt. Afin d'évaluer un potentiel risque pour les populations aquatiques, les concentrations mesurées doivent être comparées à des valeurs seuils, telles que les concentrations prédites sans effet (PNEC).

Des normes de qualité environnementale (NQE) dans le domaine de l'eau ont été établies par la Directive 2008/105/CE¹ concernant les substances prioritaires listées par la DCE et sont définies comme la concentration à ne pas dépasser en moyenne sur l'année. Dans le cadre de ce travail, seuls quatre biocides sont concernés par cette directive. Les NQE du diuron, de l'isoproturon, de la terbutryne et de la cybutryne ont été fixées à 200, 300, 65 et 2,5 ng/L respectivement. D'après le tableau 8, ces valeurs peuvent être ponctuellement dépassées. Par ailleurs, la Directive 98/83/CE² relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine a défini deux valeurs seuil de concentrations à ne pas dépasser dans ces eaux : 100 ng/L pour chaque pesticide individuellement, 500 ng/L pour la somme des pesticides dans les eaux traitées et 5 µg/L pour la somme des pesticides dans les eaux brutes. Ces valeurs ne sont que rarement dépassées. Cependant, seul un nombre restreint de pesticides est analysé au cours des études. Il est donc difficile de conclure quant à la concentration totale de pesticides.

Un grand nombre de micropolluants ont été suivis dans le bassin Seine-Normandie. Parmi eux, le diuron et l'isoproturon ont été mesurés à des concentrations allant en moyenne de 0,01 à 1,5 µg/L et de 0,01 à 2,1 µg/L, respectivement, entre 2012 et 2015, avec des concentrations maximales dépassant 10 µg/L. Ces valeurs sont donc bien au-dessus des NQE et des seuils établis par la Directive 98/83/EC.

Les valeurs de concentrations prédites sans effet (PNEC), les concentrations efficaces médianes pour les *daphnia magna* (EC50) ainsi que les facteurs de bioconcentration (BCF) des biocides identifiés sont reportés dans le tableau 9. Concernant les PNEC, les valeurs vont de 0,47 ng/L (perméthrine) à 44 µg/L (mécoprop). Par comparaison avec l'atrazine, substance prioritaire de la DCE et au mode d'action similaire, seuls cinq biocides ont des valeurs de PNEC supérieures à celle de l'atrazine. La plupart des biocides ont donc un impact sur les organismes aquatiques à de plus faibles concentrations que l'atrazine. Or, seuls quatre de ces composés (diuron, isoproturon, terbutryne, cybutryne) sont concernés par la DCE. Dans les eaux de surface, les concentrations de quelques biocides peuvent dépasser leurs PNEC. C'est le cas des benzalkoniums, la carbendazime, la CMIT, le diuron, l'isoproturon, la terbuthylazine, la perméthrine, la cybutryne et la terbutryne. La concentration en benzalkoniums peut même dépasser jusqu'à 100 fois la PNEC. Ces substances représentent donc un risque pour les organismes aquatiques.

Par ailleurs, il est important de noter que ces valeurs de référence ne prennent pas en compte les possibles effets synergiques entre les différents composés alors que de nombreuses études en ont

1. Directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, *Journal Officiel* du 24/12/2008, L 348, p. 84-97

2. Directive 98/83/CE du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, *Journal Officiel* du 05/12/1998 L 330, rectifié par le *Journal Officiel* du 20/04/2001, L 111

reportés sur les organismes aquatiques concernant les mélanges de pesticides ou biocides (Adam *et al.*, 2009; Christen *et al.*, 2014; Hua & Relyea, 2014; Gandar *et al.*, 2017; Gamet-Payraastre & Lukowicz, 2017; Lukowicz *et al.*, 2018).

Les valeurs de EC50 se situent entre 1,47 µg/L et 21,2 mg/L. La bioconcentration est définie par l'accumulation dans un organisme d'une substance chimique présente dans son environnement et est évaluée par le facteur de bioconcentration (BCF). La plupart des biocides identifiés ont de faibles BCF (< 100) et n'ont donc pas tendance à s'accumuler dans les organismes.

Tableau 9 – Écotoxicologie des principaux biocides cités

Biocide	PNEC (µg/L)	EC50 daphnies 48h (mg/L)	BCF ^c
Diuron	0,02 ^a	8,4 ^b	2
Isoproturon	0,021 ^c	1 ^b	3,6
MIT	3,9 ^d	0,16 ^{e*}	3,16
BIT	-	0,85 ^f	3,16
CMIT	0,049	0,16 ^{*e}	<54
OIT	0,013 ^g	0,32 ^e	19,21
DCOIT	0,008 ^g	0,0052 ^e	108,6
BZK (C12-C16) (C12)	0,415 ^h 0,04 ^j	0,041 ⁱ	70,79
DDAC	0,38 ^j	0,062 ^k	81
Terbutryne	0,034 ^a	2,6 ^l	41,47
Cybutryne	0,001 ^a	2,4 ^l	250
Terbuthylazine	0,06 ^m	21,2 ^l	34
Carbendazime	0,034 ^a	0,087 ^m	27
IPBC	0,026 ^g		19,33
Thiabendazole	1,2 ⁿ	0,81 ⁿ	96,45
Tébuconazole	1 ^o	4 ^b	78
Propiconazole	6,8 ^o	4,8 ^b	180
Bronopol	3 ^p	1 ^b	1 ^q
Mécoprop	44 ^a	200 ^a	3,16 ^a
ZnPT	0,0026 ^g	0,034 ^e	-
Atrazine	0,6 ^a	0,05 ^o	7,7

(a) Burkhardt *et al.* (2011) (b) PAN Pesticide Database, www.pesticideinfo.org (c) Ekblad (2014) (d) Rapport d'évaluation de la C(M)MI/MIT, type de produit 6, Règlement EU 528/2012, <https://echa.europa.eu/documents/10162/40ce0f3a-0302-5550-98f5-fa1745239bd6> (e) Paulus (2005) (f) Fiche de données sécurité www.nautiel.es/wp-content/uploads/2014/05/Bio-Microdor-66_375-V6-FDS-EN-Nautiel.pdf (g) Burkhardt *et al.* (2009) (h) Rapport d'évaluation des chlorures d'alkyldiméthylbenzyl ammonium (C12-C16), type de produit 8, Règlement EU 528/2012, <https://echa.europa.eu/documents/10162/b9030b10-c8af-211b-456a-4f4b11d509b7> (i) Kreuzinger *et al.* (2007) (j) Uhl *et al.* (2005) (k) Rapport d'évaluation du chlorure de didécyl diméthyl ammonium (DDAC), type de produit 8, Règlement EU 528/2012, <https://echa.europa.eu/documents/10162/81fb9122-9b96-d284-cbdd-f3e28ba67632> (l) Pesticide Properties Database, University of Hertfordshire, sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/ (m) Portail des substances chimiques de l'INERIS, www.ineris.fr/substances/fr/ (n) Rapport d'évaluation du thiabendazole, type de produit 8, Règlement EU 528/2012, <https://echa.europa.eu/documents/10162/1588e21b-caa4-d212-9df4-c7ea94c168a0> (o) Rapport d'évaluation du propiconazole, type de produit 8, Règlement EU 528/2012, <https://echa.europa.eu/documents/10162/69fb48c9-6852-0711-1943-daaeee1b5a1a> (p) European Chemical Agency, www.echa.europa.eu/fr/search-chemicals (q) Toxnet, <http://toxnet.nlm.nih.gov/>

* Valeur pour mélange CMIT/MIT (3/1)

II.3.2.2 Contamination des eaux souterraines par infiltration

Dans un contexte d'urbanisation croissante, les systèmes d'infiltration se sont multipliés pour une meilleure gestion des eaux pluviales (Tedoldi *et al.*, 2017). Cependant, cette approche pose la question de la contamination des eaux souterraines. Bollmann *et al.* (2014b) ont étudié l'occurrence de quelques biocides utilisés pour la protection des matériaux de construction (terbutryne, cybutryne, carbendazime, mécoprop, isoproturon, diuron, tébuconazole, propiconazole, MIT, BIT, OIT) dans les eaux d'infiltration souterraines d'un réseau séparatif mais aucun de ces composés n'a été détecté.

Plus récemment, Hensen *et al.* (2018) ont étudié le transfert de trois biocides (diuron, OIT et terbutryne) et de leurs produits de dégradation vers les eaux souterraines via des systèmes d'infiltration d'eaux pluviales en milieu urbain. Les eaux sont d'abord infiltrées par des noues (50 cm avec de la végétation et une couche de sable) puis sont temporairement stockées dans des tranchées souterraines (70 cm de gravier) avant de percoler vers les eaux souterraines. Deux bassins versants, composés de zones commerciales et résidentielles, ont été étudiés. Le diuron et son produit de dégradation DCPMU (1-(3,4-dichlorophényl)-3-méthylurée) ont été fréquemment quantifiés (100 % et 82 % respectivement) à des concentrations plus élevées après le système d'infiltration : jusqu'à 8,8 ng/L (augmentation d'un facteur 8) et 7,3 (augmentation d'un facteur 4) respectivement. Les concentrations mesurées dans les eaux souterraines étaient également plus élevées ce qui suggère un relargage continu du diuron et de son produit de dégradation par le sol. Au contraire, l'OIT et la terbutryne ont été moins fréquemment quantifiées après infiltration en raison de leur rétention par le sol ou de leur rapide dégradation dans le sol (Bollmann *et al.*, 2017a). L'OIT et son produit de dégradation, 3-octylthiazol-2(3 H)-one, ont été quantifiés dans peu d'échantillons d'eau souterraine (14 %), avec une concentration maximale de 1,4 ng/L pour l'OIT. Enfin, la terbutryne et son principal produit de dégradation, déscyclopropyl-cybutryne (M1), ont été régulièrement quantifiés avec des concentrations maximales de 7,6 et 3,3 ng/L respectivement.

Ces résultats montrent que le diuron et la terbutryne peuvent contaminer les eaux souterraines *via* les systèmes d'infiltration mais les concentrations mesurées sont bien en-dessous de la valeur seuil (100 ng/L pour un composé seul) établie par la Directive européenne 98/83/CE relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.

Ce qu'il faut retenir sur les biocides dans les eaux urbaines et dans le milieu aquatique récepteur

De manière générale, le nombre d'études reportant les niveaux de concentration des biocides dans les différentes eaux est restreint. Les concentrations des biocides varient en fonction des différentes publications et donc des différents sites d'étude. En entrée de STEU, les concentrations sont généralement de l'ordre d'une centaine de ng/L mais peuvent être significativement supérieures à 1 µg/L pour les benzalkoniums. Dans les rejets de STEU, les concentrations restent du même ordre de grandeur, ce qui met en avant l'insuffisance des traitements actuels, peu adaptés à ce type de composés. Peu de données sont disponibles dans les RUTP, en particulier pour les isothiazolinones et les benzalkoniums. Les valeurs mesurées peuvent pourtant être élevées (supérieures à 1 µg/L pour le diuron, l'isoproturon, la BIT, la carbendazime et le mécoprop), soulignant la nécessité d'acquérir de nouvelles données. Enfin, les niveaux de contamination des eaux de surface par les biocides aussi utilisés en tant que pesticides semblent bien connus. Les points de prélèvement sont d'ailleurs régulièrement situés dans des zones rurales. Cependant, les données sont encore insuffisantes concernant de nombreux biocides, aux niveaux local et urbain, pour permettre l'évaluation de l'impact environnemental, notamment concernant les isothiazolinones, les benzalkoniums, le bronopol ou le pyrithione de zinc. Les concentrations varient selon les études et sont généralement de l'ordre d'une dizaine de ng/L. Les concentrations de plusieurs biocides peuvent excéder les valeurs des PNEC : la carbendazime, la CMIT, le diuron, l'isoproturon, la terbutylazine, la perméthrine, les benzalkoniums et plus occasionnellement la terbutryne et la cybutryne. L'ensemble de ces biocides représente donc un danger pour les populations aquatiques. Cette étude bibliographique a aussi souligné les utilisations diverses des biocides et leur ubiquité dans les eaux en milieu urbain, ce qui rend complexe l'identification de leurs sources.

Chapitre II.4

Conclusions sur la bibliographie et perspectives de recherche

Cette étude bibliographique 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, dichloro-octylisothiazolinone, chlorures de benzalkonium, bromure de dodécyl-diméthyl ammonium, terbutryne, cybutryne, terbuthylazine, carbendazime, butylcarbamate d'iodopropyle, thiabendazole, tébuconazole, propiconazole, bronopol, perméthrine, mécoprop et pyriéthion 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) 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. La plupart des données disponibles concernent les biocides aussi utilisés en tant que pesticides mais restent parcellaires pour les autres substances, en particulier en milieu urbain. Quelques études se sont intéressées aux rejets urbains de temps sec et de temps de pluie et ont montré qu'ils pouvaient contribuer à la contamination du milieu récepteur. Les concentrations reportées dans le chapitre II.3 (page 60) ont montré que, pour les substances surveillées, les niveaux pouvaient être du même ordre de grandeur dans les eaux pluviales, les déversoirs d'orage et les eaux usées, mettant en avant l'utilisation répandue des biocides (pesticides, conservateurs dans les cosmétiques ou les matériaux de construction, désinfectants, etc.) et la difficulté de discriminer leurs origines, en particulier l'importance de la contribution du temps de pluie.

Des solutions techniques et des mesures politiques ont été mises en avant dans cette synthèse bibliographique afin de réduire les émissions de biocides à partir des matériaux de construction et leur transfert vers le milieu récepteur. Plusieurs solutions techniques ont été proposées pour limiter la lixiviation des biocides à partir des façades : (i) l'encapsulation des biocides, (ii) l'ajout

d'une couche de finition sans biocides et (iii) le choix du matériau (par exemple des enduits à base de silicone à la place d'enduits à base d'acrylate). Dans le cas des émissions à partir des toitures, l'utilisation de produits anti-mousse contenant des biocides sur les tuiles devrait être limitée à des fins curatives et non préventives, et limitée en dose.

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 ce travail 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. 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.

De nombreuses données manquantes ont été identifiées, empêchant ainsi 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 :

1. 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 pyriothione de zinc.
 - Plus de données devraient être acquises concernant les isothiazolinones, les benzalkoniums, l'IPBC, le bronopol et le pyriothione 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, comparer des flux massiques serait plus pertinent 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.
2. Concernant les outils disponibles (analytiques, procédures expérimentales, modèles) :
 - Des améliorations concernant les limites de détection et de quantification de certains composés, tels que les isothiazolinones, l'IPBC et le pyriothione de zinc, permettraient leur détection et quantification à l'état de traces dans les eaux.
 - Des méthodes harmonisées pour déterminer les émissions de biocides à partir des

matériaux de construction, telles que la procédure EN 16105¹, sont nécessaires afin de comparer les résultats obtenus d'une étude à l'autre et d'un matériau à l'autre.

- La modélisation est un outil utile pour estimer les flux de biocides des matériaux de construction vers le milieu récepteur. Cependant, les modèles nécessitent de nombreuses informations qui sont souvent non disponibles (volumes de vente, données de consommation, quantité de pluie atteignant les bâtiments et quantité de ruissellement, surface de façades, etc.). De plus, la représentativité des modèles et des données sur lesquelles ils se basent devrait être améliorée en raison de la variabilité des sites d'étude et de la complexité des réseaux d'assainissement.

Ce travail de thèse s'est donc 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.

1. EN 16105 : Paints and Varnishes - Laboratory method for determination of release of substances from coatings in intermittent contact with water, 18 p., CEN 2011

Troisième partie

Mise en place d'une méthodologie de priorisation des biocides

Ces dernières années, la notion de priorisation des substances à surveiller dans le milieu aquatique a émergé en raison de la diversité des composés. En effet, 100 000 substances sont référencées en Europe (Briand *et al.*, 2018). Mais la priorisation des micropolluants est complexe de par les contextes variés des différentes études, la diversité des critères de sélection possibles, les difficultés analytiques liées à leur suivi, etc. La synthèse bibliographique réalisée a montré que les biocides sont des micropolluants encore peu suivis dans l'environnement malgré leur forte toxicité pour les organismes aquatiques et leurs nombreuses utilisations (plus de 800 couples substance/type de produit sont enregistrés en vertu du RPB), notamment en milieu urbain : désinfectants, conservateurs dans les produits cosmétiques ou dans les matériaux de construction, pesticides, etc. De fait, il apparaît nécessaire de prioriser les substances à suivre dans le milieu.

Ce travail s'est intéressé aux RUTP (eaux pluviales, déversoirs d'orage) qui se contaminent par le ruissellement sur les surfaces urbaines telles que les bâtiments. La partie précédente a mis en évidence une liste de 25 biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction sur lesquels un exercice de priorisation a été conduit afin de sélectionner les substances d'intérêt. Cette partie présente, tout d'abord, une synthèse bibliographique sur (i) les méthodologies de priorisation existantes (chapitre III.1) et (ii) les propriétés physico-chimiques et la réglementation associées aux 25 biocides (chapitre III.2). Puis, les critères de sélection de la méthodologie développée sont décrits dans le chapitre III.3. Enfin, ces critères ont été appliqués aux 25 biocides, qui ont ainsi été hiérarchisés en fonction de leurs émissions dans l'environnement, de l'exposition des populations aquatiques ainsi que de leur écotoxicité (chapitre III.4).

Ce chapitre fait l'objet d'une publication à paraître : **Paijens C.**, Bressy A., Frère B. et Moilleron R. Priorisation des biocides émis par les matériaux de construction en vue de leur surveillance dans le milieu aquatique, *Techniques Sciences Méthodes*, sous presse

Chapitre III.1

Méthodologie de priorisation dans la littérature

De récentes études ont présenté des listes de substances priorisées (Bürgi *et al.*, 2009; Dulio & Andres, 2014; Deborde *et al.*, 2016; Dulio *et al.*, 2018). La probabilité de retrouver le composé dans les eaux combinée au danger qu'il représente, c'est-à-dire son écotoxicité, est à la base de la plupart des méthodologies utilisées (figure 6). Tout d'abord, le réseau NORMAN² s'efforce de favoriser le partage des informations sur les substances émergentes et d'améliorer la quantité ainsi que la qualité des données. Le réseau a notamment développé une méthode de priorisation des substances dans ce but. Les micropolluants sont, en premier lieu, classés selon six catégories d'actions :

1. Substances pour lesquelles une surveillance régulière est nécessaire,
2. Substances à intégrer dans les listes de surveillance pour acquérir des données d'occurrence,
3. Substances pour lesquelles il est nécessaire d'améliorer les connaissances (éco)toxicologiques,
4. Substances pour lesquelles des progrès analytiques sont nécessaires,
5. Substances pour lesquelles il est nécessaire d'améliorer les connaissances (éco)toxicologiques et d'acquérir des données d'occurrence,
6. Substances pour lesquelles la surveillance dans le milieu pourrait être réduite.

La priorité au sein de chaque catégorie est ensuite évaluée par un score basé sur l'exposition (occurrence dans les eaux de surface et les eaux souterraines, données sur les consommations et usages), les propriétés dangereuses du composé (persistance, transport atmosphérique à longue distance, propriétés cancérogènes, mutagènes, reprotoxiques, effet perturbateur endocrinien) et le risque de dépassement d'un seuil de préoccupation (fréquence et ampleur du dépassement de la PNEC). Cette méthodologie a été appliquée à 500 micropolluants organiques dans quatre bassins européens : l'Elbe, le Scheldt, le Danube et le Llobregat (Von der Ohe *et al.*, 2011). 74 substances ont été classées en catégorie 1 (substances pour lesquelles une surveillance régulière est nécessaire), pour la majorité des pesticides et des produits industriels. Peu de biocides sont concernés.

2. Réseau de laboratoires de référence, de centres de recherche et d'organisations connexes pour la surveillance des substances environnementales émergentes (<https://www.norman-network.net/>)

Parmi les biocides identifiés dans la synthèse bibliographique, seuls la terbuthylazine, le diuron, la cybutryne, la terbutryne et l'isoproturon, composés aussi utilisés en tant que pesticides, sont communs avec cette liste.

En France, dans le cadre du second cycle de la DCE (2016-2021), un comité d'experts dédié à la priorisation (CEP) de substances chimiques à surveiller dans le milieu aquatique a été créé par l'Agence Française pour la Biodiversité (AFB) et l'INERIS. Ce comité a pour objectif d'étendre la surveillance des substances dites « pertinentes », au-delà de celles de la DCE, afin d'acquérir de nouvelles données sur leurs niveaux d'occurrence et de pouvoir préciser le risque sur les ressources aquatiques. À partir d'une liste de 822 micropolluants qui font l'objet de récentes campagnes de surveillance, 129 substances ont donc été priorisées selon le même processus de calcul de scores que le réseau NORMAN. Parmi ces substances pertinentes, 49 sont des pesticides et/ou biocides dont la carbendazime, la terbuthylazine, le diuron, l'isoproturon, la terbutryne et la perméthrine (Dulio & Andres, 2014).

Sur la base de ces travaux, un exercice de priorisation a été réalisé dans le cadre du projet REGARD (Réduction et gestion des micropolluants sur la métropole bordelaise)¹. La première étape consistant à classer les substances selon plusieurs catégories d'action n'a pas été réalisée compte-tenu du nombre limité de données disponibles sur ce territoire. Le degré de priorité de chaque composé a directement été évalué par le calcul des scores (i) occurrence (fréquence de quantification), (ii) amplitude de concentration (spécifiquement ajouté dans cette étude), (iii) danger (persistance, propriétés cancérogènes, mutagènes, reprotoxiques et effet perturbateur endocrinien) et (iv) risque (fréquence de dépassement de la PNEC ou de la NQE). Quatre types de priorisation ont été effectués :

1. Une priorisation sur 200 substances organiques dans les cours d'eau,
2. Une priorisation spécifique aux métaux dans les cours d'eau,
3. Une priorisation sur les détergents dans les rejets d'eaux usées traitées, les eaux pluviales et les cours d'eau,
4. Une priorisation afin d'identifier les polluants prioritaires pour les différentes sources (eaux usées domestiques, rejets de STEU, effluents hospitaliers et eaux pluviales).

Parmi les vingt substances organiques identifiées comme prioritaires pour leur suivi dans les cours d'eau, aucune n'est commune avec notre travail. Ce sont principalement des pesticides, des médicaments, des PCB ou encore des alkylphénols. En revanche, parmi les substances pertinentes à suivre dans les eaux pluviales se trouvent la carbendazime (10^e position), le diuron (12^e position) et la terbutryne (15^e position).

Deux études ont hiérarchisé des biocides de manière plus spécifique, en fonction du contexte de l'étude, mais sans calculer de scores. Bürgi *et al.* (2009) ont classé des biocides qui pourraient représenter une pollution dangereuse pour les eaux de surface suisses. Une liste de 277 biocides utilisés en Suisse a été élaborée puis ils ont été classés selon trois critères : (i) leurs émissions

1. Synthèse opérationnelle présentant la hiérarchisation des risques, la priorisation des substances et la sélection des substances sentinelles à suivre dans les différents compartiments, Projet REGARD, Le Lyre Suez et Bordeaux Métropole, 2018, 16 p.

(consommation, concentration dans les eaux de surface), (ii) leur devenir dans les eaux (dégradation) et (iii) leur écotoxicité (bioaccumulation, concentration prédite sans effet). Selon les valeurs de chacun des paramètres, les biocides ont été répartis en trois catégories et 22 ont été classés potentiellement dangereux dans le cadre de cette étude. La seconde étude concerne le projet BIOTECH (Biocides, Occurrence, Traitement et Effluents Hospitaliers), financé par l'AFB et l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne, visant à suivre quelques biocides couramment utilisés dans le domaine hospitalier dans les eaux usées de la communauté d'agglomération du grand Poitiers et dans les rejets d'hôpitaux (Deborde *et al.*, 2016). À partir de la liste des substances biocides existantes présente dans le règlement CE 1451/2007 du 4 décembre 2007¹, huit biocides ont été retenus selon les critères suivants : (i) le périmètre d'étude (type de produit, autorisés ou non, pays demandeur, etc.), (ii) la pertinence (quantités mises sur le marché, devenir dans les eaux usées et risques associés), (iii) faisabilité technique et (iv) le contexte local (Poitiers).

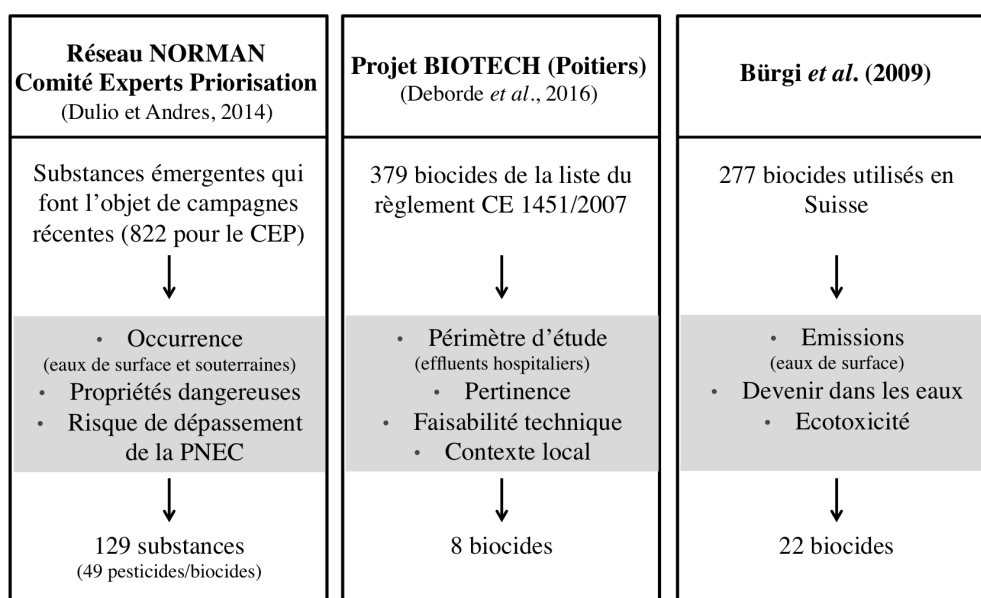


FIGURE 6 – Priorisation dans la littérature

Peu de biocides sont communs à ces trois listes de substances pertinentes à suivre dans les différentes eaux ciblées. Seul le méthylparabène, considéré comme une substance biocide dans le projet BIOTECH, se retrouve dans la liste de ce projet et dans celle du CEP. Seuls les biocides aussi utilisés en tant que pesticides sont communs entre les listes du CEP et de l'étude de Bürgi *et al.* (2009). Enfin, seuls les benzalkoniums (C12-C18) se retrouvent à la fois dans l'étude BIOTECH et celle de Bürgi *et al.* (2009). Cette diversité met en avant la difficulté de prioriser les substances notamment en fonction des usages ou encore des eaux impactées considérées.

Dans le cadre de cette étude, une nouvelle méthodologie de priorisation, basée sur ces trois

1. Règlement CE 1451/2007 de la Commission du 4 décembre 2007 concernant la seconde phase du programme de travail de dix ans visé par 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, *Journal Officiel* du 11 décembre 2007, L 325, p. 3-65

exemples, a été élaborée. La partie précédente a permis d'identifier les biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction et ainsi de restreindre le nombre de composés sur lesquels la méthode de priorisation a été appliquée.

Chapitre III.2

Propriétés physico-chimiques et réglementation concernant les biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction

Le chapitre précédent a mis en avant divers critères de sélection dont certains nécessitent la connaissance des propriétés physico-chimiques des biocides, leurs utilisations et la réglementation les concernant. Ce chapitre constitue une synthèse de ces informations.

III.2.1 Structures des biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction

La figure 7 présente les structures des biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction extérieurs. Elle montre qu'ils ont des structures très diverses et suggère donc des propriétés physico-chimiques très variées entre les composés.

III.2.2 Propriétés physico-chimiques des biocides couramment utilisés dans les bâtiments

Certaines propriétés physico-chimiques permettent de définir le comportement d'une molécule, que ce soit dans l'environnement ou encore dans un matériau, notamment :

- La solubilité (s) qui reflète la mobilité du composé dans l'eau,
- Le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}), qui reflète la caractère lipophile de la molécule et de ce fait mesure la tendance à s'accumuler dans les tissus graisseux des organismes,
- Le coefficient de distribution ou partage (K_{OC}) qui reflète la répartition de la molécule entre le carbone organique particulaire et l'eau et qui dépend du milieu considéré,
- Le temps de demi-vie (DT50) qui reflète la persistance d'un composé dans un milieu donné,

— La constante de Henry (K_H) qui reflète l'aptitude d'un composé à se volatiliser.

Le tableau 10 présente les propriétés physico-chimiques des biocides cités précédemment. Les structures et propriétés des biocides sont très différentes. Les valeurs de $\text{Log } K_{ow}$ varient entre -0,83 (MIT) et 9,33 (ZnPT), celles de la solubilité vont de 0,005 (perméthrine) à 960000 $\mu\text{g/L}$ (MIT), celles de $\text{Log } K_{OC}$ de 1,08 (MIT) à 5,43 (benzalkonium) et celles de K_H de 10^{-12} (carbendazime) à 10^{-7} atm. $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ (OIT). Cette diversité des propriétés physico-chimiques rend leur analyse simultanée complexe. Par ailleurs, les valeurs collectées dans la littérature peuvent être différentes d'une référence à une autre, ce qui reflète la difficulté de rassembler des données sur un composé.

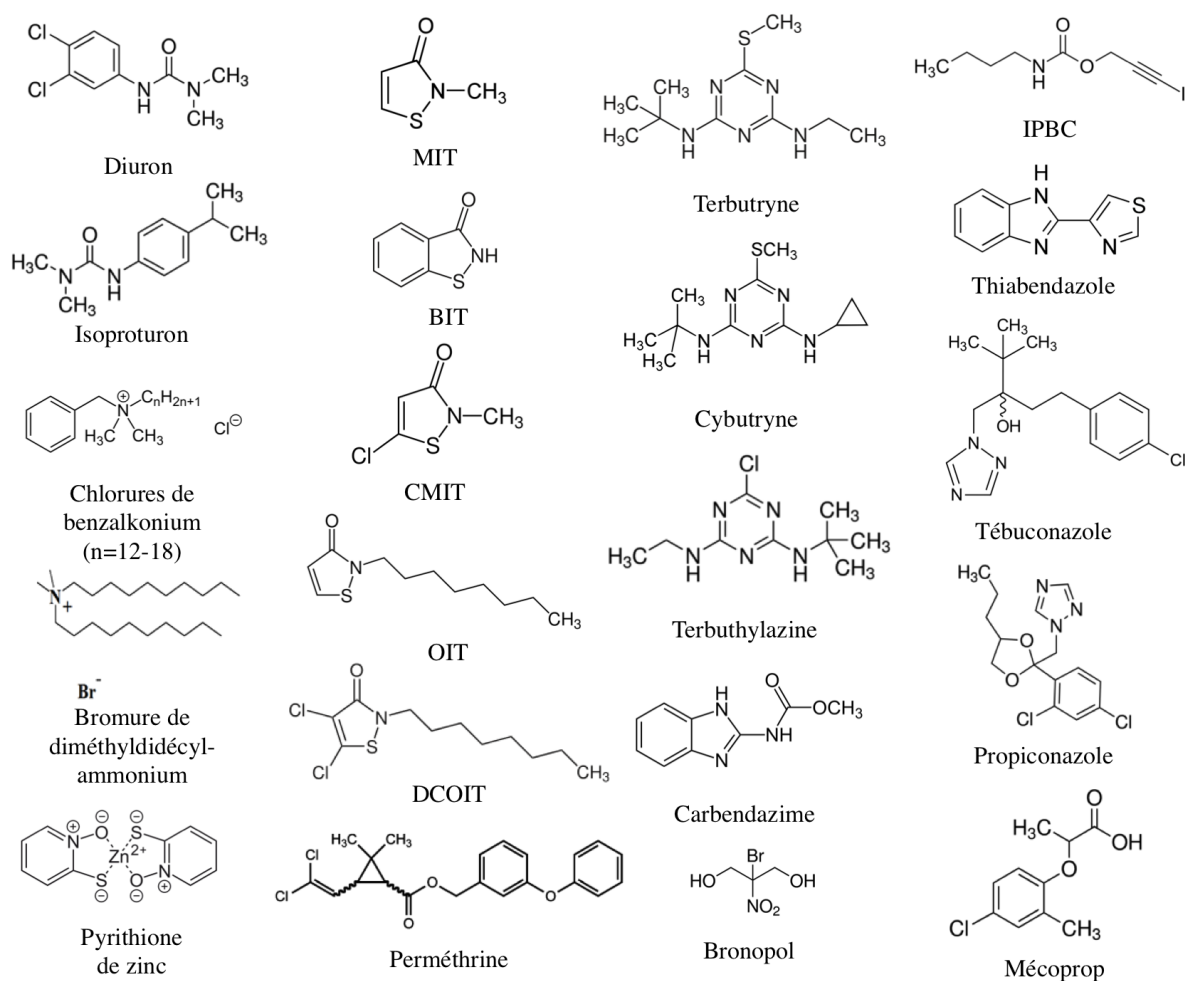


FIGURE 7 – Structures des biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction extérieurs

Tableau 10 – Propriétés physico-chimiques des principaux biocides cités

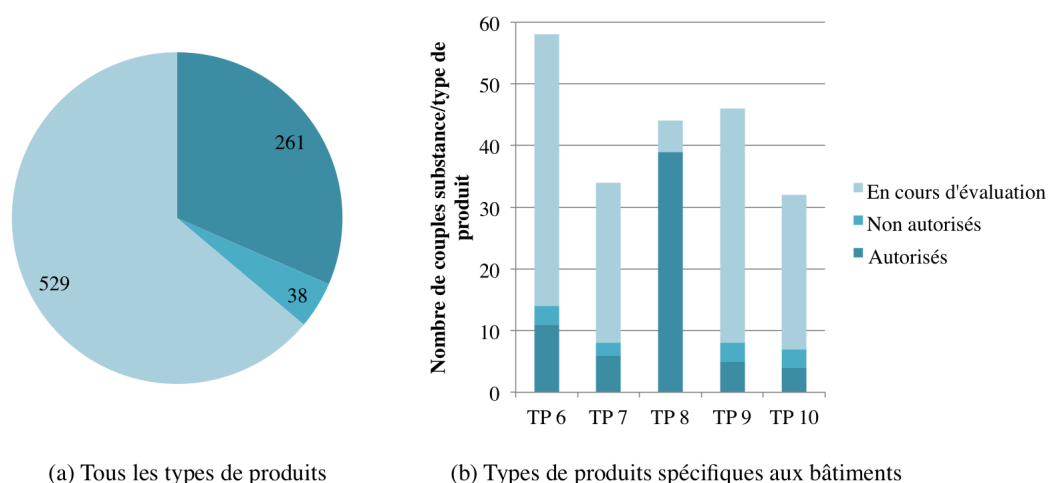
Biocide	Abréviation	MW (g/mol)	Log K_{ow}	pK _a	s (mg/L)	K _{oc} (m ³ /g)	K _H (atm. m ³ /mol)	DT50 (jours)
Diuron	DR	233,1	2,85 ^a	-	102 ^b	389 ^c	5,3.10 ⁻¹⁰ ^b	113 ^c
Isoproturon	IP	206,3	2,5 ^a	-	92 ^b	139 ^d	1,9.10 ⁻⁹ ^b	30 ^e
Méthylisothiazolinone	MIT	115,2	-0,486 ^f	-	96.10 ⁴ ^b	12,08 ^b	5.10 ⁻⁸ ^b	18,2 ^f
Benzisothiazolinone	BIT	151,2	0,64 ^g	-	22 204 ^b	34 ^b	6,9.10 ⁻⁹ ^b	>50 ^h
Chloro-méthylisothiazolinone	CMIT	149,6	0,4 ⁱ	-	Très soluble ^f	-	-	6,6 ^f
Octylisothiazolinone	OIT	213,3	2,45 ^g	-	309 ^b	135 ^b	3,6.10 ⁻⁷ ^b	>50 ^h
Dichloro-octylisothiazolinone	DCOIT	282,2	3,59 ^b	-	27 ^b	2 262 ^b	1,9.10 ⁻⁷ ^b	<1 ^e
Benzalkoniums (C12-C14)	BZK	304,5-388,7	2,93 ^d	-	10 ⁵ ^j	27,17.10 ⁴ ^d	-	30 ^k
Diméthylidécyl ammonium	DDAC	326,6	2,59 ^f	-	650 ^m	-	-	30
Terbutryne	TB	241,4	3,65 ^a	4,3 ^{an}	42 ^b	2 000 ^d	9,1.10 ⁻⁹ ^b	354 ^o
Cybutryne	CB	253,4	3,72 ^a	4,1 ^a	20 ^b	253,6 ^d	5,3.10 ⁻⁹ ^b	30 ^p
Terbutylazine	TBZ	229,7	3,04 ^a	2 ^a	6,6 ^d	220 ^d	1,6.10 ⁻¹¹ ⁿ	76,7 ^o
Carbendazime	CBZ	191,2	1,51 ^a	4,2 ^o	1,55 ^b	246 ^d	1,5.10 ⁻¹² ^b	350 ^d
Butylcarbamate d'iodopropynyle	IPBC	281,1	2,81 ^a	-	436 ^b	-	6,9.10 ⁻⁹ ^b	7 ^q
Thiabendazole	THB	201,2	2,39 ^{dnr}	4,73 & 12 ^{nr}	31 ^r	2500 ^{do}	1,4.10 ⁻¹¹ ^r	203 ^{or}
Tébuconazole	TEB	307,8	3,7 ^a	5 ⁿ	97 ^b	1 000 ^o	5,1.10 ⁻¹⁰ ^b	28 ^o
Propiconazole	-	342,2	3,72 ^a	1,09 ⁿ	11 ^b	656 ^o	14.10 ⁻⁹ ^b	30 ^o
Bronopol	-	200,0	0,18 ^s	-	250 000 ^o	5 ^o	1,6.10 ⁻¹¹ ^o	60 ^t
Mécoprop	MCPP	214,6	0,1 ^a	3,74 ^a	471 ^b	26 ^o	1,8.10 ⁻⁸ ^b	31 ^o
Pyrithione de zinc	ZnPT	317,7	9,33 ^u	-	8 ^b	-	-	<1 ^v

(a) Wick *et al.* (2010) (b) Bollmann *et al.* (2014a) (c) Gustafson (1989) (d) Portail des substances chimiques de l'INERIS, www.ineris.fr/substances/tr/ (e) Ekblad (2014) (f) Rapport d'évaluation de l'ECHA dans le cadre de la régulation des produits biocides concernant le mélange CMIT/MIT (3/1) pour l'utilisation en tant que produit de type 6 (g) Wittner *et al.* (2010) (h) Bürgi *et al.* (2009) (i) Paulus (2005) (j) Sigma-Aldrich, <https://www.sigmaaldrich.com/> (k) Rapport d'évaluation de l'ECHA dans le cadre de la régulation des produits biocides concernant les chlorures d'alkyl diméthylbenzyl ammonium C12-C18 pour l'utilisation en tant que produit de type 8 (l) PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (m) ECHA, <https://echa.europa.eu/fr/search-chemicals> (n) Pesticide Properties DataBase, University of Hertfordshire, sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/ (o) PAN database, www.pesticideinfo.org (p) EQS (2011) (q) Juergensen *et al.* (2000) (r) Rapport d'évaluation de l'ECHA dans le cadre de la régulation des produits biocides concernant le thiabendazole pour l'utilisation en tant que produit de type 8. (s) Milenkovski *et al.* (2010) (t) Toxnet, <https://toxnet.nlm.nih.gov/> (u) Sánchez-Bayo & Goka (2005) (v) Yamada (2007)

III.2.3 Réglementations concernant les biocides identifiés

III.2.3.1 Statuts des biocides selon le RPB

Comme indiqué sur la figure 8, la plupart des substances biocides enregistrées en vertu du RPB sont en cours d'évaluation. Parmi les substances utilisées dans les matériaux de construction (TP 6, TP 7, TP 8, TP 9 et TP 10), seules celles utilisées pour la conservation du bois ont été évaluées jusqu'à présent. Le tableau 11 reporte les types de produit associés à chaque biocide identifiés dans la synthèse bibliographique ainsi que leurs statuts selon le RPB. Pour la plupart des substances, l'évaluation n'est pas achevée et, de ce fait, les autorisations de mise sur le marché sont en « transition ». La cybutryne n'est pas autorisée dans les produits anti-salissures (TP 21). Certaines substances sont tout de même autorisées dans quelques types de produits, notamment les benzalkoniums, le DDAC, le thiabendazole, l'IPBC, la DCOIT, le thiabendazole, le tébuconazole, le propiconazole et la perméthrine dans les produits de type 8 (conservation du bois).



Source : ECHA, <https://echa.europa.eu/fr/home>, consulté le 19 mars 2019

FIGURE 8 – Avancement de l'évaluation (a) de l'ensemble des produits biocides et (b) des types de produits biocides spécifiques aux bâtiments par les organismes européens.

III.2.3.2 Règlementation en tant que pesticides et dans les produits cosmétiques

Parmi les substances biocides, certaines sont ou ont été utilisées en tant que pesticides. Le tableau 12 indique leurs statuts réglementaires pour cette utilisation. Cinq composés sont encore utilisés pour la protection des cultures (terbuthylazine, propiconazole, tébuconazole, thiabendazole et mécoprop) et peuvent donc se retrouver dans les eaux de surface par ce biais.

Dans les cosmétiques, la carbendazime et le diuron sont interdits. Comme présenté dans le tableau 13¹, quelques substances sont autorisées mais avec des restrictions : les benzalkoniums,

1. Règlement CE 1223/2009 du Parlement européen et du Conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques, *Journal Officiel* du 22/12/2009, L 342, p. 59–209

le ZnPt, la MIT, le mélange CMIT/MIT (3/1) ainsi que l'IPBC.

Tableau 11 – Statut des biocides enregistrés en vertu du RPB

Source : ECHA, <https://echa.europa.eu/fr/home>, consulté le 19 mars 2019

Biocide	Numéro EC	Numéro CAS	Type RPB	Statut
Diuron	206-354-4	330-54-1	7, 10	Transition
Isoproturon	251-835-4	34123-59-6	7, 10	Transition
MIT	220-239-6	2682-20-4	6, 11, 12	Transition
			13	Approuvé
BIT	220-120-9	2634-33-5	2, 6, 9, 10, 11, 12, 13	Transition
CMIT/MIT		55965-84-9	2, 4, 6, 11, 12, 13	Approuvé
OIT	247-761-7	26530-20-1	6, 7, 8, 9, 10, 11, 13	Transition
DCOIT	264-843-8	64359-81-5	7, 9, 10, 11	Transition
			8, 21	Approuvé
Benzalkoniums (C12-C18)	270-325-2	68424-85-1	1, 2, 3, 4, 10, 11, 12, 22	Transition
			8	Approuvé
DDAC	230-525-2	7173-51-5	1, 2, 3, 4, 6, 10, 11, 12	Transition
			8	Approuvé
Terbutryne	212-950-5	886-50-0	7, 9, 10	Transition
Cybutryne	248-872-3	28159-98-0	21	Non approuvé
Terbutylazine	227-637-9	5915-41-3	Non enregistré dans le RPB	
Carbendazime	234-232-0	10605-21-7	7, 9, 10	Transition
IPBC	259-627-5	55406-53-6	7, 9, 10	Transition
			6, 8, 13	Approuvé
Thiabendazole	205-725-8	148-79-8	7, 9, 10	Transition
			8	Approuvé
Tébuconazole	403-640-2	107534-96-3	7, 8, 10	Approuvé
Propiconazole	262-104-4	60207-90-1	7, 8, 9	Approuvé
Bronopol	200-143-0	52-51-7	1, 2, 3, 4, 6, 13	Approuvé
			7, 9, 10	Transition
Mécoprop	230-386-8	7085-19-0	Non enregistré dans le RPB	
Perméthrine	258-067-9	52645-53-1	8, 18	Approuvé
ZnPT	236-671-3	13463-41-7	2, 6, 7, 9, 10, 21	Transition

Tableau 12 – Règlementation des biocides utilisés dans les matériaux de construction et en tant que pesticides

Biocides	Statut en tant que pesticides	Règlementation
Diuron	Interdit depuis 2008	Directive 2008/91/CE
Isoproturon	Interdit depuis 2017	Règlement UE 2016/872
Carbendazime	Limitée (cultures et quantités) depuis 2009	Directive 2006/135/CE
Terbutylazine	Autorisée jusqu'à fin 2024	Règlement UE 2019/289
Terbutryne	Interdit	Règlement UE 1107/2009
Propiconazole	Autorisé jusqu'à fin 2019	Règlement UE 2018/1865
Tébuconazole	Autorisé	Règlement UE 2017/626
Thiabendazole	Autorisé jusqu'en 2032	Règlement UE 2017/157
Mécoprop	Autorisé jusqu'à fin 2019	Règlement UE 2019/291

Tableau 13 – Règlementation des substances biocides utilisées dans les matériaux de construction et dans les produits cosmétiques (Règlement CE 1223/2009)¹

Biocides	Restrictions des substances d'intérêt dans les cosmétiques
Diuron	Interdit
MIT	0,01 % maximum
CMIT/MIT (3/1)	0,0015 % maximum
Benzalkoniums	0,1 % maximum
Carbendazime	Interdit
IPBC	0,02 % maximum dans les produits à rincer 0,01 % maximum dans les produits sans rinçage 0,0075 % maximum dans les déodorants ou anti-transpirants
ZnPT	1 % maximum dans les produits à rincer pour cheveux et pilosité faciale 0,5 % dans les autres produits

III.2.3.3 Biocides dans la Directive Cadre sur l'Eau

Parmi les biocides identifiés, quatre sont concernés par la DCE : le diuron, l'isoproturon, la cybutryne et la terbutryne. Ainsi, pour ces composés des NQE ont été définies ainsi qu'une concentration maximale admissible (MAC) dans les eaux douces. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 14.

Tableau 14 – NQE et MAC dans les eaux douces des quatre biocides concernés par la DCE

Biocides	NQE (µg/L)	MAC (µg/L)
Diuron	0,2	1,8
Isoproturon	0,3	1
Terbutryne	0,065	0,34
Cybutryne	0,0025	0,016

Chapitre III.3

Description de la méthodologie mise en place

Ce travail avait pour objectif de classer les substances et d'en sélectionner un nombre plus restreint afin d'évaluer la contribution des eaux pluviales urbaines, et en particulier de celles provenant des bâtiments, à la contamination du milieu récepteur par les biocides. Ce chapitre décrit donc les critères de sélection retenus dans notre travail (paragraphe III.3.1) et l'attribution des scores qui ont permis de hiérarchiser les biocides (paragraphe III.3.2).

III.3.1 Description des critères de sélection

Plusieurs critères ont été considérés :

- Le périmètre d'étude : source de biocides ciblée (bâtiments) et types d'eau (eaux pluviales et milieu récepteur),
- Les émissions : occurrence dans les eaux de surface selon la littérature et données de consommation,
- L'exposition des populations aquatiques : temps de demi-vie (DT50), solubilité dans l'eau (s) et indice de GUS (Groundwater Ubiquity Score),
- L'écotoxicité : bioconcentration, coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}), concentration prédite sans effet (PNEC) seule et rapportée aux concentrations trouvées dans le milieu (R),
- La faisabilité technique de leur suivi, l'objectif de cette étude étant de développer une méthode d'analyse unique pour l'ensemble des composés sélectionnés.

La plupart des critères d'émissions, d'exposition et d'écotoxicité ont été repris de l'étude de Bürgi *et al.* (2009). Les émissions ont été évaluées par les concentrations des biocides dans les eaux de surface, trouvées dans la littérature, ainsi que par la consommation estimée des biocides. Cependant, cette dernière donnée était souvent peu accessible. L'exposition des populations aquatiques a été évaluée par le temps de demi-vie d'un composé dans l'eau douce, sa solubilité dans l'eau ainsi que par l'indice de Gustafson qui combine la durée de demi-vie et le coefficient de partage carbone organique particulaire/eau selon l'équation III.3.1. Cet indice permet de classer les polluants en fonction de leur risque de lixiviation, risque important pour un indice de

GUS supérieur à 2,8 (Gustafson, 1989). Cet indice doit être mis au regard des concentrations réellement retrouvées dans les eaux et ne suffit pas à exclure un composé.

$$GUS = \log(DT50)(4 - \log(K_{OC})) \quad (\text{III.3.1})$$

Où GUS est l'indice de Gustafson, $DT50$ est le temps de demi-vie du biocide en jour et K_{OC} le coefficient de partage carbone organique particulaire/eau en L/kg.

Enfin, l'écotoxicité des biocides a été évaluée par leur facteur de bioconcentration (BCF), leur PNEC ainsi que par le rapport de la concentration environnementale sur la PNEC (R). En effet, lorsque la concentration environnementale dépasse la PNEC, le biocide représente un risque environnemental certain. Dans le cas inverse, le biocide présente un danger moindre pour les populations aquatiques. Néanmoins, lorsque la concentration est proche de la PNEC, sans la dépasser, le biocide peut tout de même représenter un risque et peut contribuer aux effets de mélange.

III.3.2 Calcul des scores

Une liste réduite de 25 biocides organiques a été élaborée à partir des utilisations des biocides (TP 6, 7, 8, 9 et 10 du RPB) et des principaux composés retrouvés dans la littérature. Les substances telles que l'acide peracétique, le peroxyde d'hydrogène, l'acide sorbique ou encore le sorbate de potassium n'ont pas été prises en compte dans ce travail car ce sont des composés communs, peu persistants ou ayant de nombreuses autres utilisations. Puis, des scores ont été attribués, pour chacun des critères d'émission, d'exposition et d'écotoxicité. Les scores ont été imputés en fonction des valeurs extrêmes. Ainsi, pour la valeur représentant le moins de risque, un seul point a été attribué. Au contraire, pour la valeur représentant le plus de risque, les dix points maximum ont été attribués (tableau 15). Entre ces deux valeurs, le score est attribué comme indiqué dans le tableau 15. Lorsque la donnée n'était pas connue, le maximum de points a été attribué (10 points) et lorsque plusieurs valeurs étaient disponibles dans la littérature, notamment pour les concentrations dans le milieu, temps de demi-vie et K_{ow} , la valeur représentant le plus de risque a été considérée. Le calcul du score du rapport R (rapport de la concentration dans le milieu avec la PNEC) se distingue parmi les autres critères. Il a été considéré qu'un risque est présent à partir d'un rapport égal à 0,5 et que les dix points doivent être accordés lorsque la PNEC est dépassée plus de dix fois. Afin de mesurer l'importance des concentrations se rapprochant de la PNEC sans forcément la dépasser, l'échelle des points attribués est discontinue. Ainsi, un à trois points sont imputés lorsque le rapport se situe entre 0,5 et 1 (1 point pour une augmentation de R de 0,25). Trois à cinq points sont attribués entre 1 et 5 (1 point pour une augmentation de R de 2). Puis, le rapport et le score augmentent de la même manière (1 point pour une augmentation de R de 1).

Une fois les points attribués, les valeurs ont été pondérées en fonction de leur pertinence, comme indiqué dans le tableau 15, afin d'accorder 30 points maximum par catégorie. Concernant

les émissions, les données de consommation ainsi que les données de concentrations dans les eaux de surface ont été estimées toutes deux significatives et ont donc été pondérées de la même manière. Concernant l'exposition des populations aquatiques, plus de poids a été donné à la durée de demi-vie des molécules dans les eaux douces qu'à la solubilité et l'indice de Gustafson, qui ne concerne que la lixiviation à partir du sol. Enfin, le rapport de la concentration dans le milieu avec la PNEC (R) est prépondérant en comparaison des autres critères pour évaluer l'écotoxicité. En effet, la valeur de la PNEC seule n'est pas suffisante. Par ailleurs, les facteurs de bioconcentration étant semblables pour la plupart des molécules concernées par cette étude, ce critère a semblé moins pertinent que la comparaison des concentrations retrouvées dans le milieu avec la PNEC. Le résultat final correspond à la somme de tous les scores pondérés.

Une fois les scores attribués, les biocides ont été classés en quatre catégories et la faisabilité technique a été évaluée, l'objectif de ce projet étant de développer une méthode d'analyse unique par HPLC-MS/MS pour l'ensemble des composés sélectionnés.

Tableau 15 – Attribution des scores pour la priorisation des biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction

Critères de sélection		Attribution des scores (S)			Facteur de pondération
		1 point	10 points	Échelle	
Émissions	Consommation	< 5 t/an	> 50 t/an	De 5 en 5 t/an	1,5
	Concentration dans le milieu (C)	< 1 ng/L	> 1 µg/L	$S=10\log(C)/3$	1,5
Exposition	Biodégradabilité (DT50)	< 10 j	> 50 j	De 5 en 5 j	2
	Solubilité dans l'eau (s)	< 1 mg/L	> 1 g/L	$S=10\log(s)/3$	0,5
	Indice de GUS	< 1,8	> 2,8	De 0,1 en 0,1	0,5
Écotoxicité	Bioconcentration	< 100	> 1000	De 100 en 100	0,5
	log(Kow)	< 1	> 4	De 0,4 en 0,4	0,5
	PNEC	> 1 µg/L	< 1 ng/L	$S=10(1-\log(PNEC))/3$	0,5
	$R=C/PNEC$	< 0,5	> 10	1 point $\rightarrow R \leq 0,5$ 3 points $\rightarrow R = 1$ 5 points $\rightarrow R = 5$ 10 points $\rightarrow R \geq 10$	1,5

Chapitre III.4

Résultats de la priorisation et discussion

La méthodologie décrite dans le chapitre précédent a été appliquée à une liste restreinte de 25 biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction identifiés dans l'étude bibliographique et listés au chapitre II.4 (page 45). Ce chapitre présente les résultats obtenus (paragraphe III.4.1) et une discussion sur la méthodologie développée (paragraphe III.4.2).

III.4.1 Application de la méthode aux biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction

Le tableau 16 reporte les scores pour chaque biocide ainsi que la catégorie associée, les biocides de la catégorie I représentant le plus de risque et ceux de la catégorie IV le moins de risque. Il met en évidence que le score d'émissions est souvent prédominant mais quelques molécules se distinguent :

- La perméthrine, la cybutryne et le ZnPt se distinguent par leur écotoxicité élevée. En effet, leurs PNEC sont de 3, 1 et 2,6 ng/L respectivement et peuvent donc être aisément dépassées dans le milieu récepteur.
- La BIT, le diuron, l'IPBC, la terbutryne ainsi que la carbendazime, qui ont un score d'exposition supérieur à ceux d'émissions et d'écotoxicité, notamment en raison de temps de demi-vie élevés d'un an pour la terbutryne et la carbendazime.

L'étude de Bürgi *et al.* (2009) a mis en avant 22 biocides qui pourraient représenter un risque pour les eaux de surface suisses parmi lesquels plusieurs sont communs avec les composés des catégorie I et II obtenues ici : OIT, IPBC, terbutryne, carbendazime, cybutryne, diuron, BIT, bronopol et perméthrine. Dans le cadre de notre travail, la plupart des biocides pré-sélectionnés et présentés ci-dessus ont été sélectionnés (en gras dans le tableau 16), à l'exception des composés se trouvant dans la dernière catégorie (propiconazole et ZnPt) et ceux non analysables par la méthode choisie, HPLC-MS/MS (perméthrine et bronopol).

Les biocides suivis dans le cadre de ce travail sont donc : OIT, DCOIT, thiabendazole, isoproturon, BIT, diuron, IPBC, DDAC, MIT, terbuthylazine, terbutryne,

carbendazime, mécoprop, CMIT, cybutryne, benzalkoniums C12-C18 et tébuconazole.

Tableau 16 – Résultats de la priorisation des biocides

Biocides	Score émissions	Score exposition	Score écotoxicité	Score final	Catégorie
OIT	30	28,7	22,1	80,8	I
DCOIT	30	17,1	23,6	70,7	
Thiabendazole	26,1	23,4	19	68,5	
Isoproturon	25,1	27,7	13,7	66,5	
Perméthrine*	16,7	21	26,7	64,4	
BIT	11,9	30	22	63,9	
Diuron	14,6	28,3	18,3	61,2	
IPBC	12,9	24,4	21,7	59	II
DDAC	26,4	10,7	19,2	56,3	
MIT	21	16	16,8	53,8	
Terbuthylazine	21,5	18,3	12,8	52,6	
Bronopol*	18	17	16,6	51,6	
Terbutryne	14,3	23,2	13,5	51	
Carbendazime	14	24	10,9	48,9	III
Mécoprop	28,5	15,7	3,1	47,3	
CMIT	21	7,2	18,5	46,7	
Cybutryne	8,6	10,9	23,2	45,7	
Benzalkoniums (C12-C18)	22,4	11,5	7,2	41,1	
Tébuconazole	23,6	9,4	7,1	40,1	
ZnPt	4,2	3,5	25,8	33,5	IV
Propiconazole	10,4	8,2	7,5	26,1	

* substances non analysables en HPLC-MS/MS

Les substances sélectionnées sont indiquées en gras

III.4.2 Discussion

III.4.2.1 Avantages et limites de cette méthodologie

Cette méthode de priorisation est basée sur celles trouvées dans la littérature et présentées précédemment : la démarche ainsi que les critères de sélection du projet BIOTECH et de l'étude de Bürgi *et al.* (2009) ont été complétés par un calcul de scores comme cela a été fait par le réseau NORMAN et le CEP en France. L'attribution de scores permet de mieux hiérarchiser les composés. En revanche, moins de critères ont été pris en compte dans cette priorisation comparé au travail du réseau NORMAN. Bien que cela réduise la précision de la priorisation, la méthode est simplifiée. La plupart des données se trouvent plus aisément dans la littérature et cela permet alors un gain de temps. Le travail a ici été réalisé sur une liste restreinte de biocides compte tenu du contexte de l'étude mais cette méthodologie peut être appliquée à l'ensemble des substances de la liste des biocides existants présente dans le règlement CE 1451/2007¹ par exemple ou à

1. Règlement CE n°1451/2007 de la Commission du 4 décembre 2007 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, *Journal Officiel* du 11 décembre 2007, L 325, p. 3-65

d'autres familles de micropolluants.

Il est à noter que peu de données de consommation sont disponibles dans la littérature. Ainsi, la priorisation s'appuie plus sur l'occurrence dans le milieu récepteur que sur les volumes des ventes. Le classement obtenu pourrait être différent dans le cas contraire. Cependant, cette approche est adéquate dans le cadre de ce travail car c'est la contribution des RUTP au milieu récepteur qui est recherchée. Par ailleurs, une des limites de cette méthode réside dans le calcul des scores, comme toute priorisation basée sur ce même principe. En effet, les incertitudes ou la variabilité sur certaines données peuvent être importantes, notamment sur les données de concentrations dans les eaux ou sur les temps de demi-vie, et peuvent ainsi faire varier les résultats. Dans le cadre de cette étude, les valeurs aboutissant au score maximal ont été considérées. Aussi, lorsque la donnée n'était pas connue, le maximum de points a été attribué, ce qui peut aboutir à une surestimation du risque pour les substances peu surveillées, risque qui pourra être réévalué lorsque les données seront acquises. D'autre part, les données de concentration considérées sont des données récoltées dans des publications internationales dont les points de prélèvements se situent à travers le monde entier, dans des contextes d'urbanisation et de consommation potentiellement différents de notre zone d'étude. L'objectif de ce travail étant d'évaluer la contamination des RUTP en région parisienne, il aurait été plus adéquat de ne considérer que les concentrations retrouvées dans les eaux de rivière en région parisienne si elles avaient été disponibles. Enfin, pour évaluer le potentiel impact sur les organismes aquatiques, l'approche qui a été considérée dans ce travail est basée uniquement sur la comparaison de la concentration dans le milieu et de la PNEC. Or, cette approche est limitée et pourrait être complétée par les résultats obtenus à partir de bioessais, dans le cas où ils seraient disponibles (Brack *et al.*, 2015; Wernersson *et al.*, 2015). Mais cela complexifierait aussi grandement la méthode de priorisation et ajouterait également des incertitudes importantes puisque les données sur les effets peuvent être nombreuses en fonction des espèces considérées ou du risque (chronique, aigu, etc.).

III.4.2.2 Discussion sur la pondération

Afin de vérifier la nécessité de la pondération, les scores ont été calculés de deux autres manières : (i) sans être pondérés et (ii) en pondérant le score par catégorie et non par critère afin d'avoir également 30 points par catégorie (multiplication du score émissions par 1,5, aucune pondération pour le score exposition et multiplication du score écotoxicité par 0,75). Dans les trois cas, le maximum de points pouvant être attribués est de 90. La figure 9 présente (a) le classement des biocides en fonction de la pondération et (b) la répartition des scores totaux obtenus pour chaque rang. Le classement est peu changé en fonction des trois calculs concernant les molécules aux scores les plus élevés ou les plus faibles. Entre les deux extrêmes, les scores sont également peu changés mais cela a souvent modifié le classement. De manière générale, peu de différences entre les scores ont été observées, et plus particulièrement entre les scores calculés sans pondération et avec une pondération par catégorie. Cependant, la pondération par critère permet d'obtenir une réelle différenciation entre tous les biocides. En effet, aucun composé n'a le même score qu'un autre dans ce cas, contrairement aux deux autres calculs pour lesquels deux paliers se distinguent sur la figure 9 (b). Dans le cadre de ce travail, seul un nombre restreint

de molécules a été priorisé. Cependant, dans le cas d'un plus grand nombre de composés, il est préférable d'avoir la meilleure distinction possible entre eux. Ainsi, malgré peu de différence à première vue, la pondération par critère qui a été choisie permet d'obtenir des résultats mieux répartis et donc une réelle différenciation des composés. Les facteurs de pondération ont été choisis en fonction des besoins. Par exemple, les facteurs de bioconcentration étant semblables pour la plupart des molécules concernées par cette étude, ce critère a donc semblé moins pertinent que la comparaison des concentrations retrouvées dans le milieu avec la PNEC. Dans le cadre d'une autre étude et d'autres composés ciblés, ce facteur pourrait jouer un rôle plus important et le facteur de pondération pourrait donc être ajusté.

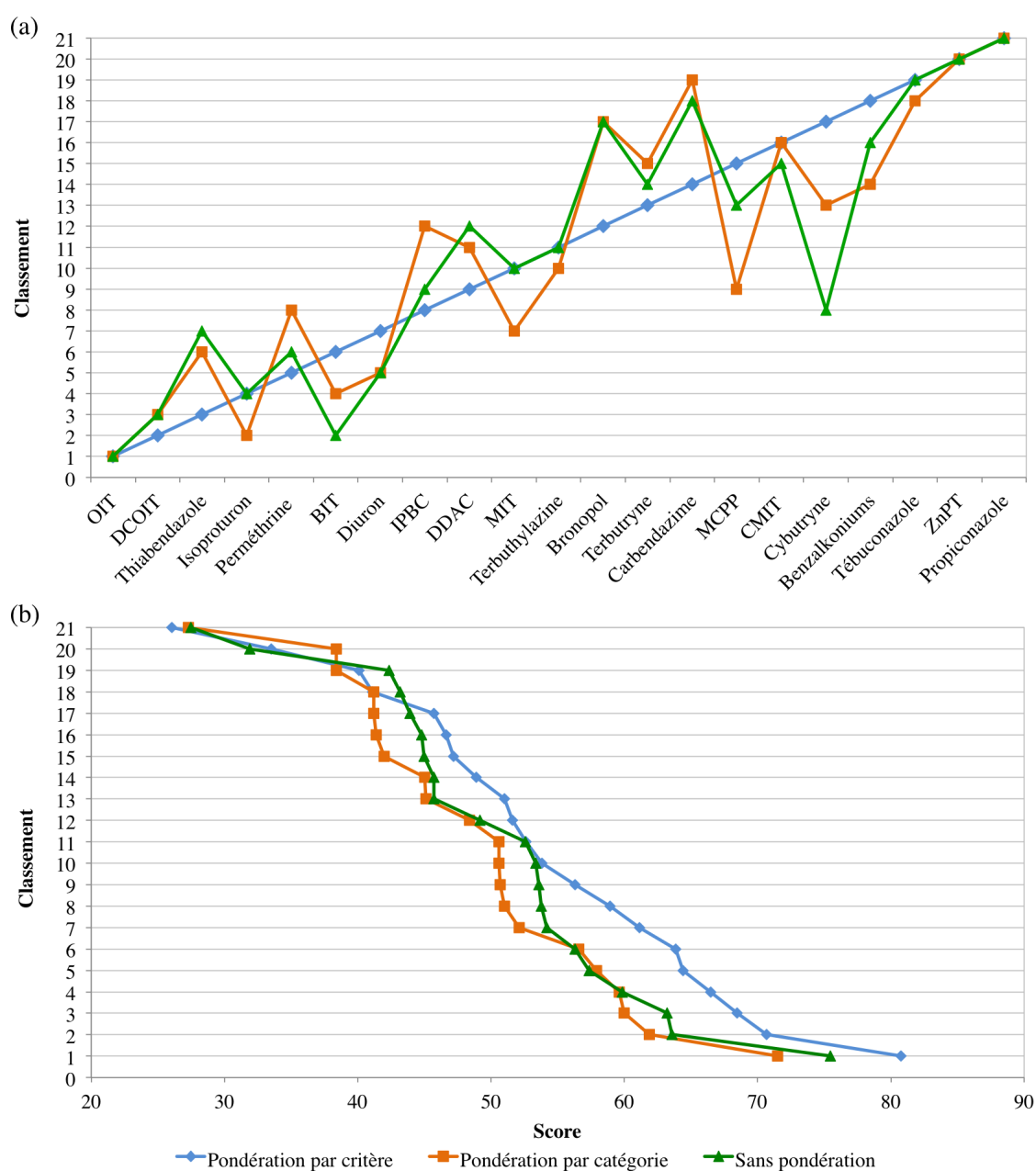


FIGURE 9 – Résultats de la priorisation en fonction du type de pondération : (a) classement des biocides en fonction du score et (b) scores obtenus pour chaque rang

Ce qu'il faut retenir sur la priorisation des biocides en vue de leur surveillance dans le milieu aquatique

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 et appliquée à une liste restreinte de 25 biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction et pouvant contaminer les eaux pluviales. Un score a été calculé pour chaque composé en fonction de ses émissions (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 (bio-concentration, 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 et des besoins de l'étude, permettant ainsi une répartition homogène des scores. Enfin, la faisabilité technique a été évaluée. Vingt biocides ont finalement été sélectionnés pour ce projet : **diuron, isoproturon, MIT, CMIT, BIT, OIT, DCOIT, DDAC, chlorures de benzalkonium (C12-C18), terbutryne, cybutryne, terbuthylazine, carbendazime, IPBC, thiabendazole, tébuconazole et mécoprop**. Une méthode pour analyser l'ensemble de ces composés dans les eaux urbaines et dans le milieu récepteur a été développée (partie IV). La pertinence de cette priorisation a ensuite été vérifiée en partie VI par la recherche de ces molécules dans les fractions dissoutes et particulaires des eaux usées traitées ou non, des RUTP et des eaux de surface en agglomération parisienne.

Quatrième partie

Développement et validation d'une méthode d'analyse des biocides

Dans le cadre de ce travail, l'objectif était de développer une méthode unique pour analyser les vingt biocides priorités dans les fractions dissoutes et particulaires des eaux urbaines (entrée et sortie de STEU, eaux pluviales, déversoirs d'orage, retombées atmosphériques totales) et des eaux de surface de la Marne et de la Seine, à l'état de traces (ng/L). L'intérêt a été porté à la fois sur les fractions dissoute et particulaire car la répartition ou la distribution entre les deux fractions détermine en grande partie le devenir des composés dans les différents compartiments environnementaux, leur biodisponibilité et leur impact sur les systèmes aquatiques (Zgheib, 2009; Barco-Bonilla *et al.*, 2010).

Cette partie présente le développement de cette méthode d'analyse pour les vingt biocides d'intérêt. Premièrement, une étude bibliographique sur les méthodes multi-résidus a été réalisée (chapitre IV.1, page 74). Les produits utilisés et les précautions de manipulation sont décrits dans le chapitre IV.2 (page 87). Puis, l'ensemble des optimisations est présenté : optimisation de la séparation et de la détection par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (chapitre IV.3, page 91), optimisation de l'extraction sur phase solide de la phase dissoute (chapitre IV.4, page 101) et optimisation de l'extraction assistée par micro-ondes de la phase particulaire (chapitre IV.5, page 111). La conclusion de cette partie (chapitre IV.6, page 121) présente le protocole final et les performances de la méthode.

Chapitre IV.1

Méthodes analytiques dans la littérature

IV.1.1 Séparation et détection

Au vu de la diversité des structures des composés sélectionnés et de leurs polarités très variées (de -0,8 pour la MIT à 3,7 pour la terbutryne; figure 10), il est difficile de prévoir une méthode d'analyse optimale pour l'ensemble de ces biocides.

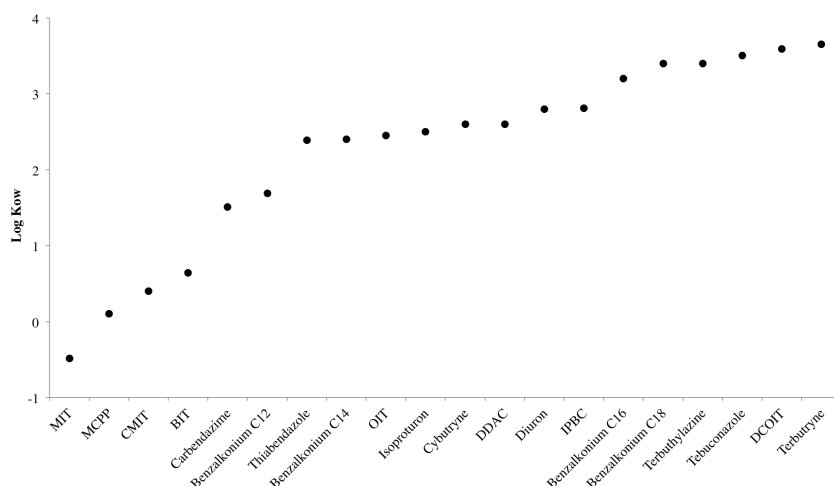


FIGURE 10 – Répartition de la polarité des biocides sélectionnés

Des méthodes multi-résidus d'analyse par chromatographie liquide haute résolution couplée à la spectrométrie de masse en tandem (HPLC-MS/MS), et incluant certains des biocides sélectionnés, sont reportées dans le tableau 17. Il est à noter que seule la méthode développée par Wieck *et al.* (2018) inclut presque toutes les familles de biocides étudiées ici, des plus polaires telles que les isothiazolinones aux plus hydrophobes telles que les benzalkoniums. Cependant, ils ont rencontré des difficultés analytiques. La MIT et la CMIT sont de petites molécules polaires qui sont peu retenues sur une colonne analytique de type C18, en particulier la MIT. Rafoth *et al.* (2007) ont privilégié une analyse par chromatographie gazeuse (GC), plus adaptée à ce

type de composés. Les benzalkoniums sont, au contraire, des molécules avec de longues chaînes carbonées et ont tendance à avoir une interaction forte avec la phase stationnaire de la colonne. Dans l'étude de Wieck *et al.* (2018), la MIT n'a donc pas été sélectionnée en raison de difficultés analytiques et seul le benzalkonium C12, le moins hydrophobes parmi les quatre benzalkoniums sélectionnés dans notre étude, est analysé.

Dans l'ensemble de ces études, la chromatographie est de type phase inverse et les phases des colonnes sont de type C18. Elles présentent généralement une fonctionnalité légèrement polaire afin de retenir une plus grande variété de composés, telles que les colonnes Synergi Polar-RP (*Phenomenex*), Synergi Fusion-RP (*Phenomenex*), Zorbax SB-C18 (*Agilent*), Nucleoshell RP 18plus (*Macherey-Nagel*), etc. L'élution des composés est réalisée grâce à un gradient binaire. Les phases mobiles sont constituées de (A) eau ultra-pure et (B) méthanol (MeOH) ou acétonitrile (ACN). La plupart sont acidifiées par de l'acide formique (HCOOH) pour faciliter l'ionisation des composés en mode positif. Enfin les débits se situent entre 0,2 et 0,6 mL/min et les températures de la colonne entre 5 et 40 °C.

Concernant la détection par spectrométrie de masse, l'ionisation par *electrospray* (ESI) est favorisée. Néanmoins, ce type d'ionisation peut générer une sous ou sur-estimation du signal causée par la présence de composés interférents dans l'échantillon, perturbant ainsi la quantification des composés étudiés (Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2009). Bien que des effets matrice significatifs puissent être observés, l'ESI est plus adaptée à une méthode multi-résidus que l'ionisation chimique à pression atmosphérique, APCI (Wick *et al.*, 2010). En effet, la sensibilité est plus faible pour la plupart des composés avec l'APCI et le bruit de fond est plus important, ce qui conduit à des limites de détection et de quantification plus élevées. Ces effets matrice peuvent être réduits par l'utilisation d'étalons internes pour la quantification (Matuszewski *et al.*, 2003; Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2009). Idéalement, autant d'étalons internes que de composés analysés devraient être utilisés. Cependant, dans le cas d'analyses multi-résidus, c'est rarement le cas pour des raisons économiques mais également pour des raisons de disponibilité. Par exemple, treize étalons marqués ont été utilisés dans l'étude de Wick *et al.* (2010) pour l'analyse de 36 composés, sept dans l'étude de Wieck *et al.* (2018) pour quatorze composés ou encore neuf dans l'étude de Chen *et al.* (2012) pour l'analyse de 19 biocides.

L'ensemble des composés sélectionnés est ionisable en mode positif à l'exception du mécoprop qui n'est détecté qu'en mode négatif (Singer *et al.*, 2010; Wick *et al.*, 2010; Bollmann *et al.*, 2014b). La plupart des analyseurs sont de type triple quadrupôle (TQD). L'analyse est réalisée en mode MRM (*Multiple Reaction Monitoring*) et permet de suivre les transitions entre un ion parent et un ion fils pour plusieurs composés simultanément.

Tableau 17 – Méthodes d'analyse de composés biocides par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse

Références	Biocides	Colonne	Phase mobile	Débit (mL/min)	Température (°C)	Détection
Bester & Lamani (2010)	14 biocides : DR, IP, MIT, BIT, CMIT, OIT, DCOIT, TB, CB, IPBC, CBZ	Synergi Polar RP (150 mm, 2 mm, 4 m) <i>Phenomenex</i>	(A) H ₂ O + 0,1% HCOOH (B) ACN + 0,1% HCOOH	0,25		APCI-MS/MS
Singer <i>et al.</i> (2010)	24 biocides/pesticides : DR, IP, MIT, BIT, CMIT, OIT, DCOIT, TB, CB, IPBC, CBZ, MCPP	XBridge C18 (50 mm, 2,1 mm, 3,2 m) <i>Waters</i>	(A) H ₂ O + 0,1% HCOOH (B) MeOH + 0,1% HCOOH	0,3	30	ESI-MS/MS
Wick <i>et al.</i> (2010)	36 composés : DR, IP, BIT, OIT, DCOIT, TB, CB, IPBC, CBZ, THB, TEB, MCPP	Synergi Fusion RP 80A (150 mm, 3 mm, 4 m) <i>Phenomenex</i>	(A) Formate d'acétate 10 mM + 0,1% HCOOH (B) ACN + 0,1% HCOOH (A) H ₂ O + 0,1% HCOOH (B) ACN	0,4		ESI(+)-MS/MS ESI(-)-MS/MS
Chen <i>et al.</i> (2012)	19 biocides : BIT, OIT, DCOIT, CBZ, THB	Zorbax SB-C18 (100 mm, 3 mm, 1,8 m) <i>AgilentTechnologies</i>	(A) Acétate d'ammonium 5 mmol/L + 0,5% HCOOH (B) MeOH	0,3		ESI(+)-MS/MS
Van de Voorde et al. (2012)	BZK (C12-C18) et DDAC	Acquity UPLC BEH C18 (100 mm, 2,1 mm, 1,7 m) <i>Waters</i>	(A) H ₂ O et (B) MeOH (A) H ₂ O + 0,1% HCOOH (B) MeOH + 0,1% HCOOH	0,35 0,4	40	ESI(-)-MS/MS ESI(+)-MS/MS
Bollmann <i>et al.</i> (2014a)	11 biocides : DR, IP, MIT, BIT, OIT, TB, CB, CBZ, TEB, MCPP	Synergi Polar RP (150 mm, 2 mm, 4 m) <i>Phenomenex</i>	(A) H ₂ O (B) MeOH	0,25	5	ESI-MS/MS
Moschet <i>et al.</i> (2014)	185 composés : DR, TB, CBZ, TEB, MCPP	XBridge C18 (50 mm, 2,1 mm, 3,2 m) <i>Waters</i>	(A) H ₂ O + 0,1% HCOOH (B) MeOH + 0,1% HCOOH	0,2		ESI-MS/MS
Cotton <i>et al.</i> (2016)	> 500 composés : DR, IP, TB, TBZ, CBZ, TEB, MCPP	Acquity UPLC HSS T3 (150 mm, 2,1 mm, 1,8 m) <i>Waters</i>	(A) H ₂ O + 0,08% HCOOH (B) ACN + 0,08% HCOOH	0,5		ESI-MS/MS
Wieck <i>et al.</i> (2018)	14 biocides : DR, BIT, OIT, DCOIT, BZK, TB, CBZ, TEB	Nucleoshell RP 18plus (150 mm, 3 mm, 2,7 m) <i>Macherey – Nagel</i>	(A) H ₂ O + 0,1% HCOOH (B) ACN	0,2	20	ESI-MS/MS

IV.1.2 Extractions

IV.1.2.1 Fraction dissoute

La technique la plus communément utilisée pour l'extraction de la phase dissoute d'un échantillon d'eau est l'extraction sur phase solide (SPE). Cette technique n'est pas sélective mais permet d'extraire une grande variété de composés tout en minimisant les volumes de solvant utilisés. De plus, cette méthode est facilement automatisable. Le choix de la cartouche et des conditions opératoires n'est pas aisé dans le cadre de ce travail en raison de la diversité des biocides d'intérêt. Le tableau 18 synthétise les conditions opératoires relevées dans la littérature pour l'extraction conjointe de plusieurs biocides étudiés. Le type de cartouche dépend de la nature des substances à extraire. Les phases les plus utilisées actuellement sont des phases polymériques permettant une rétention mixte des composés, telles que le divinylbenzène (cartouche Hydrophobic DVB, *Baker*), le copolymère polystyrène-divinylbenzène (cartouches Strata-X, *Phenomenex*, ou Chromabond HR-X, *Macherey-Nagel*) ou encore le copolymère vinylpyrrolidinone-divinylbenzène (cartouche Oasis HLB, *Waters*) (Singer *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2012; Bester & Lamani, 2010; Wieck *et al.*, 2018). Des cartouches combinant plusieurs phases peuvent aussi être utilisées pour une extraction multi-résidus (Moschet *et al.*, 2014; Rafoth *et al.*, 2007). Les benzalkoniums sont sous forme ionique en solution, quel que soit le pH. Ils ont donc été extraits sur une cartouche échangeuse de cations (Strata X CW, *Phenomenex*) par Van de Voorde *et al.* (2012). De même, une multitude de solvants peuvent permettre l'élution des composés selon leur nature. Dans les publications citées ci-dessus, quelques solvants sont évoqués : méthanol (MeOH), acétonitrile (ACN), acétate d'éthyle (AcEt) et acétone, seuls ou en mélange. Enfin, l'échantillon peut être acidifié afin de favoriser les échanges entre les analytes et la phase stationnaire apolaire de la cartouche, permettant ainsi de les conserver sous forme neutre.

Le tableau 19 présente les rendements d'extraction absolus ou relatifs (correction avec un étalon interne) de l'ensemble des biocides d'intérêt. De manière générale, les rendements relatifs sont supérieurs à 75 % pour la plupart des molécules et des matrices. Seule l'étude de Bollmann *et al.* (2014a) reporte une valeur moindre pour la MIT avec un rendement de 45 %. De plus, la MIT n'est pas analysée par Wieck *et al.* (2018) car elle n'est pas récupérée dans les extraits. De faibles rendements sont aussi observés pour la CMIT (rendement absolu de 4 %) et la BIT (rendement absolu de 6 % et rendement relatif de 31 %) par Wieck *et al.* (2018) en raison de leur caractère hydrophile, comme déjà évoqué précédemment. Elles ont peu d'affinité avec la phase polymérique de la cartouche et ont tendance à être éluées avec l'eau de l'échantillon. De faibles rendements (inférieurs à 35 %) ont également été reportés pour les benzalkoniums C16, C18 et le DDAC (Van de Voorde *et al.*, 2012) malgré l'utilisation d'une cartouche échangeuse d'ions. Par ailleurs, l'étude de Chen *et al.* (2012) montre la possible influence de la matrice sur le rendement. Par exemple, le rendement d'extraction de la DCOIT dans les eaux usées est de 23 % alors que ceux dans les rejets de STEU et les eaux de rivière sont de 95 % et 118 %, respectivement. Aussi, de moindres rendements sont généralement observés aux plus faibles concentrations. Par exemple, Bester & Lamani (2010) ont déterminé des rendements d'extraction pour la terbutryne de 39 % à 10 ng/L, 65 % à 100 ng/L et 95 % à 1 µg/L.

Tableau 18 – Extraction de composés biocides de la fraction dissoute par SPE

Références	Biocides	Cartouche	Élution	Matrice	Rendements*
Rafoth <i>et al.</i> (2007)	5 biocides : MIT, BIT, CMIT, OIT, DCOIT	Strata X/Isolute C18 (100 mg/1 g) <i>Phenomenex/Sepraris</i>	6 mL Acétone	Eau du robinet (pH 5)	10-102 %
Bester & Lamani (2010)	14 biocides : DR, IP, MIT, BIT, CMIT, OIT, DCOIT, TB, CB, IPBC, CBZ	Hydrophobic DVB (6 mL, 200 mg) <i>Baker</i>	12 mL ACN 12 mL MeOH	Eau du robinet (100 mL)	5-125 %
Singer <i>et al.</i> (2010)	24 biocides/pesticides : DR, IP, MIT, BIT, CMIT, OIT, DCOIT, TB, CB, IPBC, CBZ, MCPP	Strata X (online) (20 mm, 2,1 mm, 33 µm) <i>Phenomenex</i>	MeOH + 0,1% HCOOH	Rivière Eaux usées (10 mL)	77-104 % 78-102 %
Wick <i>et al.</i> (2010)	36 composés : DR, IP, BIT, OIT, DCOIT, TB, CB, IPBC, CBZ, THB, TEB, MCPP	Oasis HLB (200 mg, 30 µm) <i>Waters</i>	4x2 mL MeOH/Acétone (60/40, v/v)	Rivière (1 L) Eaux usées (100 mL) Rejets STEU (200 mL)	90-129 % 71-122 % 73-117 %
Chen <i>et al.</i> (2012)	19 biocides : BIT, OIT, DCOIT, CBZ, THB	Oasis HLB (6 mL, 500 mg) <i>Waters</i>	3x4 mL AcEt	Rivière (1 L) Eaux usées (200 mL) + 4 mol/L H ₂ SO ₄	70-120 %
Van de Voorde <i>et al.</i> (2012)	Benzalkoniums (C12-C18) et DDAC	Strata X CW (6 mL, 200 mg) <i>Phenomenex</i>	10 mL MeOH + 5% HCOOH	Ruissellement (100 mL)	50-90 %
Bollmann <i>et al.</i> (2014a)	11 biocides : DR, IP, MIT, BIT, OIT, TB, CB, CBZ, TEB, MCPP	Bakerbond SDB-2 (6 mL, 200 mg) <i>Baker</i>	12 mL ACN 12 mL MeOH	Eaux usées (100 mL) + 3 mL tampon phosphate 0,2 M	47-105 %
Moschet <i>et al.</i> (2014)	185 composés : DR, TB, CBZ, TEB, MCPP	Oasis HLB/Strata X AW/ Strata X CW/ Isolute ENV +	6 mL AcEt/MeOH + 0,5% NH ₃ + 3 mL AcEt/MeOH + 1,7% HCOOH	Rivière (1 L)	96-109 %
Cotton <i>et al.</i> (2016)	> 500 composés : DR, IP, TB, TBZ, CBZ, TEB, MCPP	Oasis HLB Direct Connect (20 mm, 2,1 mm, 12 µm,) <i>Waters</i>	MeOH + 0,08% HCOOH	Eau du robinet	
Wieck <i>et al.</i> (2018)	14 biocides : DR, BIT, OIT, DCOIT, BZK, TB, CBZ, TEB	Chormabond HR-X (3 mL, 200 mg) <i>Macherey – Nagel</i>	4x2 mL Acétone	Eaux usées (100 mL) + HCOOH (pH 3)	4-104 %

*Les rendements relatifs sont en police normal, les rendements absolus sont indiqués par l'italique.

Tableau 19 – Rendements d'extraction (absolus/relatifs ou seulement relatifs) pour différentes matrices : eaux usées (EU), rejets de STEU, eaux de rivière et ruissellement de toiture

Biocides	Singer <i>et al.</i> (2010)		Wick <i>et al.</i> (2010)		Chen <i>et al.</i> (2012)		Bollmann <i>et al.</i> (2014a)		Van de Voorde <i>et al.</i> (2012)		Wieck <i>et al.</i> (2018)	
	EU	Rivière	EU	Rejets STEU	EU	Rejets STEU	EU	Ruissellement	EU	Ruissellement	EU	Ruissellement
Diuron	75/97	80/99	28/99	26/100			77				31/92	
Isoproturon	80/96	79/92	29/96	27/96			76					
MIT							45					
BIT	77	83	23/110	15/73	74	76	74				6/31	
CMIT											4	
OIT	78	78	26/79	53/105	95	98	49				79/10	
DCOIT			27/92	24/90	23	95					18/91	
BZK C12									89		30/90	
BZK C14									80			
BZK C16									33			
BZK C18									24			
DDAC									32			
Terbutryne	78/95	79/98	23/71	29/91			104				32/106	
Cybutryne	76/104	78/102	26/82	31/101			99					
Terbuthylazine	81/101	78/100	34/89	39/86								
Carbendazime	77/88	76/91	10/122	8/117	110	78	92				104/91	
IPBC			40/101	40/93		107						
Thiabendazole			16/90	10/95								
Tébuconazole			53/91	63/97			105				34/100	
Mécoprop	84/97	83/92	51/106	32/110								

IV.1.2.2 Fraction particulière

Les biocides sont encore peu analysés dans les fractions particulières d'échantillons d'eau. Seules quelques études évoquent la contamination des particules par les biocides dans ces échantillons (Van de Voorde *et al.*, 2012; Kreuzinger *et al.*, 2007; Martínez-Carballo *et al.*, 2007a; Zhang *et al.*, 2015; Wieck *et al.*, 2018; Ostman *et al.*, 2017). En effet, il est généralement supposé que les biocides, souvent hydrophiles et solubles dans l'eau, ont tendance à se retrouver en majorité dans la fraction dissoute des échantillons d'eau. L'analyse de la fraction particulière n'est donc pas considérée comme nécessaire. Cependant, dans le cadre de ce travail, cette analyse a été considérée comme pertinente pour plusieurs raisons (Zgheib, 2009). Elle permet :

- D'évaluer le niveau de la contamination des particules, notamment dans le cas d'échantillons contenant beaucoup de particules organiques tels que les eaux usées non traitées,
- D'étudier la répartition des substances entre les deux fractions,
- D'étudier leur devenir dans les différents compartiments environnementaux (devenir en STEU, transfert vers les milieux aquatiques, impact sur les organismes aquatiques, etc.).

De plus, certaines publications ont souligné l'importance d'analyser la fraction particulière (Barco-Bonilla *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2015; Ostman *et al.*, 2017; Wieck *et al.*, 2018; Van de Voorde *et al.*, 2012; Zgheib, 2009), notamment pour les composés les plus hydrophobes tels que les benzalkoniums. Ces derniers ont en effet été retrouvés à plus de 99 % dans les particules des échantillons d'eaux pluviales par Van de Voorde *et al.* (2012).

Dans le cadre de l'analyse de micropolluants organiques de types pesticides ou biocides, la littérature fait état de quatre principales techniques d'extraction :

- L'extraction assistée par micro-ondes, MAE (Hogendoorn *et al.*, 2001; Smalling & Kuivila, 2008; Coscollà *et al.*, 2009; Sánchez-Rodríguez *et al.*, 2011; Shah *et al.*, 2011; Van de Voorde, 2012; Franco-Barrios *et al.*, 2014; Kalogridi *et al.*, 2014; Stipičević *et al.*, 2015; Singh *et al.*, 2004),
- L'extraction accélérée par le solvant, ASE (Chitescu *et al.*, 2012; Masiá *et al.*, 2015; Guzzella & Pozzoni, 1999; Dagnac *et al.*, 2005; Hildebrandt *et al.*, 2007),
- L'extraction par ultrasons (Deng *et al.*, 2010; Baranowska *et al.*, 2014; Wieck *et al.*, 2018; Huang *et al.*, 2018),
- L'extraction par Soxhlet (Kreuzinger *et al.*, 2007; Martínez-Carballo *et al.*, 2007a).

Cette dernière méthode est fastidieuse à mettre en place (chronophage, grande consommation de solvants organiques, etc.). De ce fait, ce sont plutôt la MAE, l'ASE et les ultrasons qui sont utilisés dans les récentes publications. L'ASE est avantageuse pour sa rapidité de mise en œuvre et sa faible consommation de solvant mais nécessite un appareillage onéreux. La MAE est plus longue à mettre en œuvre tout comme les ultrasons mais ces derniers ont l'avantage d'être peu coûteux (Masiá *et al.*, 2015). De manière générale, la plupart des matrices étudiées sont des sols ou des sédiments, comme indiqué dans les tableaux 20 et 21. Seules deux études font état de la contamination de la fraction particulière des eaux de ruissellement de toiture et des eaux usées non traitées par les biocides (Wieck *et al.*, 2018; Van de Voorde, 2012).

Le tableau 20 reporte quelques modes opératoires pour l'extraction de biocides dans des matrices solides par ASE et ultrasons retrouvés dans la littérature. Ils sont très différents d'une

étude à l'autre (temps d'extraction de 5 à 30 min, température d'extraction de 50 à 130°C, solvants divers, etc.). Parmi les quatre protocoles d'extractions par ultrasons présentés, seul celui proposé par Wieck *et al.* (2018) présente l'extraction simultanée de plusieurs familles de biocides dans la fraction particulaire d'échantillons d'eaux usées non traitées. Parmi les biocides analysés, neuf font partie des composés recherchés dans ce travail de thèse. Ils ont des structures et des propriétés physico-chimiques très variées, ce qui explique les différences de rendements. De faibles rendements (inférieurs à 35 %) sont, en effet, observés pour les isothiazolinones (molécules plutôt hydrophiles) ainsi que pour le benzalkonium C12 (molécules plutôt hydrophobes). Pour la plupart des autres composés, les rendements obtenus sont proches de 100 %. Néanmoins, des valeurs plus faibles ont été reportées dans quelques études : le rendement de la terbutryne est de 49 % dans l'étude de Hildebrandt *et al.* (2007) et ceux de la carbendazime et de la terbutrylazine sont de 50 % pour Chitescu *et al.* (2012) et Masiá *et al.* (2015). Pour l'ensemble des composés étudiés, la variabilité est généralement inférieure à 30 % mais elle dépasse 50 % dans l'étude de Wieck *et al.* (2018) pour la DCOIT et le tébuconazole.

Le tableau 21 reporte les différents protocoles d'extraction par MAE retrouvés dans la littérature. Ils sont plus nombreux que pour l'ASE ou les ultrasons mais, de la même manière, peu d'études s'intéressent à la fraction particulaire d'échantillons d'eau.

Les méthodes retrouvées dans la littérature sont hétérogènes. Les paramètres tels que la température, la puissance, le volume de solvant ou encore le temps d'extraction diffèrent d'une étude à une autre. Le méthanol (MeOH) est couramment utilisé en tant que solvant d'extraction, seul ou en mélange mais l'acétone, l'acétate d'éthyle (AcEt), le dichlorométhane (DCM) ou l'hexane sont aussi utilisés. Les volumes de solvant sont compris entre 10 et 30 mL. Les températures d'extraction varient entre 50 et 120°C et les puissances d'extraction entre 90 et 1600 W. Enfin, le temps d'un cycle d'extraction se situe entre 4 et 20 min et seul un cycle est nécessaire dans la plupart des études. Les rendements obtenus sont supérieurs à 70 %, à l'exception de celui du benzalkonium C18 égal à 39 % dans l'étude de Van de Voorde (2012). La variabilité est inférieure à 30 % pour la majorité des composés.

Certaines publications ont montré la nécessité d'une étape de purification des extraits par extraction sur phase solide (SPE) ou extraction liquide-liquide (LLE). Dans le cas de la LLE (Singh *et al.*, 2004), trois solvants d'extraction sont utilisés successivement : le chlorure de sodium aqueux à 10 %, l'hexane et le DCM. Dans le cas de la SPE, les extraits sont tout d'abord filtrés sur 0,45 µm. Dans le cas de l'analyse du diuron et de la cybutryne (Sánchez-Rodríguez *et al.*, 2011; Franco-Barrios *et al.*, 2014), une cartouche Pesticides EnvirElut (6 mL, 500 mg), de la marque *Agilent*, est utilisée et les extraits sont élués par du MeOH. Dans le cas de triazole (Smalling & Kuivila, 2008), une cartouche contenant du charbon, de l'alumine et du Florisil est utilisée. L'extrait est ensuite élué par un mélange d'AcEt et d'hexane (60/40, v/v).

Tableau 20 – Extraction de composés biocides de matrices solides par ultrasons et ASE et rendements d'extraction obtenus (Rdt)

Référence	Biocides	Matrice	Solvant d'extraction	Paramètres	Nombre de cycles	Rdt (%)	Purification
Ultrasons							
Deng <i>et al.</i> (2010)	TEB	Sols	60 mL MeOH/H ₂ O (1/1, v/v) pour 20 g	30 min	1	99	Oui (LLE puis SPE)
Baranowska <i>et al.</i> (2014)	MIT, CMIT	Cosmétiques, produits pharmaceutiques, de nettoyage	6 mL MeOH pour 1 g	15 min pH 7	1	91-93	Non
Huang <i>et al.</i> (2018)	TEB	Sols	4 mL MeOH + 20 mM acétate d'ammonium	15 min	3	96	Non
Wieck <i>et al.</i> (2018)	DR, BIT, CMIT, DCOIT, OIT, BZK C12, TB, CBZ, TEB	Eaux usées	5 mL ACN	5 min	3	16-103	Non
ASE							
Guzzella & Pozzoni (1999)	TBZ	Sols	30 mL MeOH pour 20 g	15 min à 125°C et 10 MPa	1	71	Non
Dagnac <i>et al.</i> (2005)	DR, IP	Sols	30 mL acétone pour 15 g	3 min à 50°C P=100 MPa	3	60-120	Non
Hildebrandt <i>et al.</i> (2007)	TB, TBZ	Sols	Acetone/hexane (1/1) Acetone/DCM (1/1)	5 min à 130°C et 1500 psi	2	49-86	neNon
Wick <i>et al.</i> (2010)	DR, IP, BIT, OIT, DCOIT, TB, CB, TBZ, CBZ, IPBC, THB, TEB, MCPP	Boues de STEU	30 mL H ₂ O/MeOH (1/1) pour 200 mL	15 min T = 80°C	4	<2 - 114	Non
Chitescu <i>et al.</i> (2012)	CBZ, THB, TEB	Sols	33 mL acétone/acide citrique 0,2 M (50/50, v/v) pour 5 g	5 min à 50°C et 1500 psi	2	50-87	Oui (SPE)
Masia <i>et al.</i> (2015)	DR, IP, TB, TBZ	Sols, sédiments	10 mL ACN	5 min à 100°C 7 min à 1500 psi	1	35-89	Non

Tableau 21 – Extraction de composés biocides de matrices solides par MAE et rendements d'extraction obtenus (Rdt)

Référence	Biocides	Matrice	Solvant d'extraction	Paramètres	Nombre de cycles	Rdt	Purification
MAE							
Hogendoorn <i>et al.</i> (2001)	MCPP	Sols	MeOH + 0,1 % TFA (v/v) pour 10 g	10 min à 60°C	1	89-94 %	Non
Singh <i>et al.</i> (2004)	CBZ	Fruits et légumes	Acétone	30 s P _w = 550 W	1	72-106 %	Oui (LLE)
Smalling & Kuivila (2004)	TEB	Sédiments	30 mL DCM/MeOH (9/1, v/v)	T ₁ =100°C T ₂ =120°C	2	84-90 %	Oui (SPE)
Cosollà <i>et al.</i> (2009)	CBZ, THB, TEB	Particules atmosphériques	30 mL AcEt	20 min à 50°C P _w =1200 W	1	89-101 %	Non
Sanchez-Rodriguez <i>et al.</i> (2011)	DR, CB	Sédiments	10 mL MeOH pour 1 g	6 min P _w =200 W	1	84-100 %	Oui (SPE)
Shah <i>et al.</i> (2011)	TB	Sols	ACN/AcEt/MeOH (3/2/5, v/v)	4 min 80 % de 850 W	1	94	Non
Van de Voorde (2012)	BZK (C12-C18), DDAC	Eaux de ruissellement de toiture	20 mL MeOH + 5 % HCOOH	15 min à 100°C	1	39-134 %	Non
Franco-Barrios <i>et al.</i> (2014)	DR, CB	Moules	10 mL MeOH	4 min P _w =200 W	1	80-89 %	Oui (SPE)
Kalogridi <i>et al.</i> (2014)	TBZ, TEB	Sédiments	25 mL acétone/hexane (1/1, v/v)	10 min à 60°C, et 100 psi, P _w =1600 W	1		Non
Stipacevic <i>et al.</i> (2015)	TBZ	Sols	30 mL MeOH pour 5 g	10 min à 110°C	1	83 %	Non

IV.1.3 Procédures de validation des méthodes de la littérature

IV.1.3.1 Validation de la séparation et détection par HPLC-MS/MS

La validation de la méthode analytique développée permet de s'assurer de la fiabilité des résultats lors de l'analyse d'échantillons réels. C'est, selon la norme NF EN ISO/CEI 17025, « *la confirmation par examen et l'apport de preuves objectives du fait que les exigences particulières en vue d'une utilisation prévue déterminée sont remplies* ». Cette étape permet également d'évaluer les performances de la méthode et donc d'estimer l'incertitude associée aux mesures. De manière générale, une validation de méthode est complexe car de nombreux paramètres sont à prendre en compte : la spécificité, la fidélité (répétabilité ou fidélité intermédiaire), la justesse, la linéarité ainsi que la gamme de concentrations de la méthode (limites de détection et quantification). La norme NF-T90-210 permet de calculer la limite de quantification (LQ), grâce à des répétitions de gammes, selon l'équation IV.1.1.

$$LQ = \frac{10\sigma_b}{a} \quad (\text{IV.1.1})$$

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

Une autre méthode, basée sur le profil d'exactitude, a été proposée en 2003 par la commission Société Française des Sciences et Techniques pharmaceutiques (Hubert *et al.*, 2004), combinant justesse et fidélité. Cette approche nécessite des échantillons certifiés qui n'existent pas pour les biocides dans des matrices environnementales. Il a été montré que la LQ pouvait être déterminée *via* le coefficient de variation (CV) pour différentes teneurs (Vial *et al.*, 2003). Il s'agit, ici aussi, de réaliser des répétitions de gammes en changeant au moins un paramètre entre chaque gamme (préparation des solutions ou de la phase mobile, jour, opérateur, etc.) et de tracer le CV en fonction de la concentration. Une valeur maximale de CV est alors fixée par l'utilisateur en fonction des besoins de l'étude et la LQ est la concentration à partir de laquelle cette valeur n'est plus dépassée.

IV.1.3.2 Validation des étapes d'extraction

Parmi les études présentées au début de cette section (tableau 18), peu évoquent un protocole de validation de la méthode d'extraction SPE. Souvent, seuls les rendements d'extraction sont déterminés, à partir d'échantillons dopés à différentes concentrations, et quelques répétitions d'extraction sont réalisées afin de déterminer l'écart-type sur le rendement moyen.

Concernant la fraction particulaire, l'étape de dopage est beaucoup plus délicate et peu d'échantillons certifiés sont disponibles, surtout dans le cas d'analyse multi-résidus. Dans la plupart des études, les échantillons sont dopés dans le solvant d'extraction, juste avant l'extraction (Van de Voorde, 2012). Ce ne sont donc, généralement, pas les particules qui sont dopées. Le dopage sur l'échantillon solide n'est, en effet, pas adéquat car les composés ajoutés artificiellement s'adsorbent plutôt à la surface des particules et sont alors facilement mobilisables alors

que dans le cas d'échantillons réels, les composés ont tendance à s'absorber (Miege *et al.*, 2003). Dans les travaux de Geara-Matta (2012) sur les parabènes, le triclosan et le triclocarban, l'étape d'extraction de la fraction solide a été validée en réalisant trois cycles d'extraction successifs de matières en suspension (MES) d'un échantillon donné (figure 11). Cette opération a été réalisée sur six échantillons, non dopés, choisis aléatoirement. Pour chaque échantillon, les trois fractions obtenues ont été analysées séparément. Les quantités récupérées dans chaque fraction ont été déterminées et comparées. Les teneurs obtenues dans les deux premières fractions représentaient plus de 75 % de la quantité totale récupérée dans les trois fractions pour les six échantillons. La méthode étant répétable et l'ensemble des composés étant majoritairement extraits à la suite de deux premiers cycles, elle a été considérée comme validée.

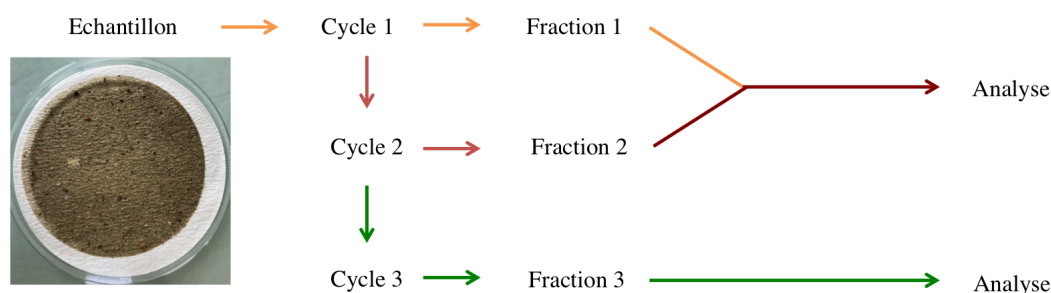


FIGURE 11 – Schématisation de la validation de l'extraction par MAE de Geara-Matta (2012)

IV.1.4 Méthodes sélectionnées

Au vu des données retrouvées dans la littérature, il a été choisi de réaliser l'analyse des biocides comme indiqué sur la figure 12 : l'échantillon brut est récupéré puis filtré sous 24 h sur un filtre en fibre de verre GF/F (90 mm) de porosité 0,7 μm . La fraction dissoute est ensuite extraite par SPE sous 48 h. Le filtre ayant servi à la filtration constitue la fraction particulaire. Il est disposé dans une boîte de Pétri de 90 mm après la filtration puis placé au congélateur durant 24 h minimum. Il est ensuite lyophilisé pendant 24 h afin d'éliminer toute trace d'eau restante puis les particules sont extraites par micro-ondes. Enfin, les deux extraits sont analysés séparément par HPLC-MS/MS. Les optimisations, présentées dans les chapitres suivants, ont été réalisées dans cet ordre :

1. Détection par spectrométrie de masse avec une ionisation *electrospray* des composés, plus adaptée aux analyses multi-résidus (Wick *et al.*, 2010).
2. Séparation par chromatographie liquide haute performance.
3. Extraction de la fraction dissoute par SPE. Au vu de la diversité des propriétés physico-chimiques de composés, les phases polymériques permettent une rétention mixte des composés et semblent donc plus adaptées à notre étude.
4. Extraction de la fraction particulaire par MAE, technique la plus communément utilisée dans la littérature.

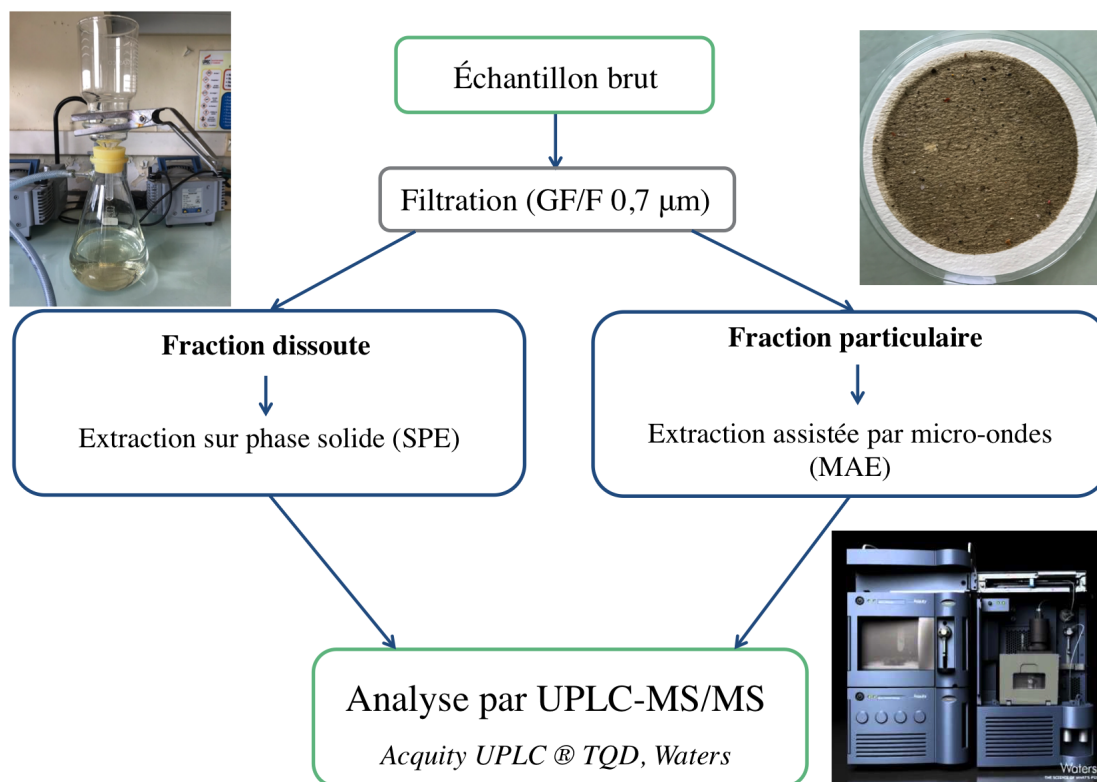


FIGURE 12 – Protocole d’analyse des biocides dans les fractions dissoute et particulaire d’échantillons d’eau

Concernant la validation de la séparation et détection par HPLC-MS/MS, la répétabilité et la fidélité intermédiaire ont été testées. La linéarité a été validée par le test de défaut d’adéquation et la limite de quantification a été déterminée par la méthode des CV, plus adaptée à nos besoins et à la détection par spectrométrie de masse en tandem (bruit de fond très faible). Concernant l’extraction de la fraction dissoute par SPE, les rendements d’extraction ont été déterminés par dopage dans chacune des matrices d’intérêt. Les LD et LQ ont été calculées pour chaque matrice à partir des LD et LQ instrumentales ainsi que des rendements d’extraction. Enfin, concernant l’extraction de la fraction particulaire par MAE, les échantillons n’ont pas été dopés et les taux de récupération ont été calculés à la suite de quatre cycles d’extraction successifs, comme dans les travaux de Geara-Matta (2012). Les LD et LQ ont été calculées pour chaque échantillon à partir des LD et LQ instrumentales, de la concentration en matières en suspension dans l’échantillon et du taux de récupération lorsque celui-ci était inférieur à 75 % à la suite des deux premiers cycles d’extraction.

Chapitre IV.2

Produits utilisés, préparation des solutions et précautions de manipulation

IV.2.1 Consommables, standards et préparation des solutions

L'ensemble des consommables utilisés au cours de cette thèse est présenté dans le tableau 22. L'eau ultra-pure (UP) est produite par l'appareil *Milli-Q IQ 7000*, de la marque *Merck-Millipore*.

Tableau 22 – Produits utilisés au cours de ce travail

Consommables	Fournisseurs
Solvants	
Acide formique 98/100 % (HCOOH)	Fisher Scientific
Acétate d'éthyle SupraSolv® (AcEt)	Merck
Dichlorométhane SupraSolv® (DCM)	Merck
Méthanol LC-MS (MeOH)	Fisher Scientific
Filtration	
Filtre GF/F (0,7 µm) en fibres de verre (47 mm et 90 mm)	Whatmann
Filtre GF/D (2,7 µm) en fibres de verre (90 mm)	Whatmann
Papier filtre plissé (150 mm, 5-8 µm)	VWR
HPLC-MS/MS	
Colonne Acquity UPLC® HSS T3 (100 mm x 2,1 mm, 1,8 µm)	Waters
Colonne de protection Acquity UPLC® HSS T3 VanGuard TM (5 mm x 2,1 mm, 1,8 µm)	Waters
Vial LCGC certifié verre clair 2 mL	Waters
Filtre seringue PTFE (13 mm, 0,2 µm)	VWR
SPE	
Cartouche SPE Chromabond HR-X (6 mL, 200 mg)	Macherey-Nagel
Autres	
Boîte de Pétri (50 mm et 90 mm)	VWR
Détergent TFD4	Francklab
Azote liquide	Linde Gas

L'ensemble des standards est présenté dans le tableau 23. À l'exception de la CMIT, la pureté

des standards est comprise entre 90 et 99,8 % pour l'ensemble de composés et n'a pas été prise en compte dans la préparation des solutions mères. En revanche, la pureté de la CMIT, n'étant que de 68 %, a été considérée pour la préparation de la solution mère.

Tableau 23 – Liste des standards

Biocides	Abréviations	CAS	État	Pureté	Fournisseur
Diuron	DR	330-54-1	Solide	97 %	A2S
Isoproturon	IP	34123-59-6	Solide	99 %	Dr. Ehrenstorfer
2-méthyl-4-isothiazolin-3-one	MIT	2682-20-4	Solide	99,3 %	A2S
1,2-Benzisothiazol-3(2H)-one	BIT	220-120-9	Solide	99,5 %	Dr. Ehrenstorfer
5-Chloro-2-méthyl-4-isothiazolin-3-one	CMIT	26172-55-4	Liquide	68 %	A2S
2-Octylisothiazol-3(2H)-one	OIT	247-761-7	Liquide	99,5 %	Dr. Ehrenstorfer
4,5-Dichloro-2-N-octylisothiazol-3(2H)-one	DCOIT	64359-81-5	Liquide	99,8 %	A2S
Bromure de didécyl-diméthyl ammonium	DDAC	2390-68-3	Solide	98 %	Sigma Aldrich
Chlorure de benzyl-diméthylododécyl ammonium (C12)	BZK C12	139-07-1	Solide	99 %	Sigma Aldrich
Chlorure de benzyl-diméthyltetradécyl ammonium (C14)	BZK C14	5285-67-6	Solide	99 %	Sigma Aldrich
Chlorure de benzyl-diméthylhexadécyl ammonium (C16)	BZK C16	122-18-9	Solide	90 %	Sigma Aldrich
Chlorure de benzyl-diméthylstéaryl ammonium (C18)	BZK C18	206752-43-4	Solide	90 %	Sigma Aldrich
Terbutryne	TB	886-50-0	Solide	99,5 %	A2S
Cybutryne	CB	28159-98-0	Solide	99,5 %	Dr. Ehrenstorfer
Terbuthylazine	TBZ	5915-41-3	Solide	99,5 %	Dr. Ehrenstorfer
Carbendazime	CBZ	10605-21-7	Solide	97 %	A2S
Butylcarbamate d'iodopropynyl	IPBC	55406-53-6	Solide	97 %	A2S
Thiabendazole	THB	148-79-8	Solide	98 %	A2S
Tébuconazole	TEB	107534-96-3	Solide	98 %	A2S
Mécoprop	MCP	93-65-2	Solide	99,5 %	Dr. Ehrenstorfer
Étalons internes					
Isoproturon-d6		217487-17-7	Solide		Dr. Ehrenstorfer
Terbuthylazine-d5		222986-60-9	Solide	98,8 %	CDN Isotopes
Mécoprop-d3		352431-15-3	Solide	98,6 %	CDN Isotopes
Chlorure d'octadécyl-triméthyl ammonium	OTMAC	112-03-8	Solide	95 %	Sigma Aldrich

Les solutions mères, dont les solvants de solubilisation et les concentrations sont présentés dans le tableau 24, ont été préparées de la manière suivante : chaque composé a été pesé individuellement, entre 2 et 10 mg (Balance CPA225D, Sartorius, précision de 0,01 mg) puis le même volume de solvant que la masse pesée, en mL, a été ajouté afin d'obtenir des solutions de concentration 1 mg/mL. Les solutions de la carbendazime et de la terbuthylazine, composés

non solubles dans le méthanol à 1 mg/mL, ont été préparées soit en diminuant la concentration de la solution mère (<1 mg/mL) soit en utilisant un autre solvant de solubilisation, miscible à l'eau et au méthanol. Par la suite, trois solutions filles à 5 mg/L, 50 µg/L et 10 µg/L dans le méthanol ont été préparées. Elles ont été utilisées pour réaliser les gammes de concentrations ou pour doper les échantillons.

Tableau 24 – Préparations des solutions mères

Biocides	Solvant	Concentration (mg/mL)
Diuron	Méthanol	1
Isoproturon	Méthanol	1
MIT	Méthanol	20
BIT	Méthanol	1
CMIT	Méthanol	1
OIT	Méthanol	1
DCOIT	Méthanol	1
DDAC	Méthanol	1
BZK C12	Méthanol	1
BZK C14	Méthanol	1
BZK C16	Méthanol	1
BZK C18	Méthanol	1
Terbutryne	Méthanol	1
Cybutryne	Méthanol	1
Terbutylazine	Méthanol	0,25
Carbendazime	Acétone	0,1
IPBC	Méthanol	1
Thiabendazole	Méthanol	1
Tébuconazole	Méthanol	1
Mécoprop	Méthanol	1
Étalons internes		
Isoproturon-d6	Méthanol	1
Terbutylazine-d5	Acétone	1
Mécoprop-d3	Méthanol	1
OTMAC	Méthanol	1

IV.2.2 Précautions de manipulation

Afin d'éviter toute trace de contamination organique, le matériel utilisé, commun à tout le laboratoire, est nettoyé selon le protocole suivant. Tout d'abord, l'ensemble du matériel est immergé pendant 24 h dans une solution d'eau du robinet et de détergent TFD4. Le matériel est ensuite rincé à l'eau du robinet pour éliminer le détergent puis à l'eau osmosée. Le matériel en verre ou en métal (bêcher, pince, kit de filtration, flacon de prélèvement, etc.) est ensuite grillé à 500°C. Dans le cas de la verrerie de précision (fiolle jaugée, éprouvette graduée, etc.) ou du matériel ne pouvant pas être grillé à 500°C (matras en PTFE pour l'extraction par MAE), un rinçage supplémentaire à l'eau ultra-pure est réalisé puis le matériel est mis à sécher avant d'être stocké. Puis, avant son utilisation, il est rincé avec le solvant utilisé.

Concernant les filtres en fibres de verre, ils sont préalablement grillés à 500°C pour limiter les

contaminations. Les filtres plissés en papier sont placés dans un bécher et immergés dans du méthanol. Le bécher est ensuite placé dans un bain à ultrasons pendant 10 min. L'opération est réalisée trois fois de suite en renouvelant le solvant à chaque fois. L'ensemble des filtres, grillés ou nettoyés, sont ensuite conservés à l'étuve à 60°C.

Afin de vérifier l'absence de contamination au cours de l'analyse des composés, des blancs analytiques et des blancs d'extraction ont été réalisés. Les blancs analytiques étaient constitués de la phase mobile (A/B, 80/20, v/v) et ont été injectés tous les 5-6 échantillons. Une contamination du système par les benzalkoniums a été observée puisqu'ils ont été détectés dans l'ensemble des blancs analytiques. Ces derniers, ayant des longues chaînes carbonées, développent de fortes interactions avec la phase stationnaire de la colonne analytique et ne sont élués qu'en fin de gradient, ce qui explique notamment leur forme de pic peu symétrique. La colonne a donc été rincée avec de l'isopropanol, solvant dont le pouvoir d'élution est plus fort que celui du méthanol vis à vis des benzalkoniums, mais cela n'a apporté aucune amélioration. Plusieurs publications (Slimani *et al.*, 2017; Friedle *et al.*, 2008; Hepperle *et al.*, 2002) ont également rapporté cette contamination, pouvant provenir de la phase mobile par exemple, sans pouvoir y remédier.

Concernant l'extraction de la fraction dissoute par SPE, des solutions d'eau UP de 100 mL, 200 mL et 500 mL (correspondant aux trois volumes d'extraction des divers échantillons) ont été extraits selon le protocole développé et décrit au paragraphe IV.4.1.3 (page 104). Leur analyse par HPLC-MS/MS n'a montré aucune contamination, à l'exception des benzalkoniums. Cependant, la contamination observée ne dépassait pas celle mesurée dans les blancs analytiques.

Enfin, à chaque extraction particulière par MAE, des blancs ont été réalisés pour vérifier l'absence de contamination du matériel utilisé ou des solvants. Pour cela, 20 mL de solvant d'extraction ont été ajoutés dans un réacteur ne contenant aucun échantillon et toutes les étapes d'extraction décrites au paragraphe IV.5.1.5 (page 116) ont été réalisées. Au cours des premières extractions, l'analyse des ces blancs a montré une contamination par les benzalkoniums, mais ne dépassant pas celle mesurée dans les blancs analytiques, par la MIT ainsi que par la carbendazime et qui est discutée dans le paragraphe IV.5.1.4, page 116.

Chapitre IV.3

Optimisation de la séparation et de la détection

IV.3.1 Optimisation de la détection par spectrométrie de masse en tandem

Les molécules ont été détectés par spectrométrie de masse en tandem à l'aide d'un analyseur de type triple quadrupôle (TQD), *Acquity Ultra Performance LC* ®, *Waters*. Les composés ont été ionisés à l'aide d'une source d'ionisation *electrospray* (ESI) dont les paramètres sont reportés dans le tableau 25. Une comparaison avec l'APCI a été réalisée montrant de meilleurs résultats avec l'ESI pour l'ensemble des biocides.

Tableau 25 – Paramètres de la source ESI du spectromètre de masse

Paramètre	Valeur
Température de la source	150°C
Température de désolvatation	400°C
Tension du capillaire	0,8 kV
Tension de l'extracteur	3 V
Tension des lentilles radio-fréquences	0,1 V
Polarité	Positive de 0 à 35 min Négative de 11,8 à 12,7 min

Les biocides ont été détectés grâce à leurs transitions MS/MS majoritaires. Pour déterminer ces dernières, chaque biocide a été directement injecté dans le spectromètre de masse (sans colonne) avec de la phase mobile, constituée d'un mélange MeOH/eau UP (50/50) acidifié par 0,1 % d'acide formique. Cette pratique est communément appelée « infusion ». Ainsi, pour chaque biocide, les trois transitions les plus intenses ont été déterminées de la manière suivante :

1. Détermination de la tension de capillaire optimale, c'est-à-dire celle à laquelle l'intensité de l'ion précurseur est la plus intense. Cette tension optimale a été déterminée individuellement mais il s'agissait ensuite d'aboutir à un compromis car cette tension doit être commune à l'ensemble des composés. Au vu des résultats (tableau 26), deux tensions ont

été testées : 0,8 et 1,5 kV. La première, aboutissant à une meilleure réponse, a été retenue.

2. Détermination de la tension de cône optimale pour chaque biocide. Contrairement à la tension de capillaire, cette tension est spécifique à chaque composé.
3. Détermination des énergies de collision optimales pour les transitions les plus intenses.

L'ionisation en mode positif est favorisée pour l'ensemble des biocides à l'exception du mécoprop qui est donc analysé en mode négatif. Pour chaque biocide, seules deux transitions (les plus intenses) ont été sélectionnées, l'une permettant la quantification du composé et l'autre permettant la confirmation de son identité. Les paramètres optimaux obtenus sont présentés dans le tableau 26. Pour chaque composé, une plage de temps de rétention a été attribuée et les temps d'acquisition de chaque transition ont été optimisés afin que le pic chromatographique soit défini par une vingtaine de scans, le nombre de scans étant inversement proportionnel au temps d'acquisition. Cela permet ainsi d'obtenir un pic bien défini. Les résultats sont présentés dans le tableau 54, en annexe A (page 254).

Chaque biocide a donc été identifié dans les échantillons grâce à trois critères :
(i) son temps de rétention ($\pm 0,05$ s), (ii) sa transition de quantification et (iii) sa transition de confirmation.

IV.3.2 Optimisation de la séparation des composés

Les biocides ont été séparés sur une colonne analytique ACQUITY UPLC® HSS T3 (100 mm x 2,1 mm, 1,8 μ m) de la marque *Waters*. Cette colonne favorise la rétention de composés hydrophobes mais également celle de composés hydrophiles grâce à son greffage C18 trifonctionnel. La colonne était thermostatée à 40°C. Les composés ont été élués par un gradient de phases mobiles à 0,4 mL/min constituées de (A) eau UP avec 0,1 % d'acide formique et (B) MeOH avec 0,1 % d'acide formique. Le gradient est présenté sur la figure 13.

Des premiers tests avaient été réalisés avec les phases mobiles suivantes : (A) eau UP et (B) ACN. Plusieurs constats en ont découlé :

- Le pic de la MIT était dédoublé,
- Les pics des ammoniums quaternaires étaient très larges, peu symétriques et parfois également dédoublés.

Par la suite, le solvant organique de la phase mobile a été remplacé par du MeOH, solvant moins coûteux et dont le pouvoir d'élution est similaire à l'ACN. La phase mobile a été acidifiée par 0,1% (en volume) d'acide formique (HCOOH) afin de favoriser l'ionisation des biocides en mode positif et limiter le phénomène de *peak tailing* observé pour les ammoniums quaternaires. De plus, cela a permis de supprimer l'effet de dédoublement du pic de la MIT.

Les chromatogrammes obtenus à 100 μ g/L sont présentés sur les figures 14 et 15. À l'exception des ammoniums quaternaires et de la MIT, la plupart des pics chromatographiques obtenus sont fins (largeur à mi-hauteur entre 4 et 6 secondes pour la plupart) et gaussiens.

Tableau 26 – Temps de rétention (T_R) et paramètres MS/MS des transitions de quantification et de confirmation de chaque biocide (EC : énergie de collision et m/z : rapport masse sur charge)

Biocides	Formule brute	T_R (min)	Tension		Précurseur m/z	Quantification		Confirmation	
			Capillaire (kV)	Cône (V)		m/z	EC (eV)	m/z	EC (eV)
Diuron Isoproturon MIT CMIT BIT OIT DCOIT	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	10,83	3,5	38	233,1	72,0	24	46,0	16
	$C_{12}H_{18}N_2O$	10,74	3,5	32	207,2	72,0	18	165,1	16
	C_4H_5NOS	2,13	2,5	44	116,0	100,9	22	58,0	20
	C_4H_4ClNOS	4,71	0,5	40	150,0	115,0	20	57,9	24
	C_7H_5NOS	6,02	2,5	48	152,0	108,9	21	104,9	22
Benzalkonium C12 Benzalkonium C14 Benzalkonium C16 Benzalkonium C18 Terbutryne Cybutryne Terbutylazine Carbendazime IPBC Thiabendazole Tébuconazole Mécoprop	$C_{11}H_{19}NOS$	13,00	0,6	32	214,1	101,4	14	57,0	18
	$C_{11}H_{14}Cl_2NOS$	15,55	0,6	32	282,9	169,9	14	57,0	18
	$C_{21}H_{38}N^+$	13,60	0,5	55	304,3	91,0	28	212,3	22
	$C_{23}H_{42}N^+$	14,79	0,5	40	332,4	91,0	30	240,3	22
	$C_{25}H_{46}N^+$	15,72	0,5	48	360,4	91,0	30	268,3	24
Terbutryne Cybutryne Terbutylazine Carbendazime IPBC Thiabendazole Tébuconazole Mécoprop	$C_{27}H_{50}N^+$	16,51	0,5	52	388,4	91,0	30	296,4	26
	$C_{10}H_{19}N_5S$	10,86	0,7	38	242,1	186,0	18	90,9	26
	$C_{11}H_{19}N_5S$	11,45	0,4	38	254,2	198,1	18	83,0	30
	$C_9H_{16}ClN_5$	12,14	0,5	28	230,2	174,1	16	96,0	28
	$C_9H_9N_3O_2$	4,38	0,6	32	192,1	160,1	18	132,0	30
Thiabendazole Tébuconazole Mécoprop	$C_8H_{12}INO_2$	10,50	0,6	28	281,9	164,8	20	57,0	10
	$C_{10}H_7N_3S$	5,01	0,4	45	202,0	175,1	24	131,0	32
	$C_{16}H_{22}ClN_3O$	13,84	0,7	36	308,2	69,9	2	125,0	32
	$C_{10}H_{11}ClO_3$	12,17	-2,4	28	213,0	140,9	12	70,9	14
			Étalons internes						
Isoproturon D6 Mécoprop D3 Terbutylazine D5 OTMAC	$C_{12}H_{12}D_6N_2O$	10,65	0,6	32	213,2	78,0	18	52,0	18
	$C_{10}H_8D_3ClO_3$	12,08	-2,2	30	216,1	143,9	14	70,9	10
	$C_9D_5H_{11}ClN_5$	12,05	0,5	36	235,1	179,0	18	101,0	29
	$C_{21}H_{46}N^+$	12,51	2,5	35	228,3	71,0	25	60,0	28

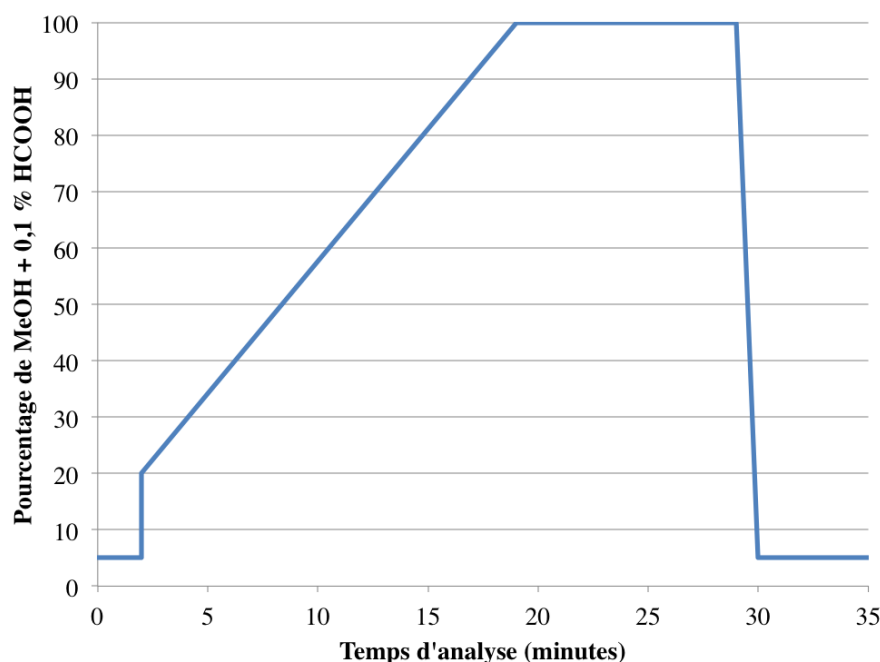


FIGURE 13 – Gradient de solvant UPLC à 0,4 mL/min, la température de l'enceinte thermostatée contenant la colonne étant de 40°C

IV.3.3 Quantification et validation

IV.3.3.1 Quantification et contrôles qualité

Trois étalons internes deutérés ont été utilisés (isoproturon-d6, mécoprop-d3 et terbuthylazine-d5) pour quantifier les biocides. Ils ont permis de vérifier le bon déroulement de l'analyse et de corriger d'éventuels effets matrice. Le mécoprop-d3 a été utilisé pour la quantification du mécoprop, seul composé ionisé en mode négatif. L'ensemble des autres composés a été réparti entre les deux autres étalons internes de manière à obtenir la meilleure linéarité. L'isoproturon-d6 a été utilisé pour la BIT, le diuron, l'IPBC, l'isoproturon, l'OIT et la DCOIT. La terbuthylazine-d5 a été utilisée pour la quantification des benzalkoniums, la carbendazime, la CMIT, la cybutryne, la MIT, le tébuconazole, la terbuthylazine, la terbutryne et le thiabendazole.

Les gammes de concentration ont été obtenues en dopant 1 mL de phase mobile (A/B, 80/20, v/v) à 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 2,5; 5; 10; 20; 75; 150 et 250 µg/L. Dans chaque point de gamme, 5 µL de la solution d'étalons internes d'injection à 10 mg/L ont été ajoutés pour obtenir une concentration de 50 µg/L. Les droites d'étalonnage ont été obtenues en calculant le rapport d'aires entre chaque standard et l'étalon interne correspondant, à partir de la transition de quantification.

Un étalon interne d'extraction, le chlorure d'octadécyltriméthyl ammonium (OTMAC), a été ajouté avant chaque extraction (dissous ou particulaire) et a ainsi permis de vérifier le bon déroulement de l'extraction et de l'analyse dans son ensemble.

Des blancs analytiques ont été injectés tous les 5-6 échantillons et un contrôle qualité à 10 µg/L a été injecté en début, en milieu et en fin de séquence.

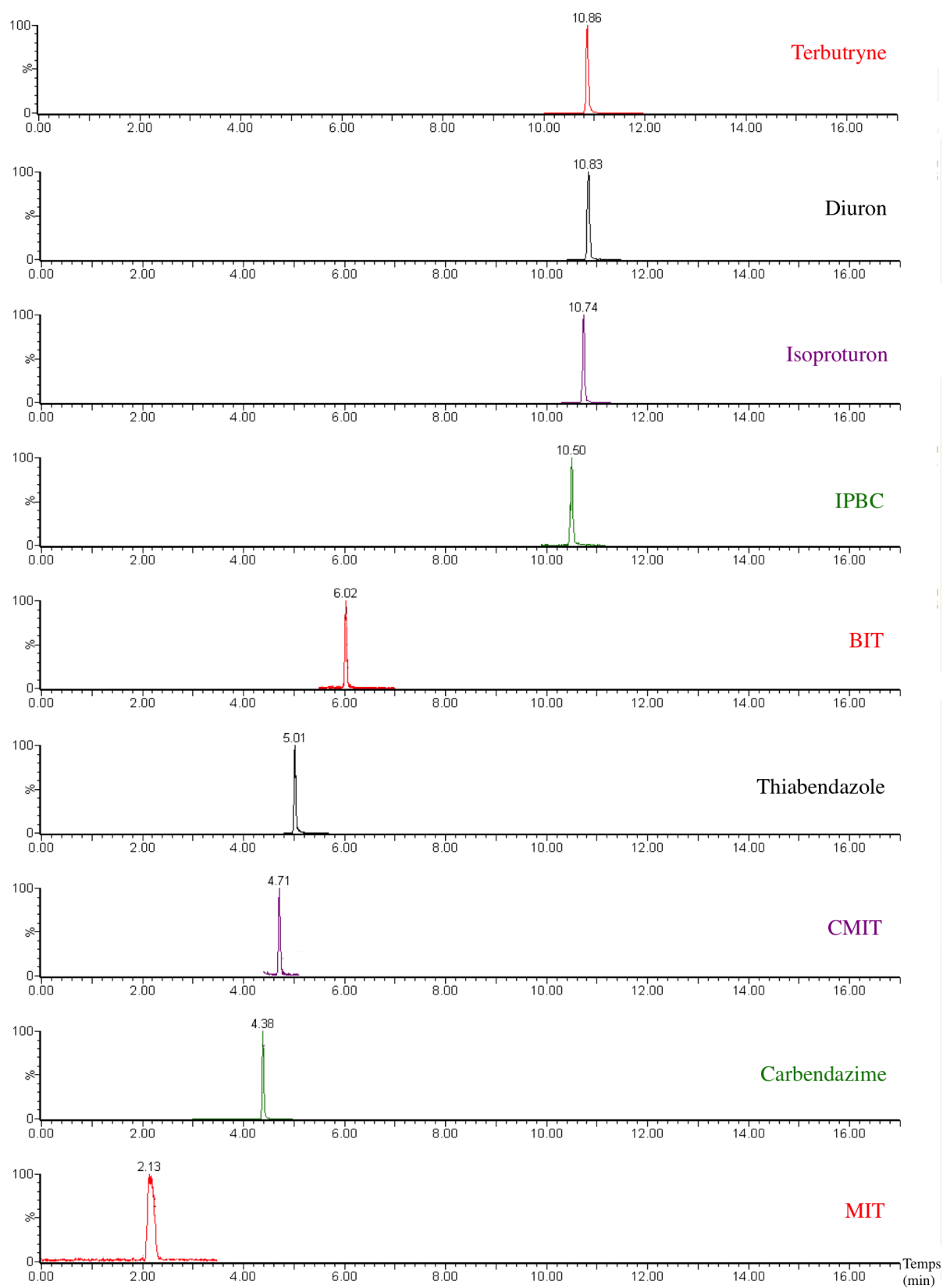


FIGURE 14 – Chromatogrammes obtenus à 10 µg/L (1/2)

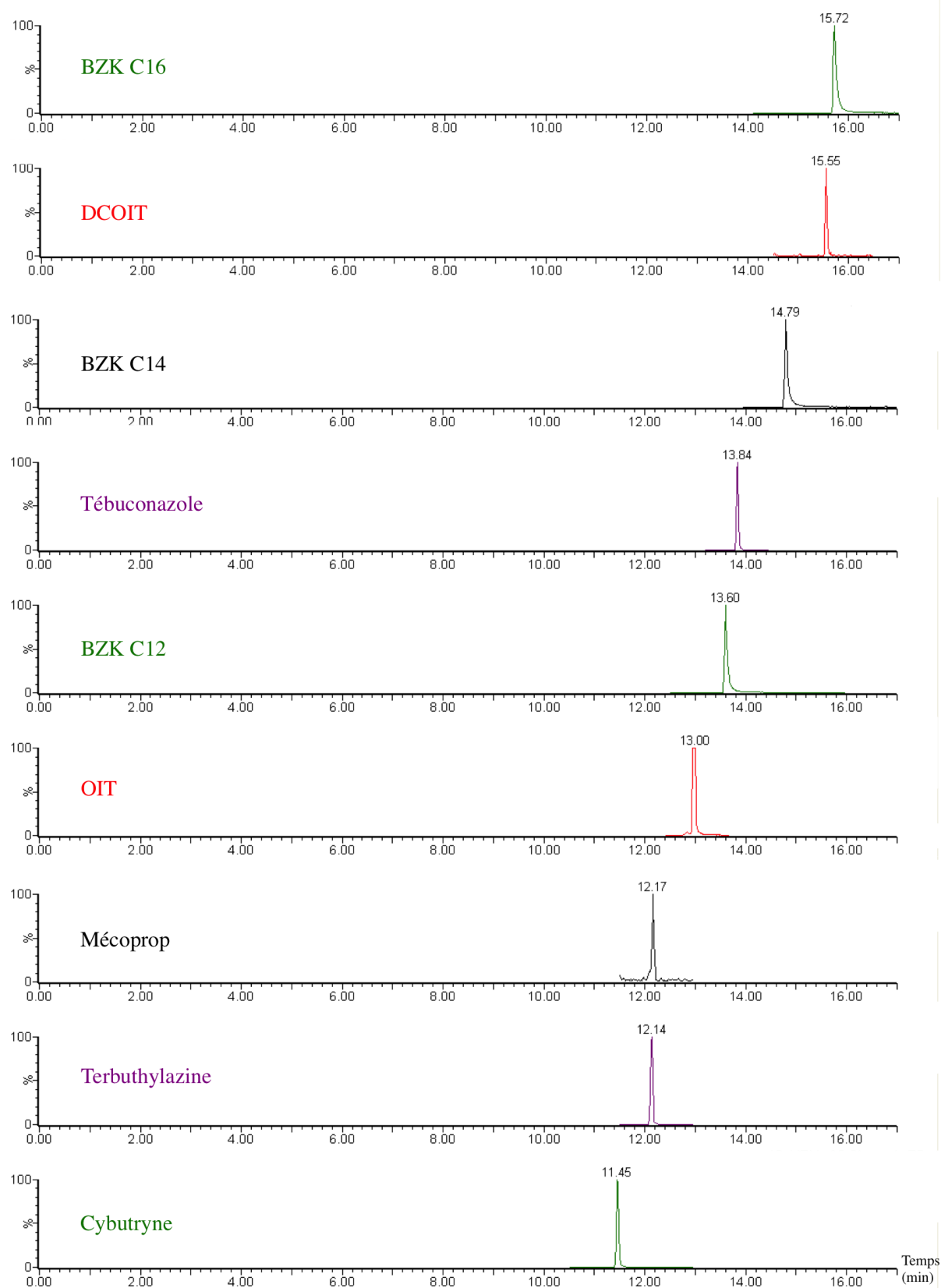


FIGURE 15 – Chromatogrammes obtenus à 10 µg/L (2/2)

IV.3.3.2 Linéarité

La linéarité a été vérifiée et validée selon la norme NF T-90-210 par un test de défaut d'adéquation. Des gammes de concentration ont été répétées cinq fois, en changeant au moins un facteur entre les répétitions (le jour et/ou la préparation de la gamme). Pour chaque point de gamme, la concentration a été recalculée et la linéarité a été validée si l'erreur entre la valeur calculée et la valeur théorique correspondante était inférieure à 20 %. Le tableau 27 reporte les domaines de linéarité validés des 19 biocides. Pour la majorité des biocides, la linéarité n'a pas pu être validée sur l'ensemble de la gamme. Ainsi, deux domaines ont été validés : une gamme basse allant du point de concentration détecté le plus faible à 10 µg/L et une gamme haute avec le reste des valeurs. À titre d'exemple, les deux droites d'étalonnage de l'isoproturon sont présentées sur la figure 16 et celle du diuron sur la figure 17.

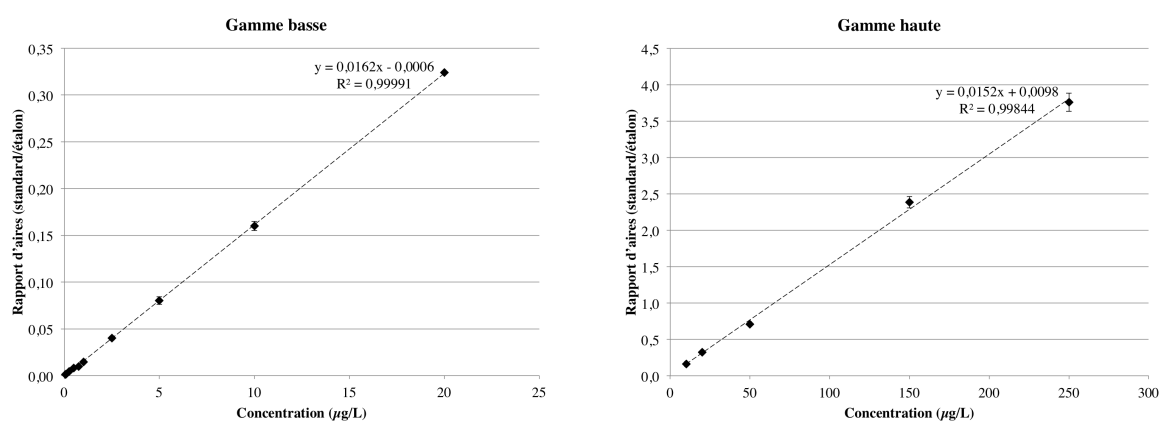


FIGURE 16 – Droites d'étalonnage de l'isoproturon obtenues avec les cinq répétitions de gammes

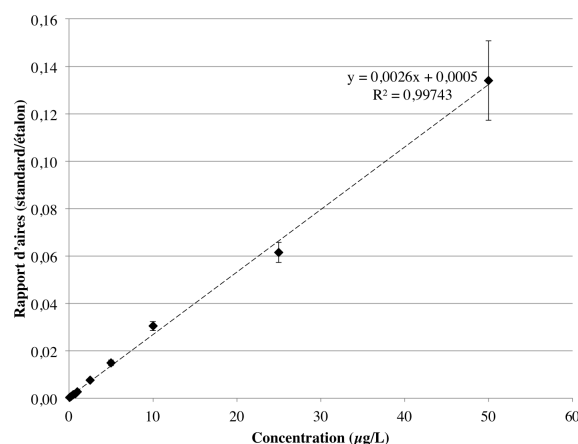


FIGURE 17 – Droite d'étalonnage du diuron obtenue avec les cinq répétitions de gammes

Tableau 27 – Domaines de linéarité

Biocides	Domaine 1		Domaine 2	
	Concentration ($\mu\text{g/L}$)	R^2	Concentration ($\mu\text{g/L}$)	R^2
Diuron	0,1-50	0,997		
Isoproturon	0,05-10	0,999	10-150	0,998
MIT	0,5-50	0,997		
CMIT	1-150	0,998		
BIT	0,25-10	0,998	10-150	0,998
OIT	0,05-10	0,999	10-150	0,997
DCOIT	0,25-10	0,991	10-150	0,994
Benzalkonium C12	1-250	0,995		
Benzalkonium C14	1-150	0,987		
Benzalkonium C16	1-250	0,996		
Benzalkonium C18	1-150	0,998		
Terbutryne	0,05-10	0,999	10-150	0,998
Cybutryne	0,05-10	0,999	10-150	0,999
Terbuthylazine	0,05-10	0,999	10-150	0,998
Carbendazime	0,05-10	0,999	10-150	0,999
IPBC	0,25-10	0,998	10-150	0,997
Thiabendazole	0,05-10	0,999	10-150	0,999
Tébuconazole	0,05-10	0,999	10-150	0,996
Mécoprop	0,25-10	0,997	10-150	0,999

IV.3.3.3 Répétabilité, fidélité intermédiaire, limites de détection et quantification instrumentales

La répétabilité de la méthode peut être testée par au minimum six injections répétées d'une même solution (Vial *et al.*, 2003). Dans le cadre de ce travail, elle a été testée par sept injections répétées de deux solutions à 10 $\mu\text{g/L}$ et à 75 $\mu\text{g/L}$. Les résultats sont présentés dans le tableau 28. Les variations sur le rapport d'aire entre les biocides et leurs étalons internes correspondant varient entre 2 % (isoproturon) et 25 % (mécoprop). L'ensemble des CV sont inférieurs à 10 % à l'exception de la CMIT et de la carbendazime à 10 $\mu\text{g/L}$ et de la DCOIT, du mécoprop et du benzalkonium C18 pour les deux concentrations.

Les performances (fidélité intermédiaire, limites de détection et quantification) de la méthode ont été évaluées par des cinq répétitions de gammes de concentrations sur plusieurs jours. Les CV ont été calculés pour chaque point de gamme et ont permis de tester la fidélité intermédiaire (au moins un facteur a été modifié entre chaque répétition de gamme : le jour et/ou la préparation de la gamme et/ou la préparation de la phase mobile). Ces répétitions ont également permis de déterminer les limites de quantification (LQ) des composés *via* le CV pour différentes teneurs, comme expliqué dans la section IV.1.3.1 (page 84). Selon Vial *et al.* (2003), 10 % est une valeur classique de CV cible. Néanmoins, cette valeur peut être adaptée en fonction des besoins de la méthode. Par exemple, les valeurs de CV cibles se situent entre 30 et 40 % pour Slimani *et al.* (2017) et Mompelat *et al.* (2015). Dans le cadre de notre travail, les CV cibles ont été fixés entre 10 et 35 % selon les composés. En effet, pour certains composés (triazines, azoles, etc.), le CV était inférieur à 10 % dès le premier point de gamme. Au contraire, pour d'autres molécules

(isothiazolinones, benzalkoniums), les valeurs de CV restaient supérieures à 20-30 % tout au long de la gamme.

L'exemple de la DCOIT est présenté sur la figure 18. Le CV sélectionné est de 30 % dans le cas de ce composé. Ce dernier est plus élevé par rapport aux CV cibles des autres composés, qui se situent entre 15 et 20 %.

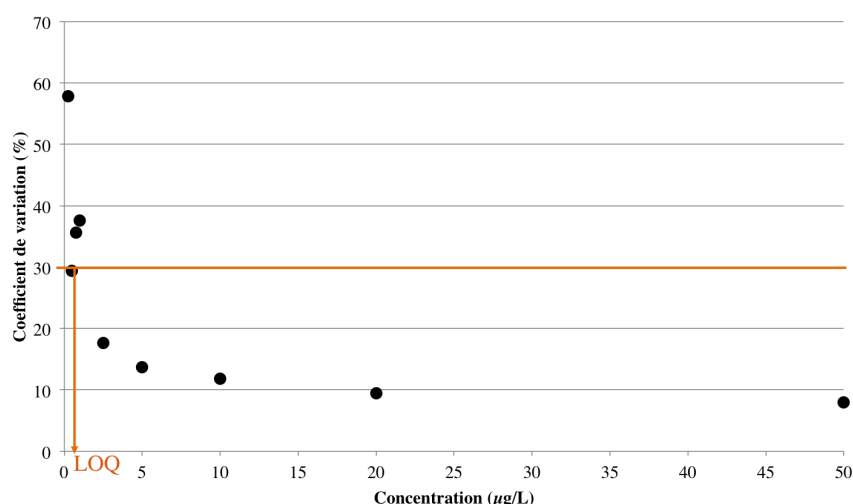


FIGURE 18 – Coefficients de variation en fonction des concentrations obtenues pour cinq répétitions de gamme entre lesquelles au moins un paramètre a été modifié.

La limite de détection (LD) de chaque composé a été déterminée par la concentration à partir de laquelle l'identification du composé est certaine, c'est-à-dire la concentration à partir de laquelle les deux transitions MS/MS sont détectées avec le bon temps de rétention. Toutes les limites de détection et de quantification instrumentales (LD_i et LQ_i) sont reportées dans le tableau 28. Pour certains composés (isoproturon, terbutryne, cybutryne, terbuthylazine, carbendazime, thiabendazole et tébuconazole), les LD_i et LQ_i sont confondues et correspondent au premier point de gamme, point pour lequel la variabilité était déjà satisfaisante ($<15\%$) pour permettre la quantification du composé. Pour ces composés, les limites obtenues à la suite des étapes d'extraction (cf. paragraphes IV.4.2.2 et IV.5.2.2) étant très inférieures aux concentrations prédites sans effets (PNEC) dans les eaux douces, les performances étaient donc satisfaisantes vis-à-vis des besoins de cette étude. Il a donc été choisi de ne pas réaliser des points de gamme à des concentrations inférieures.

Tableau 28 – Résultats de la validation : CV obtenus par sept injections répétées d'une même solution pour deux niveaux de concentrations (10 et 75 µg/L), LD_i et LQ_i ainsi que le CV cible pour la détermination de la LQ_i

Biocides	CV en %(n=7)		Limites (µg/L)		
	10 µg/L	75 µg/L	LD_i	LQ_i	CV_{LQ_i}
Diuron	6,4	4,4	0,05	0,25	<20
Isoproturon	2,1	3,9	0,05	0,05	<15
MIT	7,4	3,7	0,25	0,5	<35
CMIT	18	5,9	0,5	2,5	<25
BIT	4,2	4,4	0,1	0,75	<20
OIT	4,3	3,8	0,1	0,25	<15
DCOIT	16	13	0,05	0,5	<30
Benzalkonium C12	9,2	6,1	0,75	2,5	<20
Benzalkonium C14	9,3	3,6	0,75	2,5	<25
Benzalkonium C16	7,2	6,5	0,75	2,5	<25
Benzalkonium C18	12	12	0,75	2,5	<25
Terbutryne	6,4	3,9	0,05	0,05	<20
Cybutryne	6,7	4,5	0,05	0,05	<15
Terbuthylazine	4,8	3,4	0,05	0,05	<20
Carbendazime	12	9,7	0,05	0,05	<10
IPBC	9,4	2,1	0,5	1	<20
Thiabendazole	13	9,3	0,05	0,05	<20
Tébuconazole	9,2	6,1	0,05	0,05	<20
Mécoprop	25	24	0,75	1	<20

Chapitre IV.4

Optimisation de l'extraction de la fraction dissoute par SPE

IV.4.1 Optimisation

Après filtration sur des filtres en fibres de verre (GF/F, 0,7 μm), la fraction dissoute de l'échantillon est conservée en chambre froide (4°C) et extraite sous 24 h sur phase solide (SPE) à l'aide de l'appareil *AutoTrace* (*Caliper*). L'échantillon est préalablement acidifié avec 0,1 % de HCOOH (v), ce qui permet d'abaisser le pH à 3. En effet, au vu des pKa de certains biocides (tableau 10, page 58), ils se trouvent sous forme neutre à pH acide. L'acidification permet donc de favoriser la rétention des composés sur le polymère de la cartouche SPE. Deux paramètres ont été optimisés : la nature de la phase de la cartouche et le solvant d'extraction. Pour ces optimisations, le protocole d'extraction décrit dans le tableau 29 a été utilisé. Il est adapté de l'étude bibliographique réalisée et de l'expérience du laboratoire.

Tableau 29 – Protocole SPE pour l'extraction de la fraction dissoute

Étapes	Description
Préparation de l'échantillon	Ajout de l'étalon d'extraction Ajout de 0,1 % HCOOH (v)
Conditionnement	5 mL DCM 10 mL EtAc 10 mL MeOH 10 mL Eau UP + 0,1 % de HCOOH
Chargement de l'échantillon	10 mL/min
Lavage	2 mL Eau UP + 0,1 % HCOOH
Séchage	Sous flux d'azote pendant 30 min
Élution	6 mL MeOH 3 mL EtAc 2 mL DCM

IV.4.1.1 Choix de la cartouche SPE

Deux cartouches ont été testées : (i) Oasis HLB (200 mg, 6 mL) de la marque *Waters* dont la phase est un copolymère de divinylbenzène-vinyl pyrrolidinone et (ii) Chromabond HR-X (200 mg, 6 mL) de la marque *Macherey-Nagel* dont la phase est un copolymère de divinylbenzène-polystyrène. Les deux cartouches se distinguent également par leurs surfaces spécifiques. En effet, la cartouche Chromabond HR-X possède une surface spécifique de 1000 m²/g et la cartouche Oasis HLB possède une surface spécifique de 810 m²/g. Pour comparer les deux cartouches, des solutions de 100 mL d'eau UP ont été dopées à 100 ng/L avec le mélange contenant l'ensemble des biocides d'intérêt. Six répétitions ont été réalisées sur chaque cartouche. Les résultats sont présentés sur la figure 19. Cette figure met en avant des problèmes d'extraction pour la MIT et les benzalkoniums car de faibles rendements, inférieurs à 42 %, sont obtenus. Comme déjà mentionné dans cette même partie (paragraphe IV.1.2.1, page 77), la MIT est une petite molécule polaire qui a une faible affinité avec le polymère de la cartouche et qui est donc éluée avec l'eau de l'échantillon au fur et à mesure du chargement. Inversement, les chlorures de benzalkonium (BZK C12-C18) sont des molécules hydrophobes avec de longues chaînes carbonées et ont tendance à rester fixées sur la cartouche. Il est à noter que plus la chaîne carbonée est longue, plus le rendement d'extraction est faible et le benzalkonium C18 n'est pas extrait du tout. Il ne sera donc pas analysé dans le cadre de ce travail. Les benzalkoniums C12 et C14 étant prédominants dans les formulations, l'analyse du benzalkonium C18 n'est pas prioritaire. De la même manière, le DDAC n'est extrait sur aucune des deux cartouches et n'a donc pas été étudié dans ce travail.

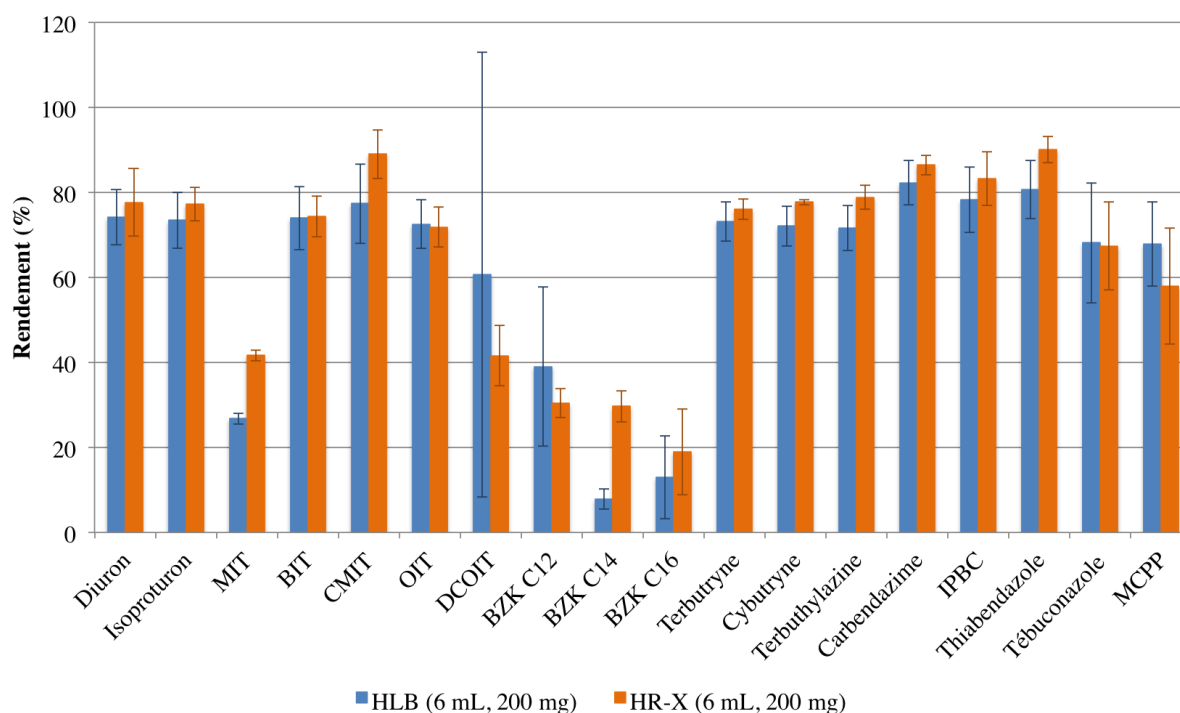


FIGURE 19 – Rendements obtenus par l'extraction de 100 mL d'eau ultra-pure dopée à 100 ng/L (n=6) pour les cartouches Oasis HLB (6 mL, 200 mg) et Chromabond HR-X (6 mL, 200 mg).

De manière générale, de meilleurs rendements moyens d'extraction ont été obtenus pour la cartouche Chromabond HR-X par comparaison avec la cartouche Oasis HLB, notamment pour la MIT (27 % pour la cartouche HLB et 42 % pour HR-X) et les BZK C14-C16 (13 % et 21 % pour la cartouche contre 19 % et 30 % pour HR-X, respectivement). Afin de confirmer ces résultats, des tests statistiques ont été réalisés (échantillons non appariés, paragraphe V.2.3.6, page 148). Les résultats sont présentés dans le tableau 30. La plupart des distributions sont normales et les variances homogènes. Les rendements moyens obtenus ne sont pas significativement différents entre les deux cartouches pour la majorité des biocides. Néanmoins, des différences significatives sur les moyennes ou médianes ont été observées pour la MIT, la CMIT, le BZK C14, la cybutryne, la terbuthylazine et le thiabendazole. Pour ces six composés, de meilleurs rendements ont été obtenus avec la cartouche Chromabond HR-X. De plus, la variabilité obtenue avec cette cartouche est inférieure à celle obtenue avec la cartouche Oasis HLB. Par exemple, pour la DCOIT, le CV est de 21 % contre 41 % avec l'Oasis HLB ou encore pour le BZK C12, il est de 11 % contre 48 % avec l'Oasis HLB. **C'est donc la cartouche Chromabond HR-X (6 mL, 200 mg) qui a été retenue dans le cadre de ce travail.**

Tableau 30 – Résultats des tests statistiques pour la comparaison des deux cartouches d'extraction (n=6 pour chacune des cartouches). Les valeurs de p inférieures à 0,05 sont indiquées en gras.

Biocides	Normalité (Shapiro-Wilk)		Homogénéité des variances (Test F)	Égalité des moyennes (Test t) ou des médianes (Mann-Whitney)		
	p-valeur		p-valeur	Test	p-valeur	Conclusion
	HLB	HR-X				
Diuron	0,9118	0,5077	0,6703	Test t	0,4217	Égalité
Isoproturon	0,6235	0,7041	0,2833	Test t	0,2515	Égalité
MIT	0,3401	0,7109	0,9264	Test t	1,8*10-9	HR-X > HLB
BIT	0,9173	0,5429	0,3657	Test t	0,9173	Égalité
CMIT	0,0572	0,0436	-	Mann-Whitney	0,0103	HR-X > HLB
OIT	0,4791	0,5308	0,6937	Test t	0,8211	Égalité
DCOIT	0,3237	0,4565	0,3970	Test t	0,1674	Égalité
BZK C12	0,6351	0,7281	0,7470	Test t	0,1812	Égalité
BZK C14	0,0138	0,9857	-	Mann-Whitney	0,0199	HR-X > HLB
BZK C16	0,1180	0,3371	0,0554	Test t	0,6632	Égalité
Terbutryne	0,2173	0,5740	0,1807	Test t	0,2127	Égalité
Cybutryne	0,3877	0,5217	0,0005	Mann-Whitney	0,0078	HR-X > HLB
Terbuthylazine	0,7546	0,4463	0,2066	Test t	0,0153	HR-X > HLB
Carbendazime	0,7015	0,0289	-	Mann-Whitney	0,1275	Égalité
IPBC	0,4360	0,5582	0,6664	Test t	0,2462	Égalité
Thiabendazole	0,7361	0,9040	0,1039	Test t	0,0119	HR-X > HLB
Tébuconazole	0,8026	0,9691	0,5116	Test t	0,9184	Égalité
Mécoprop	0,4964	0,1112	0,5005	Test t	0,1797	Égalité

IV.4.1.2 Optimisation du solvant d'extraction

Une fois la cartouche SPE sélectionnée, le solvant d'extraction a été optimisé. La possibilité de ne pas utiliser le dichlorométhane (DCM) pour l'élution (solvant volatil et toxique), et donc de réduire le volume de solvant d'élution (de 11 mL à 9 mL), a été testée. Comme pour le choix de la cartouche, une solution de 100 mL dopée à 100 ng/L a été chargée sur la cartouche. Les

expériences ont été répétées au moins trois fois pour chacune des conditions d'élution suivantes : (i) 6 mL MeOH, 3 mL AcEt et 2 mL DCM et (ii) 6 mL MeOH et 3 mL AcEt. Les rendements d'extraction obtenus sont présentés sur la figure 20. Les tests statistiques de comparaison des moyennes et médianes n'ont pas pu être réalisés car seulement trois répétitions ont été effectuées pour le test sans DCM, ce qui est insuffisant pour une approche statistique.

Pour la majorité des biocides, les résultats (rendements et variabilité) sont similaires pour les deux conditions d'élution. De meilleurs rendements sont obtenus avec le DCM pour la BIT (60 % sans DCM et 74 % avec DCM) et la CMIT (78 % sans DCM et 89 % avec DCM). Ils sont plus faibles pour la DCOIT, la carbendazime, le thiabendazole et le tébuconazole. Cependant, les rendements moyens de la carbendazime et du thiabendazole restent supérieurs à 85 % même avec le DCM. De plus, une variabilité plus importante est observée sans le DCM pour la DCOIT (47 % sans DCM contre 17 % avec DCM), le tébuconazole (20 % sans DCM contre 13 % avec DCM) ou encore pour le mécoprop (42 % sans DCM contre 8 % avec DCM). **De ce fait, le DCM a été conservé pour l'élution des 18 biocides suivis.**

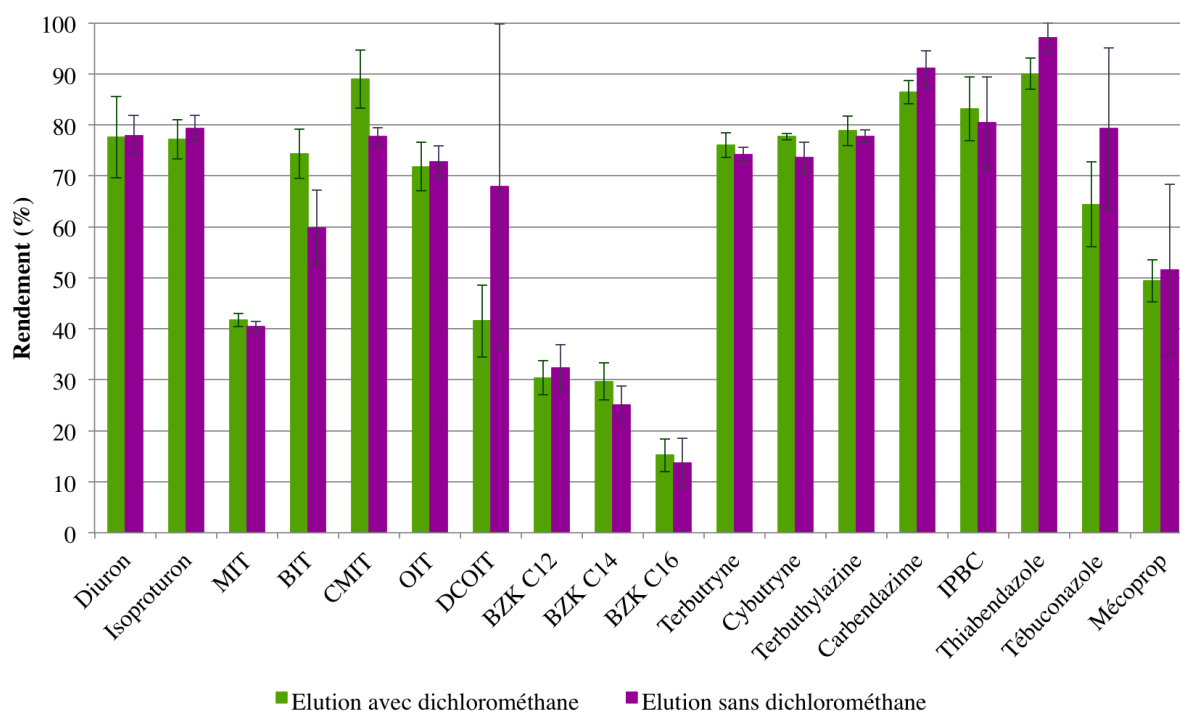


FIGURE 20 – Rendements d'extraction obtenus par l'extraction de 100 mL d'eau ultra-pure dopée à 100 ng/L avec différents solvants d'élution : (i) 6 mL MeOH, 3 mL AcEt et 2 mL DCM (vert, n=6) ; (ii) 6 mL MeOH et 3 mL AcEt (violet, n=3)

IV.4.1.3 Protocole SPE final

Le protocole final pour l'extraction de la fraction dissoute des échantillons d'eau est présenté dans le tableau 31. L'extrait est conservé au congélateur (-18°C) jusqu'au jour de l'analyse par HLPC-MS/MS. Le solvant de l'extrait est ensuite évaporé sous flux d'azote jusqu'à 500 µL, après ajout de 500 µL d'eau UP acidifiés par 0,1 % HCOOH afin d'éviter une évaporation à sec. Il

est ensuite complété à 1 mL avec de la phase mobile A/B (80/20, v/v) et les étalons d'injection (5 µL) sont ajoutés.

Tableau 31 – Protocole final d'extraction de la fraction dissoute par SPE

Étapes	Description
Préparation de l'échantillon	Ajout de l'étalon d'extraction Acidification avec 0,1 % de HCOOH (v)
Conditionnement de la cartouche Chromabond HR-X (6 mL, 200 mg) Macherey-Nagel	5 mL DCM 10 mL EtAc 10 mL MeOH 10 mL Eau UP + 0,1 % HCOOH
Chargement de l'échantillon	10 mL/min
Lavage	2 mL Eau UP + 0,1 % HCOOH
Séchage	Sous flux d'azote pendant 30 min
Élution	6 mL MeOH 3 mL EtAc 2 mL DCM
Préparation de l'injection	Ajout de 500 µL d'eau UP acidifiés par 0,1 % de HCOOH Évaporation sous flux d'azote Reprise dans 1 mL de phase mobile (A/B, 80/20, v/v) Filtration sur 0,2 µm Ajout des étalons d'injection

IV.4.2 Détermination des rendements d'extraction, des limites de détection et quantification

IV.4.2.1 Rendements d'extraction

Pour chacune des matrices, les rendements moyens d'extraction ont été déterminés grâce à des échantillons dopés à trois concentrations différentes, qui varient selon les matrices (tableau 32). Pour chaque concentration, le nombre de répétitions est au minimum de trois. Concernant les benzalkoniums, la plupart des matrices ont été dopées à des concentrations plus élevées que les autres biocides pour obtenir, dans les extraits, des concentrations supérieures à la contamination analytique observée et/ou aux concentrations mesurées dans les échantillons non dopés.

Tableau 32 – Concentrations des échantillons dopés pour la détermination des rendements d'extraction SPE

Matrice	Concentrations des biocides (ng/L)	Concentrations des benzalkoniums (µg/L)
Déversoirs d'orage (Clichy)	50 ; 100 ; 250	10 ; 20
Eaux pluviales (Tolbiac-Masséna)	50 ; 125 ; 375	-
Eaux usées brutes (Seine centre)	50 ; 100 ; 250	2,5 ; 10
Rejets de STEU (Seine centre)	25 ; 50 ; 125	0,125 ; 1,25
Rivière (Seine à Conflans-Ste-Honorine et Marne à St-Maurice)	10 ; 20 ; 50	50 ; 500

Les rendements d'extraction SPE obtenus sont reportés dans le tableau 33. Comme au cours de l'optimisation de la méthode, de faibles rendements sont observés pour les benzalkoniums (inférieurs à 42 % dans les eaux de rivière, à 58 % dans les eaux usées et les rejets de STEU, à 24 % dans les eaux pluviales et à 34 % dans les DO) avec une variabilité importante (jusqu'à 58 % dans les DO pour le benzalkonium C12). De faibles rendements sont aussi obtenus pour la MIT (de 10 à 26 %). La valeur la plus faible est obtenue dans les eaux de rivière avec une variabilité de 45 %. En effet, pour cette matrice, 500 mL d'échantillon sont extraits contre 100 ou 200 mL pour les autres matrices. La MIT, composé hydrophile, est éluée par l'eau de l'échantillon ce qui explique pourquoi le rendement est plus faible lorsque le volume d'échantillon extrait est plus grand.

Des effets matrices sont observés. Les rendements varient en fonction du type d'échantillon et peuvent être plus faibles dans les matrices les plus complexes. Par exemple, les rendements d'extraction de l'OIT sont d'environ 100 % dans les eaux de rivière et les rejets de STEU mais ils situent entre 76 et 79 % dans les eaux usées, les eaux pluviales et les DO. De plus, pour certains composés, en particulier pour la DCOIT, le signal peut être exacerbé, ce qui conduit à des rendements supérieurs à 100 %. L'incertitude de mesure, représentée ici par le CV, dépend des matrices et des composés. Elle est plus importante dans les eaux usées et dans le cas de certains biocides tels que la MIT ou les benzalkoniums.

Les rendements obtenus permettent de quantifier les biocides à l'état de traces (ng/L) dans les matrices d'intérêt et de manière répétable. Ils sont en accord avec les objectifs fixés dans le cadre de ces recherches et permettent donc de valider la méthode. Pour chaque composé et chaque matrice, la concentration mesurée dans l'échantillon a été corrigée par le rendement d'extraction.

Tableau 33 – Rendements d'extraction (Rdt) pour chaque matrice et CV associés

Biocides	Rivière/pluie		Rejets STEU		Eaux usées		Eaux pluviales		Déversoirs d'orage	
	n=11		n=10		n=10		n=10		n=10	
	500 mL	CV (%)	200 mL	CV (%)	100 mL	CV (%)	200 mL	CV (%)	100 mL	CV (%)
	Rdt (%)	CV (%)	Rdt (%)	CV (%)	Rdt (%)	CV (%)	Rdt (%)	CV (%)	Rdt (%)	CV (%)
Diuron	75	8	100	15	82	33	70	28	79	10
Isoproturon	91	13	118	18	113	26	122	10	89	15
MIT	10	45	15	17	20	67	24	62	26	39
BIT	73	21	87	18	150	44	101	23	74	15
CMIT	62	42	80	28	46	37	52	17	66	31
OIT	97	18	102	11	79	30	78	13	76	17
DCOIT	224	31	234	25	128	66	48	36	184	35
BZK C12	30	51	24	55	34	33	24	58	34	42
BZK C14	32	46	27	22	55	50	20	48	30	41
BZK C16	42	34	58	6	58	55	5	31	7	32
Terbutryne	80	11	110	22	98	38	76	26	79	11
Cybutryne	72	13	94	17	81	33	64	19	74	18
Terbuthylazine	89	23	111	27	97	46	77	33	75	10
Carbendazime	59	14	80	38	82	37	86	9	70	17
IPBC	82	15	116	18	100	40	94	42	98	16
Thiabendazole	67	10	92	22	87	31	81	18	72	22
Tébuconazole	129	42	136	19	122	34	89	25	90	18
Mécoprop	98	28	123	21	110	24	88	13	108	24

IV.4.2.2 Limites de détection et quantification (LD_D , LQ_D)

Les limites de détection (LD_D) et quantification (LQ_D) dans la fraction dissoute ont été calculées à partir des limites instrumentales (LD_i et LQ_i), des rendements d'extraction dans chaque type d'échantillon et du facteur de concentration (équation IV.4.1), selon les équations IV.4.2 et IV.4.3.

$$F_{conc} = \frac{V_{ech}}{V_E} \quad (\text{IV.4.1})$$

$$LD_D(\text{ng/L}) = \frac{LD_i}{F_{conc}} * \frac{100}{Rdt} \quad (\text{IV.4.2})$$

$$LQ_D(\text{ng/L}) = \frac{LQ_i}{F_{conc}} * \frac{100}{Rdt} \quad (\text{IV.4.3})$$

Où V_{ech} est le volume d'échantillon extrait en mL, V_E le volume final de l'extrait en mL (toujours égal à 1 mL), LD_i et LQ_i sont respectivement les limites de détection et quantification instrumentales en ng/L, F_{conc} le facteur de concentration (500 dans le cas des eaux de rivière, 200 dans le cas des rejets de STEU et des eaux pluviales et 100 dans le cas des eaux usées et des DO) et Rdt le rendement d'extraction SPE en %.

Les valeurs obtenues dans ce travail sont présentées dans le tableau 34. Plusieurs cas se distinguent :

- Composés pour lesquels les LD_D et LQ_D sont inférieures à 1 ng/L : diuron, isoproturon, OIT, DCOIT, terbutryne, cybutryne, terbuthylazine, carbendazime, thiabendazole, tébuconazole. Ces limites sont très largement inférieures aux NQE ou aux PNEC.
- Composés pour lesquels les LD_D et LQ_D sont entre 1 et 10 ng/L : BIT, IPBC et mécoprop. Ces limites sont également inférieures aux PNEC et sont donc suffisantes.
- Composés pour lesquels les LD_D et LQ_D sont entre quelques ng/L et 50 ng/L : MIT et CMIT. Pour les eaux de rivière, les LQ_D sont inférieures aux PNEC.
- Composés pour lesquels les LD_D et LQ_D peuvent dépasser 50 ng/L : les benzalkoniums. Dans les eaux de surface, malgré des limites supérieures à celles des autres biocides, les valeurs restent inférieures aux PNEC et permettent donc de détecter et quantifier ces composés aux niveaux de concentration souhaités.

Tableau 34 – Limites de détection et de quantification (en ng/L) obtenues pour la fraction dissoute de chaque matrice suivie.

Biocides	Unité	Rivière/ pluie		DO		EP		Rejets STEU		EU	
		500 mL		100 mL		200 mL		200 mL		100 mL	
		LD _D	LQ _D	LD _D	LQ _D	LD _D	LQ _D	LD _D	LQ _D	LD _D	LQ _D
Diuron	ng/L	0,27	0,66	1,3	3,2	0,76	1,9	0,50	1,3	1,2	3,1
Isoproturon	ng/L	0,11	0,11	0,56	0,56	0,34	0,34	0,21	0,21	0,44	0,44
MIT	ng/L	5,0	9,9	9,7	19	6,1	12	9,2	18	13	26
BIT	ng/L	0,28	2,1	1,4	10	0,65	4,9	0,58	4,3	0,98	7,3
CMIT	ng/L	1,6	8,0	7,6	38	4,5	23	3,14	16	11	54
OIT	ng/L	0,21	0,52	1,3	3,3	0,93	2,31	0,49	1,2	1,3	3,2
DCOIT	ng/L	0,04	0,45	0,27	2,7	0,23	2,32	0,11	1,1	0,36	3,6
BZK C12	ng/L	5,0	17	22	73	18	59	8,1	27	22	73
BZK C14	ng/L	4,7	16	25	84	15	50	11	37	37	123
BZK C16	ng/L	3,6	12	108	360	57	189	7,5	25	20	68
Terbutryne	ng/L	0,13	0,13	0,63	0,63	0,43	0,43	0,23	0,23	0,51	0,51
Cybutryne	ng/L	0,14	0,14	0,67	0,67	0,48	0,48	0,27	0,27	0,62	0,62
Terbutylazine	ng/L	0,11	0,11	0,67	0,67	0,44	0,44	0,23	0,23	0,52	0,52
Carbendazime	ng/L	0,17	0,17	0,72	0,72	0,44	0,44	0,31	0,31	0,61	0,61
IPBC	ng/L	1,2	2,4	5,1	10,2	3,2	6,3	2,2	4,3	5,0	10
Thiabendazole	ng/L	0,15	0,15	0,69	0,69	0,42	0,42	0,27	0,27	0,58	0,58
Tébuconazole	ng/L	0,08	0,08	0,55	0,55	0,38	0,38	0,18	0,18	0,38	0,38
Mécoprop	ng/L	1,5	2,0	7,0	9,3	2,9	3,9	3,1	4,1	6,8	9,1

Les LQ retrouvées dans la littérature (tableau 35) varient selon les études. La plupart peuvent quantifier la majorité des biocides à des concentrations de l'ordre du ng/L ou inférieures (Singer *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2012; Van de Voorde *et al.*, 2012; Moschet *et al.*, 2013; Wieck *et al.*, 2018) comme dans le cadre de notre travail. Concernant les isothiazolinones, des LQ plus faibles ont été obtenues dans notre travail par comparaison avec la littérature pour la BIT, l'OIT et la DCOIT (Rafoth *et al.*, 2007; Singer *et al.*, 2010; Wick *et al.*, 2010; Wieck *et al.*, 2018). Pour la CMIT, Singer *et al.* (2010) ont obtenus des LQ du même ordre de grandeur (30-45 ng/L) et Wieck *et al.* (2018) une LQ légèrement inférieure (10 ng/L). Concernant les benzalkoniums, ils ont pu être quantifiés à des concentrations très largement inférieures par Van de Voorde (2012), entre 0,07 et 0,09 ng/L. En effet, Van de Voorde (2012) a développé une méthode d'extraction et d'analyse pour seulement cinq composés de la même famille alors que dans notre étude, une méthode multi-résidus a été développée et des difficultés d'extraction ont été rencontrées concernant les benzalkoniums. De plus, les LD et LQ instrumentales sont plus élevées dans le cas de notre étude en raison de la contamination du système analytique par ces composés.

Tableau 35 – Limites de quantification (en ng/L) dans la fraction dissoute d'échantillon d'eau rencontrées dans la littérature. Riv. : eaux de rivière, EU : eaux usées non traitées, EUT : eaux usées traitées, Ruiss. : ruissellement.

	Rafoth et al. (2007)			Singer et al. (2010)		Wick et al. (2010)		Chen et al. (2012)		Van de Voorde et al. (2012)	Moschet et al. (2013)	Wieck et al. (2018)
	Riv.	EU	EUT	Riv.	EU	Riv.	EU	Riv.	EU	Ruiss.	Riv.	EU
DR				5	45	0,5	5	2,5				9
IP				15	20	1	10	5				
MIT	280	2800	1400									
BIT	68	680	340	60	90	10	100	50	0,3	7,5	3,9	24
CMIT	26	260	130	30	45							10
OIT	13	130	65			1	10	5	0,01	0,1	0,03	6
DCOIT	12	120	60			1	10	5	0,3	5,0	2,1	11
BZK C12										0,09		7
BZK C14										0,06		
BZK C16										0,07		
TB				6	10	0,5	5	2,5				4
CB				6	6	0,5	5	2,5				
TBZ				6	6	0,5	5	2,5				
CBZ				10	30	0,5	5	2,5	0,02	0,3	0,07	8
IPBC						5	50	25				
THB						0,5	5	2,5	0,04	0,4	0,2	
TEB						0,5	5	2,5			6	4
MCPP				6	15	2	20	10				

Chapitre IV.5

Optimisation de l'extraction de la fraction particulaire assistée par micro-ondes

IV.5.1 Optimisation de la MAE

À notre connaissance, il n'existe pas de matrices certifiées pour les composés recherchés dans ce travail. De ce fait, pour déterminer les rendements d'extraction de la fraction particulaire, des filtres vierges, préalablement grillés à 500°C, ont été disposés dans des boîtes de Pétri en plastique et dopés avec 200 μ L d'une solution contenant les biocides d'intérêt (solution à 50 μ g/L dans du MeOH). Les filtres ont ensuite été laissés 24 h en chambre froide pour équilibration. Les filtres dopés ont, par la suite, subi toutes les étapes nécessaires à l'extraction d'un échantillon réel. Ils ont été congelés durant 24 h et lyophilisés pendant 24 h (appareil *Alpha 1-2 LD Plus* de la marque *Christ*), comme indiqué sur la figure 21.

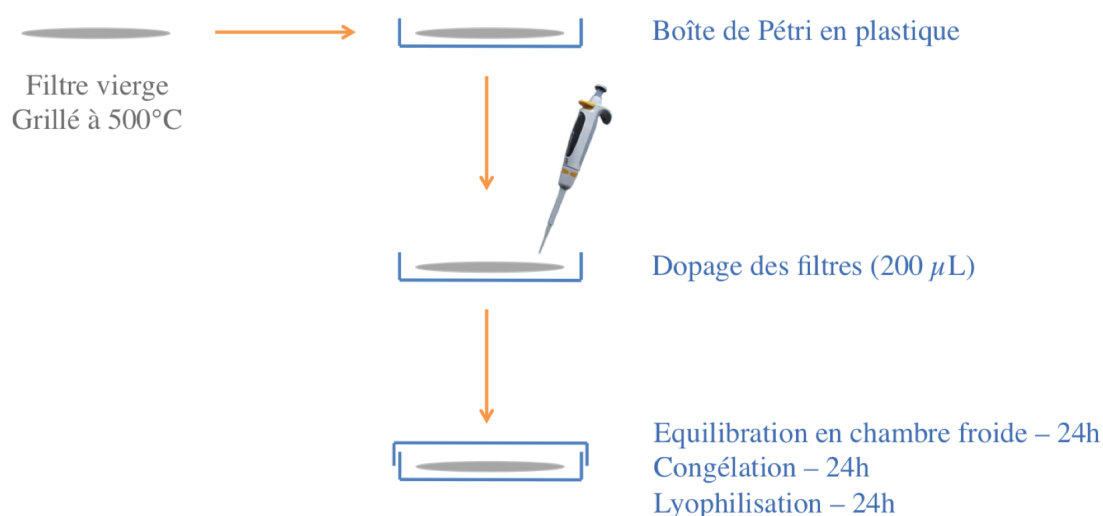


FIGURE 21 – Protocole de dopage des filtres vierges pour la détermination des rendement d'extraction MAE.

Après la lyophilisation, chaque filtre a été découpé et introduit dans un tube en téflon (PTFE-TFM), appelé matra (photographie 1 sur la figure 22). Le solvant d'extraction y a alors été ajouté ainsi que l'étalon d'extraction. Le matra a ensuite été placé dans le rotor de l'appareil Multiwave 3000, de la marque Anton Paar (photographie 2 sur la figure 22) et introduit dans l'appareil (photographie 3 sur la figure 22). À la fin d'un cycle d'extraction, l'extrait a été filtré sur filtre plissé (photographie 4 sur la figure 22). Puis, la fraction récupérée dans un ballon en verre a été pré-évaluée jusqu'à un volume final de 4 mL environ grâce à un évaporateur rotatif Rotavap WaterBath B-480 de la marque Büchi (photographie 5 sur la figure 22). Lorsque deux extractions successives ont été réalisées, les deux fractions ont été soit analysées séparément soit réunies après filtration.

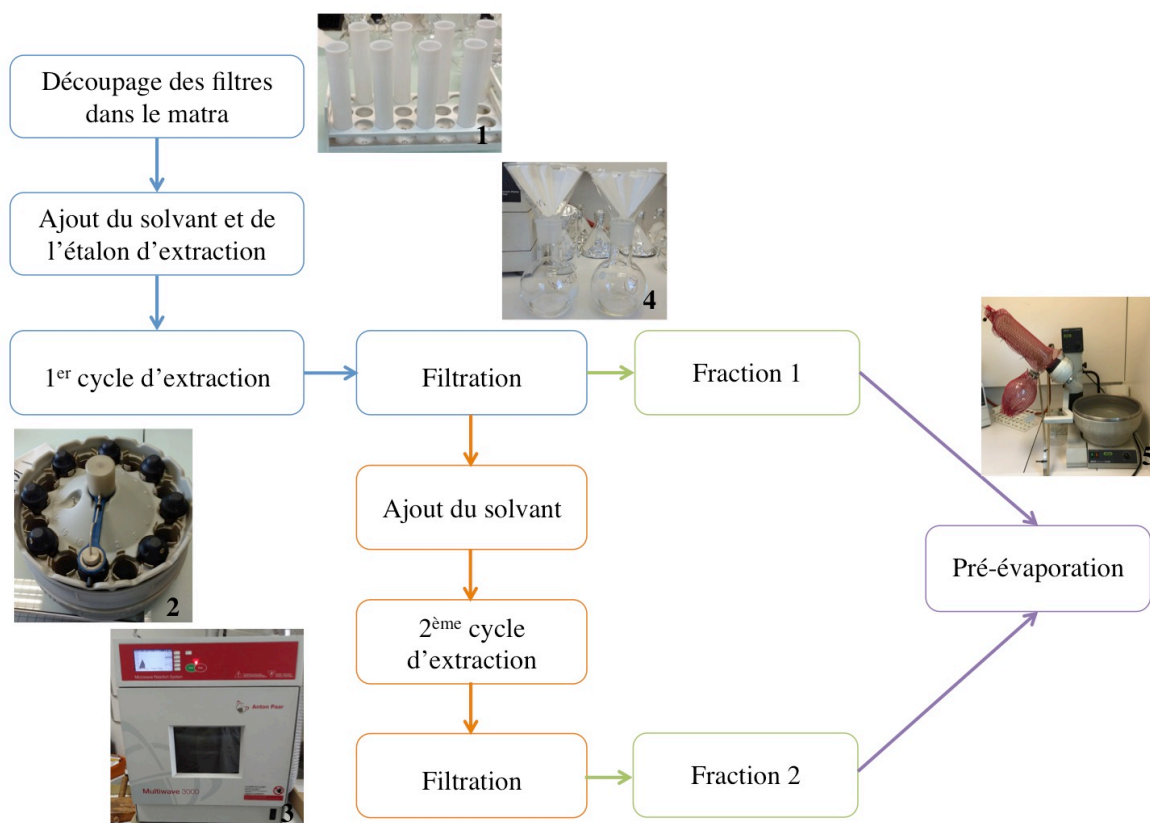


FIGURE 22 – Déroulement de l'extraction particulaire par MAE.

Dans un premier temps, les paramètres ont été sélectionnés en fonction des travaux réalisés au laboratoire (Geara-Matta, 2012; Van de Voorde, 2012; Zedek, 2016; Gilbert Pawlik, 2011) et dans la littérature comme suit :

- Solvant d'extraction : 20 mL d'un mélange MeOH/DCM (60/40, v/v),
- Durée d'extraction : 15 min (montée en température de 0 à 5 min, palier de température de 5 à 15 min puis refroidissement),
- Nombre de cycles d'extraction : 2.

Plusieurs optimisations ont ensuite été réalisées concernant la température, le solvant et la durée

d'extraction.

IV.5.1.1 Température

Dans un premier temps, la température d'extraction a été optimisée. Quatre valeurs ont été testées : 60, 80, 100 et 120°C. Les rendements d'extraction obtenus sont présentés sur la figure 23 (n=3 pour chaque température). Les rendements maximaux se situent entre 60 et 90 % pour la plupart des biocides. Cependant, des difficultés d'extraction ont été observées pour la BIT, l'IPBC, le mécoprop et en particulier pour les benzalkoniums dont les rendements étaient compris entre 0 et 40 %. Pour la majorité des biocides, la température optimale est de 100°C. Au-delà de cette température, certains composés se dégradent, tels que le diuron et l'isoproturon. L'ensemble des biocides présente une variabilité inférieure à 21 % et pour la plupart elle est même inférieure à 10 %. Ces premiers résultats ont également mis en évidence la nécessité de deux cycles d'extraction dans ces conditions. En effet, environ 20 % de la quantité totale récupérée à la suite des deux extractions se trouvent dans la deuxième fraction (figure 25).

Concernant les benzalkoniums, Van de Voorde *et al.* (2012) ont mis au point une méthode pour les extraire de la fraction particulaire d'eau de ruissellement de toiture par MAE. Les composés ont été extraits à 100°C, pendant 20 min (contre 15 min ici), seul un cycle d'extraction était réalisé et le solvant d'extraction était du MeOH acidifié. De ce fait, le développement de la méthode a été poursuivi par l'optimisation du temps et du solvant d'extraction.

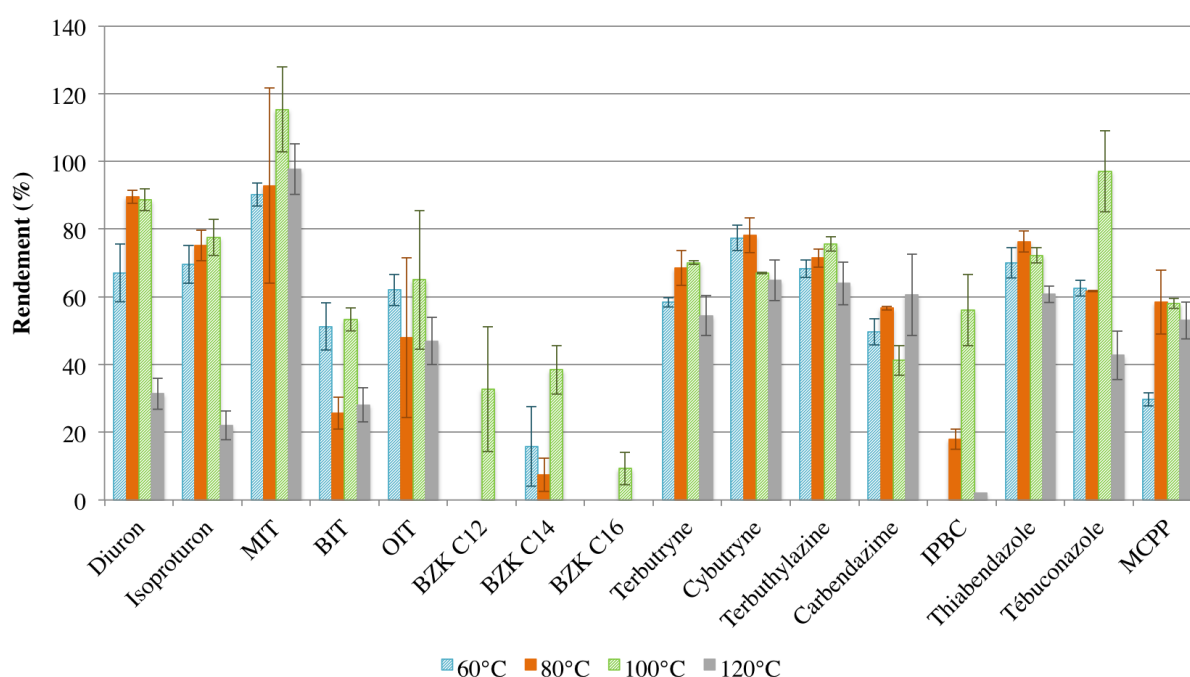


FIGURE 23 – Rendements d'extraction MAE en fonction de la température (n=3).

IV.5.1.2 Temps d'extraction et nombre de cycles d'extraction

Tout d'abord, un temps d'extraction plus long (palier de température de 15 min au lieu de 10 min) a été testé et il a de nouveau été vérifié si deux cycles d'extraction étaient nécessaires. Les rendements obtenus (fraction 1 + fraction 2) sont présentés sur la figure 24. Pour la plupart des composés, les rendements obtenus pour les deux durées d'extraction sont similaires ou supérieurs pour un palier de température de 10 min. Les benzalkoniums ne sont pas détectés pour un palier de température de 15 min. De plus, l'augmentation du temps d'extraction n'a pas permis de réduire significativement les proportions retrouvées dans la fraction 2 par rapport à la quantité totale dans les deux fractions, qui restent aux environs de 20 % (figure 25). **De ce fait, la durée du palier de température a été conservée à 10 min.**

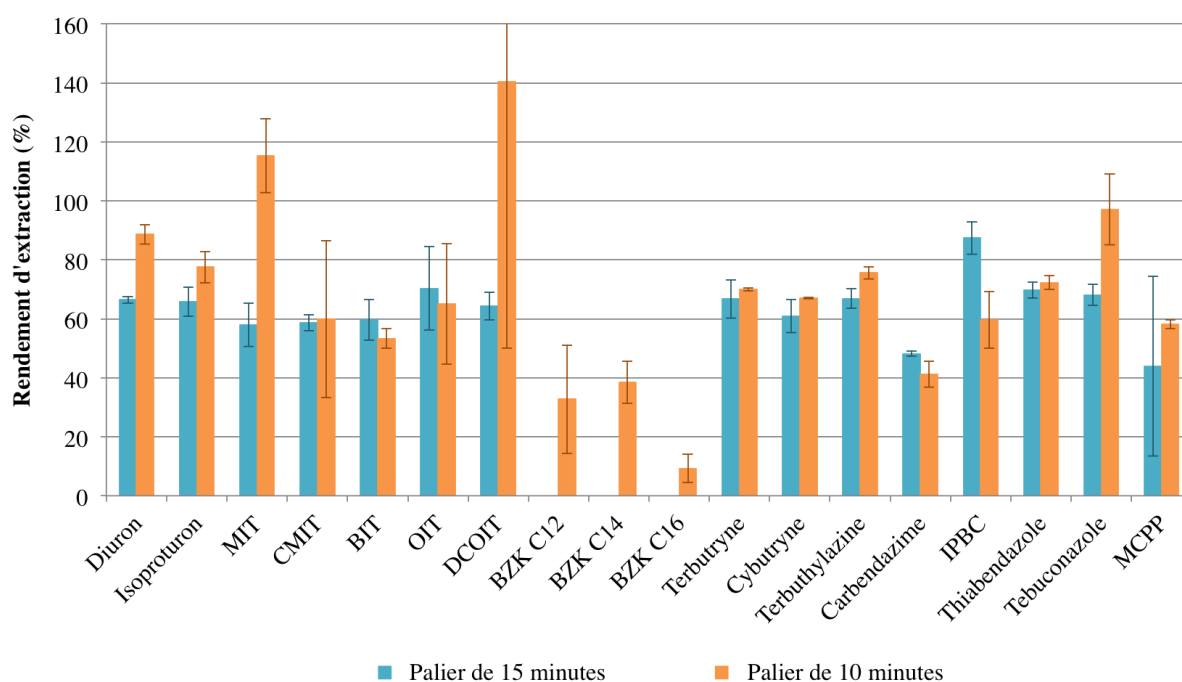


FIGURE 24 – Rendements d'extraction MAE en fonction de la durée du palier de température au cours de l'extraction (n=3).

IV.5.1.3 Solvant d'extraction

Enfin, un deuxième solvant d'extraction a été testé, MeOH + 0,1 % de HCOOH, conformément aux travaux de Van de Voorde (2012) dans le but d'améliorer les taux de récupération des benzalkoniums. Les résultats sont présentés sur la figure 26. À l'exception de la DCOIT, les rendements d'extraction sont plus élevés avec le mélange MeOH/DCM (60/40, v/v) qu'avec le méthanol acidifié et aucune amélioration n'est observée pour les benzalkoniums. **De ce fait, le mélange MeOH/DCM (60/40, v/v) a été conservé comme solvant d'extraction.**

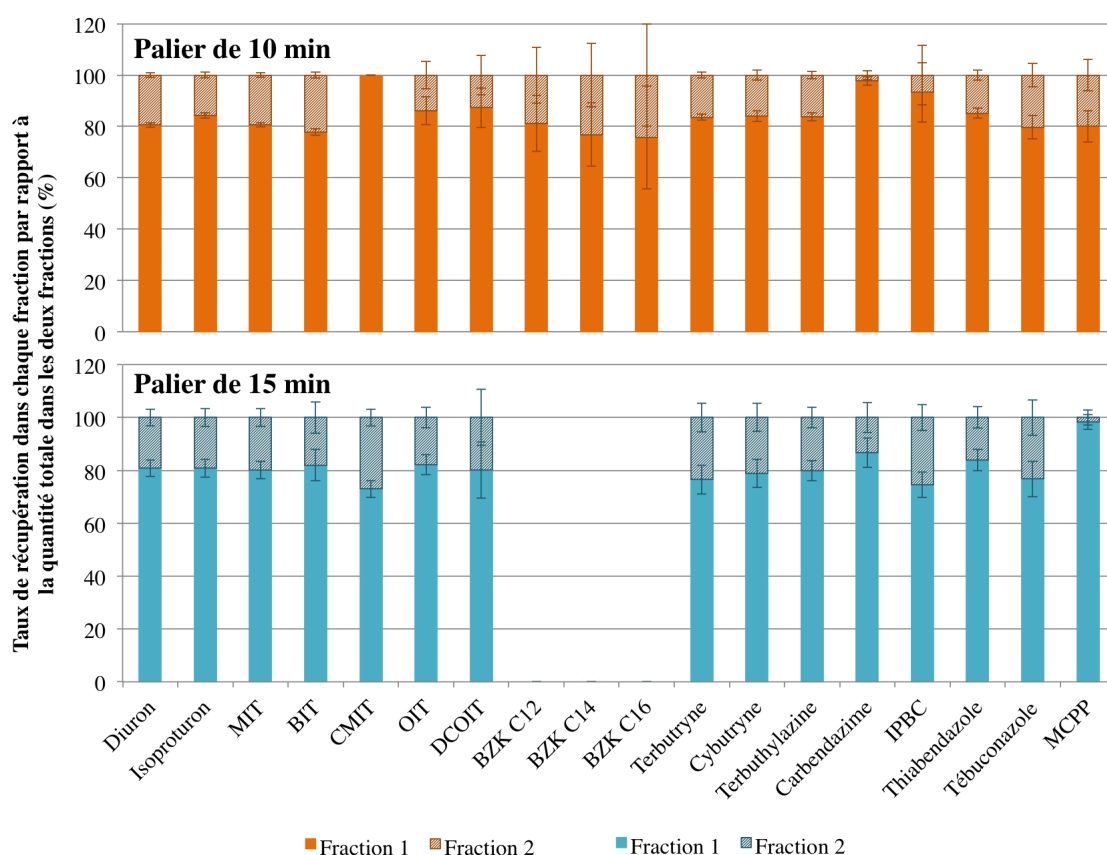


FIGURE 25 – Taux de récupération (en %) dans chaque fraction (F1 et F2) par rapport à la quantité totale dans les deux fractions (F1 + F2) pour des durées de palier de température de 10 min (haut) et 15 min (bas), n=3.

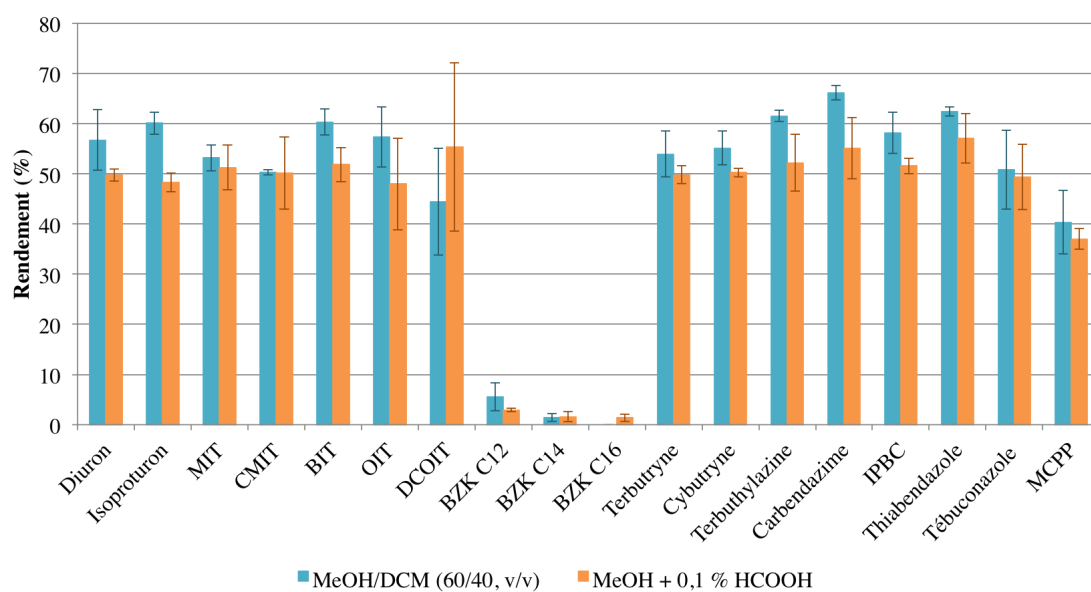


FIGURE 26 – Rendements d'extraction MAE en fonction du solvant d'extraction (20 mL). Pour chaque solvant, trois répétitions ont été réalisées.

IV.5.1.4 Problèmes rencontrés et solutions

L'absence des benzalkoniums dans les extraits a mis en avant un éventuel problème concernant le dopage des filtres. Les filtres vierges ont été initialement disposés dans des boîtes de Pétri en plastique puis ont été dopés. Il est donc possible que les benzalkoniums se soient adsorbés préférentiellement sur la boîte de Pétri plutôt que sur le filtre, ce qui expliquerait qu'ils n'aient pas été détectés dans les extraits ou qu'ils aient été détectés aléatoirement avec de faibles rendements. Dans la plupart des travaux de la littérature, les rendements d'extraction sont souvent déterminés en dopant directement les échantillons dans le solvant d'extraction, juste avant l'extraction, et non sur la matrice solide. Ils sont donc mesurés dans les extraits. Toutefois, des premiers tests sur matrices réelles ont montré la présence des benzalkoniums dans les extraits. Étant détectés, cette hypothèse sur un problème au niveau du dopage a été renforcée. De plus, ce test a montré que la méthode développée permettait bien d'extraire ces composés.

Au cours des premières extractions, l'analyse des blancs d'extraction a montré une contamination par la MIT et la carbendazime. La verrerie et les filtres en fibres de verre sont grillés à 500°C et le reste du matériel est nettoyé selon le protocole explicité au paragraphe IV.2.2 (page 89) puis rincé avec le solvant d'extraction. Il a donc été supposé que la contamination par la MIT provenait des filtres plissés. Avant chaque extraction, ces derniers sont nettoyés pour limiter les contaminations. Le protocole initial utilisé était un nettoyage au DCM sous ultrasons pendant 10 min. Constatant une contamination importante après ce premier traitement, les filtres plissés ont été plongés dans du MeOH et non du DCM. Van de Voorde (2012) a, en effet, montré que le MeOH permettait une décontamination plus efficace des filtres. Des tests ont été réalisés afin d'estimer le nombre de cycles de nettoyage nécessaires pour éliminer cette contamination. Un filtre non lavé, un filtre lavé deux fois au MeOH et un filtre lavé trois fois au MeOH ont été plongés dans 10 mL de MeOH et placés sous ultrasons pendant 10 min. Le solvant a été récupéré, évaporé sous flux d'azote et repris dans la phase mobile en vue de son injection en UPLC-MS/MS. Une contamination proche du point de gamme le plus élevé a été observée pour le filtre non lavé et des traces de MIT étaient encore observées après deux cycles de nettoyage. Trois cycles de décontamination ont donc été nécessaires pour éliminer toutes traces de MIT, en renouvelant le solvant entre chaque cycle.

Concernant la contamination par la carbendazime, l'hypothèse de la dégradation de la carbendazime-d3, utilisée comme étalon d'extraction au cours des premiers tests, a été émise et a été vérifiée en injectant ce composé seul en solution, à différentes concentrations. Une contamination représentant 10 % de la quantité de carbendazime-d3 injectée a été mesurée, quelle que soit la concentration, et a donc confirmé l'instabilité de cet étalon dans le MeOH, se convertissant en carbendazime. L'ensemble des solutions étalons étant préparé dans du MeOH et les solvants d'extraction ainsi que la phase mobile contenant ce solvant organique, il a été décidé de ne pas utiliser la carbendazime-d3 en tant qu'étalon d'extraction comme il était initialement prévu.

IV.5.1.5 Protocole MAE final

À la suite des mises au point réalisées, les paramètres qui ont été sélectionnés sont présentés dans le tableau 36. Les optimisations ont abouti aux paramètres suivants :

- Température d'extraction : 100°C,
- Temps d'extraction : 15 min (montée à 100°C pendant 5 min et palier de température de 10 min),
- Solvant d'extraction : 20 mL MeOH/DCM (60/40, v/v),
- Préparation des filtres plissés : 3 × MeOH + 10 min sous ultrasons.

Tableau 36 – Protocole pour l'extraction MAE de la fraction particulaire des échantillons d'eau.

Étapes	Description
Préparation des filtres	Filtration sur filtre GF/F 90 mm Stockage du filtre dans une boîte de Pétri Congélation (24 h minimum) Lyophilisation (24 h) Conservation au dessiccateur jusqu'à l'extraction
Préparation de l'échantillon	Découpage du filtre en petits morceaux Ajout du solvant : 20 mL MeOH/DCM (60/40, v/v) Ajout de l'étalon d'extraction
Premier cycle MAE	0-5 min : de 0 à 100°C 5-15 min : palier à 100°C Puis refroidissement
Filtration de l'extrait	Filtre plissé préalablement lavé 3 fois avec du MeOH sous ultrasons (10 min)
Deuxième cycle MAE	0-5 min : de 0 à 100°C 5-15 min : palier à 100°C Puis refroidissement
Pré-évaporation	Au Rotavapor (Büchi) jusqu'à 4 mL
Préparation de l'injection	Ajout de 500 µL d'eau UP acidifiés par 0,1 % de HCOOH Évaporation sous flux d'azote Reprise dans 1 mL de phase mobile (A/B*, 80/20, v/v) Filtration sur 0,2 µm Ajout des étalons d'injection

A : H₂O + 0,1 % HCOOH et B : MeOH + 0,1 % HCOOH

IV.5.2 Détermination des taux de récupération, des limites de détection et quantification

IV.5.2.1 Détermination des taux de récupération

Tout comme pour la SPE, peu d'études mentionnent un protocole de validation de la méthode d'extraction pour l'extraction particulaire assistée par micro-ondes. Comme évoqué précédemment (paragraphe IV.1.3.2, page 84), l'étape de dopage est plus délicate concernant la fraction particulaire que pour la fraction dissoute et peu d'échantillons certifiés sont disponibles, en particulier dans le cas d'analyse multi-résidus. Comme dans les travaux de Geara-Matta (2012), les taux de récupération des biocides ont été déterminés à l'issue de quatre extractions successives afin de vérifier que deux cycles d'extraction étaient suffisants pour récupérer 75 % de la quantité totale extraite. **Il a été considéré qu'il n'était pas nécessaire de corriger la concentra-**

tion obtenue par le taux de récupération lorsque celui-ci était supérieur à 75 % à l'issue de deux cycles d'extraction. Six échantillons d'eaux usées non dopés ont donc été successivement extraits quatre fois. Cette matrice a été choisie car c'est la plus chargée en particules. Les fractions obtenues à la suite des cycles 1 et 2 ont été réunies (C1+C2), les deux autres fractions ont été analysées séparément (C3 et C4). Les taux de récupération pour chaque cycle C_i ont été calculés par rapport à la quantité totale extraite au cours des quatre cycles, selon l'équation IV.5.1.

$$\%C_i = \frac{m_i}{m_T} * 100 \quad (\text{IV.5.1})$$

Où $\%C_i$ est le taux de récupération du composé après le cycle C_i , m_i la quantité récupérée dans la fraction i et m_T la quantité totale récupérée dans les quatre fractions ($m_T = m_{1+2} + m_3 + m_4$).

Les résultats sont présentés sur la figure 27. Tous les biocides ne sont pas quantifiés. Parmi les biocides quantifiés, seuls la terbutryne et le tébuconazole ont des taux de récupération inférieurs à 75 % à la suite des deux premiers cycles d'extraction. Leurs taux sont égaux à 50 %. Par la suite, les concentrations de ces deux composés ont donc été corrigées par leurs taux de récupération. Par ailleurs, une variabilité inférieure à 20 % est observée pour la majorité des composés, à l'exception de la terbutryne et du tébuconazole qui montrent une variation de 35 %.

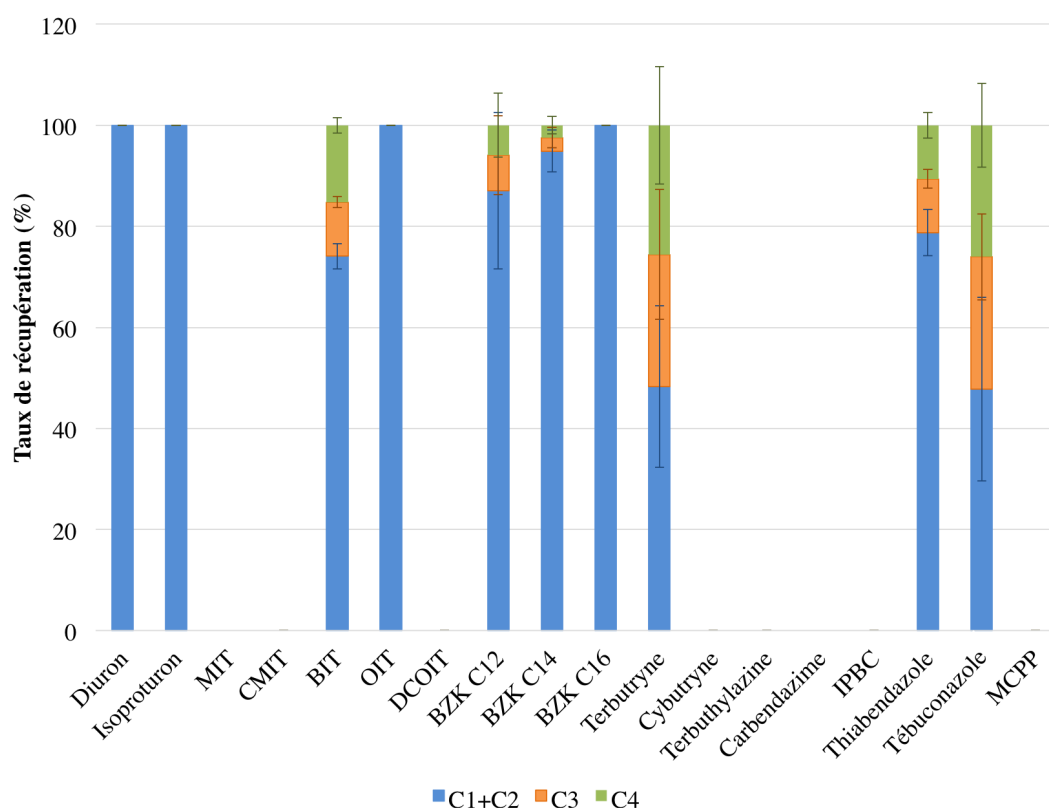


FIGURE 27 – Taux de récupération obtenus pour chaque biocide dans six échantillons d'eaux usées.

IV.5.2.2 Limites de détection et quantification (LD_P , LQ_P)

Les LD_P et LQ_P ont été calculées selon les équations IV.5.2 et IV.5.3. Les valeurs de ces limites dépendent de la masse de particules extraites. De ce fait, elles ont été calculées pour chaque échantillon à partir de la masse réelle de particules présentes sur le filtre. Les valeurs minimales et maximales calculées pour chaque matrice sont reportées dans le tableau 37. Pour la plupart des biocides, ces valeurs sont de l'ordre de quelques ng/g. Tout comme pour la fraction dissoute, quelques composés (benzalkoniums et isothiazolinones) présentent des LD et LQ plus élevées en raison de limites instrumentales plus élevées. De ce fait, la quantification de ces composés est moins aisée, notamment dans les matrices peu chargées en MES telles que les eaux de rivière et les rejets de STEU.

$$LD_P = \frac{LD_i}{m_{particules}} * V_E * 1000 \quad (\text{IV.5.2})$$

$$LQ_P = \frac{LQ_i}{m_{particules}} * V_E * 1000 \quad (\text{IV.5.3})$$

Où LD_P et LQ_P sont respectivement les limites de détection et quantification du composé dans une matrice donnée en ng/g, LD_i et LQ_i les limites de détection et de quantification instrumentales du composé en µg/L, $m_{particules}$ la masse des particules présentes sur le filtre extrait en mg et V_E le volume de l'extrait en L (toujours égal à 1 mL).

Tableau 37 – Limites de détection et de quantification minimales et maximales (en fonction de la masse de particules de l'échantillon) en ng/g dans les fractions particulaire des différents échantillons.

Biocides	Rivière		DO		EP		Rejets STEU		Eaux usées	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
LD_P (ng/g)										
Diuron	1,0	1,2	0,8	3,7	1,0	4,0	9,0	23	1,0	2,0
Isoproturon	0,5	5,9	0,4	1,8	1,0	2,0	5,0	12	1,0	1,0
MIT	2,4	30	1,9	9,2	3,0	9,0	23	58	3,0	5,0
BIT	1,0	12	0,8	3,7	1,0	4,0	9,0	23	1,0	2,0
CMIT	4,9	59	3,9	18	6,0	18	45	117	6,0	9,0
OIT	1,0	12	0,8	3,7	1,0	4,0	9,0	23	1,0	2,0
DCOIT	0,5	5,9	0,4	1,8	1,0	2,0	5,0	12	1,0	1,0
BZK C12	7,3	89	5,8	28	9,0	27	68	175	9,0	14
BZK C14	7,3	89	5,8	28	9,0	27	68	175	9,0	14
BZK C16	7,3	89	5,8	28	9,0	27	68	175	9,0	14
Terbutryne	1,0	12	0,8	3,6	2,0	4,0	10	24	2,0	2,0
Cybutryne	0,5	5,9	0,4	1,8	1,0	2,0	5,0	12	1,0	1,0
Terbuthylazine	0,5	5,9	0,4	1,8	1,0	2,0	5,0	12	1,0	1,0
Carbendazime	0,5	5,9	0,4	1,8	1,0	2,0	5,0	12	1,0	1,0
IPBC	4,9	59	3,9	18	6,0	18	45	117	6,0	9,0
Thiabendazole	0,5	5,9	0,4	1,8	1,0	2,0	5,0	12	1,0	1,0
Tébuconazole	1,0	12	0,8	3,6	2,0	4,0	10	24	2,0	2,0
Mécoprop	7,3	89	3,9	18	9,0	27	68	175	9,0	14
LQ_P (ng/g)										
Diuron	2,4	30	1,9	9,2	3,0	9,0	23	58	3,0	5,0
Isoproturon	0,5	5,9	0,4	1,8	1,0	2,0	5,0	12	1,0	1,0
MIT	4,9	59	3,9	18	6,0	18	45	117	6,0	9,0
BIT	7,3	89	5,8	27	9,0	27	68	175	9,0	14
CMIT	24	296	19	92	30	89	225	583	30	47
OIT	2,4	30	1,9	9,2	3,0	9,0	23	58	3,0	5,0
DCOIT	4,9	59	3,9	18	6,0	18	45	117	6,0	9,0
BZK C12	24	296	19	92	30	89	225	583	30	47
BZK C14	24	296	19	92	30	89	225	583	30	47
BZK C16	24	296	19	92	30	89	225	583	30	47
Terbutryne	0,5	5,9	0,4	1,8	1,0	2,0	5,0	12	1,0	1,0
Cybutryne	0,5	5,9	0,4	1,8	1,0	2,0	5,0	12	1,0	1,0
Terbuthylazine	0,5	5,9	0,4	1,8	1,0	2,0	5,0	12	1,0	1,0
Carbendazime	0,5	5,9	0,4	1,8	1,0	2,0	5,0	12	1,0	1,0
IPBC	9,7	118	7,7	37	12	35	90	233	12	19
Thiabendazole	0,5	5,9	0,4	1,8	1,0	2,0	5,0	12	1,0	1,0
Tébuconazole	0,5	5,9	0,4	1,8	1,0	2,0	5,0	12	1,0	1,0
Mécoprop	0,6	119	7,7	37	12	35	90	233	12	19

Chapitre IV.6

Conclusion sur le développement analytique et protocole final

Une méthode pour l'analyse simultanée de 18 biocides parmi les 20 priorités 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 $0,7\ \mu\text{m}$, la phase dissoute a été extraite par SPE. Les composés ont été extraits sur la 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 LD_D et LQ_D ont été calculées à partir des limites de détection et quantification instrumentales et des rendements d'extraction. Les valeurs obtenues dans les eaux de rivière sont inférieures aux PNEC, concentrations seuils 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 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 permet d'évaluer la contamination des 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 obtenues 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 28.

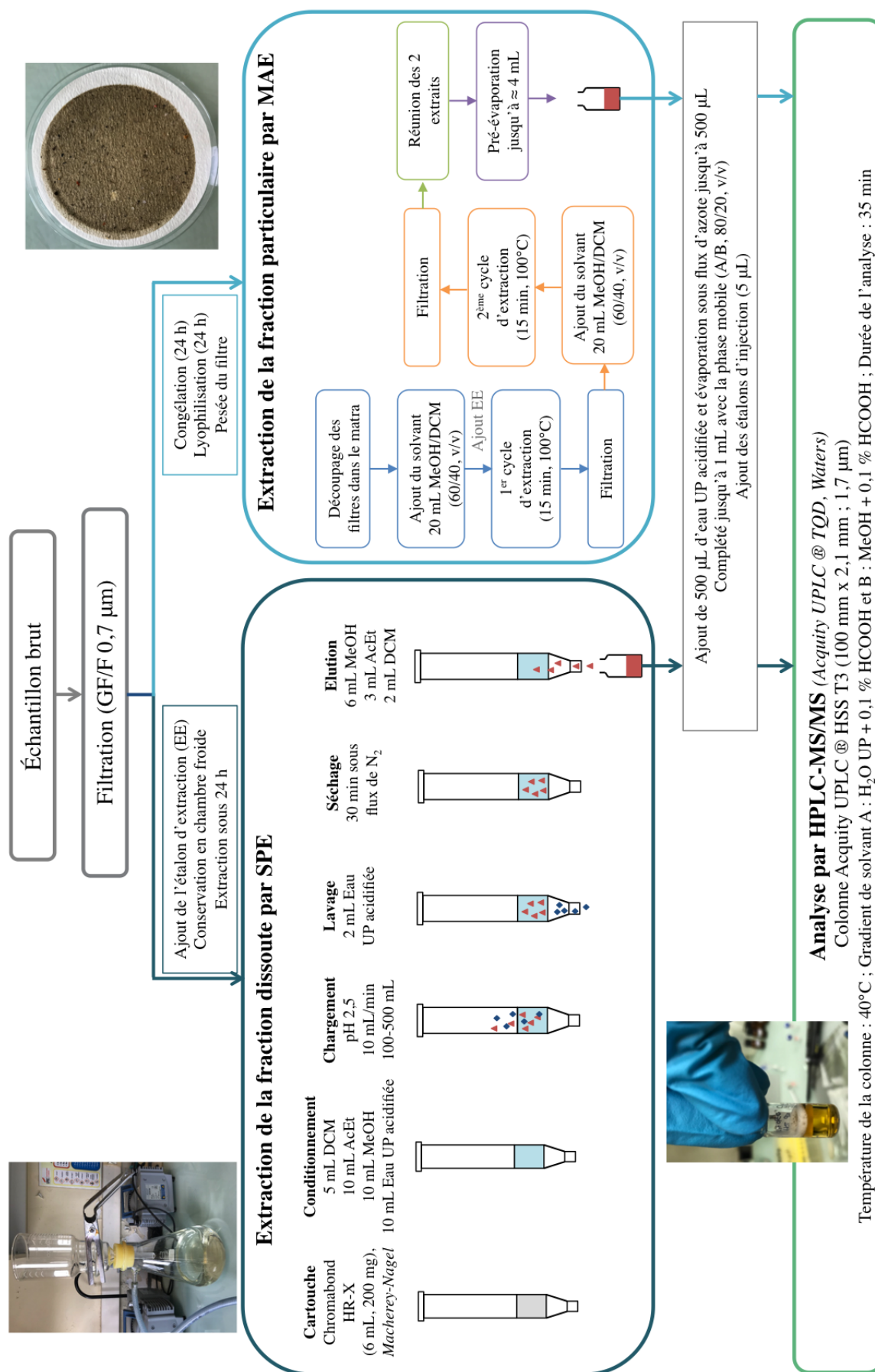


FIGURE 28 – Protocole final d'analyse des 18 biocides dans les fractions dissoutes et particulaires

Cinquième partie

Stratégie d'échantillonnage et traitement des données

Chapitre V.1

Stratégie d'échantillonnage

V.1.1 Plan d'échantillonnage

Les recherches bibliographiques réalisées au cours de cette thèse et reportées dans la deuxième partie de ce document (page 11) 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), avec un coefficient d'imperméabilisation de 0,7 en moyenne dans Paris, 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 (facilité d'accès, sites proches du laboratoire, possibilité de mettre un préleveur ou lieux déjà équipés, disponibilité des équipes partenaires, etc.). Plusieurs types d'eaux ont été analysés (figure 29) :

- Afin d'estimer si la contamination des RUTP est liée au ruissellement sur les surfaces urbaines, en particulier sur les bâtiments, ou aux retombées atmosphériques totales, des prélèvements de retombées atmosphériques totales ont été réalisés,
- 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.

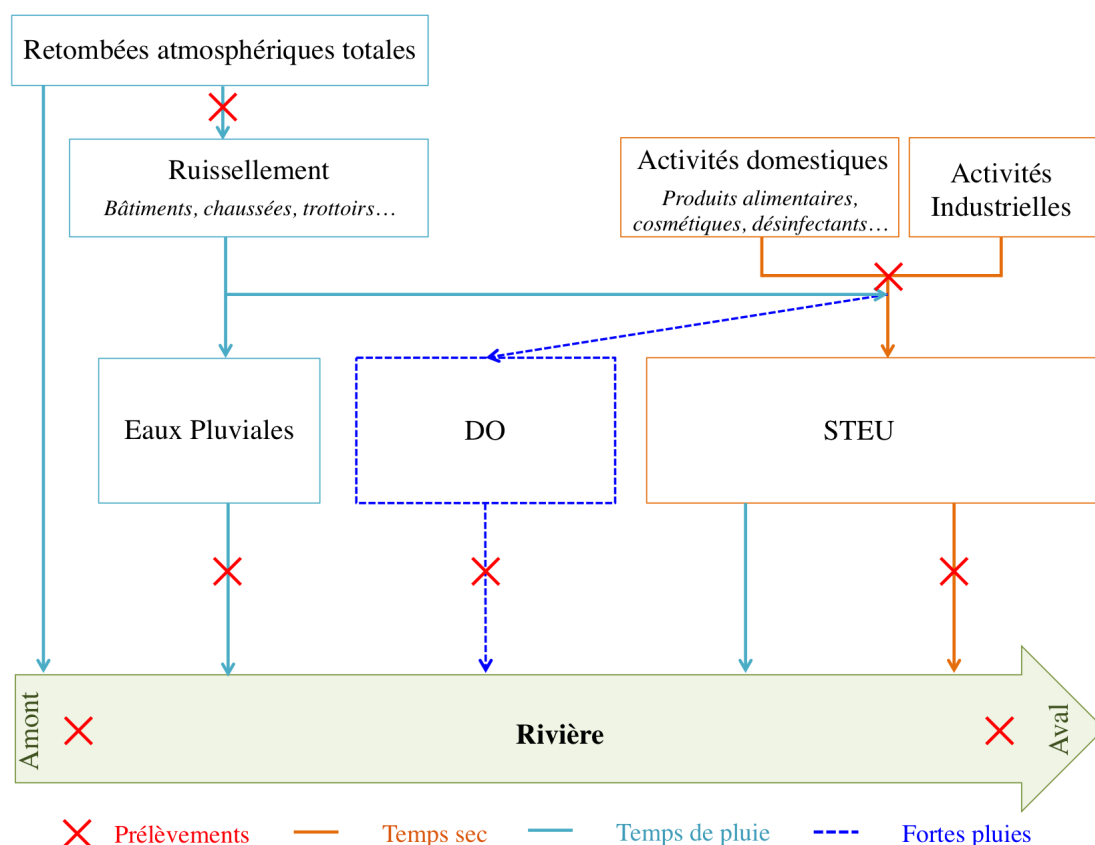


FIGURE 29 – Stratégie de prélèvement afin d’étudier la dynamique des biocides en agglomération parisienne.

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 eaux pluviales strictes ont pu être échantillonnées dans ce quartier, dans un bassin de stockage d’eaux pluviales 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). Il avait aussi été envisagé d’échantillonner le DO de l’Alma, géré par le STEA, car son bassin versant est un quartier ancien au cœur de Paris et aurait permis de réaliser une comparaison entre un vieux quartier parisien et un quartier plus récent. Cependant, les volumes déversés par ce DO sont très faibles et il n’a donc pas été possible

de collecter des échantillons.

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 :

- La Marne en amont de l'agglomération parisienne à Saint-Maurice, en amont de la confluence avec la Seine,
- La Seine en amont de l'agglomération parisienne à Alfortville, en amont de la confluence avec la Marne,
- La Seine en aval de l'agglomération parisienne à Conflans-Sainte-Honorine, en amont de la confluence avec l'Oise.

Ces sites ont été choisis afin d'évaluer la contribution de l'agglomération parisienne à la contamination du milieu récepteur par les biocides. Il s'agissait donc, en premier lieu, de mesurer les apports de la Marne et de la Seine en amont de Paris. La localisation des sites de prélèvement est présentée sur la figure 30.

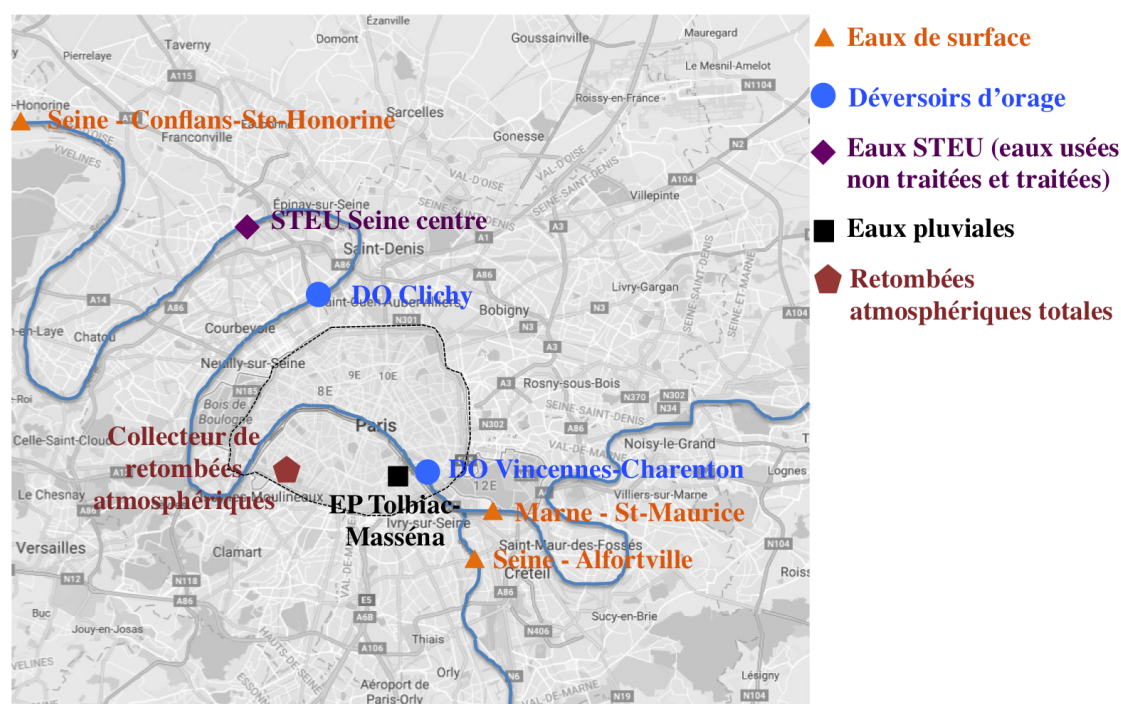


FIGURE 30 – Localisation des différents sites de prélèvements.

V.1.2 Description des sites d'étude

V.1.2.1 Prélèvement des retombées atmosphériques totales

Un collecteur de retombées atmosphériques a été installé sur le toit du Laboratoire Central de la Préfecture de Police dans le 15^e arrondissement de Paris (48°83'26"N, 2°29'79"E). Le collecteur est constitué d'un entonnoir pyramidal en acier inoxydable, de surface 1 m², relié à un flacon

en verre brun de 20 L (figure 31). Une structure en bois, munie d'une porte pour accéder au flacon, a permis de protéger le flacon et de soutenir l'entonnoir, qui a été lesté par deux bidons de 20 L remplis d'eau. Le flacon a été placé juste avant chaque pluie à échantillonner et a été récupéré au maximum 24 h après la fin de la pluie pour éviter toute dégradation, évaporation ou modification de la spéciation des composés. La surface de l'entonnoir a permis d'obtenir 1 L d'échantillon par millimètre de pluie. Seules les pluies supérieures à 5 mm ont été considérées.

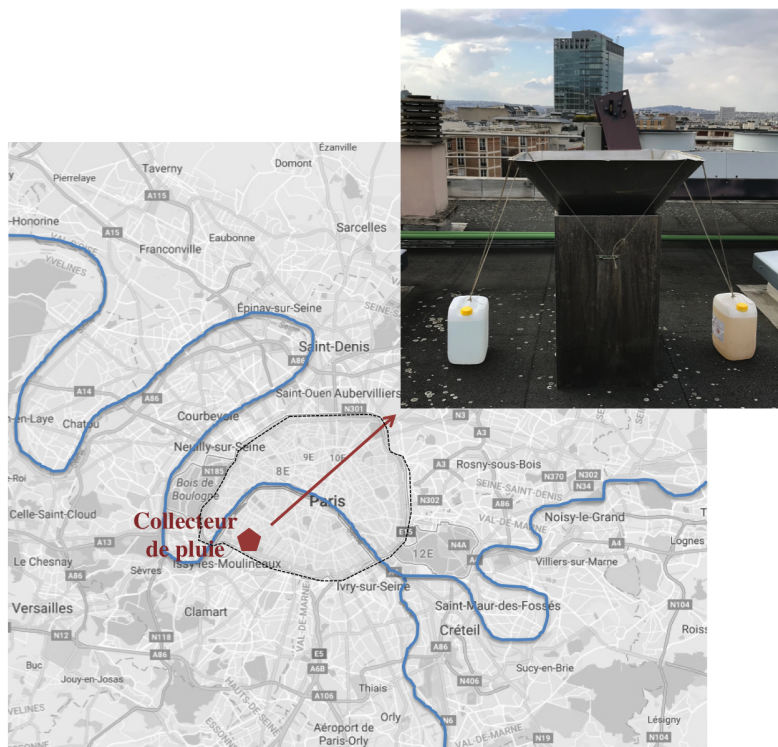


FIGURE 31 – Collecteur de pluie installé sur le toit du Laboratoire Central de la Préfecture de Police (48°83'26"N, 2°29'79"E).

V.1.2.2 Prélèvement des RUTP

V.1.2.2.1 Eaux pluviales : description du bassin de stockage Tolbiac-Masséna

Le bassin de stockage d'eaux pluviales de Tolbiac-Masséna est localisé au niveau de la ZAC Paris Rive Gauche, dans la partie inférieure du 13^e arrondissement et est géré par le STEA de la Mairie de Paris. Ce bassin versant s'étend sur 130 ha avec la Seine comme exutoire. Il est divisé en quatre secteurs : Austerlitz, Tolbiac, Masséna et Bruneseau (figure 32). Ce sont les secteurs Tolbiac et Masséna qui ont été étudiés. Ils ont permis de caractériser les EP provenant d'un bassin versant urbain dense (15 000 habitants sur 64 ha), récent (aménagement depuis 1991) et dont l'occupation du sol est variée (logements, bureaux, services, universités, etc.). Le coefficient d'imperméabilisation de ce bassin versant est de 0,8 (source STEA).

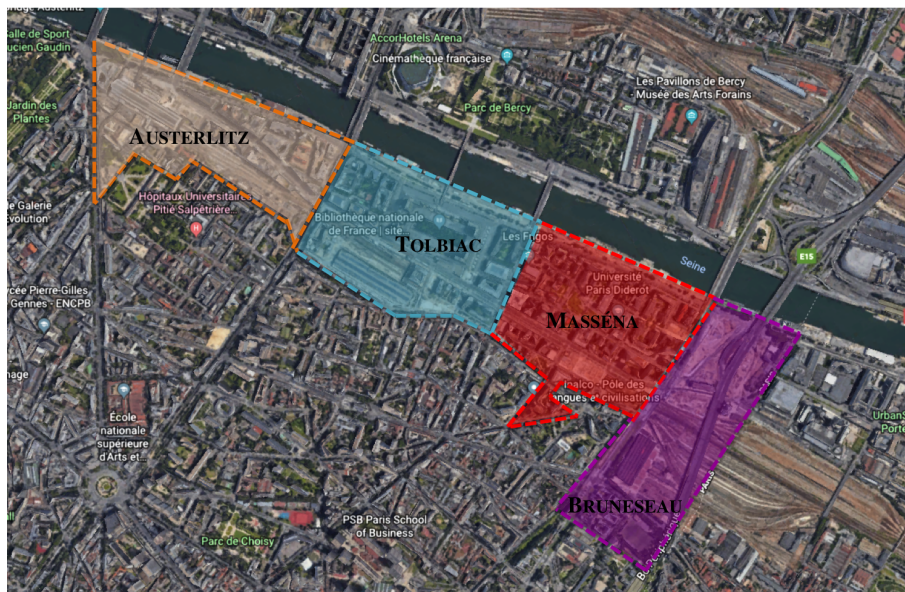


FIGURE 32 – Délimitation des différents secteurs de la ZAC Paris Rive Gauche

Lorsqu'un évènement pluvieux débute (niveau de la fosse à sable supérieur à la cote 27,20), le bassin commence à se remplir et l'eau y est stockée. Lorsque la hauteur d'eau du bassin est stabilisée, le bassin entre en phase de stockage, durant 12 h, pour permettre la décantation des matières en suspension (MES). Les eaux sont ensuite rejetées en Seine jusqu'à ce que le niveau redescende à 27,20. L'eau restante, chargée en MES, est envoyée dans le réseau d'eaux usées. La capacité de stockage du bassin est de 9000 m³, ce qui équivaut au stockage d'une pluie de retour un an pendant 4 h. Lors de pluies plus importantes, une fois le bassin rempli, les EP entrantes ne peuvent plus être stockées dans le bassin et sont donc directement déversées en Seine. Une description plus détaillée du bassin et de son fonctionnement est présentée dans la thèse de Sally Zgheib (Zgheib, 2009).

Le site a été équipé d'un préleveur automatique, réfrigéré à 4 °C, de la marque *Hach-Lange* (modèle *Bühler 1029*), contenant douze flacons de prélèvement en verre de 1 L (figure 33). Le prélèvement a été initié par le signal du début de remplissage du bassin (niveau de la fosse à sable au-dessus de 27,20) puis un prélèvement de 280 mL est réalisé toutes les deux minutes. Pour 50 % des évènements, la durée de la phase de remplissage du bassin est de 30 min. Elle est inférieure à 1h15 pour 70 % des évènements. Cet asservissement permet d'obtenir un échantillon moyen sur l'ensemble de l'évènement pour 70 % des évènements. L'eau est acheminée vers le préleveur grâce à un tuyau en téflon qui n'a pas pu être changé durant l'année de prélèvement. Le bassin n'étant pas accessible durant les 12 h de stockage et l'équipe technique du STEA n'étant disponible que le matin, les échantillons ont été récupérés sous 24 h dans la mesure du possible.



FIGURE 33 – Prélèvements d’eaux pluviales à l’usine Tolbiac-Masséna : (a) préleveur, (b) flacons de prélèvement situés à l’intérieur de la partie réfrigérée, (c) usine Tolbiac-Masséna et (d) bassin de stockage sous l’usine et tuyau de prélèvement.

V.1.2.2.2 Échantillonnage des déversoirs d’orage

Lors d’événements pluvieux importants, les STEU n’ont pas la capacité de traiter l’ensemble des eaux unitaires entrantes (mélanges d’eaux usées et d’eaux pluviales non traitées), sachant que le réseau d’assainissement parisien est principalement unitaire. Ainsi, les DO assurent l’évacuation des eaux unitaires excédentaires vers la Seine. Au cours de ce travail, deux DO ont été suivis : le DO de Clichy, géré par le SIAAP, et le DO de Vincennes-Charenton, géré par la Mairie de Paris. Le DO de Clichy représente les plus gros volumes déversés en Seine dans l’agglomération parisienne par temps de pluie. En 2018, 5 417 000 m³ ont été rejetés, représentant 65 % des volumes totaux déversés par les DO du SIAAP. Les prélèvements de ces rejets ont été réalisés par le SIAAP grâce à un préleveur automatique asservi au débit. Le DO de Vincennes-Charenton est l’un des plus importants de la Mairie de Paris, qui comptabilise 46 points de rejets au total. Les prélèvements ont été réalisés par l’entreprise SEMERU grâce à un préleveur automatique asservi au débit.

V.1.2.3 Prélèvements des eaux usées non traitées et des rejets de STEU

La STEU Seine centre, gérée par le SIAAP, s’étend sur 4 ha à Colombes (figure 34). La majorité des eaux unitaires de Paris (80 %), pré-traitées par l’usine de Clichy, ainsi que les eaux de la petite couronne parisienne y sont traitées. L’usine dispose d’une capacité épuratoire de 900 000 équivalent habitants et d’une capacité hydraulique de 240 000 m³/j, pouvant même aller jusqu’à 404 800 m³/j par temps de pluie. En 2018, l’usine a rejeté près de 76 millions de m³

d'eaux usées traitées dans la Seine.

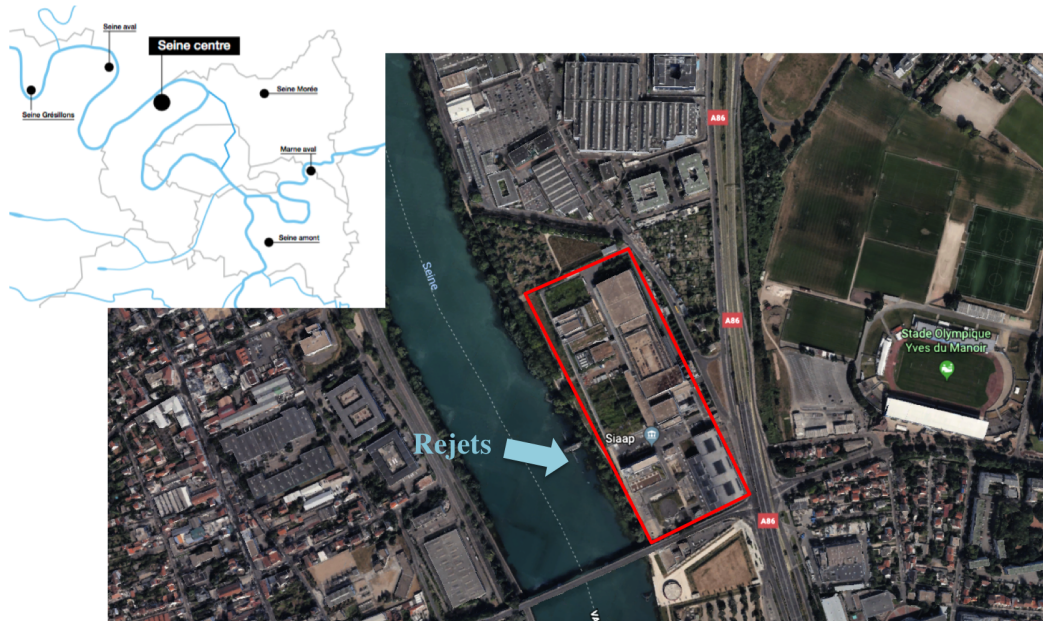


FIGURE 34 – Localisation de la station de traitement des eaux usées Seine centre.

Au sein de la STEU de Seine centre, les eaux sont traitées en trois étapes (figure 35)¹ :

1. Le prétraitement permet l'élimination des gros déchets flottants, des particules supérieures à 6 mm, des huiles et des graisses grâce à un dégrillage (40 puis 15 mm), un dessablage-déshuilage suivi d'un tamisage (6 mm).
2. La décantation physico-chimique lamellaire permet l'élimination des matières en suspension et du phosphore par la précipitation des ions phosphates (PO_4^{3-}) par les ions ferriques (Fe^{3+}). Un tamisage permet ensuite d'éliminer les particules de taille supérieure à 1,5 mm.
3. Enfin, le carbone et l'azote sont éliminés par biofiltration sur trois étages. Le premier étage est constitué de filtres colonisés par des bactéries hétérotrophes aérobies facultatives (Biofor®), le deuxième étage de filtres colonisés principalement par des bactéries autotrophes nitrifiantes (Biostyr®) et le troisième est constitué de filtres Biofor® non aérés. Par temps sec, les biofiltres fonctionnent en série alors qu'ils fonctionnent en parallèle par temps de pluie. Les eaux usées traitées sont ensuite rejetées dans la Seine.

Les prélèvements en entrée et en sortie d'usine ont été réalisés par les équipes du SIAAP au moyen de préleveurs automatiques réfrigérés à 4 °C équipés de tuyaux en téflon. Les échantillons récoltés étaient des échantillons moyens 24 h asservis au débit et ont été prélevés dans des flacons de 20 L en plastique. Un blanc flacon a été réalisé afin de vérifier l'absence de contamination du flacon par les biocides d'intérêt. Cependant, aucun test d'adsorption n'a été réalisé sur le plastique, la plupart des composés étant plutôt hydrophiles ($\text{Log}(K_{ow}) < 3$). Pour l'ensemble des campagnes réalisées, les échantillons ont été récupérés dans les 3 h après la fin du prélèvement.

1. Fiches usines - Usine d'épuration Seine centre, 8 p., accessible à https://www.siaap.fr/fileadmin/user_upload/Siaap/3_Equipements/Les_usines/Seine_centre/Fiche_usines_SEC_2013.pdf

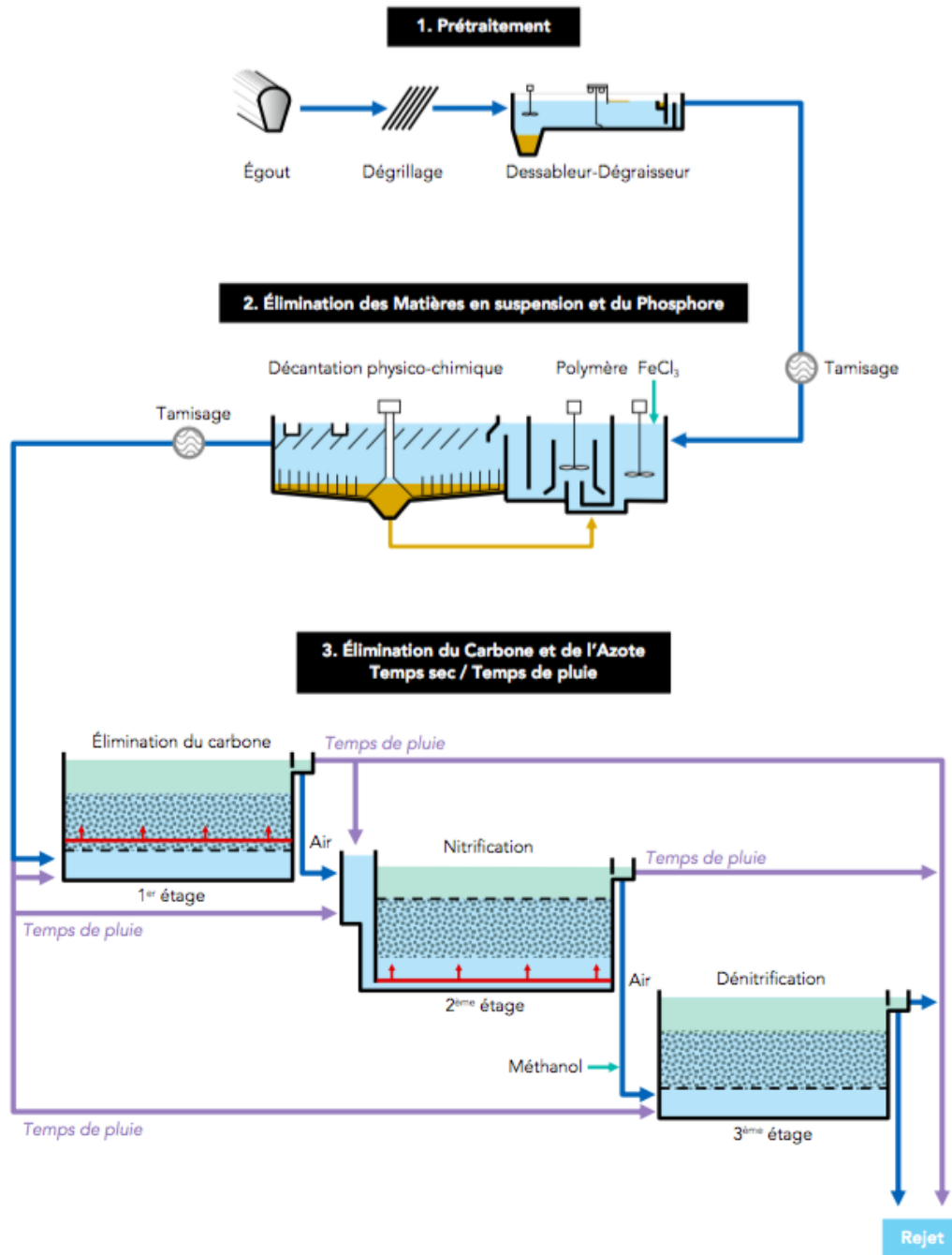


FIGURE 35 – Procédé de traitement des eaux usées à la STEU Seine centre (source SIAAP).

V.1.2.4 Échantillonnage du milieu aquatique récepteur : Seine et Marne

Les eaux de surface ont été échantillonnées en trois points : la Marne (48°81'62"N, 2°42'37"E) ainsi que la Seine en amont (48°79'92"N, 2°41'60"E) et en aval (48°98'82"N, 2°07'99"E) de l'agglomération parisienne. En amont de Paris, la Seine a été prélevée au niveau du barrage du Port-à-l'Anglais (Alfortville) et la Marne a été prélevée au niveau du barrage de Saint-Maurice (figure 36) en partenariat avec la Brigade Fluviale de la Préfecture de Police. Ces deux sites de prélèvement sont relativement proches de Paris et ont permis d'éviter à la brigade fluviale

d'écluser. Ces prélèvements ont été réalisés après les rejets des STEU Seine amont et Marne aval. En aval de Paris, il a été choisi d'échantillonner la Seine après les rejets de la STEU Seine aval (six millions d'équivalent habitants), afin de considérer l'ensemble des rejets de l'agglomération parisienne, mais avant la confluence avec l'Oise (figure 37). Les prélèvements y ont été réalisés en partenariat avec la Brigade Fluviale de la Gendarmerie Nationale des Yvelines (78).

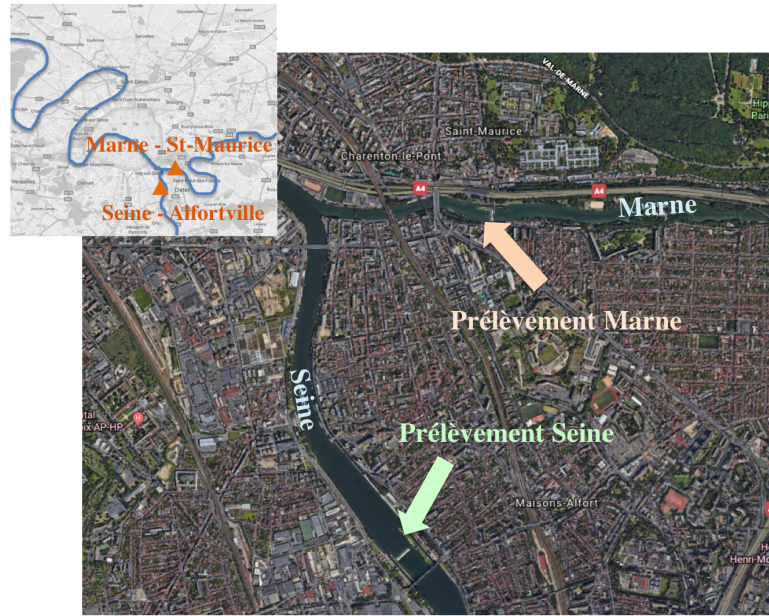


FIGURE 36 – Localisation des points de prélèvement de la Seine et de la Marne en amont de l'agglomération parisienne.

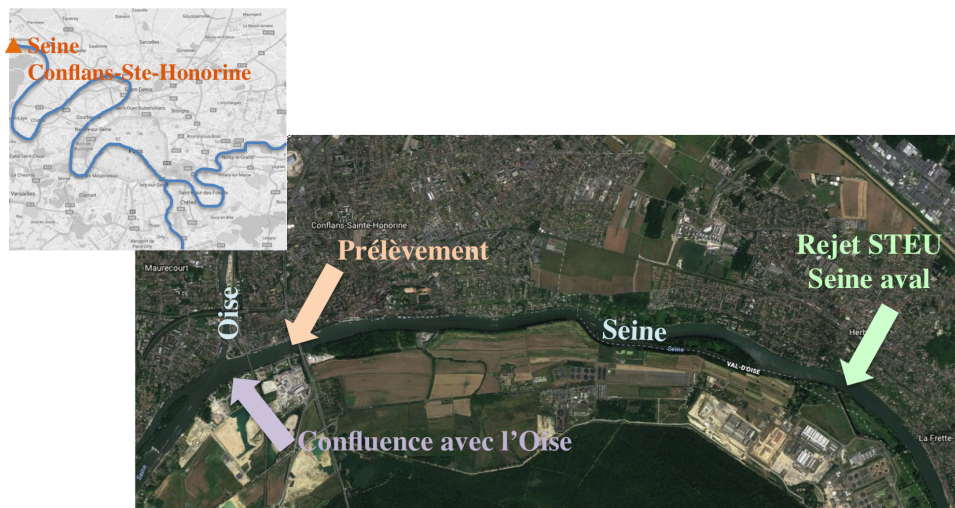


FIGURE 37 – Localisation du point de prélèvement de la Seine en aval de l'agglomération parisienne.

Les trois sites ont été échantillonnés de la même manière, à partir d'un bateau situé au milieu du chenal, sur le coté du bateau, à environ 50 cm de profondeur et de manière ponctuelle (figure 38). À chaque campagne, cinq litres ont été récoltés dans un flacon en verre préalablement grillés à 500°C et rincé trois fois avec l'échantillon afin de limiter les contaminations. Des campagnes mensuelles (par temps sec ou temps de pluie) ont été conduites afin de mesurer l'évolution du flux de biocides au cours de l'année.



FIGURE 38 – Prélèvement des eaux de surface.

Chapitre V.2

Données acquises et traitements des données

V.2.1 Paramètres étudiés

En plus des biocides sélectionnés au chapitre III (page 50), les paramètres globaux suivants ont été mesurés pour chaque échantillon :

- le pH,
- la conductivité,
- les matières en suspension (MES),
- le carbone organique particulaire (COP),
- le carbone organique dissous (COD).

Concernant les échantillons fournis par le SIAAP, quelques paramètres supplémentaires ont été suivis : DBO (Demande Biologique en Oxygène), DCO (Demande Chimique en Oxygène), *NTK* (azote total Kjeldahl) et P_{tot} (phosphore total).

V.2.1.1 Matières en suspension (MES)

Les MES ont été déterminées en filtrant un certain volume d'échantillon (V en L), dépendant du type de matrice, à travers un filtre en fibres de verre GF/F ($0,7\ \mu\text{m}$) de diamètres 47 mm, préalablement grillé à $500\ ^\circ\text{C}$ et pesé (m_0 en mg). Le filtre est ensuite laissé dans une étuve à $60\ ^\circ\text{C}$ pendant 24 h minimum afin d'éliminer les traces d'eau restantes. Puis le filtre est de nouveau pesé (m_1 en mg), ce qui permet de connaître la masse de particules présente dans ce volume d'échantillon. La concentration en MES (mg/L) est alors donnée par l'équation V.2.1.

$$MES = \frac{(m_1 - m_0) * 1000}{V} \quad (\text{V.2.1})$$

V.2.1.2 Carbone organique dissous et particulaire (COD et COP)

Le COD est mesuré selon la norme NF EN 1484 (T90-102), à partir du filtrat issu de la détermination des MES. Dans un tube en verre de 40 mL préalablement rincé et grillé à 500°C ,

38 mL du filtrat sont introduits avec 2 mL d'acide ortho-phosphorique concentré (85 %) afin de conserver l'échantillon et d'éviter la dégradation du COD par voie biologique. Les tubes sont conservés en chambre froide à 4°C en attendant leur analyse. Le dosage du COD s'effectue par combustion à 720°C en présence d'acide chlorhydrique 2 M, ce qui permet d'éliminer les carbonates. La détection du carbone s'effectue par infrarouge, à l'aide de l'appareil *Shimadzu (TOC-VCSN)*. La quantité de CO₂ détectée, proportionnelle à la quantité de carbone organique, est déterminée par une droite d'étalonnage. Une gamme est préparée à partir d'ajout de quantités croissantes d'une solution mère d'hydrogénophthalate de potassium C₈H₅KO₄ dans de l'eau Milli-Q et avec 2 mL d'acide ortho-phosphorique. Elle est comprise entre 0 et 20 mgC/L. Lors de l'analyse, un blanc (eau Milli-Q + acide ortho-phosphorique) et un contrôle à 5 mgC/L sont analysés tous les dix échantillons.

Le COP est mesuré à partir des matières sèches, en utilisant le filtre ayant servi à la détermination des MES. Cette analyse nécessite plusieurs étapes. Tout d'abord, le carbone inorganique est éliminé par l'ajout d'acide chlorhydrique (3 %) sur les filtres des MES. Après séchage d'environ 24 h à température ambiante, le COP est dosé par mesure infrarouge du CO₂ libéré suite à la combustion du filtre à 960°C, à l'aide de l'appareil *rapid CS cube (Elementar Analysensystem GmbH)*. La quantité de CO₂ détectée, proportionnelle à la quantité de carbone organique, est déterminée par une droite d'étalonnage. Deux gammes (basse et haute) sont préparées à partir de dépôts de quantités croissantes d'hydrogénophthalate de potassium sur des filtres préalablement grillés. La gamme basse est comprise entre 0 et 2000 µgC/filtre et la gamme haute est comprise entre 2000 et 18000 µgC/filtre. De la même manière que pour le COD, un blanc (eau Milli-Q + acide chlorhydrique sur un filtre grillé) et deux contrôles (1000 µgC/filtre pour la gamme basse et 6000 µgC/filtre pour la gamme haute) sont analysés tous les dix échantillons.

Le carbone organique total (COT, en mgC/L) correspond à la somme des COD et COP.

V.2.1.3 Analyse des biocides

La méthode développée pour l'analyse simultanée des 18 biocides sélectionnés est décrite en partie IV, page 72.

V.2.2 Campagnes réalisées

V.2.2.1 Retombées atmosphériques

Trois campagnes de prélèvement des retombées atmosphériques totales ont été réalisées. Ces échantillons n'ont, en effet, pas été considérés comme prioritaires dans le cadre de ce travail car ils ont été supposés peu contaminés par les biocides. Les informations concernant les trois campagnes sont reportées dans le tableau 38. Les valeurs des paramètres globaux sont comparables avec celles mesurées dans des retombées atmosphériques en région parisienne. Par exemple, Bressy (2010) a mesuré des MES entre 5 et 51 mg/L et le COT se situait entre 2 et 17 mg/L. Dans les travaux de Zgheib (2009), les MES ont été mesurées entre 6,5 à 36 mg/L.

Tableau 38 – Caractéristiques des campagnes d'échantillonnage des retombées atmosphériques totales et valeurs des paramètres globaux associés.

Période d'échantillonnage		Hauteur de pluie (mm)	MES (mg/L)	COD (mgC/L)	COP (mgC/L)
Dernière pluie	Date du prélèvement				
27/03/18	28/03/18	7	5,3	-	-
04/06/18	05/06/18	14	2,0	1,69	-
16/03/19	17/03/19	6	11,2	1,09	21,73

- indique que la mesure n'a pas été réalisée.

V.2.2.2 Rejets urbains de temps de pluie

Concernant les RUTP, dix campagnes étaient prévues pour chaque site. Cependant, en raison de problèmes logistiques ou de manque d'événements pluvieux (longue période sans pluie entre juin et novembre 2018), seules huit campagnes ont été réalisées pour le DO de Clichy, trois pour le DO de Vincennes-Charenton et cinq pour le site de Tolbiac-Masséna. Elles sont listées dans le tableau 39.

Tableau 39 – Caractéristiques des événements échantillonnés pour les RUTP et paramètres globaux associés.

Date	Durée événement	Volumes (m ³)	X _{EP} (%)	Conductivité (μS/cm)	MES (mg/L)	COD (mgC/L)	COP (mgC/L)
DO Clichy (n=8)							
28/03/18	7 h 35 min	177 746	49-59	573	244	-	-
23/05/18	4 h 10 min	479 165	77-85	<300	139	11,28	34,83
05/06/18	2 h 21 min	78 728	69-77	384	271	12,17	94,61
10/06/18	16 h 45 min	1 417 099	82-90	256	133	5,51	37,38
11/11/18	4 h 15 min	34 459	54-63	644	401	18,66	151,73
12/11/18	10 h 45 min	244 274	65-74	497	194	11,93	79,43
07/03/19	6 h 25 min	184 174	68-76	395	396	11,83	149,10
08/05/19	22 h 20 min	1 076 565	53-62	540	481	20,31	196,10
DO Vincennes-Charenton (n=3)							
28/05/18	30 min*	20 897	94-100	139	311	5,48	48,19
30/10/18	30 min*	21 664	78-86	292	274	19,58	101,18
12/11/18	4 h 50 min*	6 844	100	31,6	120	15,93	45,64
Eaux pluviales Tolbiac-Masséna (n=5)							
10/06/18	30 min*	-	55-64	518	121	24,74	44,42
11/06/18	35 min*	-	60-69	468	113	17,05	36,41
11/06/18	30 min*	-	83-91	241	269	8,23	52,36
02/05/19	1 h*	-	0-10	1068	180	40,43	10,76
08/05/19	72 min*	-	36-46	697	123	14,56	30,41

- indique que la mesure n'a pas été réalisée ou que les données ne sont pas disponibles.

* indique la durée de prélèvement et non la durée de l'événement.

La proportion d'EP, x_{EP} , a été estimée à partir de la conductivité (cf. paragraphe V.2.3.5, page 146).

Seule une campagne est commune pour les deux DO, celle du 12/11/18. Il est à noter que le volume déversé par le DO de Vincennes-Charenton à cette date (6844 m³) est très inférieur à celui déversé par le DO Clichy (244274 m³). Les valeurs des paramètres globaux (conductivité,

MES, COD et COP) varient pour l'ensemble des sites et des campagnes. Concernant les DO de la région parisienne, Gasperi *et al.* (2008) ont mesuré des MES de l'ordre de 200 mg/L, et jusqu'à 450 mg/L ce qui est cohérent également avec nos valeurs. Concernant les EP, la thèse de Zgheib (2009) fournit des valeurs de conductivité et de MES pour ce même site. La conductivité a été mesurée entre 426 et 859 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et les MES ont été mesurées entre 67 et 380 mg/L. Ces valeurs sont cohérentes avec celles retrouvées dans ce travail.

V.2.2.3 Entrées et sorties de STEU

Sept campagnes ont été réalisées en entrée et sortie de la STEU Seine centre, dont six par temps sec et une par temps de pluie. Les informations relatives à ces campagnes de prélèvement (échantillon moyen 24 h) sont reportées dans le tableau 40.

Tableau 40 – Caractéristiques des campagnes d'échantillonnage en entrée et sortie de STEU et paramètres globaux associés.

Date	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	MES (mg/L)	COD (mgC/L)	COP (mgC/L)
Eaux usées (n=7)				
17/04/18	965	271	26,48	119,51
26/06/18	1087	260	24,21	100,16
20/09/18	998	172	19,22	67,82
28/11/18*	-	123	25,12	47,94
04/02/19	1027	155	30,65	50,95
12/03/19	869	236	27,99	105,61
02/04/19	935	228	41,63	98,27
Rejets de STEU (n=7)				
17/04/18	785	2,8	6,02	1,43
26/06/18	926	8,3	5,10	3,02
20/09/18	824	2,9	5,68	1,17
28/11/18*	-	5,7	4,86	3,19
04/02/19	848	3,3	7,60	1,13
12/03/19	700	4,8	5,98	2,01
02/04/19	694	5,9	7,29	2,34

- indique que la mesure n'a pas été réalisée.

* indique les prélèvements par temps de pluie.

Afin de vérifier la représentativité des six campagnes d'échantillonnage en STEU, les paramètres globaux obtenus les jours des campagnes d'échantillonnage ont été comparés avec ceux mesurés quotidiennement par le SIAAP au cours des mois de prélèvement (avril, juin et septembre 2018, février, mars et avril 2019). Cette comparaison est illustrée sur la figure 39 et montre que les concentrations sont similaires dans les deux cas. Un test statistique de Mann-Whitney a été réalisé pour comparer les médianes de deux séries de données avec un intervalle de confiance de 95 %. Ce test a confirmé qu'il n'existait aucune différence entre les chroniques du SIAAP et les campagnes réalisées, soulignant la représentativité des six prélèvements.

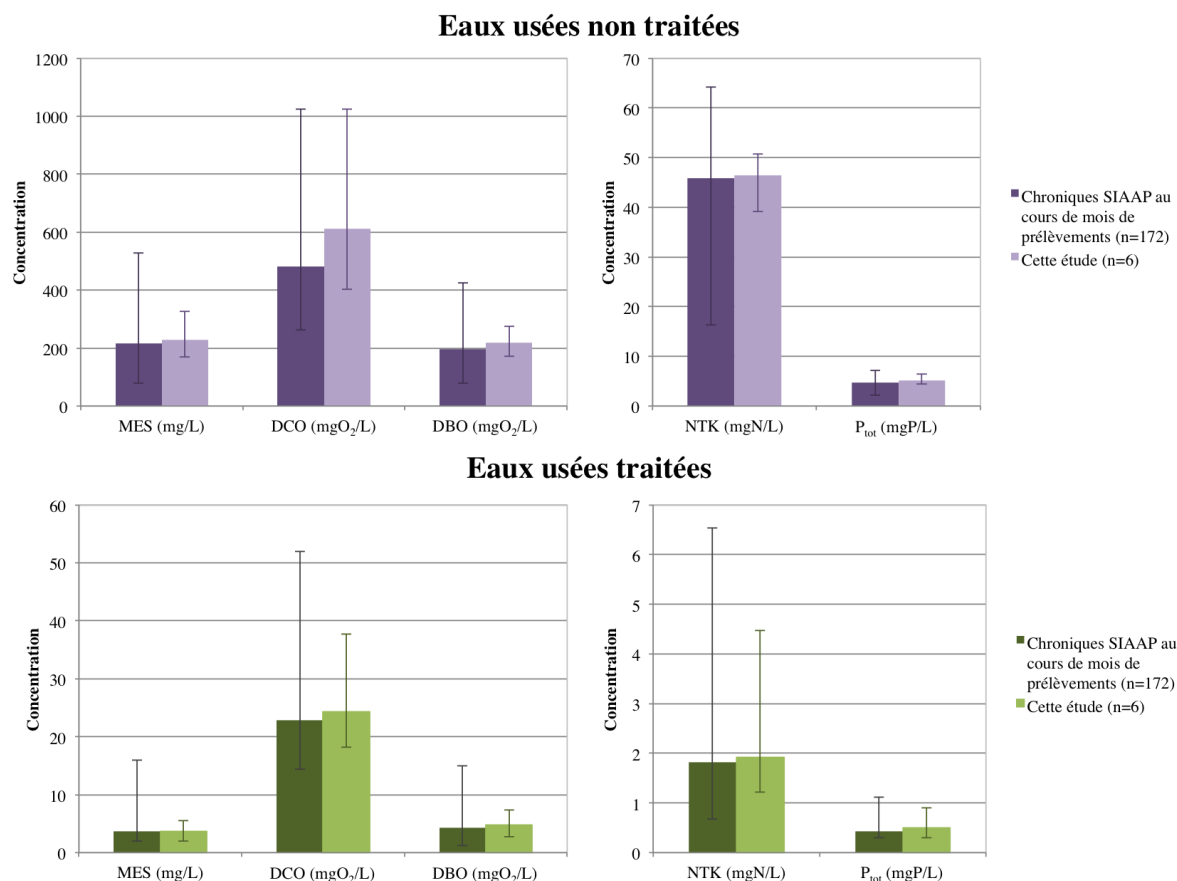


FIGURE 39 – Représentativité des campagnes d'échantillonnage pour la STEU Seine centre : comparaison des paramètres globaux obtenus (moyennes, valeurs minimales et maximales) au cours des six campagnes de temps sec avec les chroniques journalières du SIAAP (valeurs au cours des six mois de prélèvement)

V.2.2.4 Milieu aquatique récepteur

Dix campagnes ont été réalisées concernant les eaux de surface de rivière, entre mars 2018 et février 2019 pour la Seine à Conflans-Ste-Honorine et entre juin 2018 et avril 2019 pour la Seine à Alfortville et la Marne. Les dates de prélèvement sont reportées dans le tableau 41 ainsi que les débits (obtenus sur la banque HYDRO¹ ou par calcul, explicité dans la partie V.2.3.4.1, 145), la date de la dernière pluie et les paramètres concernant ces prélèvements. Les teneurs en MES sont très variables dans ces échantillons et dépendent fortement des conditions hydrologiques et météorologiques. Par exemple, en juin 2018, période très pluvieuse en région parisienne, la Marne et la Seine étaient en crue ce qui explique les fortes teneurs en MES en comparaison des autres mois de l'année, notamment pour la Seine à Alfortville (34,1 mg/L) et la Marne (198 mg/L). Des valeurs plus importantes ont également été relevées en février et en mars, périodes pluvieuses et pour lesquelles les débits en rivière étaient plus élevés.

1. <http://www.hydro.eaufrance.fr>

Tableau 41 – Caractéristiques des campagnes d'échantillonnage en rivière et paramètres globaux associés.

Date	Débit (m ³ /s)	Dernière pluie (hauteur en mm)	Conductivité (S/cm)	MES (mg/L)	COD (mgC/L)	COP (mgC/L)
Marne (n=10)						
13/06/18	241 ^a	11/06/18 (78)	503	198	3,19	6,63
12/07/18	41 ^a	11/06/18 (78)	595	17,9	1,96	0,92
11/09/18	52 ^a	28-29/08/19 (18)	492	18,3	2,62	0,86
16/10/18	45 ^a	11/10/18 (2)	504	10,4	3,09	5,77
13/11/18	42 ^a	10-12/11/18 (28)	493	5,45	4,20	10,2
06/12/18	59 ^a	03-05/12/18 (9)	561	7,1	3,69	6,76
14/01/19	58 ^a	11-13/01/18 (2)	546	7,9	3,24	6,14
06/02/19	189 ^a	01/02/19 (16)	510	89,2	2,62	4,24
18/03/19	201 ^a	15-16/03/19 (5)	500	55,2	3,17	4,35
05/04/19	81 ^a	02/04/19 (5)	496	11,8	2,00	8,21
Seine Alfortville (n=10)						
13/06/18	372 ^a	11/06/18 (78)	470	34,1	3,93	2,01
12/07/18	105 ^a	11/06/18 (78)	534	6,77	2,07	0,76
11/09/18	84 ^a	28-29/08/19 (18)	479	9,68	2,58	0,94
16/10/18	100 ^a	11/10/18 (2)	487	4,89	3,04	11,6
13/11/18	84 ^a	10-12/11/18 (28)	459	5,63	3,65	20,24
06/12/18	215 ^a	03-05/12/18 (9)	485	14,88	3,53	9,83
14/01/19	138 ^a	11-13/01/18 (2)	478	5,13	3,41	8,89
06/02/19	324 ^a	01/02/19 (16)	489	47,7	5,52	5,79
18/03/19	340 ^a	15-16/03/19 (5)	458	24,8	2,64	7,12
05/04/19	191 ^a	02/04/19 (5)	434	8,87	2,36	6,22
Seine Conflans-Ste-Honorine (n=10)						
14/03/18	762 ^b	10/03/18 (17)	-	20,1	-	-
18/04/18	321 ^b	12/04/18 (5)	543	10,2	2,64	0,79
19/06/18	318 ^b	11/06/18 (78)	564	15,5	3,69	0,98
17/07/18	171 ^b	11/06/18 (78)	372	5,09	2,62	0,71
11/09/18	150 ^b	28-29/08/19 (18)	575	7,28	3,49	0,82
16/10/18	174 ^b	11/10/18 (2)	539	6,66	3,57	12,7
13/11/18	160 ^b	10-12/11/18 (28)	520	3,92	5,60	25,0
06/12/18	289 ^b	03-05/12/18 (9)	573	5,89	4,30	12,5
15/01/19	210 ^b	11-13/01/18 (2)	567	5,26	4,41	14,3
06/02/19	552 ^b	01/02/19 (16)	545	71,9	3,27	5,03

^a données Banque HYDRO^b débits estimés à partir des données de la Banque HYDRO et des données du SIAAP

V.2.3 Traitements des données

V.2.3.1 Concentrations totales et répartition dissous-particulaire

Pour chacun des échantillons, les biocides ont été quantifiés dans les fractions dissoute (ng/L) et particulaire ($\mu\text{g/g}$). Les concentrations totales ont été déterminées par la somme des concentrations mesurées dans les deux fractions, toutes deux exprimées en ng/L. La conversion des concentrations en $\mu\text{g/g}$ en ng/L a été effectuée à partir de la quantité de MES (mg/L) dans l'échantillon selon l'équation V.2.2.

$$C_P(ng/L) = C_P^*(ng/mg) * MES(mg/L) \quad (V.2.2)$$

Où C_P est la concentration dans la fraction particulaire en ng/L et C_P^* la même concentration exprimée en µg/g.

Afin de calculer les concentrations moyennes, les flux et réaliser des tests statistiques, les valeurs de concentrations inférieures à la LD ont été considérées comme nulles et les valeurs inférieures à la LQ ont été remplacées par la valeur maximale entre la LQ/2 et la LD. En effet, pour certains composés, les LD et LQ sont égales ou le rapport entre les deux limites est inférieur à deux ($LQ/2 < LD$). Pour une substance non quantifiée mais détectée ($LD < \text{concentration} < LQ$), la valeur attribuée ne peut donc pas être inférieure à la LD. Il n'a ainsi pas été possible d'utiliser la valeur LQ/2 pour l'ensemble des composés comme cela a été fait dans la note technique du 12 août 2016 relative à la recherche de micropolluants dans les eaux brutes et dans les eaux usées traitées de stations de traitement des eaux usées et à leur réduction ¹. Lorsque les concentrations dans les deux fractions étaient inférieures à la LD ou la LQ, les LD et LQ dans la fraction totale (LD_T et LQ_T) ont été calculées selon les équations V.2.3 et V.2.4 et la concentration totale a été remplacée de la même manière que précédemment.

$$LD_T = LD_D + LD_P * MES \quad (V.2.3)$$

$$LQ_T = LQ_D + LQ_P * MES \quad (V.2.4)$$

Où LD_T (en ng/L), LD_D (en ng/L), LD_P (en µg/g) sont les limites de détection dans les fractions totale, dissoute et particulaire respectivement, LQ_T (en ng/L), LQ_D (en ng/L), LQ_P (en µg/g) sont les limites de quantification dans les fractions totale, dissoute et particulaire respectivement et MES (en mg/L) la teneur de matière en suspension dans l'échantillon.

La proportion d'un biocide dans la phase particulaire (p) se calcule à partir de la concentration dans la fraction particulaire rapportée à la concentration totale, selon l'équation V.2.5.

1. Note technique du 12 août 2016 relative à la recherche de micropolluants dans les eaux brutes et dans les eaux usées traitées de stations de traitement des eaux usées et à leur réduction, par le Ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer, chargée des relations internationales sur le climat, disponible à http://www.assainissement.developpement-durable.gouv.fr/documents/note_technique_RSDE_STEU_2016_signeDEB.pdf

$$P = \frac{C_P(ng/L)}{C_T(ng/L)} * 100 \quad (V.2.5)$$

Où C_P est la concentration dans la fraction particulaire en ng/L et C_T est la concentration totale dans l'échantillon en ng/L ($C_T = C_D + C_P$).

V.2.3.2 Calcul des coefficients de partage particules/eau et carbone organique particulaire/eau

Le coefficient de partage particules/eau d'un biocide (K_D) (en L/kg) est calculé à partir de sa concentration dans la fraction particulaire (en µg/g) rapportée à sa concentration dans la fraction dissoute (en mg/L), selon l'équation V.2.6.

$$K_D(L/kg) = \frac{C_P^*(\mu g/g)}{C_D(mg/L)} \quad (V.2.6)$$

Où K_D est le coefficient de partage particules/eau, C_P^* la concentration dans la fraction particulaire et C_D la concentration dans la phase dissoute.

Le coefficient de partage carbone organique particulaire/eau (K_{oc}) (en L/kg_{co}) est une normalisation du K_D en fonction du COP présent dans les MES, comme indiqué dans l'équation V.2.7.

$$K_{oc}(L/kg_{co}) = \frac{K_D(L/kg) * 100}{f_{co}} \quad (V.2.7)$$

Où K_{oc} est le coefficient de partage carbone organique particulaire/eau, K_D le coefficient de partage particules/eau et f_{co} la fraction de carbone organique présent dans les particules (%).

V.2.3.3 Calcul des taux d'abattement en STEU

À partir des concentrations mesurées en entrée et en sortie de la STEU, les taux d'abattements ont été calculés selon l'équation V.2.8, en supposant l'égalité des volumes entrant et sortant de la STEU sur 24 h.

$$Abatement(\%) = (1 - \frac{C_{rejets}}{C_{EU}}) * 100 \quad (V.2.8)$$

Où C_{EU} et C_{rejets} sont les concentrations en ng/L en entrée et en sortie de la STEU, respectivement.

V.2.3.4 Estimation des flux de biocides

V.2.3.4.1 Estimation des flux transitant en rivière

L'objectif de l'estimation des flux était de comparer la contamination du milieu récepteur en amont et en aval de l'agglomération parisienne. Pour chaque campagne et chaque site (Seine à Conflans-Ste-Honorine, Seine à Alfortville et Marne à St-Maurice), le flux de chaque biocide transitant dans la rivière a été calculé à partir de la concentration mesurée et du débit, selon l'équation V.2.9. Le flux en amont de l'agglomération a été estimé par la somme des flux de la Marne et de la Seine à Alfortville, le flux en aval par celui à Conflans-Ste-Honorine.

$$Flux_{riviere}(g/h) = C_{riviere} * Q_{riviere} * 10^{-6} * 3600 \quad (V.2.9)$$

Où $C_{riviere}$ est la concentration du biocide dans la rivière en ng/L lors d'une campagne donnée et $Q_{riviere}$ est le débit de la rivière le jour du prélèvement en m³/s.

Les débits de la Marne au niveau de Gournay, point de mesure le plus proche de Saint-Maurice, et de la Seine à Alfortville sont disponibles sur la banque HYDRO¹. En revanche, le débit de la Seine à Conflans-Ste-Honorine n'est pas disponible. La seule donnée de débit disponible avant la confluence avec l'Oise est celle de Paris Austerlitz. Entre cette station et le point de prélèvement à Conflans-Ste-Honorine sont présents de nombreux points de déversements. Les rejets des STEU Seine centre et Seine aval sont les plus conséquents par temps sec. Les autres rejets ont été considérés comme mineurs. Ainsi, le débit de la Seine (en m³/s) à Conflans-Ste-Honorine a été calculé selon l'équation V.2.10.

$$Q_{Seine-Conflans} = Q_{Seine-Austerlitz} + Q_{STEU-Seine-Centre} + Q_{STEU-Seine-Aval} \quad (V.2.10)$$

V.2.3.4.2 Estimation des flux rejetés en Seine à l'échelle d'un évènement

L'objectif de ce calcul de flux était d'évaluer l'impact ponctuel du rejet de la STEU Seine centre par temps sec et du DO Clichy par temps pluie sur la contamination de la Seine. Pour chaque campagne, le flux de chaque biocide rejeté en Seine a été calculé à partir de la concentration mesurée dans l'échantillon et du débit, selon l'équation V.2.11.

$$Flux_{Rejets}(g/h) = C_{Rejets} * Q_{Rejets} * 10^{-6} * 3600 \quad (V.2.11)$$

Où C_{Rejets} est la concentration mesurée du biocide dans l'échantillon en ng/L lors d'une campagne donnée et Q_{Rejets} est le débit des rejets en m³/s. Dans le cas des rejets de STEU, la valeur du débit a été fournie par le SIAAP. Dans le cas des rejets de DO, le débit moyen du déversement a été calculé par le volume déversé en m³ divisé par la durée du déversement en secondes.

1. <http://www.hydro.eaufrance.fr>

Les flux transitant en Seine au moment des déversements n'ont pas été mesurés. Les flux rejetés ont donc été comparés au minimum, à la moyenne et au maximum des flux transitant en Seine à l'amont (Marne + Seine Alfortville) estimés à partir des calculs présentés dans le précédent paragraphe (V.2.3.4.1) afin d'évaluer l'impact de ces déversements sur la contamination de la Seine.

V.2.3.4.3 Estimation des flux annuels

Des ordres de grandeur de flux annuels de biocides rejetés par les DO et les STEU de l'agglomération parisienne ont été estimés et comparés pour hiérarchiser les voies d'introduction en Seine par temps sec et temps de pluie. Concernant les DO, la concentration moyenne mesurée dans le DO Clichy a été appliquée aux volumes d'eau rejetés en 2018 par les DO gérés par le SIAAP (Clichy et La Briche) et par la Mairie de Paris (périphérique Est, Vincennes-Charenton, Bièvre, Solférino, Pyramides, Wilson, Mazas, Bugeaud) entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne. Il est important de noter que les DO gérés par les Conseils départementaux (Hauts-de-Seine et Yvelines) n'ont pas été intégrés en première approximation. Pour les STEU, la concentration moyenne mesurée dans les rejets de la STEU Seine centre a été appliquée aux volumes d'eau rejetés en 2018 par les STEU Seine centre et Seine aval. Le flux de chaque biocide a été calculé à partir des concentrations dans les rejets et des volumes annuels déversés, selon l'équation V.2.12. Concernant la Seine, pour chaque biocide, la moyenne des flux calculés en amont de l'agglomération parisienne (paragraphe V.2.3.4.1) a été extrapolée à l'échelle annuelle par simple multiplication par 24 h et 365 j. Les flux minimaux et maximaux transitant en Seine ont été calculés à partir des concentrations minimales et maximales mesurées et ils ont été extrapolés de la même manière à l'échelle annuelle.

$$Flux_{Rejets}(g/an) = C_{Rejets} * V_{Rejets}^{annuel} * 10^{-6} \quad (V.2.12)$$

Où C_{Rejets} est la concentration minimale, la concentration maximale ou la moyenne des concentrations mesurées (en fonction du scénario) dans les échantillons de DO ou de rejets de STEU en ng/L, V_{Rejets}^{annuel} est le volume annuel déversé en Seine en m³. Le reste du calcul permet l'homogénéisation des unités.

V.2.3.5 Estimation de l'apport des eaux pluviales à la contamination des DO

La conductivité a été mesurée afin de calculer le pourcentage d'eaux pluviales dans les échantillons de DO, approche utilisée par le SIAAP en supposant que les eaux des DO ne contenaient qu'un mélange d'eaux usées et d'eaux pluviales. Les deux hypothèses suivantes ont été considérées :

- La conductivité des eaux usées est de 1170 µS/cm et celle des eaux pluviales est de 150 µS/cm. Cette hypothèse permet d'obtenir la valeur maximale du pourcentage d'eaux pluviales dans le DO.

- La conductivité des eaux usées est de $1050 \mu\text{S}/\text{cm}$ et celle des eaux pluviales est de $80 \mu\text{S}/\text{cm}$. Cette hypothèse permet d'obtenir la valeur minimale du pourcentage d'eaux pluviales dans le DO.

Les proportions d'eaux pluviales dans le DO ont été obtenues par l'équation V.2.15, résultant des équations V.2.13 et V.2.14. Cependant l'hypothèse que les eaux des DO ne contiennent qu'un mélange d'eaux usées et d'eaux pluviales n'est pas valable lorsque les MES sont considérées. Les travaux réalisés dans le cadre d'OPUR ont, en effet, montré que les composés hydrophobes, de fait majoritairement particuliers, pouvaient provenir d'une remise en suspension due à l'érosion des sédiments (Gromaire *et al.*, 2001; Gasperi *et al.*, 2010). Néanmoins, pour nos interprétations, cette remise en suspension est négligeable dans le cas où les composés sont majoritairement dissous ou dans le cas où une tendance décroissante est observée pour la concentration en fonction de la proportion d'eaux pluviales.

$$x_{EP} + x_{EU} = 1 \quad (\text{V.2.13})$$

$$x_{EP} * \lambda_{EP} + x_{EU} * \lambda_{EU} = \lambda_{DO} \quad (\text{V.2.14})$$

$$x_{EP} = \frac{\lambda_{EU} - \lambda_{DO}}{\lambda_{EU} - \lambda_{EP}} \quad (\text{V.2.15})$$

Avec x_{EP} et x_{EU} les pourcentages d'eaux pluviales et d'eaux usées contenues dans le DO respectivement, λ_{EP} , λ_{EU} et λ_{DO} les conductivités en $\mu\text{S}/\text{cm}$ dans les eaux pluviales, les eaux usées et les eaux de DO respectivement.

La concentration de chaque biocide dans les eaux pluviales a été estimée à partir des données acquises dans les DO. Connaissant la concentration dans les eaux usées ainsi que les proportions d'eaux usées et d'eaux pluviales dans les DO, il est possible d'estimer la concentration dans les eaux pluviales, selon l'équation V.2.16. Une fourchette de concentrations a été déterminée à partir des concentrations minimales, moyennes et maximales observées dans les eaux usées.

$$C_{EP} = \frac{1}{x_{EP}}(C_{DO} - x_{EU}C_{EU}) \quad (\text{V.2.16})$$

Où C_{EP} est la concentration estimée dans les eaux pluviales au cours d'un déversement en ng/L , C_{DO} la concentration dans le DO en question en ng/L , C_{EU} la concentration (moyenne, minimale ou maximale) dans les eaux usées en ng/L , x_{EU} et x_{EP} les proportions d'eaux usées et d'eaux pluviales dans le DO respectivement, estimées à partir de la conductivité (cf. paragraphe V.2.3.5, page 146).

V.2.3.6 Tests statistiques de comparaison des données

Divers tests statistiques ont été utilisés pour comparer les niveaux de concentrations retrouvés dans les différents échantillons. Dans le cas des échantillons de STEU, les échantillons sont appariés car ils ont été prélevés le même jour et dans les mêmes conditions. Dans un premier temps, la normalité des distributions a été testée (Shapiro-Wilk). Dans le cas où les deux séries étaient normales, un test t apparié a été réalisé. Si l'une ou les deux séries ne suivaient pas une loi normale, le test non paramétrique de Wilcoxon (*signed-rank*) a été sélectionné. Lors de la comparaison de deux échantillons, ce test prend en compte le rang de chaque valeur pour la comparer à la valeur de rang similaire du second échantillon. Dans les deux cas, une différence significative a été considérée (entre les moyennes dans le cas du test t et entre les médianes dans le cas du test de Wilcoxon) pour toutes valeurs de p inférieures à 0,05 (figure 40).

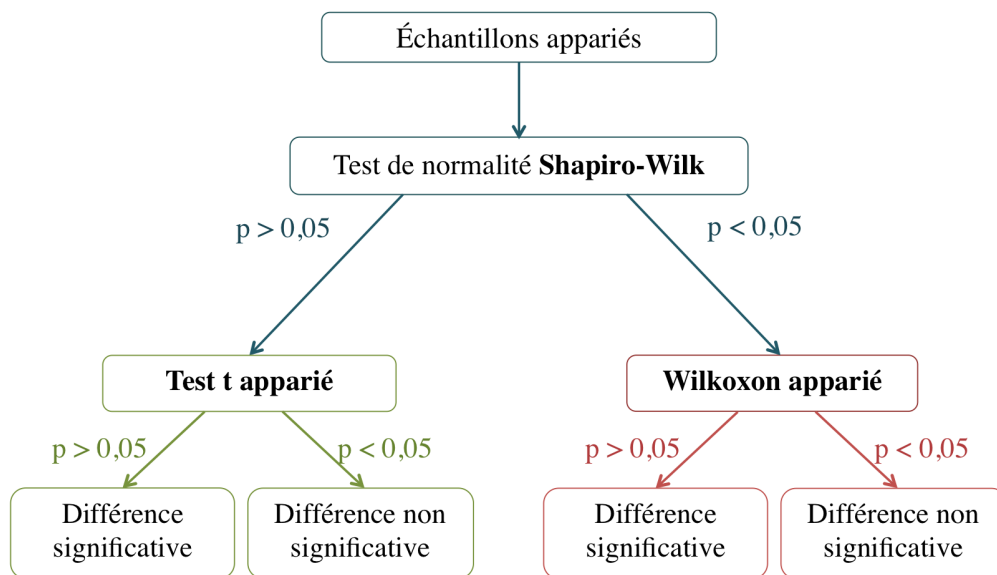


FIGURE 40 – Démarche statistique pour comparer des échantillons appariés.

Pour comparer des échantillons non appariés (comparaison de différentes matrices par exemple), la normalité a également été testée dans un premier temps. Dans le cas de deux séries de données normales, l'homogénéité des variances a été testée par un test F puis un test t a été réalisé pour comparer les moyennes. Dans le cas de distributions non normales ou de variances non homogènes, le test non paramétrique de Mann-Whitney a été choisi et a permis de comparer les médianes des deux séries de données. Ce test permet aussi de comparer deux échantillons de tailles différentes. Dans les deux cas, une différence significative a également été considérée pour toute valeur de p inférieure à 0,05 (figure 41).

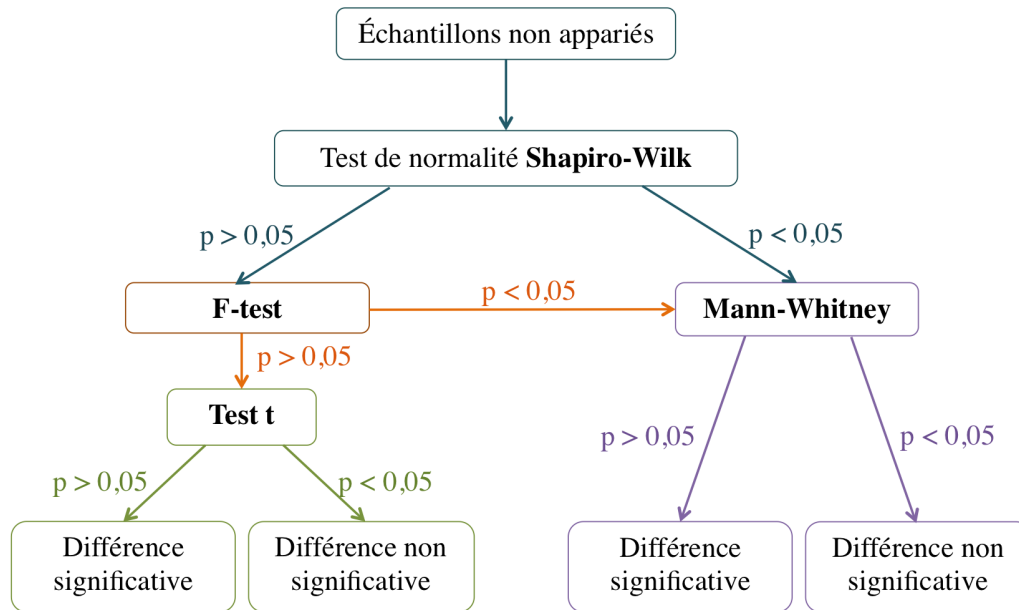


FIGURE 41 – Démarche statistique pour comparer des échantillons non appariés.

Pour pouvoir évaluer les corrélations qui existent entre deux variables, par exemple entre la concentration d'un biocide dans le DO et la proportion d'eaux pluviales dans cet échantillon, les tests de corrélation de Pearson (séries normales) et Spearman (séries non normales) ont été appliqués. Le test de Pearson permet d'évaluer le niveau de corrélation linéaire qui existe entre deux variables tandis que le test de Spearman évalue la tendance de deux variables à évoluer conjointement (même de façon non linéaire).

Sixième partie

Dynamique des biocides en milieu urbain : exemple de l'agglomération parisienne

Cette partie présente les résultats obtenus sur la dynamique des biocides en milieu urbain, à travers l'exemple de l'agglomération parisienne. Les objectifs de ce travail 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. Comme présenté dans la partie V (page 126), cinq types d'eau ont été prélevés afin d'étudier les transferts des biocides vers la Seine et leurs origines.

Tout d'abord, des prélèvements ont été réalisés en entrée et en sortie de station de traitement des eaux usées (STEU) par temps sec. Les eaux en entrée de STEU sont un indicateur de la contamination des eaux usées domestiques et industrielles. Elles participent à la contamination des déversoirs d'orage (DO) et ont contribué à identifier l'origine des biocides dans les DO entre eaux usées et eaux pluviales. La comparaison des concentrations en entrée et sortie de STEU a permis d'étudier la dynamique des biocides dans la STEU Seine centre et d'évaluer l'efficacité des traitements sur les 18 molécules suivies. Les résultats sont présentés dans le premier chapitre de cette partie (page 154). Ces échantillons ont également permis d'étudier le transfert des biocides de la STEU vers la Seine grâce à des estimations de flux rejetés à l'échelle de l'évènement (paragraphe VI.4.2.1, page 209) ou de l'année (paragraphe VI.4.3, page 214).

Afin d'étudier le transfert des biocides vers la Seine par temps de pluie, la contamination des eaux pluviales (EP) et des DO est présentée dans le deuxième chapitre de cette partie (page 166). Les échantillons collectés à Clichy ont permis d'évaluer l'impact des DO sur la contamination de la Seine au moment de chacun des déversements (pages 211 et 214).

Le troisième chapitre (page 180) s'intéresse à la contamination du milieu récepteur. Les concentrations mesurées ont été mises en regard des concentrations prédites sans effets (PNEC) afin de réaliser une première évaluation du risque environnemental lié aux biocides. De plus, les flux de biocides transitant en Seine en amont et en aval de l'agglomération parisienne ont été estimés.

Enfin, le quatrième chapitre de cette partie (page 203) s'intéresse aux origines des biocides déversés dans le milieu à travers l'identification des sources de biocides dans les DO (eaux usées vs. eaux pluviales). Ce chapitre se focalise également sur les transferts des biocides vers la Seine (section VI.4.2, page 209). Les flux déversés dans la Seine par temps sec (STEU) et temps de pluie (DO) ont été estimés (i) à l'échelle de l'évènement et comparés aux flux transitant en Seine et (ii) à l'échelle de l'année et de l'agglomération parisienne afin de prioriser les voies d'introduction dans la Seine.

Chapitre VI.1

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

Dans ce chapitre, le comportement des 18 biocides étudiés au sein de la STEU Seine centre est présenté. Les biocides ont été suivis dans les eaux en entrée et en sortie de la STEU au cours de six campagnes d'échantillonnage. Pour chaque composé, les fréquences de détection et de quantification ont été déterminées ainsi que les niveaux de contamination des eaux. La répartition des substances entre les fractions dissoute et particulaire a été étudiée et les taux d'abattement de la STEU Seine centre ont été calculés pour les six campagnes de temps sec.

VI.1.1 Occurrence des biocides en entrée et sortie de STEU

VI.1.1.1 Fréquences de détection et quantification en entrée et sortie de STEU

La figure 42 présente les fréquences de quantification en fonction des fréquences de détection des 18 biocides recherchés dans les fractions dissoutes des échantillons (a) d'eaux usées brutes et (b) des rejets de la STEU Seine centre. Dans les eaux usées, trois groupes de composés ont été observés :

- Les biocides très fréquemment détectés et quantifiés (fréquences supérieures à 80 %) : diuron, isoproturon, MIT, BIT, OIT, DCOIT, BZK C12 et C14, terbutryne, carbendazime, thiabendazole et tébuconazole,
- Les biocides fréquemment détectés et quantifiés (fréquences supérieures ou égales à 50 %) : mécoprop et terbuthylazine,
- Les biocides peu régulièrement quantifiés (fréquences inférieures à 33 %) : CMIT, BZK C16, cybutryne et IPBC. Comparées à celles des autres composés, les LD et LQ du BZK C16 et de la CMIT sont plus élevées (> 50 ng/L) ce qui pourrait expliquer ces résultats. De plus, la cybutryne, l'IPBC et la CMIT sont des composés qui se dégradent rapidement dans les eaux (tableau 10, page 58).

Dans les rejets de STEU, ces trois groupes sont retrouvés pour la plupart des biocides. Par comparaison avec les eaux usées, le BZK C14 et l'OIT sont moins régulièrement quantifiés (50 % et 33 %, respectivement) et, à l'inverse, le mécoprop et la terbuthylazine le sont plus (> 80 %). Parmi les composés les moins fréquemment détectés et quantifiés dans les rejets de la STEU, se retrouvent la CMIT, le BZK C16, la cybutryne et l'IPBC.

Dans les deux matrices (eaux usées brutes et rejets de STEU), la plupart des biocides sont fréquemment détectés et quantifiés, ce qui confirme la pertinence du choix de ces molécules pour leur suivi dans les eaux urbaines.

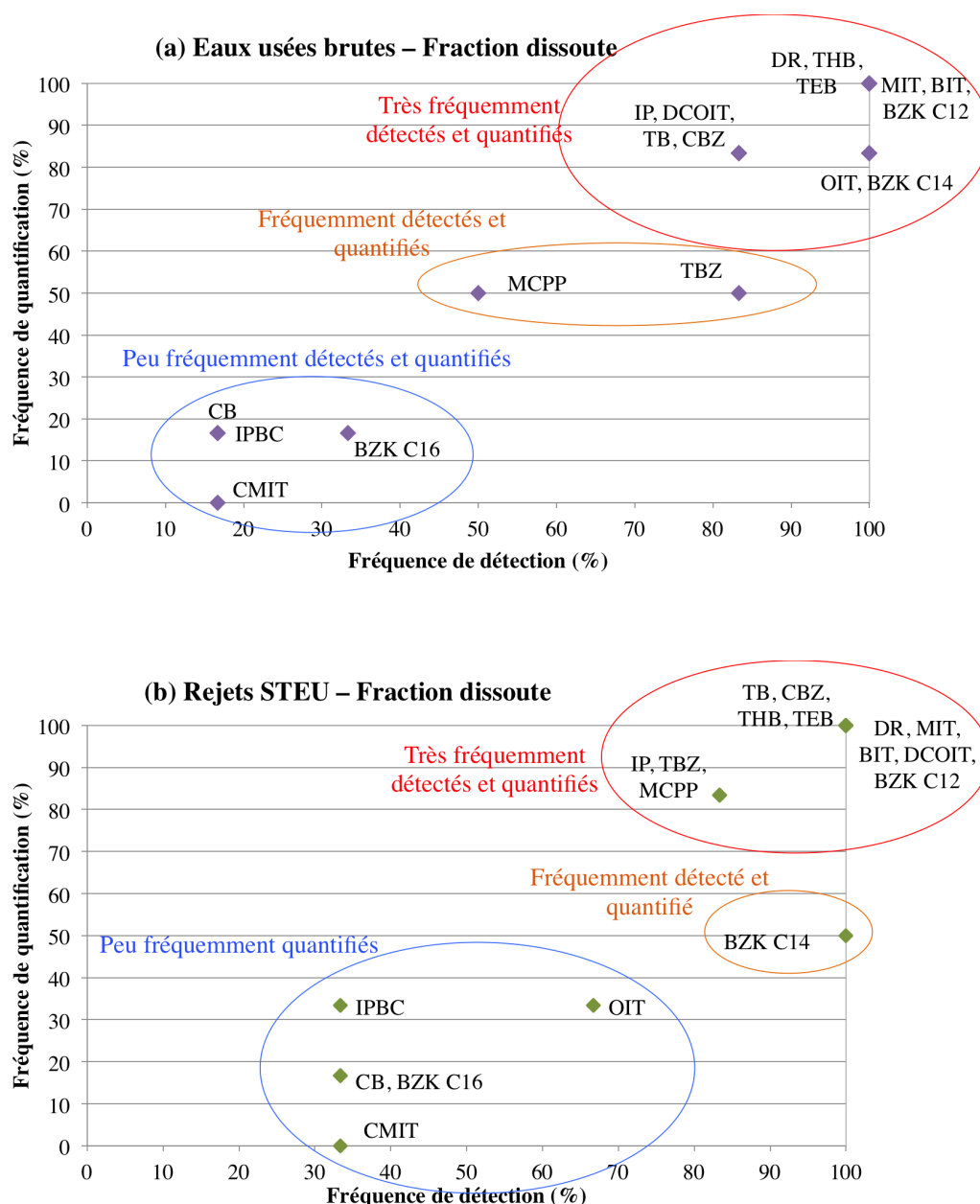


FIGURE 42 – Fréquences de détection et quantification dans les fractions dissoutes des échantillons (a) d'eaux usées (n=6) et (b) des rejets de la STEU Seine centre (n=6).

La figure 43 présente les fréquences de quantification en fonction des fréquences de détection

des 18 biocides recherchés dans les fractions particulières des échantillons (a) d'eaux usées brutes et (b) des rejets de la STEU Seine centre. Dans les eaux usées, quatre groupes de composés se distinguent :

- Les biocides très fréquemment détectés et quantifiés (fréquences supérieures à 80 %) : BIT, OIT, BZK C12, BZK C14, IPBC et thiabendazole. Par comparaison avec la fraction dissoute, moins de biocides sont présents dans ce groupe (6 dans la fraction particulière contre 12 dans la fraction dissoute).
- Les biocides fréquemment détectés et quantifiés (fréquences supérieures ou égales à 50 %) : isoproturon, MIT, terbutryne, terbuthylazine et tébuconazole.
- Les biocides fréquemment détectés mais peu quantifiés (quantification dans moins de 33 % des échantillons) : diuron et carbendazime.
- Les biocides peu fréquemment détectés et jamais quantifiés : CMIT, DCOIT, cybutryne et mécoprop.

De la même manière que pour la fraction dissoute, les quatre groupes obtenus pour la fraction particulière des eaux usées brutes sont retrouvés pour les rejets. Par comparaison avec les eaux usées, la plupart des biocides sont moins régulièrement quantifiés dans les rejets, notamment en raison d'une plus faible teneur en MES (de l'ordre de quelques mg/L dans les rejets contre 200 mg/L environ dans les eaux usées). Seuls le BZK C12 et l'IPBC sont quantifiés dans plus de 80 % des échantillons en sortie. Bien que régulièrement détectés, la BIT, l'OIT et le BZK C16 sont quantifiés dans moins d'un tiers des échantillons. La CMIT est détectée dans l'ensemble des échantillons mais sa fréquence de quantification est inférieure à 20 %.

Que ce soit en entrée ou en sortie de STEU, les fréquences de quantification sont globalement plus faibles dans le particulier que dans la phase dissoute mais la plupart des biocides sont quantifiés dans les fractions particulières de plus de la moitié des échantillons.

Peu de données concernant les fréquences d'observation des biocides en STEU sont reportées dans la littérature. Le diuron et l'isoproturon ont été étudiés en entrée et en sortie de la STEU Seine centre par Mailler *et al.* (2015) et ont été quantifiés dans l'ensemble des fractions dissoutes des échantillons. Plus récemment, Guillosoy *et al.* (2019) a observé des fréquences de détection et quantification de 100 % en entrée et 88 % en sortie pour le diuron (fraction dissoute). Ces résultats sont en accord avec ceux de notre étude. En Espagne, le diuron, l'isoproturon et la terbutryne ont également été fréquemment retrouvés (> 64 %) dans la phase dissoute des eaux usées et des rejets de STEU par Masiá *et al.* (2013). Le mécoprop et l'isoproturon ont, en revanche, été peu régulièrement quantifiés (<38 %) par Köck-Schulmeyer *et al.* (2013). En Allemagne, des valeurs plus faibles (35 %) ont été obtenues dans la fraction totale par Wieck *et al.* (2018) probablement en raison de différences entre les sites d'étude. Les prélèvements n'ont, en effet, pas été réalisés en entrée d'une STEU mais dans le réseau d'assainissement à l'aval de deux quartiers pavillonnaires. Les travaux de Wieck *et al.* (2018), en Allemagne, et Ostman *et al.* (2017), en Suède, évoquent la contamination des phases dissoutes et particulières d'échantillons d'eaux usées traitées ou non. Dans les deux études, les benzalkoniums sont détectés dans l'ensemble des échantillons d'eaux usées comme dans le cas de notre étude pour les benzalkoniums C12 et C14. Dans les rejets de

STEU, ils sont moins régulièrement détectés (67 %, 58 % et 6 % pour les benzalkoniums C12, C14 et C16, respectivement). Concernant les isothiazolinones, comme dans notre étude, la BIT a été quantifiée dans l'ensemble des échantillons d'eaux usées par Wieck *et al.* (2018) et la CMIT dans aucun. Enfin, l'OIT a été détectée dans 14 % (Wieck *et al.*, 2018) et 36 % (Ostman *et al.*, 2017) des eaux usées mais elle n'a jamais été quantifiée dans les rejets de la STEU par Ostman *et al.* (2017). Ces résultats diffèrent de notre étude malgré des LQ similaires dans les deux fractions (entre 1 et 20 ng/L dans le dissous et entre 10 et 100 ng/g dans le particulaire).

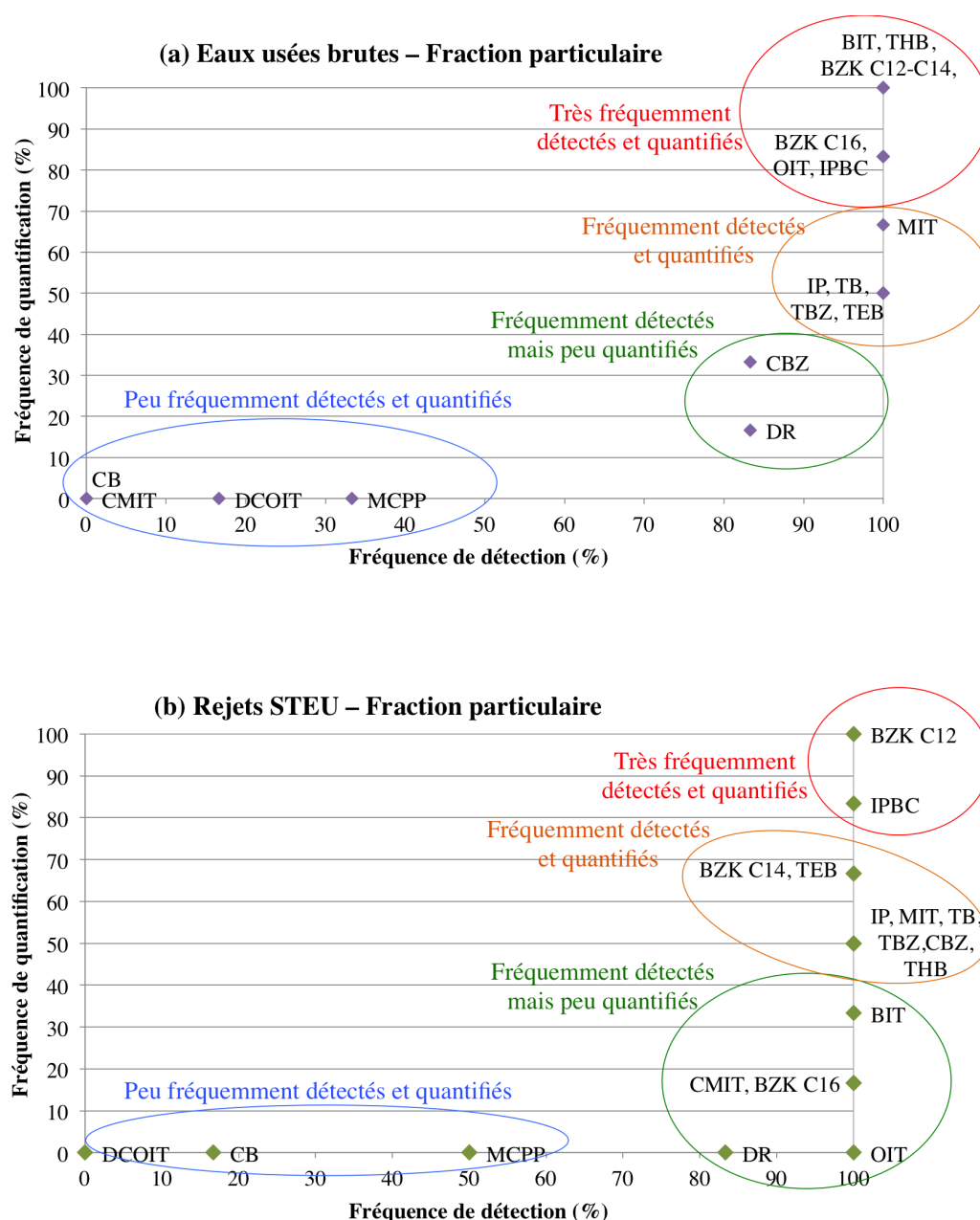


FIGURE 43 – Fréquences de détection et quantification dans les fractions particulaires des échantillons (a) d'eaux usées (n=6) et (b) des rejets de la STEU Seine centre (n=6).

VI.1.1.2 Niveaux de concentrations en entrée et sortie de STEU

Les concentrations totales moyennes mesurées par temps sec dans les eaux usées et dans les rejets de la STEU Seine centre sont présentées sur la figure 44 (échelle logarithmique). Les valeurs de ces concentrations, ainsi que les concentrations moyennes, minimales et maximales dans les fractions dissoutes et particulières de ces échantillons sont reportées dans le tableau 42.

Dans les eaux usées, trois niveaux de concentrations ont été observés :

- Les concentrations de la MIT, de la BIT et des benzalkoniums sont significativement supérieures à 100 ng/L. Ces substances biocides sont utilisées dans les matériaux de construction ou pour les traiter après application mais sont également très utilisées dans les produits domestiques, tels que les désinfectants de surface ou dans les cosmétiques ce qui explique leurs fortes concentrations dans les eaux usées de temps sec.
- Les concentrations du diuron, de la terbutryne, la carbendazime, du thiabendazole et du mécoprop se situent entre 10 et 100 ng/L.
- Les concentrations de l'isoproturon, la CMIT, l'OIT, la DCOIT, la cybutryne, la terbuthylazine et l'IPBC sont inférieures à 10 ng/L. Parmi ces composés sont notamment présents ceux qui se dégradent rapidement dans les eaux : la CMIT, la DCOIT, la cybutryne et l'IPBC (tableau 10, page 58).

Une variabilité temporelle a été observée entre les six campagnes de prélèvement (les CV se situent entre 32 et 245 %). Pour certains biocides, les concentrations varient d'un ordre de grandeur, comme pour le diuron (de 3,2 à 35 ng/L) ou pour le BZK C12 (de 460 à 5800 ng/L).

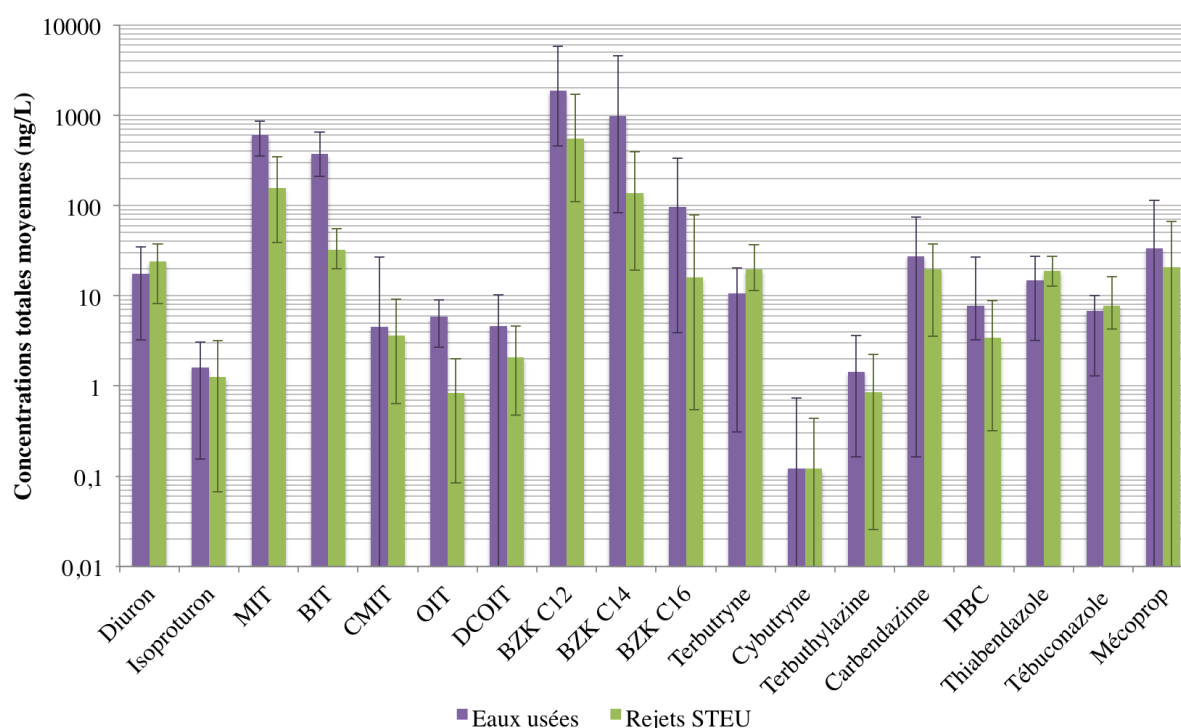


FIGURE 44 – Concentrations totales moyennes mesurées par temps sec dans les eaux usées (n=6) et les rejets (n=6) de la STEU Seine centre (échelle logarithmique). Les barres d'erreur représentent les valeurs minimales et maximales mesurées.

Tableau 42 – Concentrations moyennes (min-max) mesurées par temps sec dans les fractions dissoutes (D), particulières (P) et totales (T) des échantillons d’eaux usées non traitées et traitées.

Biocides	Eaux usées non traitées			Eaux usées traitées		
	D (ng/L)	P (µg/g)	T (ng/L)	D (ng/L)	P (µg/g)	T (ng/L)
Diuron	16 (3,2-29)	0,005 (<LD-0,021)	18 (3,2-35)	24 (8,1-38)	<LQ	24 (8,2-38)
Isoproturon	1,2 (<LD-2,8)	0,002 (<LQ-0,005)	1,6 (<LQ-3,1)	1,2 (<LD-3,1)	0,002 (<LQ-0,005)	1,3 (<LQ-3,2)
MIT	600 (350-860)	0,059 (<LQ-0,14)	610 (350-860)	150 (39-340)	0,62 (<LQ-2,3)	160 (39-350)
BIT	350 (200-630)	0,11 (0,064-0,13)	370 (210-660)	32 (20-55)	0,11 (<LQ-0,13)	32 (20-55)
CMIT	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
OIT	4,2 (<LD-7,3)	0,008 (<LQ-0,012)	5,9 (<LQ-9,0)	0,84 (<LD-1,9)	<LQ	0,84 (<LQ-2,0)
DCOIT	4,5 (<LD-10)	<LQ	4,6 (<LD-10)	2,1 (<LD-4,6)	<LD	2,1 (0,48-2,0)
BZK C12	900 (180-1800)	5,8 (0,29-31)	1900 (460-5800)	510 (110-1200)	5,8 (0,24-20)	550 (110-1700)
BZK C14	230 (<LQ-400)	4,8 (0,08-28)	970 (83-4600)	130 (<LQ-400)	1,3 (<LQ-4,1)	140 (<LQ-400)
BZK C16	42 (<LD-220)	0,34 (<LQ-1,9)	96 (<LQ-340)	15 (<LD-78)	0,22 (<LQ-0,36)	16 (<LQ-79)
Terbutryne	9,7 (<LD-20)	0,002 (<LQ-0,003)	11 (<LQ-20)	19 (11-37)	0,022 (<LQ-0,037)	19 (11-37)
Cybutryne	0,12 (<LD-0,73)	<LD	0,12 (<LD-0,73)	0,11 (<LD-0,44)	<LQ	0,12 (<LD-0,44)
Terbuthylazine	0,94 (<LD-2,1)	0,001 (<LQ-0,001)	1,4 (<LQ-3,6)	1,0 (0,24-2,2)	0,009 (<LQ-0,012)	1,0 (<LQ-2,2)
Carbendazime	27 (<LD-74)	0,001 (<LD-0,003)	28 (<LQ-74)	20 (3,5-37)	0,014 (<LQ-0,022)	20 (3,5-37)
IPBC	3,7 (<LD-22)	0,019 (<LQ-0,03)	7,8 (<LQ-27)	1,9 (<LD-6,2)	0,35 (<LQ-0,59)	3,4 (<LQ-8,9)
Thiabendazole	14 (2,8-26)	0,003 (<LQ-0,005)	15 (3,2-27)	19 (13-27)	0,019 (<LQ-0,036)	19 (13-28)
Tébuconazole	5,4 (1,0-9,0)	0,008 (<LQ-0,037)	6,8 (1,3-10)	7,7 (4,2-16)	0,026 (<LQ-0,046)	7,8 (4,3-16)
Mécoprop	33 (<LD-110)	<LQ	33 (<LD-110)	20 (<LD-66)	<LQ	21 (<LD-66)

Dans les rejets de STEU, les ordres de grandeur sont similaires à ceux dans les eaux usées. Les trois niveaux de concentration obtenus en entrée ont, en effet, été retrouvés pour la majorité des composés à l’exception de la BIT dont la concentration totale moyenne a diminué d’un facteur 10 (370 ng/L en entrée et 32 ng/L en sortie) et du BZK C16 dont la concentration a diminué d’un facteur 6 (96 ng/L en entrée et 16 ng/L en sortie). Une variabilité importante a également été observée entre les six campagnes (CV compris entre 30 et 196 %). Que ce soit dans les eaux usées ou dans les rejets de STEU, le BZK C12 apparaît comme le benzalkonium le plus abondant avec une concentration totale moyenne dépassant 1 µg/L dans les eaux usées non traitées. Viennent ensuite le BZK C14 et le BZK C16. Ces observations sont cohérentes avec les formulations contenant ces composés et leurs processus de synthèse qui aboutissent à des mélanges de benzalkoniums dans lesquels le BZK C12 est prédominant, puis le BZK C14 et enfin le BZK C16. Par ailleurs, que ce soit dans les phases dissoute ou particulière des eaux

usées traitées ou non, les plus petites isothiazolinones (MIT et BIT) et les benzalkoniums sont retrouvés avec les plus fortes concentrations (tableau 42).

Les concentrations totales moyennes en entrée et en sortie de la STEU Seine centre ont été comparées par des tests statistiques (test t apparié ou test de Wilcoxon décrits à la page 148). Ils ont montré des différences significatives pour la MIT, la BIT, l'OIT et la terbutryne seulement. Les concentrations des isothiazolinones sont significativement inférieures dans les rejets de STEU comparées à celles dans les eaux usées. Au contraire, celle de la terbutryne est significativement supérieure dans les rejets.

Peu d'études reportent les concentrations des biocides d'intérêt dans les eaux usées traitées ou non en France. À la STEU Seine centre, Mailler *et al.* (2015) ont mesuré des concentrations en diuron entre 19 et 30 ng/L dans les eaux usées brutes et de 2 à 5 ng/L dans les rejets (fractions dissoutes, n=5). Dans le cas de notre étude, les concentrations sont plus variables en entrée de STEU (entre 3,2 et 29 ng/L dans la fraction dissoute) et sont plus élevées en sortie (entre 8,1 et 38 ng/L). Plus récemment, Guillosoy *et al.* (2019) ont reporté des concentrations moyennes de diuron similaires dans les fractions dissoutes des eaux usées de la STEU Seine centre : 31 ng/L en entrée et 42 ng/L en sortie, avec une variabilité importante (42 % dans les eaux usées et 69 % dans les rejets), comme dans le cas de notre étude. Concernant l'isoproturon, des concentrations entre 11 et 62 ng/L ont été mesurées dans les eaux usées et entre 5 et 20 ng/L dans les rejets par Mailler *et al.* (2015), ce qui est très supérieur aux valeurs retrouvées dans notre étude (1,2 ng/L en moyenne en entrée et en sortie de STEU). Cette différence peut être due à des changements de pratique entre 2013 et 2018 (interdiction de l'isoproturon en tant que pesticide en 2017, plans Ecophyto I et II¹, Objectif zéro phyto², etc.).

À l'international, les sites et conditions d'étude sont très variables (taille des STEU comprise entre 23 000 et 530 000 équivalent habitants, prélèvements ponctuels ou moyens 24 h, nombre des campagnes réalisées entre 1 et 17, etc.) et donc également les concentrations (Singer *et al.*, 2010; Wick *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2012; Kupper *et al.*, 2006; Masiá *et al.*, 2013; Bollmann *et al.*, 2014a; Juksu *et al.*, 2019). Par exemple, celles de la carbendazime varient entre 5 ng/L (Bollmann *et al.*, 2014a) et 920 ng/L (Kupper *et al.*, 2006) et celles du mécoprop entre moins de 1 ng/L (Bollmann *et al.*, 2014a) et 870 ng/L (Singer *et al.*, 2010). Peu d'études reportent les concentrations des isothiazolinones dans les eaux usées ou les rejets et celles-ci sont souvent inférieures aux LQ (Wick *et al.*, 2010; Rafoth *et al.*, 2007; Bollmann *et al.*, 2014a; Speksnijder *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2012). Dans le cadre de notre étude, les valeurs retrouvées pour la BIT sont inférieures à celles retrouvées en entrée de STEU (875 000 équivalent habitants) par Rafoth *et al.* (2007) (entre 1,7 et 3,2 µg/L dans la phase dissoute) et dans les eaux usées à l'aval de deux quartiers pavillonnaires (environ 200 maisons) par Wieck *et al.* (2018) (entre 1,7 et 2,9 µg/L en moyenne dans les deux fractions). En revanche, les concentrations totales d'OIT mesurées dans les eaux usées sont du même de grandeur que celles retrouvées par Wieck *et al.* (2018) et Ostman *et al.* (2017) (entre 1 et 7 ng/L). Enfin, concernant les benzalkoniums, des concentrations supérieures à celles retrouvées dans notre étude ont été mesurées par Wieck *et al.*

1. <https://agriculture.gouv.fr/le-plan-ecophyto-quest-ce-que-cest>

2. <http://www.zerophyto.fr>

(2018) et Ostman *et al.* (2017) : environ 5 µg/L pour le BZK C12, 2,7 µg/L pour le BZK C14 et 0,3 µg/L pour le BZK C16 dans les eaux usées. Les concentrations mesurées en sortie de STEU par Ostman *et al.* (2017) sont moindres (66 ng/L pour le BZK C12, 30 ng/L pour le BZK C14 et 12 ng/L pour le BZK C16) et font donc état d'une élimination de ces composés proche de 100 % contrairement à notre étude pour laquelle les ordres de grandeur des concentrations restent identiques dans les rejets.

VI.1.1.3 Répartition dissous-particulaire en entrée et sortie de STEU

La figure 45 présente les proportions de biocides dans la fraction particulaire des échantillons d'eaux usées non traitées et traitées ainsi que les $\log K_{ow}$ des biocides. Les valeurs sont également reportées dans le tableau 55, annexe B (page 255). Des profils similaires ont été observés pour les deux matrices. Dans les eaux usées brutes, bien que les biocides se retrouvent principalement dans la phase dissoute, plus de la moitié des composés présentent des proportions particulières supérieures à 10 % en moyenne. La contamination de la fraction particulaire n'est donc pas négligeable. Dans les rejets, échantillons moins chargés en particules (MES entre 2,8 et 5,9 mg/L dans les rejets et entre 155 et 261 mg/L dans les eaux usées) et en matière organique (COP entre 1,1 et 3,0 µgC/L dans les rejets et entre 51 et 120 µgC/L dans les eaux usées), les biocides pour lesquels la proportion particulaire dépasse 10 % en moyenne sont moins nombreux (6 contre 10 dans les eaux usées brutes). Dans les deux matrices, les proportions sont très variables pour la plupart des composés, les CV s'échelonnant entre 38 et 225 %. La figure 45 montre que le $\log K_{ow}$, représentant l'hydrophobicité du composé, ne pilote pas la répartition des biocides entre les fractions dissoute et particulaire puisque les proportions particulières ne suivent pas la tendance des $\log K_{ow}$. Les molécules les plus polaires (MIT, mécoprop, CMIT et BIT) sont retrouvées en grande partie (> 90 %) dans la fraction dissoute des échantillons, ce qui est d'autant plus visible dans les rejets de STEU, alors que les molécules les plus hydrophobes (terbuthylazine, tébuconazole, DCOIT et terbutryne) ne sont pas retrouvées majoritairement en fraction particulaire. Les valeurs les plus importantes ont été obtenues pour l'IPBC et le BZK C16, très peu souvent quantifiés dans la fraction dissoute. La DCOIT, bien qu'hydrophobe de par sa longue chaîne carbonée, est peu présente en fraction particulaire.

Globalement, les proportions de biocides dans les fractions particulières des échantillons de STEU ne sont pas négligeables (> 20 %) pour certains biocides (benzalkoniums, OIT, isoproturon, IPBC, cybutryne et terbuthylazine), en particulier dans les eaux usées non traitées, soulignant la nécessité de mesurer les concentrations à la fois dans le dissous et le particulaire.

Deux études (Wieck *et al.*, 2018; Ostman *et al.*, 2017) reportent les concentrations des biocides dans les fractions dissoutes et particulières d'eaux usées. Le diuron, l'OIT, la terbutryne, la carbendazime et le tébuconazole n'ont été quantifiés que dans la fraction dissoute des échantillons par Wieck *et al.* (2018). Dans notre étude, bien que ces composés soient majoritairement présents en phase dissoute, ils se trouvent en moyenne entre 6 % (diuron) et 28 % (OIT) dans la fraction particulaire. Concernant la BIT, 23 % de la concentration totale a été mesurée dans la fraction particulaire par Wieck *et al.* (2018) contre 7 % en moyenne dans notre étude. Enfin, concernant

les benzalkoniums, la proportion particulière du BZK C12 était de 50 % pour Wieck *et al.* (2018) et supérieure à 90 % pour (Ostman *et al.*, 2017). Dans le cadre de notre étude, les valeurs pour le BZK C12 et le BZK C14 sont plus faibles, autour de 35 % en moyenne, et plus variables (variabilité proche de 100 %).

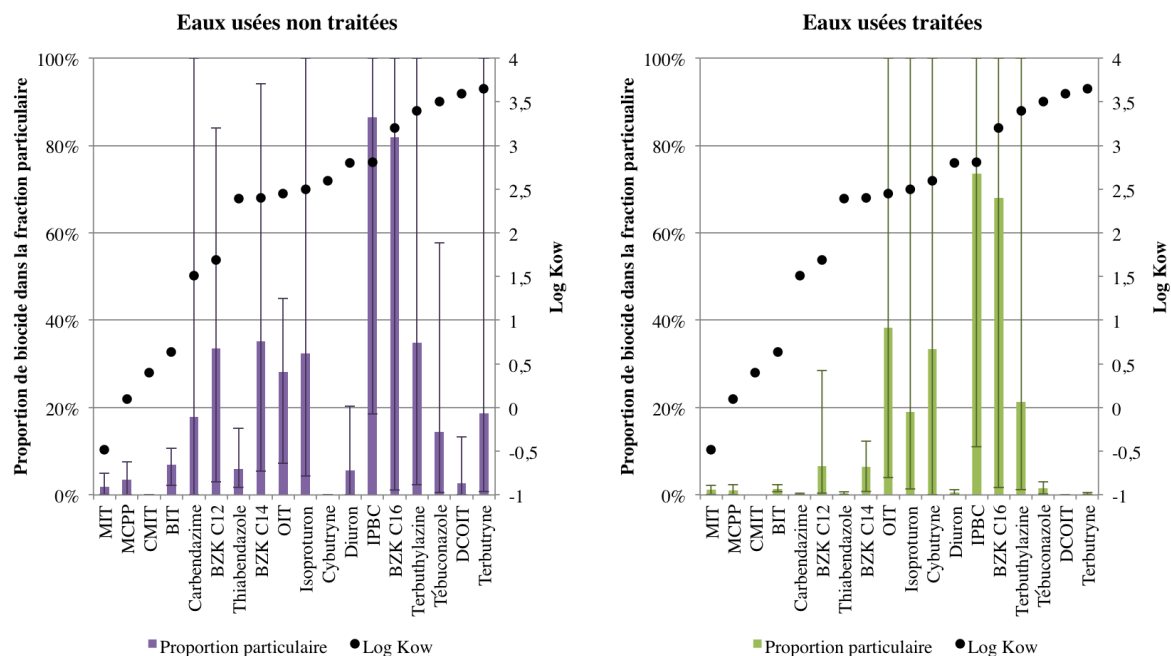


FIGURE 45 – Proportions moyennes de biocides dans la fraction particulaire des échantillons d’eaux usées non traitées et traitées (n=6). Les barres d’erreur représentent les valeurs minimales et maximales mesurées.

Afin de mieux comprendre la répartition des biocides entre les fractions dissoute et particulaire et d’évaluer l’influence de la matière organique, les coefficients de partage particules/eau (K_D) et carbone organique particulaire/eau (K_{oc}) ont été calculés pour chacune des matrices. Les valeurs logarithmiques sont présentées sur la figure 46. Dans les eaux usées brutes, les valeurs de $\log(K_D)$ se situent entre 1,6 (MIT) et 3,4 (tébuconazole) et celles de $\log(K_{oc})$ entre 2,0 et 3,8 pour les mêmes molécules. La variabilité est inférieure à 20 % pour l’ensemble des biocides à l’exception de la MIT pour laquelle la variabilité est égale à 39 % et 35 % pour les K_D et K_{oc} , respectivement. Dans les rejets de STEU, les $\log(K_D)$ varient de 2,9 (carbendazime) à 4,9 (IPBC) et les $\log(K_{oc})$ de 3,3 à 5,3 pour les mêmes molécules. La variabilité est inférieure à 13 %. Pour les deux matrices, aucune tendance n’est observée en fonction du coefficient de partage octanol/eau ($\log(K_{ow})$), représentant l’hydrophobicité du composé. Que ce soit pour les eaux usées traitées ou non, la normalisation du K_D par la fraction de carbone organique (f_{oc}) a engendré une légère augmentation des valeurs mais elles restent du même ordre de grandeur. Dans les deux cas, les coefficients obtenus dans les rejets de STEU sont plus élevés que ceux dans les eaux usées. Gourlay-Francé *et al.* (2011) ont montré, à travers l’exemple des HAP et des métaux, que ces coefficients de partage n’étaient pas forcément corrélés au K_{ow} et pouvaient être très variables d’un site à un autre. Au fur et à mesure du traitement en STEU, la capacité d’une molécule à

s'adsorber sur les MES n'est pas uniforme. D'autres processus que l'équilibre d'adsorption aux MES affectent donc la répartition et le devenir des composés en STEU (Valsecchi *et al.*, 2015; Luo *et al.*, 2014). Ces résultats montrent qu'il est complexe de prédire le devenir des composés dans les matrices aqueuses.

Les valeurs de K_{OC} trouvées dans la littérature^{1 2)} ne concordent généralement pas avec les valeurs calculées dans ce travail, à l'exception du diuron, de la terbutryne, de la carbendazime et du thiabendazole. Ces valeurs sont souvent déterminées à partir d'autres types d'échantillon comme des sols, ce qui peut induire des divergences. En effet, la qualité de la matière organique, qui diffère d'une matrice à l'autre (entrée et sortie de STEU, rivières, sols, etc.), influence les interactions entre les substances et les MES (Matar *et al.*, 2015; Gourlay-Francé *et al.*, 2011).

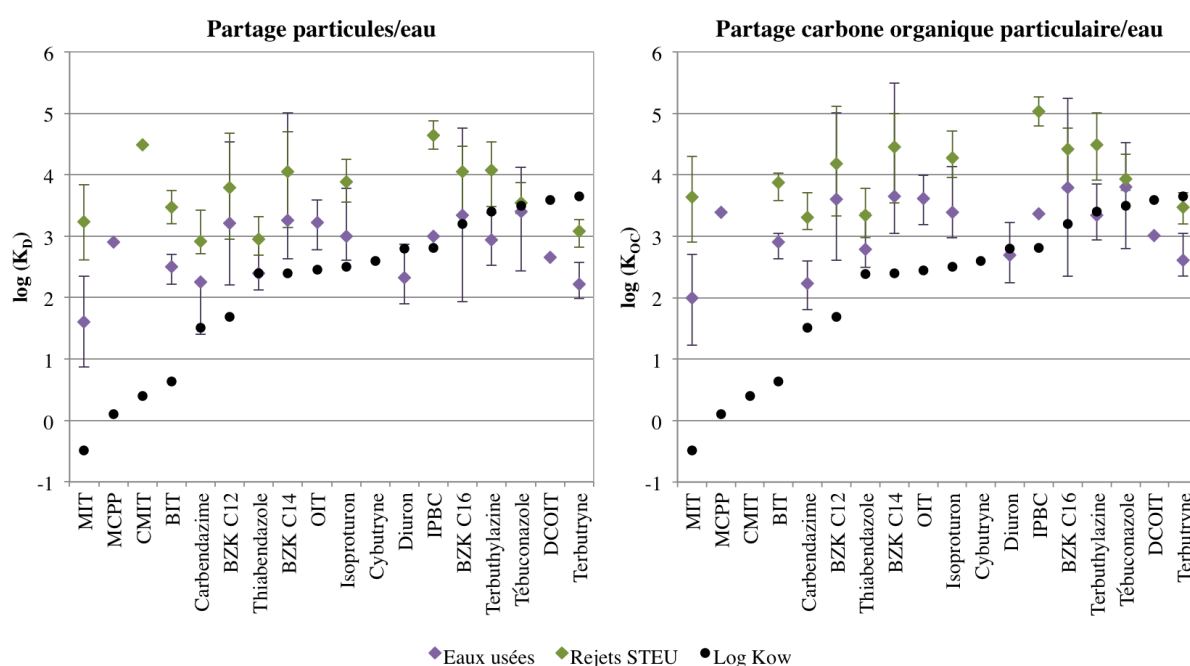


FIGURE 46 – Coefficients de partage particules/eau (K_D) et carbone organique particulaire/eau (K_{OC}) moyens dans les eaux usées non traitées et traitées, représentés en échelle logarithmique. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimales et maximales calculées.

VI.1.2 Taux d'abattement de la STEU Seine centre

Les fréquences de quantification élevées ainsi que les valeurs des concentrations dans les rejets comparées à celles dans les eaux usées semblent montrer une efficacité limitée des traitements de la STEU concernant les 18 biocides recherchés. Les taux d'abattement des biocides ont été calculés et sont présentés sur la figure 47. Seuls les composés de la famille des isothiazolinones ont des taux d'abattement moyens supérieurs à 50 %, entre 67 % pour le CMT et 91 % pour la BIT, avec une faible variabilité (entre 2 et 21 %). Pour les autres biocides, les valeurs sont moindres

1. Portail des substances chimiques de l'INERIS, <http://substances.ineris.fr/fr.fr/>
2. PAN Pesticide Database, www.pesticideinfo.org

et la variabilité est importante (de 68 % pour l'isoproturon à 4700 % pour le BZK C14). Les abattements moyens de l'isoproturon, des benzalkoniums, de la cybutryne, de la terbutylazine, de la carbendazime, de l'IPBC et du mécoprop se situent entre 2 et 49 %. Cependant, les abattements sont occasionnellement négatifs (figure 47). Enfin, quatre biocides ont des abattements moyens négatifs : le diuron, la terbutryne, le thiabendazole et le tébuconazole. À l'exception de la terbutryne, les valeurs d'abattement les plus faibles ont été obtenues lorsque les concentrations mesurées en entrée de STEU étaient les plus faibles.

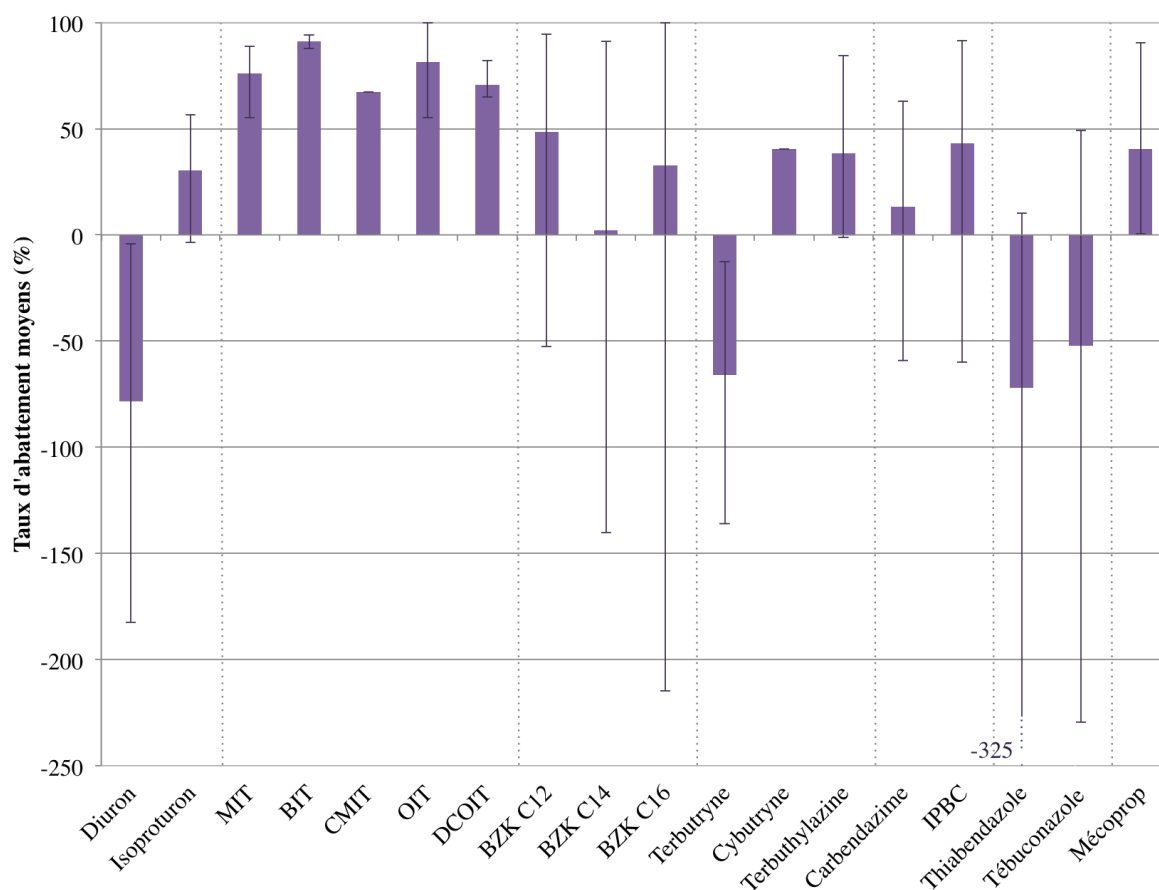


FIGURE 47 – Taux d'abattement moyens en STEU Seine centre (n=6). Les barres d'erreur représentent les valeurs minimales et maximales mesurées.

Dans la littérature, les valeurs des taux d'abattement des biocides étudiés ici sont variables mais sont généralement inférieures à 50 % (Margot *et al.*, 2013; Köck-Schulmeyer *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2012; Singer *et al.*, 2010; Wick *et al.*, 2010; Guillosoy *et al.*, 2019; Clara *et al.*, 2012; Morasch *et al.*, 2010). Concernant la STEU Seine centre, Guillosoy *et al.* (2019) reportent aussi un taux d'abattement négatif pour le diuron (-19 %) l'année précédant la période de prélèvement de notre étude, avec une variabilité très importante (500 %). Concernant les autres composés pour lesquels les abattements sont négatifs en moyenne, l'abattement de la terbutryne varie de -8 % (Wick *et al.*, 2010) à 72 % (Singer *et al.*, 2010); celui du thiabendazole est proche de zéro dans les études de Chen *et al.* (2012), Wick *et al.* (2010) et Juksu *et al.* (2019); celui du tébuconazole est de 28 % dans l'étude de Wick *et al.* (2010). Deux hypothèses ont été émises

concernant ces abattements négatifs : (i) la molécule parent pourrait être reformée à travers la STEU à partir de métabolites de la molécule parent ou d'autres (Jelic *et al.*, 2011) ou (ii) les incertitudes analytiques, généralement entre 30 et 40 % dans les eaux usées et aux environs de 20 % pour les rejets de STEU dans notre étude, peuvent expliquer certains des abattements reportés mais ne peuvent pas expliquer à eux seuls les abattements très négatifs obtenus pour les quatre composés. Concernant les isothiazolinones, peu de données sont disponibles dans la littérature. Chen *et al.* (2012) évoquent un taux d'abattement de 78 % pour l'OIT (fraction dissoute) et Juksu *et al.* (2019) une élimination de plus de 80 % pour la BIT (fraction totale), ce qui est comparable à notre étude. Concernant les benzalkoniums, l'étude de Ostman *et al.* (2017) fait état d'excellents taux d'élimination, proche de 100 % (fraction totale) pour les trois congénères, contrairement à notre étude.

VI.1.3 Ce qu'il faut retenir sur la dynamique des biocides en STEU

Ce chapitre a montré que les 18 biocides d'intérêt étaient présents dans les eaux usées brutes de la STEU Seine centre par temps sec, 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, significativement supérieures à 100 ng/L. Les substances sélectionnées dans ce travail comme étant utilisées dans les bâtiments ont des origines multiples et 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). Ils sont donc mesurés 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, les taux d'abattement sont inférieurs à 50 %, et même négatifs 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.

Chapitre VI.2

Contamination des rejets urbains de temps de pluie

Dans ce chapitre, les niveaux de contamination des rejets urbains de temps de pluie (RUTP) sont présentés. Afin d'estimer la contribution réelle des surfaces urbaines à la contamination des RUTP, il était important d'évaluer la contamination des retombées atmosphériques totales. C'est pourquoi trois campagnes ont été réalisées et ont permis d'en faire une première estimation. Ensuite, les 18 molécules ont été suivies dans les rejets de déversoirs d'orage (DO) de Clichy et Vincennes-Charenton ainsi que dans les eaux pluviales (EP) stockées à Tolbiac-Masséna. De la même manière que pour le chapitre précédent, les fréquences de détection et quantification ont été déterminées dans les fractions dissoutes et particulaires des échantillons. Les concentrations ont été mesurées et la répartition des substances entre les deux fractions a été étudiée. Enfin, les concentrations de biocides dans les eaux pluviales ont été estimées à partir des données obtenues dans le DO de Clichy et les eaux usées de la STEU Seine centre.

VI.2.1 Contamination des retombées atmosphériques totales

Les concentrations (minimales et maximales) mesurées dans les retombées atmosphériques totales au cours de trois campagnes d'échantillonnage sont reportées dans le tableau 43. Les biocides y sont fréquemment détectés et quantifiés mais à de faibles concentrations (inférieures à 5 ng/L). Néanmoins, de plus fortes contaminations ont été observées de manière occasionnelle pour certains composés le 5 juin 2018 : la terbuthylazine a été quantifiée à 38 ng/L, l'IPBC à 13 ng/L et le tébuconazole à 10 ng/L. Aussi, l'ensemble des échantillons étaient contaminés par la MIT (entre 39 et 110 ng/L), la CMIT (entre 5,6 et 57 ng/L) et les benzalkoniums C12 (38-64 ng/L) et C14 (18-55 ng/L). Ces concentrations sont à mettre au regard de celles retrouvées dans les RUTP afin d'évaluer la contribution réelle des surfaces urbaines à la contamination des RUTP, ce qui est réalisé dans le paragraphe VI.2.2 suivant (page 167).

En milieu urbain, peu de données sont disponibles sur la contamination de la pluie, de l'atmosphère et des retombées atmosphériques sèches ou humides. En ce qui concerne les substances étudiées dans la littérature, les concentrations reportées en France sont très supérieures à celles retrouvées ici : le diuron a été mesuré à des concentrations entre moins de 20 et 1650 ng/L (Zgheib, 2009; Scheyer *et al.*, 2007), l'isoproturon entre moins de 10 et 140 ng/L (Bressy, 2010;

Zgheib, 2009) et le mécoprop entre moins de 50 et 123 ng/L (Scheyer *et al.*, 2007). Ces composés ont été étudiés dans les retombées atmosphériques principalement en raison de leurs utilisations en tant que pesticides. Or, en agglomération parisienne, les utilisations de pesticides ont été drastiquement réduites voire interdites depuis plus de 10 ans, ce qui pourrait expliquer les plus faibles concentrations retrouvées dans notre étude. Plus récemment, la terbutryne a été mesurée entre 0,3 et 10 ng/L (en moyenne 2,5 ng/L) dans les retombées atmosphériques totales par Zhang *et al.* (2018) et le tébuconazole entre 50 et 2000 ng/L par Potter & Coffin (2017), concentrations également plus élevées que celles mesurées dans le cadre de notre étude. Aucune donnée n'est disponible pour les autres composés, en particulier pour les isothiazolinones et les benzalkoniums. Les valeurs obtenues ne peuvent donc pas être comparées.

Tableau 43 – Occurrence et concentrations des biocides d'intérêt dans les fractions dissoutes (D), particulières (P) et totales (T) des échantillons de retombées atmosphériques totales (concentrations minimales et maximales)

Biocides	Nombre de détections	Nombre de quantifications	Concentrations		
			D (ng/L)	P (μ g/g)	T (ng/L)
Diuron	3/3	2/3	<LQ-1,2	<LQ-0,03	<LQ-1,3
Isoproturon	3/3	2/3	<LQ-0,4	<LQ-0,03	<LQ-0,4
MIT	3/3	3/3	38-110	0,2-0,4	39-110
BIT	2/3	1/3	<LD-2,7	<LQ	<LQ-2,7
CMIT	3/3	3/3	5,6-43	<LQ-0,2	5,6-57
OIT	3/3	3/3	1,6-3,5	<LQ-0,04	1,6-3,6
DCOIT	3/3	3/3	0,9-1,3	<LQ-0,04	0,9-1,4
BZK C12	3/3	3/3	29-51	3,3-4,1	38-64
BZK C14	3/3	3/3	18-55	<LQ-2,9	18-55
BZK C16	3/3	2/3	<LQ-23	<LQ-0,2	<LQ-23
Terbutryne	3/3	3/3	<LQ-1,1	0,004-0,01	0,1-1,1
Cybutryne	1/3	3/3	<LQ	<LD	<LQ
Terbuthylazine	3/3	2/3	<LQ-38	<LD-0,04	<LQ-38
Carbendazime	3/3	2/3	<LQ-3,5	<LD-0,03	<LQ-3,6
IPBC	3/3	3/3	3,1-13	<LQ-0,2	4,2-13
Thiabendazole	3/3	2/3	<LQ	<LD-0,02	0,04-0,1
Tébuconazole	3/3	3/3	0,6-10	0,03-0,15	0,7-10
Mécoprop	2/3	1/3	<LD	<LD-0,06	<LD-0,1

VI.2.2 Occurrence des biocides dans les RUTP

Cette section s'intéresse à l'occurrence des biocides dans les RUTP. Concernant les échantillons d'EP de Tolbiac-Masséna, les valeurs de conductivité observées se situaient entre 241 μ S/cm et 1068 μ S/cm (tableau 39, page 139). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles observées par Zgheib (2009) pour ce même site. Néanmoins, elles suggèrent la présence d'eaux usées dans les échantillons. En effet, la conductivité des EP se situe entre 80 et 150 μ S/cm et celle des eaux usées entre 1050 et 1070 μ S/cm. De ce fait, les proportions d'eaux pluviales maximales calculées (équation V.2.15, page 147) se situaient donc entre 10 et 91 %. Cette hypothèse a été confirmée par le STEA de la Mairie de Paris, en raison d'une fuite d'eaux usées dans le bassin

de stockage. Dans la suite de ce travail, les échantillons de ce site n'ont donc plus été considérés comme des EP strictes mais comme des eaux de DO.

VI.2.2.1 Fréquences de détection et quantification dans les RUTP

La figure 48 présente les fréquences de quantification en fonction des fréquences de détection des 18 biocides recherchés dans les fractions dissoutes des échantillons (a) de DO et (b) d'EP de Tolbiac-Masséna. Les fréquences obtenues dans les deux DO (Clichy et Vincennes-Charenton) étant quasiment identiques, elles ont donc été traitées ensemble. Dans les DO, quatre groupes de composés ont été observés :

- Les biocides très fréquemment détectés et quantifiés (fréquences supérieures à 70 %) : diuron, isoproturon, BIT, OIT, DCOIT, BZK C12 et C14, terbutryne, carbendazime, thiabendazole, tébuconazole et mécoprop.
- Les biocides fréquemment détectés et quantifiés (fréquences supérieures ou égales à 50 %) : MIT, CMIT et BZK C16.
- Les biocides régulièrement détectés mais peu quantifiés (fréquences de détection supérieures à 70 % mais fréquences de quantification inférieures à 40 %) : cybutryne et terbuthylazine.
- Les biocides peu régulièrement détectés et quantifiés (fréquences inférieures à 40 %) : IPBC.

La plupart des biocides (15/18) sont donc régulièrement quantifiés dans les fractions dissoutes des DO. Par comparaison avec les eaux usées, la CMIT (0 % dans les eaux usées contre 62 % dans les DO), la cybutryne (17 % dans les eaux usées contre 38 % dans les DO), le BZK C16 (17 % dans les eaux usées contre 55 % dans les DO) et le mécoprop (50 % dans les eaux usées contre 100 % dans les DO) sont plus régulièrement quantifiés. En revanche, la terbuthylazine (50 % dans les eaux usées contre 27 % dans les DO) et la MIT (100 % dans les eaux usées contre 62 % dans les DO) le sont moins. Dans les EP de Tolbiac-Masséna, trois groupes ont été retrouvés. La plupart des biocides (14/18) sont détectés et quantifiés dans l'ensemble des échantillons. La cybutryne est fréquemment détectée et quantifiée. Enfin, seuls la CMIT, l'IPBC et la DCOIT ne sont que rarement quantifiés (20 %). Les résultats sont donc similaires dans les DO et les EP à l'exception de la CMIT et de la DCOIT dont les fréquences de quantification sont plus faibles dans les EP, ainsi que de la cybutryne, dont la fréquence de quantification est plus élevée dans les EP de Tolbiac-Masséna.

La figure 49 présente les fréquences de quantification en fonction des fréquences de détection des 18 biocides recherchés dans les fractions particulières des échantillons (a) de DO et (b) d'EP de Tolbiac-Masséna. Comme précédemment, quatre groupes de composés ont été observés. Dans les DO, la majorité des biocides sont quantifiés dans plus de la moitié des échantillons. Seuls la CMIT, la DCOIT, l'IPBC et la cybutryne sont rarement quantifiés (<30 %). Des fréquences de quantification similaires ont été retrouvées dans les échantillons d'eaux usées. Le mécoprop n'a cependant jamais été quantifié et l'IPBC a été plus régulièrement quantifié (82 %) dans les eaux usées. Dans les fractions particulières des EP, la CMIT, l'IPBC et la cybutryne (entre 40 et 60 %) sont plus fréquemment quantifiés que dans les DO (entre 10 et 27 %). Au contraire,

le diuron (100 % dans les DO et 60 % dans les EP de Tolbiac-Masséna), l'isoproturon (100 % dans les DO et 80 % dans les EP de Tolbiac-Masséna), le mécoprop (55 % dans les DO et 20 % dans les EP de Tolbiac-Masséna) et le BZK C16 (55 % dans les DO et 40 % dans les EP de Tolbiac-Masséna) le sont moins. Dans les deux matrices, la DCOIT n'est jamais détectée.

Comme pour les eaux en entrée et sortie de STEU, la majorité des biocides sont quantifiés dans les fractions particulières et dissoutes de plus de la moitié des RUTP échantillonnés, ce qui confirme de nouveau la pertinence du choix de ces molécules et la nécessité d'analyser les deux fractions.

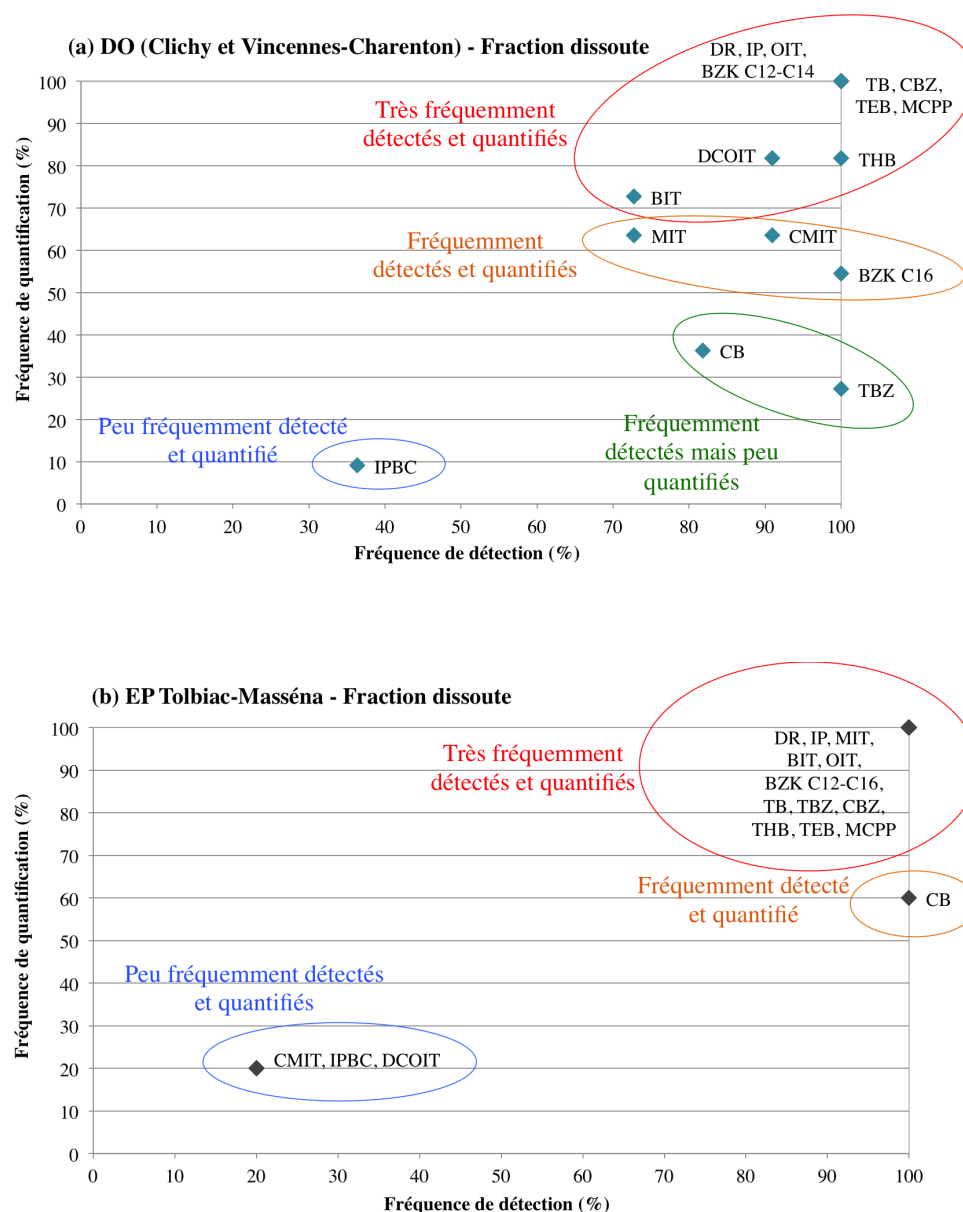


FIGURE 48 – Fréquences de détection et quantification dans les fractions dissoutes des échantillons (a) de DO (Clichy et Vincennes-Charenton, n=11) et (b) d'EP de Tolbiac-Masséna (n=5).

Dans les DO, Launay *et al.* (2016) (fractions dissoute et particulaire) ont également relevé des fréquences de quantification élevées (> 86 %) pour le diuron, l'isoproturon, la carbendazime

et le mécoprop. La terbuthylazine est un peu moins fréquemment quantifiée (57 %) mais elle l'est plus que dans le cadre de notre étude (< 30 %). Dans les EP de Tolbiac-Masséna, les fréquences de quantification obtenues dans notre travail sont supérieures à celles obtenues par Wicke *et al.* (2015) (fraction dissoute). Ce sont le mécoprop (84 %), la terbutryne (76 %) et la carbendazime (64 %) qui ont été quantifiés le plus souvent ; la BIT, la terbuthylazine et le diuron ont été quantifiés dans 40 % des échantillons environ ; enfin, l'isoproturon, l'OIT, la cybutryne et le tébuconazole dans moins de 20 % des échantillons.

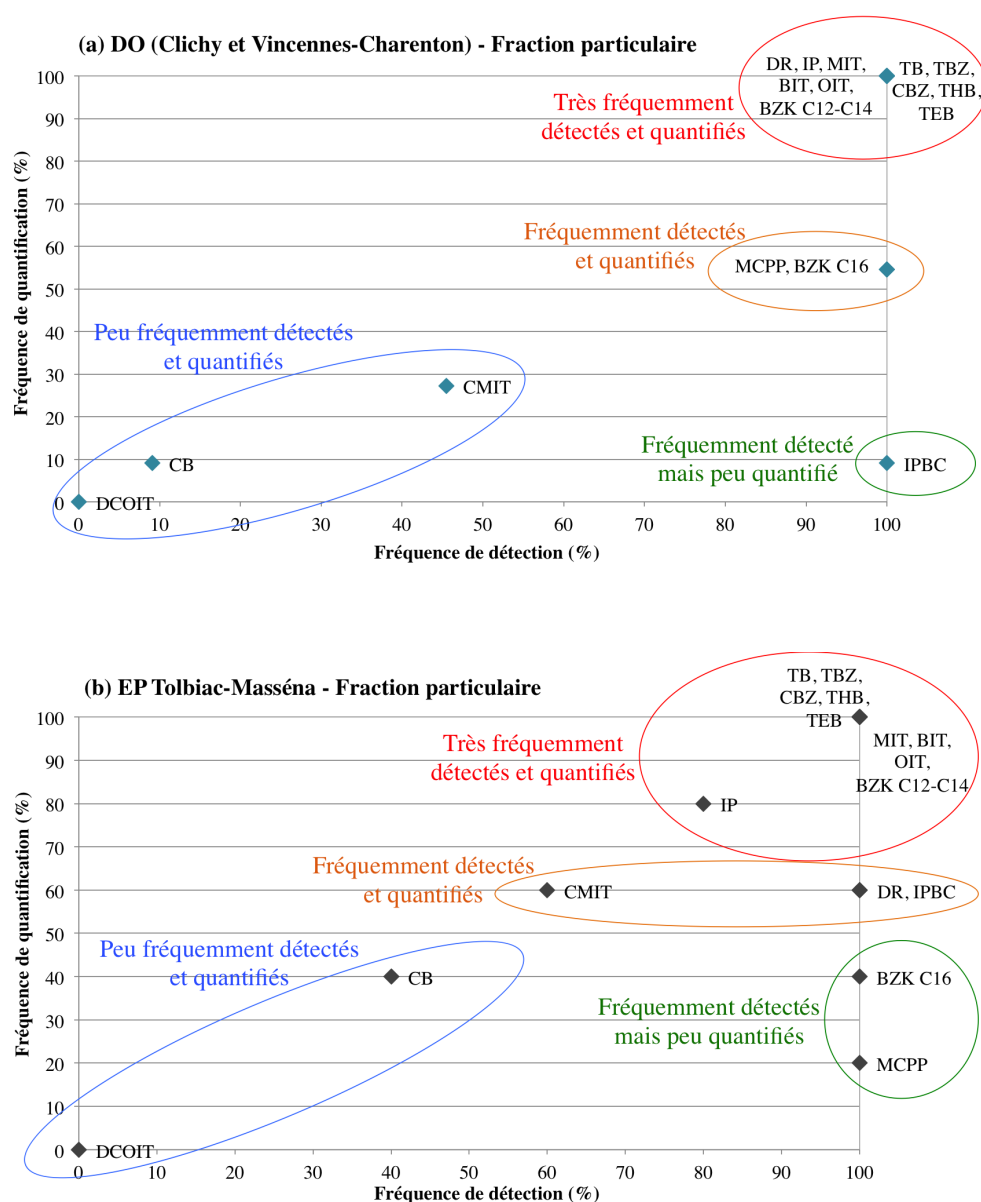


FIGURE 49 – Fréquences de détection et quantification dans les fractions particulières des échantillons (a) de DO (Clichy et Vincennes-Charenton, $n=11$) et (b) d'EP de Tolbiac-Masséna ($n=5$).

VI.2.2.2 Niveaux de concentrations dans les RUTP

Les concentrations totales moyennes mesurées dans les DO de Clichy et Vincennes-Charenton ainsi que dans les EP de Tolbiac-Masséna sont présentées sur la figure 50 (échelle logarithmique).

Les valeurs de ces concentrations totales ainsi que les concentrations moyennes, minimales et maximales dans les fractions dissoutes et particulaires sont reportées dans le tableau 44. Une variabilité spatiale a été observée concernant les concentrations dans les DO. De ce fait, les données ont été traitées séparément.

Premièrement, les concentrations mesurées dans les RUTP ont été comparées à celles retrouvées dans les retombées atmosphériques totales. Les benzalkoniums C12 et C14, la MIT et la CMIT ont été quantifiés dans les trois échantillons de retombées atmosphériques totales avec des concentrations dépassant le plus souvent 20 ng/L. Dans les RUTP, les concentrations des benzalkoniums sont très supérieures (d'un facteur 45 à 235 pour le C12 et d'un facteur 20 à 185 pour le C14) que celles retrouvées dans les retombées atmosphériques totales. La contamination des RUTP par les benzalkoniums peut donc être attribuée au ruissellement sur les surfaces urbaines (bâtiments, chaussées, trottoirs). En revanche, la MIT a été retrouvée dans les mêmes ordres de grandeur dans les retombées atmosphériques et les RUTP. La CMIT, détectée et quantifiée dans les trois échantillons de pluie, n'est que rarement quantifiée dans les RUTP. Ces concentrations pourraient être dues à une contamination locale. La CMIT et la MIT sont des composés volatils et pourraient provenir de peintures ou enduits à proximité mais cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée. Pour ces deux molécules, les résultats présentés dans ce chapitre seront donc à nuancer car elles pourraient avoir été transportées par les retombées atmosphériques totales et non le ruissellement sur les surfaces extérieures des bâtiments. Pour les autres composés, les niveaux de concentrations mesurées dans les retombées atmosphériques totales sont plus faibles que celles obtenues dans les RUTP d'un facteur 5 au moins à l'exception d'une campagne pour l'OIT, la DCOIT, la terbuthylazine, l'IPBC et le tébuconazole.

Dans les DO de Clichy, trois niveaux de concentrations ont été observés :

- Les concentrations du diuron, de la MIT, de la carbendazime et du mécoprop sont de l'ordre de 100 ng/L et celles des benzalkoniums sont significativement supérieures à 100 ng/L. Comme dans les eaux en entrée et en sortie de STEU, le BZK C12 apparaît comme le benzalkonium le plus abondant avec une concentration totale moyenne de 2,8 µg/L. Viennent ensuite le BZK C14 puis le BZK C16. Par ailleurs, que ce soit dans les phases dissoute ou particulaire, les benzalkoniums sont mesurés avec les plus fortes concentrations.
- Les concentrations de la BIT, de la CMIT, de l'OIT, de la terbutryne, du thiabendazole et du tébuconazole se situent entre 10 et 100 ng/L.
- Les concentrations de l'isoproturon, la DCOIT, la cybutryne, la terbuthylazine et l'IPBC sont inférieures à 10 ng/L.

Une variabilité temporelle a été observée entre les huit campagnes de prélèvement à Clichy, entre 20 % pour le tébuconazole et 157 % pour la CMIT. Pour certains biocides, les concentrations varient d'un ordre de grandeur ou plus, comme pour la MIT (de 9,8 à 310 ng/L) ou pour la carbendazime (de 24 à 250 ng/L). Les concentrations dans les DO peuvent, en effet, dépendre de nombreux paramètres tels que la durée de la pluie, son intensité, son orientation, la proportion d'eaux usées dans le DO, la température extérieure qui pourrait favoriser ou non la diffusion du biocide dans le matériau et vers les eaux de ruissellement, etc. (paragraphe II.2.2.2, page 22).

Au niveau de Vincennes-Charenton, les concentrations sont du même ordre de grandeur que celles

mesurées à Clichy. Des différences sont néanmoins observées. Les concentrations du diuron, de la CMIT, de l'OIT, de la DCOIT, des benzalkoniums et de la terbutryne sont plus élevées d'un facteur 1,5 à 3,5 que celles retrouvées dans les eaux de Clichy. Celles de la carbendazime et du tébuconazole sont similaires. Celles de l'isoproturon, de la MIT, de la BIT, de la cybutryne, de la terbuthylazine, de l'IPBC et du mécoprop sont plus faibles d'un facteur 1,5 à 2,5.

Au niveau de Tolbiac-Masséna, les concentrations de la MIT, de la BIT, de la DCOIT, des benzalkoniums, de la cybutryne, de la terbuthylazine, de l'IPBC et du mécoprop sont supérieures à celles de Clichy d'un facteur 1,5 à 3,5. À l'inverse, les concentrations du diuron, de l'isoproturon, de la CMIT, de l'OIT, de la terbutryne, de la carbendazime, du thiabendazole et du tébuconazole sont plus faibles d'un facteur 1,5 à 4,5.

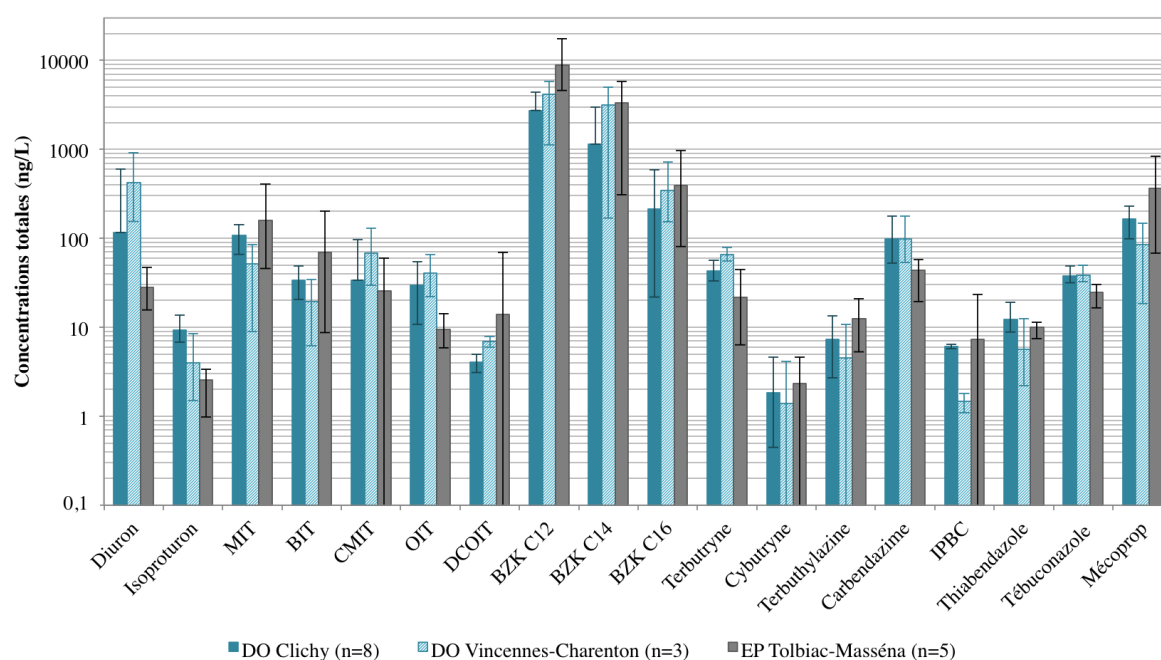


FIGURE 50 – Concentrations totales moyennes dans les RUTP échantillonnés. Les barres d'erreur représentent les concentrations minimales et maximales mesurées.

Peu d'études reportent la présence des biocides dans les DO (Launay *et al.*, 2016; Birch *et al.*, 2011; Gasperi *et al.*, 2008, 2013; Burkhardt *et al.*, 2007) et seule l'étude de Launay *et al.* (2016) reporte des concentrations totales. La carbendazime a été mesurée entre 15 et 42 ng/L par Launay *et al.* (2016). Les concentrations du diuron, de l'isoproturon, de la terbutryne, de la terbuthylazine et du mécoprop peuvent dépasser 100 ng/L : jusqu'à 200 ng/L pour l'isoproturon et la terbuthylazine (Birch *et al.*, 2011), 210 ng/L pour la terbutryne (Launay *et al.*, 2016), 378 ng/L pour le mécoprop (Launay *et al.*, 2016) et jusqu'à 1,6 µg/L pour le diuron (Gasperi *et al.*, 2008). Ces concentrations sont en accord avec celles mesurées au niveau de nos trois sites. Cependant, les concentrations d'isoproturon mesurées dans notre étude sont plus faibles et pourraient être due à des différences ou changements de pratiques (interdiction en 2017 en France, Objectif zéro phyto¹, etc.). Aucune donnée n'est disponible concernant les autres biocides.

1. <http://www.zerophyto.fr>

Tableau 44 – Occurrence des biocides d'intérêt dans les fractions dissoutes (D), particulières (P) et totales (T) des RUTP

Biocides	DO Clichy			DO Vincennes-Charenton			EP Tolbiac-Masséna		
	D (ng/L)	P (µg/g)	T (ng/L)	D (ng/L)	P (µg/g)	T (ng/L)	D (ng/L)	P (µg/g)	T (ng/L)
Diuron	120 (72-200)	0,014 (<LQ-0,025)	120 (76-200)	420 (150-900)	0,017 (<LQ-0,024)	420 (150-910)	27 (13-47)	0,008 (<LQ-0,017)	28 (16-47)
Isoproturon	7,5 (3,5-15)	0,0006 (<LD-0,01)	8,9 (5,6-15)	3,2 (0,6-7,8)	0,005 (0,001-0,012)	4,0 (1,5-8,4)	2,1 (0,68-2,8)	0,003 (<LD-0,011)	2,6 (0,97-3,4)
MIT	100 (<LD-260)	0,099 (0,043-0,24)	120 (9,8-310)	43 (<LD-78)	0,044 (0,022-0,074)	51 (8,9-85)	150 (37-380)	0,087 (0,038-0,12)	160 (46-400)
BIT	13 (<LD-34)	0,069 (0,022-0,14)	33 (4,6-64)	9,0 (<LD-27)	0,05 (0,020-0,067)	20 (6,2-34)	54 (4,7-160)	0,11 (0,022-0,31)	69 (8,7-200)
CMIT	15 (<LD-27)	0,10 (<LD-0,66)	36 (<LD-160)	64 (30-120)	0,015 (<LD-0,032)	68 (30-130)	8,3 (<LD-5,1)	0,10 (<LD-0,18)	25 (<LD-60)
OIT	22 (12-43)	0,025 (0,012-0,043)	29 (18-46)	35 (20-55)	0,024 (0,007-0,035)	41 (22-66)	6,8 (4,6-9,7)	0,018 (0,006-0,025)	9,4 (5,9-14)
DCOIT	4,0 (<LD-6,3)	<LD	4,0 (<LD-6,3)	6,9 (6,0-7,8)	<LD	6,9 (6,0-7,8)	14 (<LD-70)	<LD	14 (<LD-70)
BZK C12	2500 (1300-5700)	1,1 (0,11-2,7)	2800 (1300-5800)	3700 (630-5800)	2,7 (0,048-6,5)	4100 (1100-5800)	6000 (450-15000)	18 (0,68-30)	8900 (4600-17000)
BZK C14	910 (280-1600)	0,34 (0,099-1,0)	1000 (420-1600)	3000 (160-5000)	1,1 (0,031-3,1)	3100 (170-5000)	1500 (240-3300)	11 (0,16-32)	3300 (310-3700)
BZK C16	200 (<LQ-370)	0,030 (<LQ-0,050)	210 (<LQ-380)	340 (150-720)	0,031 (<LQ-0,070)	340 (150-720)	240 (77-370)	1,1 (<LD-5,1)	390 (81-960)
Terbutryne	42 (26-64)	0,008 (0,004-0,016)	44 (29-64)	63 (54-76)	0,008 (0,003-0,012)	65 (55-79)	21 (5,2-44)	0,005 (0,001-0,009)	22 (6,3-45)
Cybutryne	1,8 (<LQ-5,9)	<LQ	1,8 (<LQ-5,9)	1,4 (<LQ-4,1)	0,0001 (<LD-0,0003)	1,4 (<LD-4,1)	2,3 (<LQ-4,6)	0,001 (<LD-0,002)	2,3 (<LQ-4,6)
Terbuthylazine	5,2 (<LQ-33)	0,005 (0,002-0,009)	6,6 (1,2-34)	4,0 (<LQ-11)	0,004 (0,001-0,011)	4,6 (<LQ-11)	12 (3,7-20)	0,005 (0,002-0,011)	13 (5,3-21)
Carbendazime	93 (22-240)	0,011 (0,005-0,017)	96 (24-250)	96 (52-170)	0,013 (0,004-0,020)	99 (53-180)	41 (18-55)	0,014 (0,010-0,022)	44 (19-57)
IPBC	<LQ (<LD-1,2)	<LQ (<LQ-0,064)	<LQ (<LQ-21)	<LD	<LQ	<LQ	3,8 (<LD-19)	0,023 (<LQ-0,035)	7,3 (<LQ-24)
Thiabendazole	8,7 (<LQ-13)	0,010 (0,006-0,018)	11 (4,8-16)	3,7 (<LQ-9,8)	0,009 (0,005-0,013)	5,7 (2,2-12)	8,7 (6,0-11)	0,008 (0,005-0,014)	10 (7,4-11)
Tébuconazole	36 (24-46)	0,011 (0,004-0,026)	38 (28-47)	36 (30-44)	0,014 (0,004-0,020)	38 (32-50)	21 (11-26)	0,021 (0,013-0,038)	24 (16-30)
Mécoprop	180 (89-290)	0,012 (<LQ-0,028)	190 (96-290)	83 (16-150)	0,011 (<LQ-0,022)	85 (18-150)	360 (63-840)	0,024 (<LQ-0,044)	361 (68-840)

VI.2.2.3 Répartition dissous-particulaire

La figure 51 présente les proportions de biocides dans la fraction particulaire des RUTP (calcul décrit au paragraphe VI.2.2.3, page 174). Les valeurs sont également reportées en annexe B (page 255). Les composés sont classés par ordre d'hydrophobicité croissante, représentée par le coefficient K_{ow} . Comme pour les eaux en entrée et sortie de STEU, la répartition entre les deux fractions n'est pas fonction de la polarité de la molécule. La proportion particulaire moyenne de la MIT, composé le plus polaire, est proche de 50 % dans le DO de Clichy alors que celle de la terbutryne, composé le plus hydrophobe, est inférieure à 10 %. Dans le DO de Clichy, la moitié des composés a des proportions particulières supérieures à 10 % (MIT, CMIT, BIT, BZK C12-C14, OIT, isoproturon, IPBC et terbuthylazine). Une variabilité temporelle et spatiale a été observée notamment pour la MIT, la CMIT, la BIT, les benzalkoniums, le thiabendazole, l'OIT, l'isoproturon, la terbuthylazine et le tébuconazole. **Ces résultats soulignent, encore une fois, la nécessité de mesurer les concentrations à la fois dans le dissous et le particulaire.**

Van de Voorde *et al.* (2012) ont étudié la présence des benzalkoniums C12 et C14 dans les fractions dissoutes et particulières des EP au cours de trois événements pluvieux à l'exutoire d'un quartier pavillonnaire à Sucy-en-Brie. Dans ces échantillons, moins de 1 % de la quantité retrouvée était présente en phase dissoute contrairement à notre travail dans lequel la grande majorité se trouve dans cette phase. Ces divergences peuvent en partie s'expliquer par la différence des bassins versants. Le bassin versant de Sucy-en-Brie représente 2,1 km² avec un coefficient d'imperméabilisation de 0,3 et est principalement composé de pavillons. Le bassin versant de Clichy est plus grand (12 km²), avec un coefficient d'imperméabilisation plus élevé (0,5) et est représentatif d'un bassin versant de type ancien centre ville (Zgheib, 2009). Les quantités de MES peuvent ainsi être différentes entre les deux sites ainsi que la nature des particules. La concentration en MES mesurée à Sucy-en-Brie par Van de Voorde *et al.* (2012) se situait entre 34 et 105 mg/L alors que celle mesurée dans notre études dans les RUTP variait de 113 à 401 mg/L. À notre connaissance, aucune donnée concernant la répartition entre les fractions dissoutes et particulières des RUTP n'est disponible pour les autres composés dans la littérature.

De la même manière que pour les eaux en entrée et sortie de STEU, les coefficients K_D et K_{oc} ont été calculés. Les tendances obtenues pour les deux coefficients étant similaires, la figure 52 ne présente que les valeurs de K_{oc} calculées, en échelle logarithmique. Aucune tendance n'a été observée. Dans le DO de Clichy, les valeurs de $\log(K_{oc})$ se situent entre 2,2 (mécoprop) et 4,2 (BIT). Dans celui de Vincennes-Charenton, les valeurs se situent entre 2,2 (diuron) et 4,3 (thiabendazole) et dans les eaux de Tolbiac-Masséna entre 2,5 (mécoprop) et 4,0 (CMIT, BZK C12-C14). Compte tenu de la variabilité, les valeurs des $\log(K_{oc})$ sont similaires pour les trois sites. Néanmoins, celles obtenues pour les benzalkoniums au niveau de Tolbiac-Masséna sont plus élevées d'une unité que celles obtenues pour les deux autres DO.

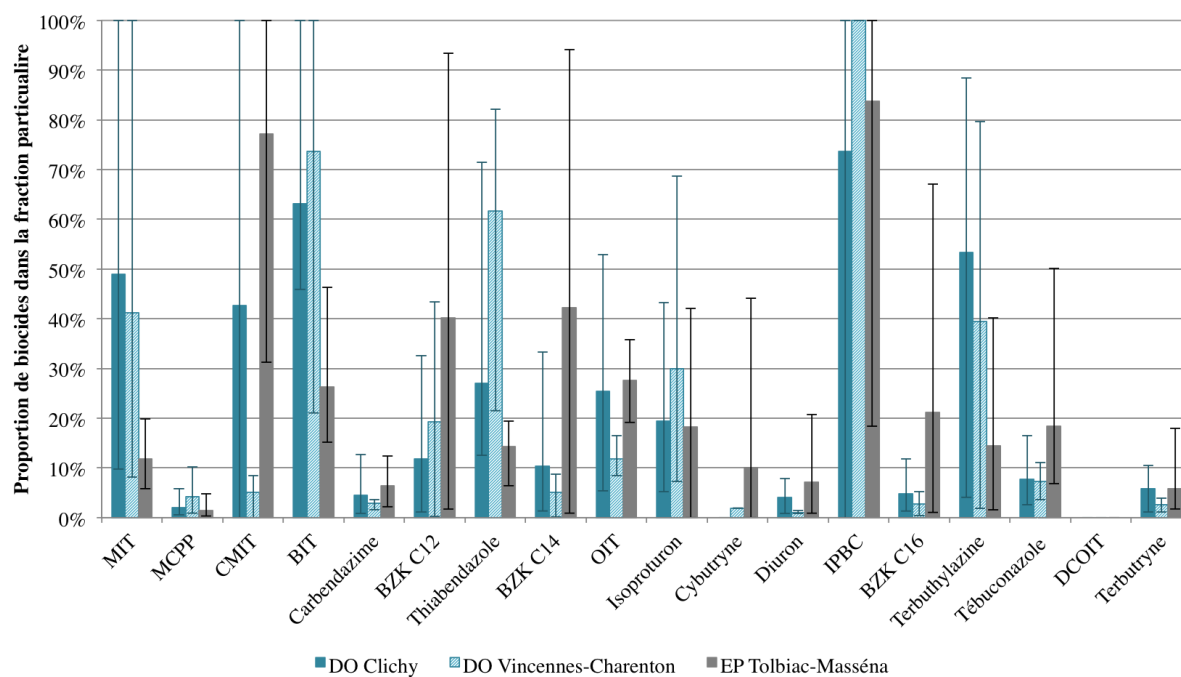


FIGURE 51 – Proportions moyennes de biocides dans la fraction particulaire dans les RUTP. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimales et maximales calculées.

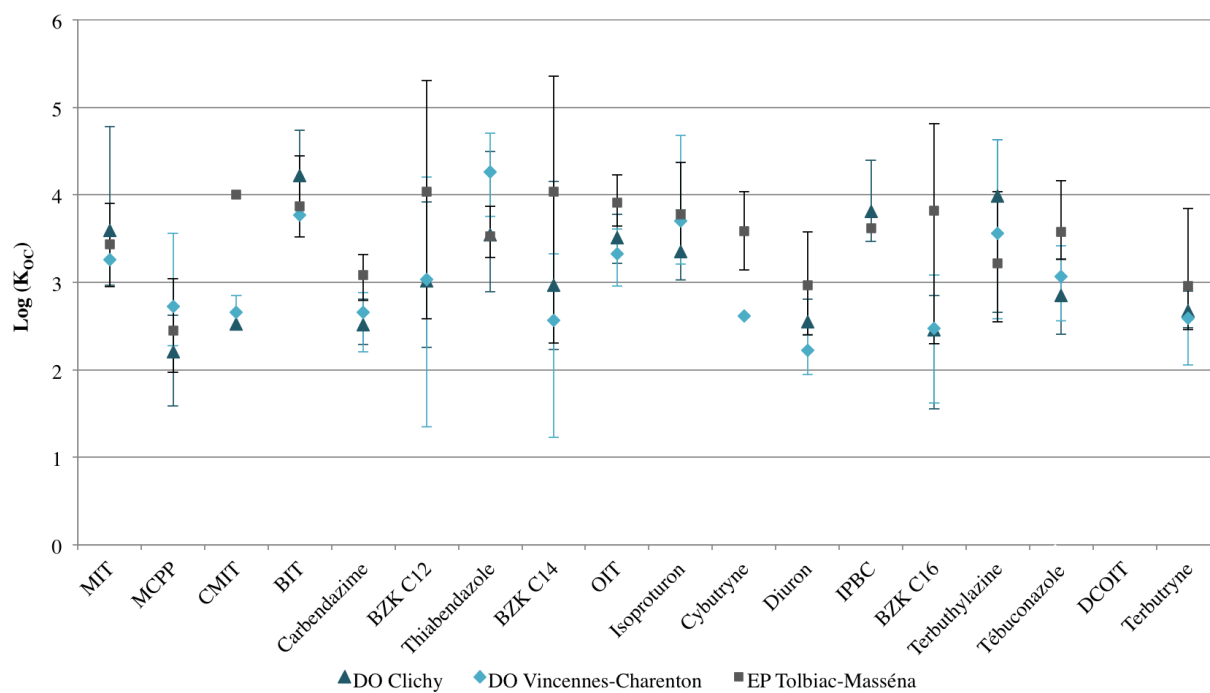


FIGURE 52 – Coefficients de partage fraction organique/eau des biocides dans les RUTP. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimales et maximales calculées.

VI.2.3 Estimation des concentrations dans les EP à partir des données acquises dans les DO

Les trois sites échantillonnés étant des DO (Clichy et Vincennes-Charenton) ou l'équivalent de DO (Tolbiac-Masséna), la contamination des EP strictes par les biocides n'a pas pu être mesurée. De ce fait, les concentrations dans les EP ont été estimées à partir des données acquises dans les DO et dans les eaux usées de la STEU Seine centre. Le calcul réalisé a été présenté au paragraphe V.2.3.5 (page 146). Ces concentrations n'ont été estimées qu'à partir des données acquises à Clichy. En effet, ce calcul nécessite la connaissance de la contamination des eaux usées du bassin versant. Une partie des eaux envoyées à la STEU Seine centre transitent préalablement par la station de pré-traitement de Clichy. Les deux bassins versants (STEU Seine centre et Clichy) sont donc comparables et la contamination des eaux usées de temps sec mesurée précédemment permet d'estimer la concentration des biocides dans les EP de Clichy. En revanche, la contamination des eaux usées du 13^e arrondissement de Paris n'est pas connue dans le cadre de ce travail. Les concentrations dans les EP de Vincennes-Charenton et Tolbiac-Masséna n'ont donc pas été estimées. Par ailleurs, le DO de Clichy est le plus gros DO de l'agglomération parisienne en termes de volumes rejetés. Le bassin versant est plus grand, plus varié et permet donc d'obtenir des concentrations plus représentatives que des sites plus locaux tels que Vincennes-Charenton et Tolbiac-Masséna.

La figure 53 présente les concentrations estimées dans les EP du DO de Clichy. Pour chaque biocide et chaque campagne, six valeurs de concentrations ont été calculées pour tester l'ensemble des combinaisons possibles et donc prendre en compte les différentes incertitudes : (i) $C_{EU}^{min}/x_{EP}^{min}$, (ii) $C_{EU}^{moyenne}/x_{EP}^{min}$, (iii) $C_{EU}^{max}/x_{EP}^{min}$, (iv) $C_{EU}^{min}/x_{EP}^{max}$, (v) $C_{EU}^{moyenne}/x_{EP}^{max}$ et (vi) $C_{EU}^{max}/x_{EP}^{max}$. Pour chaque biocide, la valeur fournie sur la figure 53 est la moyenne des valeurs obtenues pour les combinaisons (ii) et (v), combinaisons pour lesquelles la valeur moyenne de la concentration dans les eaux usées a été considérée. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimales et maximales obtenues pour l'ensemble des six combinaisons.

Les concentrations dans les EP de Clichy ont pu être estimées pour l'ensemble des biocides. Les trois niveaux de concentrations explicités précédemment sont retrouvés :

- Les concentrations du diuron, des benzalkoniums, de la carbendazime et du mécoprop sont supérieures à 100 ng/L.
- Les concentrations de l'isoproturon, de la CMIT, de l'OIT, de la terbutryne, du thiabendazole et du tébuconazole se situent entre 10 et 100 ng/L.
- Les concentrations de la DCOIT, de la cybutryne, de la terbuthylazine et de l'IPBC sont inférieures à 10 ng/L et celle de la BIT est nulle.

La plupart des biocides sont estimés à des concentrations du même ordre de grandeur que ceux dans les eaux usées et les DO (DCOIT, BZK C14, IPBC et thiabendazole) ou à des concentrations supérieures (diuron, isoproturon, CMIT, OIT, BZK C12, BZK C16, terbutryne, cybutryne, terbuthylazine, carbendazime, tébuconazole et mécoprop), ce qui souligne donc une contribution importante des EP à la contamination des DO. En revanche, la MIT est estimée à une concentration très inférieure à celle mesurée dans les eaux usées, d'un facteur 30 environ, et la concentration de la BIT est estimée nulle. Une dilution des eaux usées par les eaux pluviales est donc supposée.

Ces deux composés ont été mesurés à des concentrations importantes (significativement supérieures à 100 ng/L) dans les eaux usées en raison de leurs utilisations courantes dans les produits d'usage domestique. Une dilution par des EP moins polluées n'est donc pas surprenante. Néanmoins, de par son usage répandu dans les matériaux de construction, une concentration nulle en BIT n'était pas attendue et interpelle. Les concentrations obtenues peuvent être très variables (de zéro à 11,3 µg/L pour le BZK C12 par exemple) en raison de la variabilité temporelle des concentrations mesurées dans les DO et les eaux usées, d'une part, et de l'incertitude liée à la proportion d'EP dans le DO, d'autre part. C'est en particulier le cas pour la MIT, la CMIT, la DCOIT, les benzalkoniums, la carbendazime, l'IPBC et le thiabendazole.

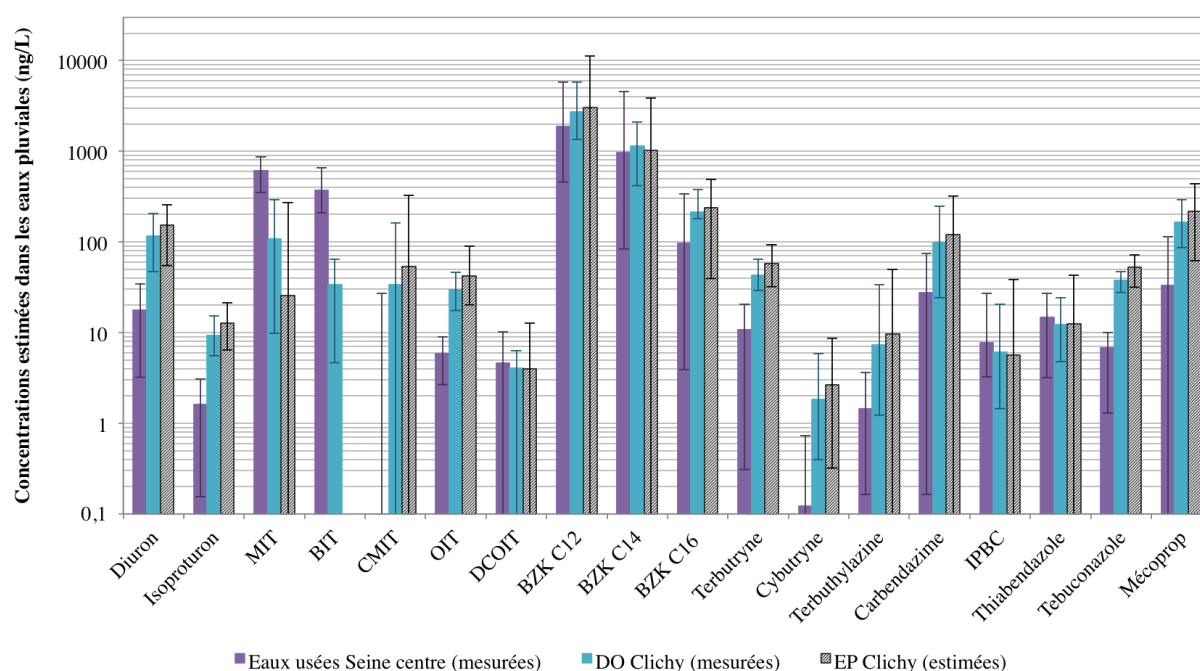


FIGURE 53 – Concentrations totales moyennes dans les EP estimées à partir des données acquises dans le DO de Clichy et les eaux usées de la STEU Seine centre. Les barres d'erreur représentent les concentrations minimales et maximales estimées ou mesurées.

En France, la BIT, l'OIT, la cybutryne et la terbutryne n'ont pas été détectées (< 4 ng/L) par Gasperi *et al.* (2013) dans les EP à l'exutoire de trois bassins versants contrastés à Paris, Nantes et Lyon (de 30 à 228 ha, imperméabilisation des surfaces de 27 à 75 %, occupation des sols variée). Dans le cadre de ce travail, la BIT n'est pas retrouvée dans les EP. En revanche, les trois autres composés le sont. Gasperi *et al.* (2013) ont mesuré des concentrations allant jusqu'à 1017, 1568 et 12000 ng/L pour l'isoproturon, la carbendazime et le diuron, respectivement. De moindres concentrations ont été estimées dans notre étude. Ces trois composés étaient également utilisés en tant que pesticides (jusqu'en 2008 pour le diuron, 2017 pour l'isoproturon et applications limitées depuis 2009 pour la carbendazime). Cette diminution des concentrations pourrait donc être liée aux interdictions des composés en tant que pesticides ou aux changements de pratiques grâce à

de nombreuses actions (Plans Ecophyto I et II¹, Objectif zéro phyto², interdiction d'utiliser des pesticides dans les espaces verts à Paris depuis 2007 et dans les cimetières depuis 2015, etc.). Au contraire, le mécoprop a été mesuré entre moins de 1 ng/L et 10 ng/L par Gasperi *et al.* (2013) alors qu'il a été estimé entre 62 et 435 ng/L ici. Cet herbicide est encore autorisé et il est utilisé dans les membranes en béton des toitures plates, végétalisées ou non. L'expansion de ce type de toitures pourrait expliquer les concentrations mesurées plus élevées, comme dans le cadre du projet de la ville de Paris consistant à végétaliser une partie des toitures parisiennes d'ici 2020³. Cependant, ces hypothèses sont complexes à vérifier. Les concentrations totales en BZK C12 et C14 (somme des deux) ont été mesurées par Van de Voorde *et al.* (2012) dans les EP de Sucy-en-Brie, quartier pavillonnaire décrit précédemment, à des niveaux compris entre 7 et 28 µg/L. Les concentrations estimées dans notre étude sont moindres mais du même ordre de grandeur. Cette différence pourrait résulter de la différence des bassins versants étudiés (cf. description page 174). La proportion de toitures en tuiles traitées est probablement plus faible dans le bassin versant de Clichy (type ancien centre ville urbain) que dans celui de Sucy-en-Brie (type pavillonnaire), ce expliquerait les plus faibles concentrations retrouvées.

À l'international, les concentrations mesurées dans les EP sont également très variables : de < 20 à 1500 ng/L pour la carbendazime, de < 30 à 67 ng/L pour l'OIT, de < 10 à 600 pour les phénylurées, de 1 à 260 ng/L pour les triazines, de < 20 à 90 ng/L pour le tébuconazole et de < 20 à 6900 ng/L pour le mécoprop (Wicke *et al.*, 2015; Launay *et al.*, 2016; Birch *et al.*, 2011; Bollmann *et al.*, 2014a). De plus faibles concentrations ont été estimées dans le cadre de nos recherches, notamment pour la carbendazime, les triazines et le mécoprop.

Les résultats obtenus soulignent à nouveau la pertinence de la sélection des biocides. Les sources de biocides urbaines et extérieures sont les surfaces imperméables : le bâti (façades, toitures, mobilier urbain), les trottoirs et les chaussées. Depuis maintenant plus de dix ans, les pesticides ne sont plus utilisés sur les trottoirs ou chaussées en agglomération parisienne. **Il est donc possible d'attribuer la présence de ces biocides dans les EP à leurs utilisations au niveau des surfaces extérieures des bâtiments.**

1. <https://agriculture.gouv.fr/le-plan-ecophyto-quest-ce-que-cest>

2. <http://www.zerophyto.fr>

3. Étude sur le potentiel de végétalisation des toitures terrasses à Paris, rapport de l'Apur (2013), 20 p., accessible à <https://www.apur.org/fr/nos-travaux/80-hectares-potentiel-vegetalisation-toitures-terrasses-paris>

VI.2.4 Ce qu'il faut retenir sur la contamination des RUTP par les biocides

Les résultats présentés dans ce chapitre ont montré que les DO de l'agglomération parisienne étaient contaminés par les 18 biocides recherchés et ont mis en avant une variabilité spatiale et temporelle. 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, ce chapitre a 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 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 réalisées.

Chapitre VI.3

Contamination des eaux de surface de l'agglomération parisienne

Dans ce chapitre, les niveaux de contamination des eaux de surface de l'agglomération parisienne sont présentés. Tout d'abord, l'occurrence des 18 composés d'intérêt dans les eaux de rivière en amont (Marne à St-Maurice, Seine à Alfortville) et en aval (Seine à Conflans-Ste-Honorine) de l'agglomération parisienne a été décrite. Puis, les concentrations mesurées en amont ont été comparées à celles mesurées en aval et le risque environnemental associé aux biocides a été évalué par la comparaison des concentrations avec des valeurs seuil réglementaires et écotoxicologiques. De la même manière que pour les chapitres précédents, la distribution entre les fractions dissoutes et particulaires a été étudiée pour les trois sites. Dans le but d'évaluer la contribution de l'agglomération parisienne à la contamination de la Seine, les flux de biocides transitant en amont (somme des flux de la Marne à St-Maurice et de la Seine à Alfortville) et en aval (Seine à Conflans-Ste-Honorine) ont été estimés et comparés.

VI.3.1 Occurrence des biocides en Seine et en Marne

VI.3.1.1 Fréquences de détection et quantification dans les eaux de rivière

La figure 54 présente les fréquences de détection (barres vides) et de quantification (barres pleines) des 18 biocides recherchés dans les fractions (a) dissoutes et (b) particulaires des échantillons de Marne à St-Maurice, de Seine à Alfortville et de Seine à Conflans-Ste-Honorine. Dans la fraction dissoute, les fréquences de détection et de quantification obtenues sont identiques pour les trois sites. Trois groupes de composés se distinguent :

- Le diuron, l'isoproturon, le BZK C12, la terbutryne, la terbuthylazine, la carbendazime, le thiabendazole et le tébuconazole sont très fréquemment quantifiés (> 70 %) au niveau des trois sites. Il est intéressant de noter que ces composés, à l'exception du BZK C12, sont des pesticides, même si le diuron et la terbutryne sont interdits en tant que produits phytosanitaires depuis de nombreuses années (plus de 10 ans et 15 ans respectivement). Leur présence peut être due à leur persistance dans l'environnement (sols et milieux aquatiques)² ou à leur utilisation en tant que biocides.

2. Rapport Info'Phytos n°9, État de la contamination des eaux superficielles par les pesticides en région Île-

- La MIT, la BIT, la DCOIT, le BZK C14, le mécoprop et l'OIT sont régulièrement quantifiés en amont et en aval de l'agglomération parisienne (fréquences entre 40 et 70 %).
- Comme pour les eaux usées, les rejets de STEU ou les RUTP, la CMIT, le BZK C16, la cybutryne et l'IPBC sont peu fréquemment détectés et quantifiés (fréquence de quantification inférieures à 30 %) que ce soit en amont ou en aval de l'agglomération parisienne.

Les fréquences de quantification obtenues sont plus élevées en aval qu'en amont pour la MIT, la BIT, la CMIT, l'OIT, le BZK C14 et le mécoprop ce qui pourrait laisser supposer un apport de l'agglomération parisienne à la contamination de la Seine par ces biocides.

Dans la fraction particulaire, les biocides sont très régulièrement détectés (fréquence de détection supérieure à 80 % pour quinze biocides) mais peu fréquemment quantifiés. Seuls la MIT, le BZK C12, le BZK C14 et le tébuconazole sont quantifiés dans plus de 80 % des échantillons, que ce soit en amont ou en aval. Pour quelques biocides (isoproturon, terbutryne, terbuthylazine, carbendazime et tébuconazole), également utilisés en tant que pesticides, les fréquences de quantification sont plus élevées dans la Marne et/ou dans la Seine à Alfortville qu'en aval. En revanche, la BIT et l'IPBC sont plus régulièrement quantifiés dans la Seine à Conflans-Ste-Honorine.

Globalement, la plupart des biocides sont fréquemment quantifiés dans la fraction dissoute des échantillons mais ils le sont moins dans la fraction particulaire des eaux de surface. Les fréquences de détection et quantification sont similaires en amont et en aval de l'agglomération parisienne.

En Île-de-France, la Direction Régionale et Interdépartementale de l'Environnement et de l'Énergie d'Île-de-France (DRIEE) réalise, tous les ans, un suivi de centaines de pesticides (dont le diuron, l'isoproturon, la terbutryne, la terbuthylazine, la carbendazime, le thiabendazole, le tébuconazole et le mécoprop) dans les cours d'eau d'Île-de-France sur près de 80 sites¹ (fraction dissoute uniquement). L'isoproturon, le diuron, la carbendazime, le tébuconazole et le mécoprop ont été moins fréquemment détectés que dans le cas de notre étude : 25 %, 22 %, 20 %, 13 % et 10 % respectivement. La terbutryne, la terbuthylazine et le thiabendazole n'ont été détectés qu'occasionnellement. Ces fréquences plus faibles peuvent être dues aux LQ plus élevées. Par exemple, la LQ du diuron dépend du site de prélèvement et se situe entre 5 et 20 ng/L alors qu'elle est de 0,7 ng/L dans notre étude. Par ailleurs, le programme de surveillance de la DRIEE concerne l'ensemble des cours d'eau d'Île-de-France. Les résultats peuvent donc être très différents d'un site à l'autre. Les fréquences de détection peuvent, par exemple, être plus élevées lorsque les prélèvements sont réalisés près de rejets de STEU (Loos *et al.*, 2010; Singer *et al.*, 2010; Bonvin *et al.*, 2011), ce qui est le cas dans notre étude. L'Agence de l'Eau Seine-Normandie (AESN) a aussi suivi le diuron, l'isoproturon et la carbendazime dans les eaux du bassin Seine-Normandie. Les deux phénylurées ont été fréquemment quantifiées, comme dans notre travail, contrairement à la carbendazime qui a rarement été quantifiée².

de-France, Direction Régionale et Interdépartementale de l'Environnement et de l'Énergie d'Île-de-France, Juin 2016

1. Rapport Info'Phytos n°10, État de la contamination des eaux superficielles par les pesticides en région Île-de-France, Direction Régionale et Interdépartementale de l'Environnement et de l'Énergie d'Île-de-France, octobre 2018

2. Guide pratique des micropolluants dans les eaux du bassin Seine-Normandie, Agence de l'Eau Seine-

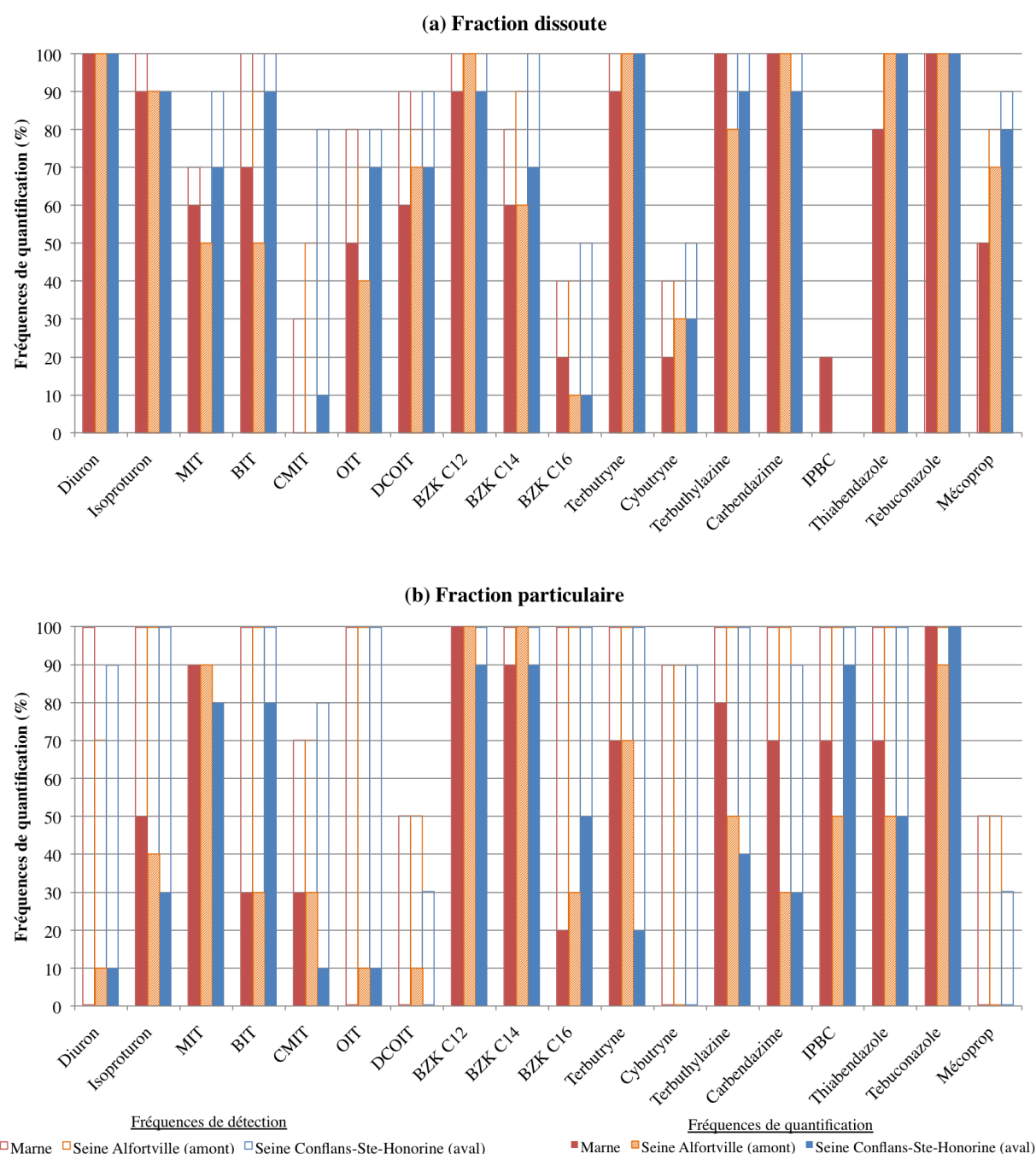


FIGURE 54 – Fréquences de détection (barres vides) et quantification (barres pleines) des biocides (a) dans les fractions dissoutes et (b) particulaires dans la Marne et la Seine.

VI.3.1.2 Niveaux de concentrations dans les eaux de rivière

VI.3.1.2.1 Quelles sont les familles de biocides prédominantes ?

Afin d'identifier les catégories de biocides prédominantes dans les eaux de surface, les proportions des isothiazolinones, des benzalkoniums et des biocides aussi utilisés en tant que pesticides

ont été calculées selon l'équation VI.3.1 (exemple pour les benzalkoniums) pour chaque campagne. Les moyennes des proportions ont ensuite été calculées.

$$Proportion_{BZK}(\%) = \frac{\Sigma C_{BZK}}{\Sigma C_{BZK} + \Sigma C_{isothiazolinones} + \Sigma C_{biocides/pesticides}} \quad (VI.3.1)$$

Où ΣC_{BZK} , $\Sigma C_{isothiazolinones}$ et $\Sigma C_{biocides/pesticides}$ sont, respectivement, les sommes des concentrations des benzalkoniums (C12-C16), des isothiazolinones (MIT, BIT, CMIT, OIT, DCOIT) et des biocides aussi utilisés en tant que pesticides (diuron, isoproturon, terbutryne, cybutryne, terbuthylazine, carbendazime, IPBC, thiabendazole, tébuconazole, mécoprop) en ng/L dans les eaux de surface.

La figure 55 présente les valeurs obtenues. Les proportions sont très similaires au niveau des trois sites. Elles ne diffèrent qu'au maximum de 9 % pour les benzalkoniums. Bien que seulement trois benzalkoniums soient suivis dans le cadre de ce travail, ils sont prédominants par rapport aux quinze autres biocides recherchés, représentant en moyenne entre 67 et 76 % de la concentration totale mesurée au cours de chaque campagne. Les dix biocides utilisés comme pesticides et les cinq isothiazolinones présentent les mêmes proportions, à savoir entre 12 et 19 % de la quantité totale mesurée à chaque campagne. Il n'y a donc pas d'évolution de la répartition des biocides dans les eaux de surface entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne.

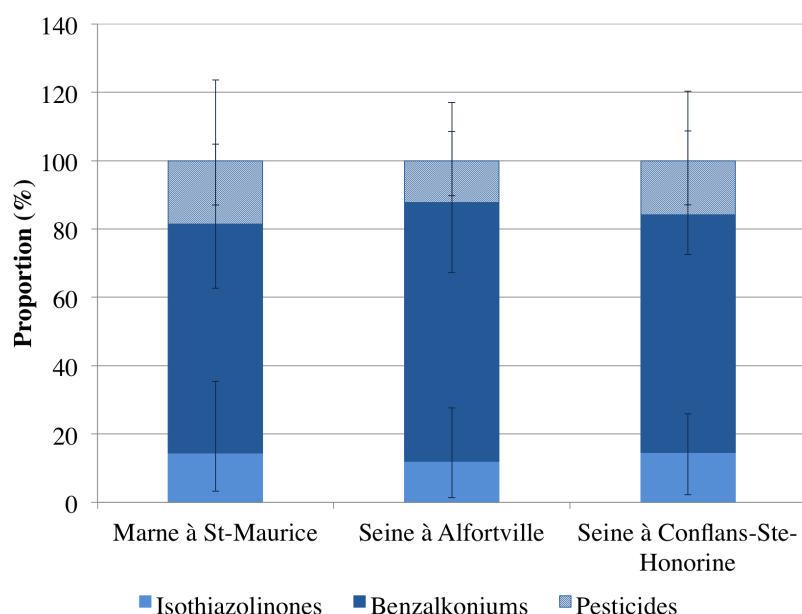


FIGURE 55 – Proportions des biocides par catégorie. Les barres d'erreurs représentent les proportions minimales et maximales calculées.

VI.3.1.2.2 Concentrations dans les eaux de rivière

Le tableau 45 synthétise les concentrations moyennes mesurées dans les fractions dissoutes, particulières et totales ainsi que les valeurs minimales et maximales dans les eaux de rivière (de

juin 2018 à avril 2019 en amont et de mars 2018 à février 2019 en aval). Pour la plupart des biocides, les concentrations totales sont, en moyenne, inférieures à 10 ng/L 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. Néanmoins, une importante variabilité temporelle a été observée. Les CV se situent entre 42 % pour la BIT en aval et 257 % pour la DCOIT en aval. Ces variations peuvent être dues aux conditions de prélèvement (prélèvements ponctuels, difficulté à prélever exactement au même endroit d'une campagne à une autre, profondeur différente en fonction de l'opérateur, etc.) et aux conditions hydrologiques ou météorologiques variables. La figure 56 montre, en effet, que les prélèvements ont été réalisés tout au long de l'année, dans des conditions hydrologiques extrêmes (aux débits les plus faibles et les plus élevés) et au cours de périodes sèches (entre juillet et octobre 2018) ou pluvieuses (en particulier en juin 2018). Cette figure présente les débits mesurés de la Marne (à Gournay), de la Seine à Alfortville en amont de l'agglomération parisienne et le débit estimés de la Seine en aval à Conflans-Ste-Honorine (débit de la Marne + débit de la Seine à Alfortville + rejets des STEU Seine centre et Seine aval) ainsi que les précipitations au cours de la période de prélèvements (de mars 2018 à mai 2019). Au cours de l'année, les débits sont variables et peuvent être liés aux précipitations. Une pointe a, en effet, été observée après les pluies abondantes du mois de juin 2018 par exemple. Par ailleurs, les débits de la Marne et de la Seine à Alfortville suivent globalement la même tendance. Un faible écart est observé entre le débit calculé à Conflans-Ste-Honorine et la somme des débits de la Marne et de la Seine à Alfortville. Les différences les plus marquées sont observées lorsque les débits des rivières sont les plus faibles (juillet 2018-janvier 2019). Les rejets de STEU (Seine centre et Seine aval) représentent, en effet, de 2 % (mars 2018) à 30 % du débit de la rivière (novembre 2018). Il est à noter qu'entre mars 2018 et mars 2019, les précipitations cumulées étaient de 598 mm, ce qui est plus faible que la moyenne annuelle parisienne de 637 mm¹.

La figure 57 présente l'évolution des concentrations mesurées pour le diuron, le tébuconazole et l'isoproturon à titre d'exemple. Les évolutions temporelles des autres biocides sont données en annexe C (page 257). Pour la plupart des biocides, 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. Seules les concentrations de l'isoproturon (figure 57) semblent suivre le débit de la rivière (concentrations les plus élevées aux débits les plus élevés et inversement). Néanmoins, des pics de concentration ont été observés pour certains composés en lien avec la pluviométrie, comme illustré sur la figure 57 pour le diuron et le tébuconazole. En juin 2018, les prélèvements ont été réalisés le 13 juin en amont (Marne et Seine à Alfortville) et le 19 juin en aval, juste après de fortes pluies (78 mm relevés à Paris-Montsouris le 11 juin¹). Une pointe de concentration a été observée pour le diuron, l'isoproturon, le BZK C16, la terbuthylazine, le tébuconazole et le mécoprop, avec de plus fortes concentrations en amont qu'en aval. En particulier, la terbuthylazine, le tébuconazole et le mécoprop ont été mesurés dans la Marne à des concentrations supérieures d'un facteur 7, 8 et 3,5 respectivement par rapport à leur moyenne. Ces composés sont encore utilisés en tant que pesticides et les mois d'avril et juin font partie des

1. <https://infoclimat.fr>

périodes d'application des produits phytosanitaires. Ces fortes concentrations pourraient donc être dues au lessivage des sols agricoles. Un autre pic de concentration a été observé pour le diuron (en aval), la terbutryne (en aval) et le mécoprop (dans la Marne et en aval) au mois de novembre 2018, à la suite de plusieurs jours de pluie (28 mm de pluie du 10 au 12 novembre). Ces concentrations pourraient être dues au lessivage des sols agricoles en amont mais aussi aux RUTP de l'agglomération parisienne dans la Seine. Les concentrations en aval sont, en effet, supérieures à celles mesurées en amont (d'un facteur 6 pour le diuron, 2 pour la terbutryne et 3 pour le mécoprop par rapport à la Seine en amont). De plus, cette période ne correspond pas à une période d'application de pesticides. Il est intéressant de noter que cette période pluvieuse est la première après deux mois relativement secs.

Il est, cependant, difficile de relier les concentrations mesurées aux précipitations, et donc au lessivage des sols agricoles ou aux RUTP, car les prélèvements n'ont pas été réalisés aux moments des déversements de RUTP en Seine par exemple. De la même manière, il est délicat de comparer les concentrations mesurées en amont et en aval pour chaque mois car aucune masse d'eau n'a été suivie, c'est-à-dire que le temps de parcours de la Seine n'a pas été pris en compte lors des prélèvements.

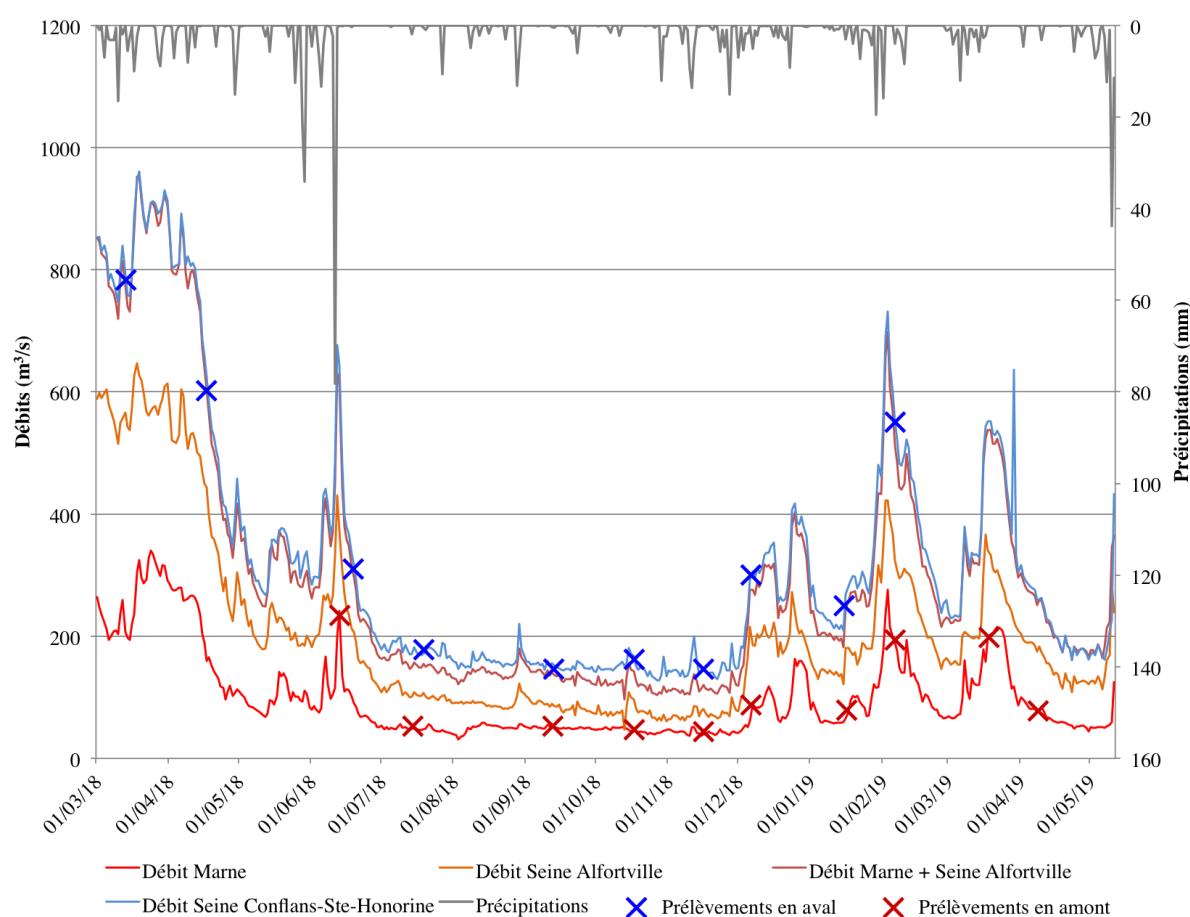


FIGURE 56 – Débits de la Marne et de la Seine en amont et aval de l'agglomération parisienne, précipitations et dates des prélèvements réalisés.

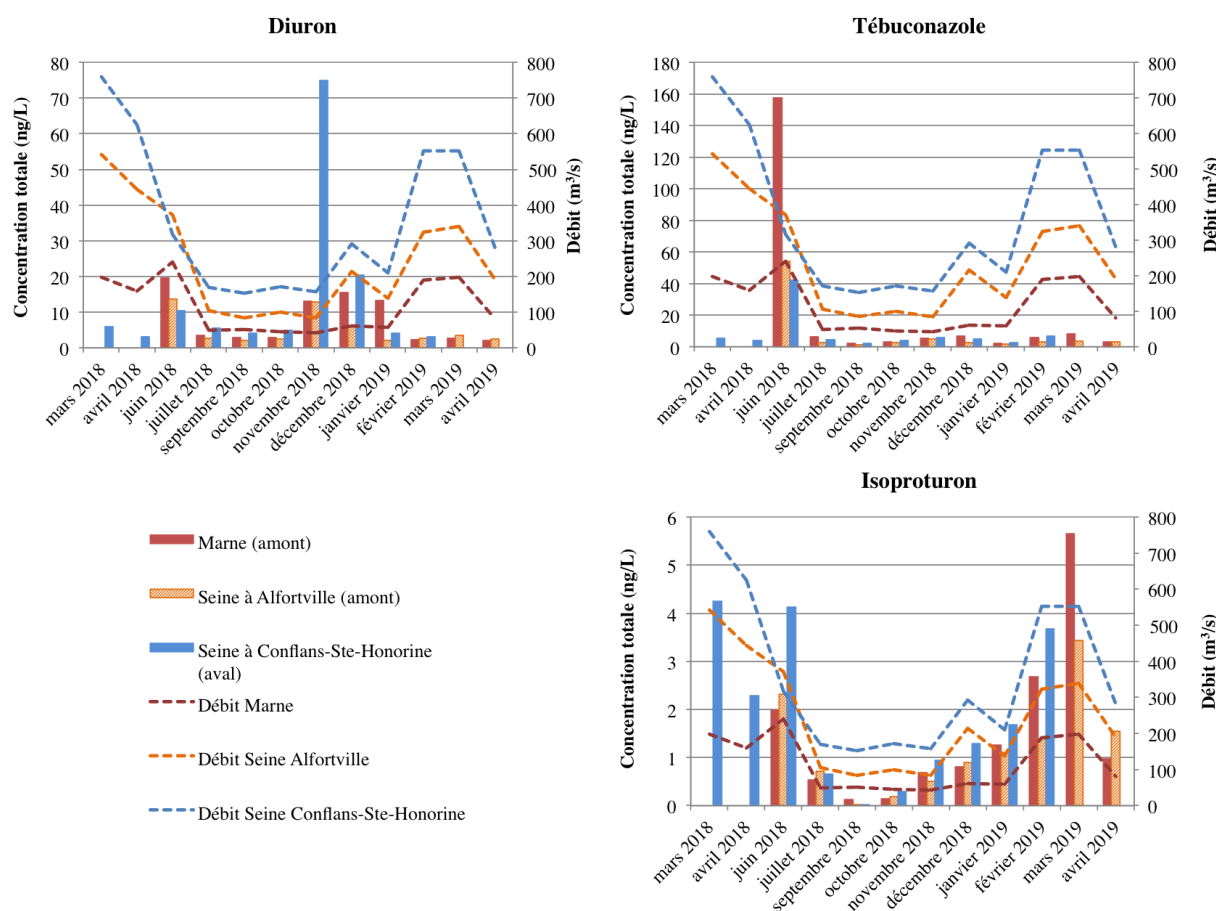


FIGURE 57 – Concentrations totales en diuron, tébuconazole et isoproturon mesurées dans les eaux de rivière en amont (entre juin 2018 et avril 2019) et en aval (entre mars 2018 et février 2019) de l'agglomération parisienne.

Les concentrations moyennes mesurées dans les eaux de surface sont proches de celles mesurées dans les rejets de la STEU Seine centre pour la plupart des biocides. Pour l'isoproturon, l'OIT, la DCOIT, la cybutryne, la terbuthylazine et le tébuconazole, aucune différence n'est observée. Pour le diuron, la MIT, les benzalkoniums, la carbendazime et le mécoprop, les concentrations sont inférieures dans les eaux de surface d'un facteur 1,5 à 7. Pour la BIT, la terbutryne et le thiabendazole, elles sont inférieures d'un facteur 5 à 14. Enfin, celles de l'IPBC peuvent être inférieures d'un facteur jusqu'à 46. En revanche, comparés au DO de Clichy, les niveaux de concentrations sont plus faibles d'un facteur supérieur à 10 pour huit composés (diuron, OIT, benzalkoniums, terbutryne, carbendazime et mécoprop), d'un facteur 5 à 20 pour cinq composés (isoproturon, BIT, CMIT, cybutryne et thiabendazole) et d'un facteur inférieur à 5 pour cinq composés (MIT, DCOIT, terbuthylazine, IPBC et tébuconazole).

Les concentrations trouvées dans la littérature ne concernent que les fractions dissoutes des échantillons. Seules les concentrations dissoutes seront donc comparées. Les études s'intéressent essentiellement aux composés également utilisés en tant que pesticides et, pour ces composés, les zones agricoles.

En France, les concentrations sont variables et s'échelonnent entre quelques ng/L et des valeurs

supérieures au $\mu\text{g/L}$. Blanchoud *et al.* (2004, 2007) et Botta *et al.* (2012) ont suivi des pesticides dans des cours d'eau franciliens et ont relevé d'importantes concentrations de diuron, d'isoproturon, de terbuthylazine et de mécoprop dépassant fréquemment 100 ng/L, valeurs plus élevées d'un ordre de grandeur que dans notre étude. Ces grandes différences peuvent être dues aux interdictions de certaines substances (diuron, isoproturon) et aux changements de pratiques, comme déjà mentionné à plusieurs reprises dans les chapitres précédents. La DRIEE suit la contamination des cours d'eau en Île-de-France par les polluants listés par la DCE et réalise aussi un suivi pesticides plus large. Des prélèvements réguliers de la Seine sont réalisés à Alfortville (station 03080660) et à Conflans-Ste-Honorine (station 03085000) et des prélèvements de la Marne sont réalisés à Charenton-le-Pont (station 03112480), localisations très proches des trois sites d'étude de notre travail. Pour les trois sites, les concentrations mesurées au cours des années 2016 et 2017 sont globalement du même ordre de grandeur que dans notre étude¹. Néanmoins, des pics de concentrations bien plus élevés (supérieures au $\mu\text{g/L}$) ont été relevés par la DRIEE en Marne en septembre 2017 pour le diuron, l'isoproturon, le tébuconazole et le mécoprop. Les concentrations de l'isoproturon (interdit depuis 2017 comme pesticide) sont plus élevées (22 ng/L en moyenne) que dans nos recherches. Celles de la terbuthylazine et de la carbendazime sont plus faibles (inférieures à la LQ, égale à 2 ng/L, pour la plupart des prélèvements). L'AESN a aussi suivi le diuron, l'isoproturon et la carbendazime dans les eaux du bassin Seine-Normandie². Les deux phénylurées ont été mesurées à des concentrations entre 0,01 et 2,1 $\mu\text{g/L}$ entre 2012 et 2015, avec des pics de concentration jusqu'à 15 $\mu\text{g/L}$. La carbendazime, rarement quantifiée, a été mesurée entre 2 et 440 ng/L. Concernant les autres substances biocides (isothiazolinones, benzalkoniums, IPBC), aucune concentration n'a été reportée dans les eaux de surface françaises à notre connaissance.

En Europe, et plus généralement dans le monde, la plupart des études se sont intéressées aux biocides également utilisés en tant que pesticides et, de fait, au milieu agricole. De la même manière qu'en France, les concentrations sont variables, allant de valeurs inférieures au ng/L à des valeurs supérieures au $\mu\text{g/L}$ (tableau 8, page 40). En milieu urbain, Wick *et al.* (2010) ont échantillonné des eaux de surface à proximité de rejets de STEU. La comparaison avec nos données montre qu'ils :

- n'ont jamais détecté l'OIT, la DCOIT et l'IPBC (LQ entre 1 et 5 ng/L),
- ont mesuré des concentrations du même ordre de grandeur pour la terbuthylazine (2-13 ng/L) et le tébuconazole (2-11 ng/L),
- ont mesuré des concentrations plus élevées pour le diuron (10-32 ng/L), l'isoproturon (8-113 ng/L), la terbutryne (6-169 ng/L), la cybutryne (1-11 ng/L), la carbendazime (18-94 ng/L), le thiabendazole (0,7-18) et le mécoprop (10-126 ng/L), parfois jusqu'à deux ordres de grandeur.

Concernant les benzalkoniums, Ding & Liao (2001), Ferrer & Furlong (2001) et Kreuzinger *et al.* (2007) ont échantillonné des eaux de surface en milieu urbain, en aval de rejets de STEU, et ont mesurés des concentrations allant de quelques ng/L à 55 $\mu\text{g/L}$. Les valeurs apparaissent très

1. Banque de données physico-chimiques Naïades, accessibles à <http://www.naiades.eaufrance.fr/acces-donnees#/physicochimie>

2. Guide pratique des micropolluants dans les eaux du bassin Seine-Normandie, Agence de l'Eau Seine-Normandie, 2018

variables d'une étude à l'autre, aussi il est hasardeux de tirer des conclusions sur la comparaison des concentrations avec nos données. Toutefois, nos résultats se situent dans la gamme des concentrations reportées.

Par ailleurs, Wicke *et al.* (2015) se sont intéressés à la présence de biocides dans une petite rivière en Allemagne par temps sec et temps de pluie. Les concentrations moyennes mesurées, principalement dues au temps de pluie, étaient plus élevées que dans notre étude : 50 ng/L pour le diuron et la terbutryne et 240 ng/L pour le mécoprop. L'OIT n'a été détectée que par temps de pluie à des concentrations pouvant atteindre jusqu'à 1,2 µg/L.

VI.3.1.2.3 Évolution des concentrations au cours des années : exemple des phénylurées

Concernant les biocides également utilisés en tant que pesticides, et en particulier pour les phénylurées (diuron et isoproturon), les concentrations ont été régulièrement mesurées par la DRIEE dans les eaux de surface de la Marne (Charenton-le-Pont) et de la Seine (Alfortville et Conflans-Ste-Honorine) depuis l'élaboration de la DCE. De ce fait, l'évolution des concentrations du diuron et de l'isoproturon, issues de la base de données Naiades¹, a été étudiée et les concentrations mesurées dans le cadre de ce travail ont été intégrées. Les résultats sont présentés sur les figures 58 et 59. Seules les valeurs au-dessus des LQ ont été reportées. Pour le diuron, la LQ est passée de 5 à 20 ng/L en 2012, valeur conservée jusqu'en 2016, ce qui explique le nombre plus faible de données sur la figure 58. Il est intéressant de noter que la plupart des concentrations reportées à cette période sont celles mesurées en aval de l'agglomération, les valeurs en amont étant souvent inférieures à la LQ, ce qui suggère un apport de l'agglomération parisienne. Les concentrations du diuron ont tendance à décroître avec le temps en raison de son interdiction en tant que pesticide en 2008. Néanmoins, même après plus de dix ans, cette molécule est toujours mesurée dans les eaux de surface avec des concentrations entre quelques ng/L et 100 ng/L pouvant s'expliquer par la persistance du composé dans les sols ou son utilisation en tant que biocide, notamment dans les matériaux de construction.

Concernant l'isoproturon, une tendance légèrement croissante est d'abord observée entre 2009 et 2016, probablement liée à l'interdiction du diuron, les deux composés ayant la même fonction herbicide. Puis, les concentrations mesurées dans les eaux chutent nettement, passant de valeurs comprises entre 10 et 1000 ng/L à des valeurs inférieures à 10 ng/L. Les valeurs mesurées dans le cadre de ce travail sont inférieures d'un ordre de grandeur à celles mesurées en 2017 par la DRIEE. L'isoproturon a, en effet, été interdit en tant que produit phytosanitaire en 2017.

1. Banque de données physico-chimiques Naiades, accessible à <http://www.naiades.eaufrance.fr/acces-donnees#/physicochimie>

Tableau 45 – Concentrations moyennes (min-max) des biocides d'intérêt dans les fractions dissoutes (D), particulières (P) et totales (T) des eaux de rivière en amont et en aval de l'agglomération parisienne.

Biocides	Marne à St-Maurice			Seine à Alfortville (amont)			Seine à Conflans-St-Honorine (aval)		
	D (ng/L)	P (µg/g)	T (ng/L)	D (ng/L)	P (µg/g)	T (ng/L)	D (ng/L)	P (µg/g)	T (ng/L)
Diuron	7,7 (2,1-20)	0,005 (<LD-0,012)	7,8 (2,1-20)	5,0 (2,0-14)	0,004 (<LD-0,015)	5,1 (2,1-14)	14 (3,1-75)	0,01 (<LD-0,05)	14 (3,1-75)
Isoproturon	1,4 (<LQ-5,6)	0,003 (<LQ-0,007)	1,5 (<LQ-5,7)	1,2 (<LD-3,4)	0,004 (<LQ-0,004)	1,2 (<LQ-3,4)	1,9 (<LD-4,2)	0,007 (<LQ-0,011)	1,9 (<LQ-4,2)
MIT	25 (<LD-100)	0,21 (<LD-1,1)	29 (<LQ-110)	29 (<LD-140)	0,43 (<LD-2,3)	33 (0,9-150)	38 (<LD-150)	0,51 (<LD-3,6)	42 (<LQ-168)
BIT	2,3 (<LQ-5,5)	0,012 (<LQ-0,029)	2,5 (<LQ-5,5)	2,1 (<LD-5,3)	0,015 (<LQ-0,045)	2,9 (<LQ-6,8)	6,3 (<LQ-11)	0,036 (<LQ-0,17)	6,6 (<LQ-11)
CMIT	<LQ	0,054 (<LD-0,3)	2,3 (<LD-4,7)	<LQ	0,076 (<LD-0,35)	2,7 (<LQ-5,8)	4,0 (<LD-12)	0,24 (<LD-1,9)	5,5 (<LQ-14)
OIT	0,5 (<LD-1,3)	0,005 (<LQ-0,012)	0,6 (<LQ-1,4)	0,4 (<LD-1,2)	0,004 (<LD-0,015)	0,5 (<LD-1,2)	0,8 (<LD-1,6)	0,012 (<LQ-0,063)	0,9 (<LQ-1,7)
DCOIT	0,8 (<LD-1,7)	<LQ	0,9 (<LD-1,7)	0,9 (<LD-2,9)	<LQ	1,0 (<LD-2,9)	5,1 (<LD-42)	0,003 (<LD-0,019)	5,1 (<LD-43)
BZK C12	160 (<LQ-570)	2,6 (0,018-24)	190 (9,7-580)	330 (21-1400)	5,0 (0,036-40)	370 (30-1400)	310 (<LQ-1600)	3,8 (<LQ-11)	350 (<LQ-1700)
BZK C14	29 (<LD-70)	0,13 (<LQ-0,87)	30 (<LQ-71)	34 (<LD-80)	0,88 (0,027-5,4)	46 (2,2-150)	48 (<LQ-130)	0,37 (<LQ-2,0)	54 (8,4-130)
BZK C16	8,6 (<LD-37)	0,043 (<LQ-0,12)	9,3 (<LQ-40)	5,6 (<LD-38)	0,074 (<LQ-0,15)	6,7 (<LQ-43)	6,1 (<LD-37)	0,042 (<LQ-0,13)	6,6 (<LQ-38)
Terbutryne	1,6 (<LQ-4,2)	0,004 (<LQ-0,010)	1,6 (0,25-4,3)	1,8 (0,43-3,6)	0,016 (<LQ-0,10)	1,9 (0,56-3,7)	3,6 (0,54-7,9)	0,006 (<LQ-0,010)	3,6 (0,58-8,0)
Cybutryne	0,062 (<LD-0,17)	<LQ	0,19 (<LD-1,0)	0,065 (<LD-0,20)	<LQ	0,095 (<LD-0,23)	0,34 (<LD-1,7)	<LQ	0,37 (<LD-1,8)
Terbutylazine	6,9 (0,72-51)	0,003 (<LQ-0,006)	7,0 (0,74-52)	3,4 (<LD-29)	0,003 (<LQ-0,008)	3,5 (0,023-29)	3,2 (<LQ-23)	0,007 (<LQ-0,041)	3,3 (0,13-23)
Carbendazime	7,8 (0,57-15)	0,004 (<LQ-0,009)	7,9 (0,66-15)	7,6 (0,56-17)	0,003 (<LQ-0,006)	7,6 (0,61-17)	7,8 (<LQ-15)	0,003 (<LD-0,006)	7,9 (0,19-16)
IPBC	2,1 (<LD-18)	0,053 (<LQ-0,15)	2,9 (<LQ-18)	<LD	0,068 (<LQ-0,16)	0,063 (<LQ-1,4)	<LD	0,086 (<LQ-0,17)	0,88 (<LQ-2,6)
Thiabendazole	1,3 (<LD-4,3)	0,004 (<LQ-0,012)	1,4 (<LQ-4,4)	1,0 (0,27-1,9)	0,005 (<LQ-0,016)	1,1 (0,30-2,0)	3,3 (0,71-9,9)	0,010 (<LQ-0,036)	3,4 (0,73-10)
Tébuconazole	19 (2,0-150)	0,014 (0,004-0,042)	20 (2,1-160)	7,8 (1,4-53)	0,011 (<LQ-0,034)	8,0 (1,4-54)	8,1 (2,3-41)	0,014 (0,002-0,063)	8,2 (2,4-42)
Mécoprop	6,3 (<LD-22)	<LQ	6,3 (<LD-22)	3,2 (<LD-9,5)	<LQ	3,2 (<LQ-9,5)	7,5 (<LD-25)	<LQ	7,5 (<LQ-25)

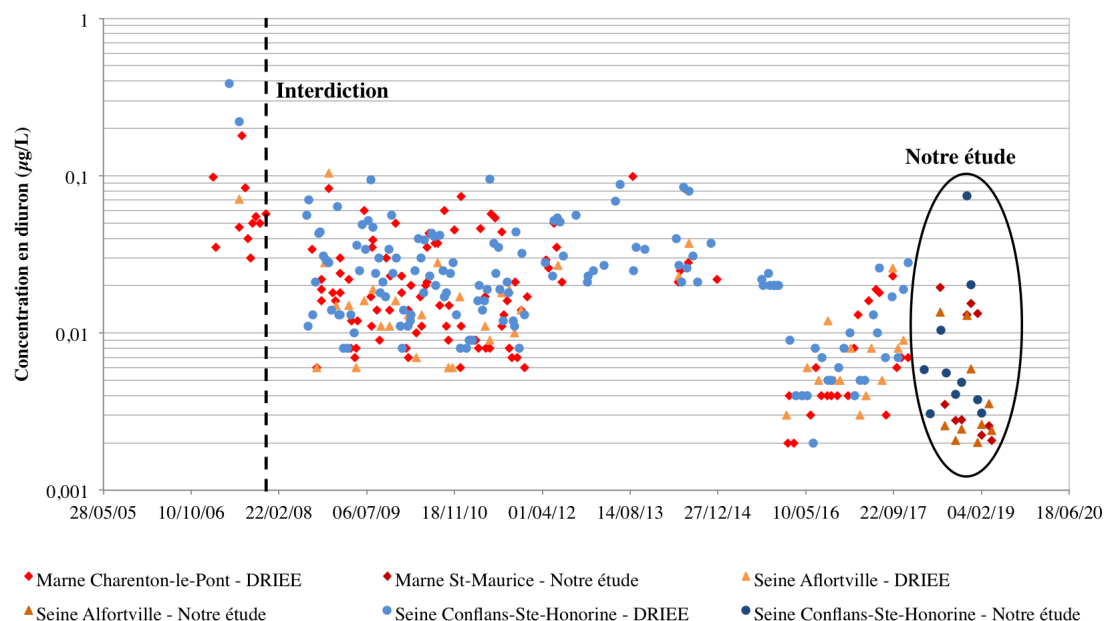


FIGURE 58 – Évolution de la concentration du diuron en fraction dissoute des eaux de surface de la Marne et de la Seine depuis 2005.

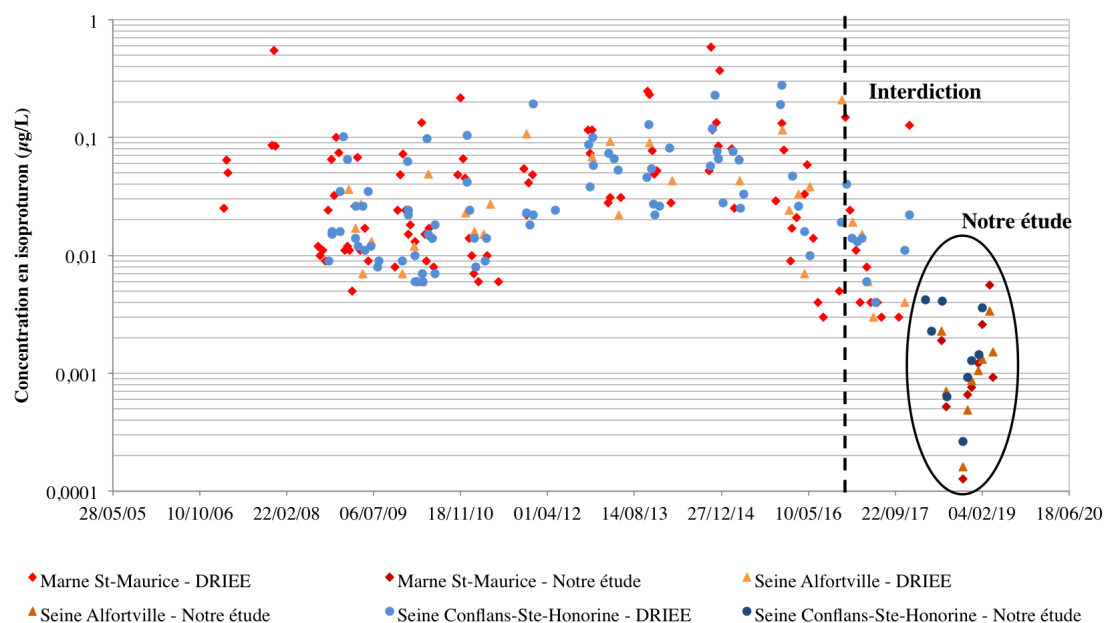


FIGURE 59 – Évolution de la concentration de l'isoproturon en fraction dissoute des eaux de surface de la Marne et de la Seine depuis 2005.

VI.3.1.2.4 Comparaison des concentrations en amont et en aval de l'agglomération parisienne

La figure 60 présente les concentrations totales moyennes (échelle logarithmique) mesurées à l'amont de l'agglomération parisienne (Marne à St-Maurice, Seine à Alfortville) et à l'aval (Seine

à Conflans-Ste-Honorine). **Compte-tenu de la variabilité temporelle des concentrations, aucune différence significative n'a été mise en évidence entre l'amont et l'aval (test statistique de Mann-Whitney).** La comparaison des concentrations moyennes est une première approche mais elle ne permet pas d'apporter des informations quant à la contribution des rejets de l'agglomération à la pollution de la Seine par les biocides. Comme évoqué précédemment, une comparaison plus fine des concentrations entre l'amont et l'aval nécessiterait, à l'échelle d'une campagne, le suivi d'une masse d'eau, prenant ainsi en compte les temps de transit entre les sites. Cela n'a pas pu être réalisé dans le cadre de ce travail. Par ailleurs, la comparaison des flux entre l'amont (somme des flux en Marne et en Seine à Alfortville) et l'aval, gommant les effets de dilution ou de concentration en fonction des conditions hydrologiques, est présentée au paragraphe VI.3.2 (page 197).

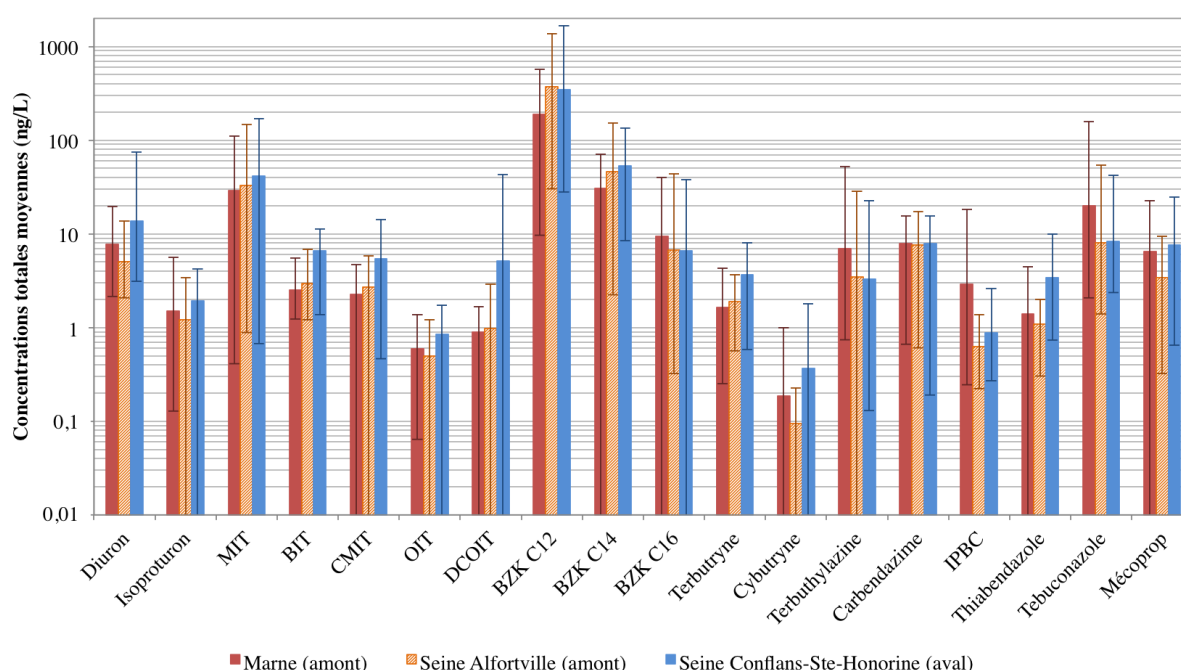


FIGURE 60 – Concentrations totales moyennes mesurées dans les eaux de rivière de l'agglomération parisienne (n=10). Les barres d'erreur représentent les valeurs minimales et maximales mesurées.

VI.3.1.2.5 Évaluation du risque environnemental

D'un point de vue réglementaire, seuls le diuron, l'isoproturon, la terbutryne et la cybutryne disposent de NQE. Ces dernières n'ont jamais été dépassées au cours des campagnes réalisées. Par ailleurs, la Directive européenne 98/83/EC¹ sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine a établi un seuil de 500 ng/L à ne pas dépasser pour la somme des pesticides. En extrapolant cette réglementation à l'ensemble des biocides étudiés dans ce travail, cette valeur a été dépassée en juin 2018 (Marne et Seine en amont), novembre 2018 (Seine en amont), décembre

1. Directive 98/83/CE du 03/11/98 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, JOCE L 330 du 5 décembre 1998 et rectifié par JOCE L 111 du 20 avril 2001

2018 (Seine amont et aval), janvier 2019 (Seine amont et aval) et mars 2019 (Marne), comme montré sur la figure 61 présentant les sommes des concentrations mesurées en Marne et en Seine à chaque campagne. Comme déjà mentionné au paragraphe VI.3.1.2.1 (page 182), ce sont les benzalkoniums qui sont en majorité responsables de ces dépassements. Le BZK C12 y contribue parfois à lui seul. Néanmoins, en juin 2018, les biocides également utilisés comme pesticide contribuent également de manière significative à la contamination de la Marne (269 ng/L pour seulement dix molécules, représentant 42 % de la concentration totale). La limite de la qualité des eaux brutes utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine a été fixée à 5 µg/L pour le total des pesticides. Cette valeur n'a jamais été dépassée au cours des campagnes réalisées.

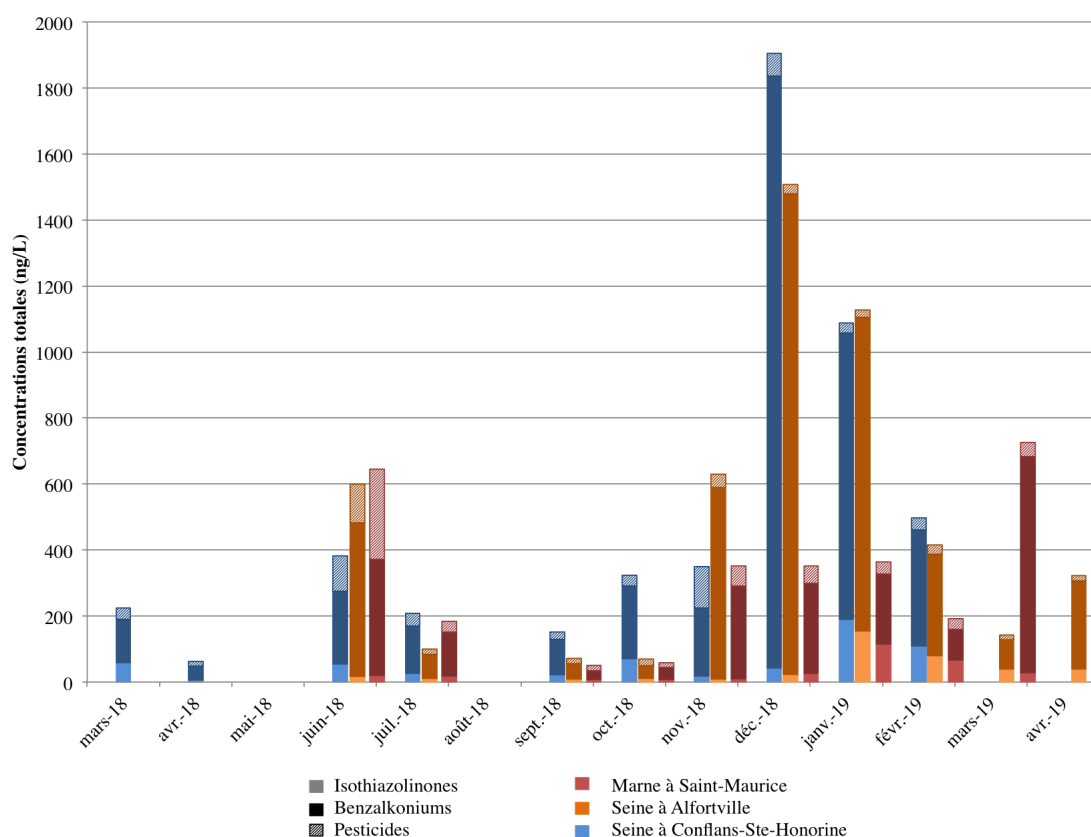


FIGURE 61 – Sommes des concentrations totales des biocides dans les eaux de rivière en amont et en aval de l'agglomération parisienne pour chaque campagne d'échantillonnage.

Afin d'évaluer le risque environnemental, les concentrations mesurées dans les eaux de rivière ont été comparées aux PNEC, concentration seuil en-dessous de laquelle il est supposé qu'un composé donné n'a aucun effet sur aucun organisme aquatique, selon les recommandations européennes sur l'évaluation du risque environnemental¹. Le quotient risque (QR) a été calculé selon l'équation VI.3.2.

1. Technical Guidance Document on Risk Assessment in Support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and Commission Regulation (EC) No1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances Part II, https://echa.europa.eu/documents/10162/16960216/tgdpart2_2ed_en.pdf

$$QR = \frac{C_{riviere}}{PNEC} \quad (VI.3.2)$$

Avec QR le quotient risque, $C_{riviere}$ la concentration dans la Marne ou dans la Seine en ng/L et la PNEC en ng/L.

Juksu *et al.* (2019) ont évalué le risque environnemental associé aux biocides (dont la BIT, la carbendazime et le thiabendazole) rejetés par les STEU dans des eaux de rivière en Thaïlande. Ils ont défini quatre niveaux de risque :

- Risque environnemental minimal : $QR < 0,01$;
- Risque environnemental faible : $0,01 < QR < 0,1$;
- Risque environnemental modéré : $0,1 < QR < 1$;
- Risque environnemental élevé : $QR > 1$.

Ces quatre niveaux de risque ont été appliqués sur les QR calculés dans notre étude. Les résultats sont présentés sur la figure 62 pour chaque biocide et chaque campagne. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 46. La répartition des biocides entre les différents niveaux de risque est la suivante :

- Risque environnemental minimal à faible : MIT, BIT, thiabendazole, tébuconazole et mécoprop,
- Risque environnemental faible à modéré : isoproturon, CMIT, OIT, BZK C16, terbutryne, cybutryne, terbuthylazine, et IPBC,
- Risque environnemental modéré à élevé : diuron, DCOIT, BZK C12, BZK C14 et carbendazime.

Seuls cinq biocides représentent un risque minimal à faible en raison de la valeur élevée de leurs PNEC. **Huit composés représentent un risque faible à modéré pour les populations aquatiques et cinq un risque modéré à élevé.** Parmi ces treize composés, la PNEC n'est jamais dépassée pour la carbendazime. Pour la DCOIT, le diuron et la cybutryne, elle n'est jamais dépassée en amont mais elle l'est en aval dans 10 % des échantillons pour la DCOIT et 20 % pour le diuron et la cybutryne. À l'inverse, la PNEC du BZK C16, supposée égale à celle du BZK C12, n'est dépassée qu'en amont dans 10 % des échantillons. Concernant les benzalkoniums C12 et C14, leurs fréquences de dépassement sont plus élevées, notamment à l'aval : 70 % en Marne, 80 % en Seine à l'amont et 90 % en Seine à l'aval pour le BZK C12 ; 30 % en Marne, 40 % en Seine à l'amont et 50 % en Seine à l'aval pour le BZK C14. **Bien que le test statistique de Mann-Whitney n'ait montré aucune différence entre l'amont et l'aval** (paragraphe VI.3.1.2.4, page 190), **ces composés semblent tout de même représenter un risque supérieur à l'aval qu'à l'amont et suggère un impact de l'agglomération parisienne sur la contamination du milieu pour ces composés.**

Contrairement à notre étude, Juksu *et al.* (2019) ont observé un risque faible à modéré pour la carbendazime et modéré à élevé pour le thiabendazole. En revanche, ils ont estimé un risque minimal à faible pour la BIT, comme dans notre étude. Par ailleurs, il est à noter que cette évaluation du risque ne se base que sur une approche mono-molécule et ne prend pas en

considération les potentiels effets perturbateurs endocriniens ou synergiques entre les composés (Adam *et al.*, 2009; Christen *et al.*, 2014; Hua & Relyea, 2014; Gandar *et al.*, 2017; Gamet-Payrastre & Lukowicz, 2017; Lukowicz *et al.*, 2018).

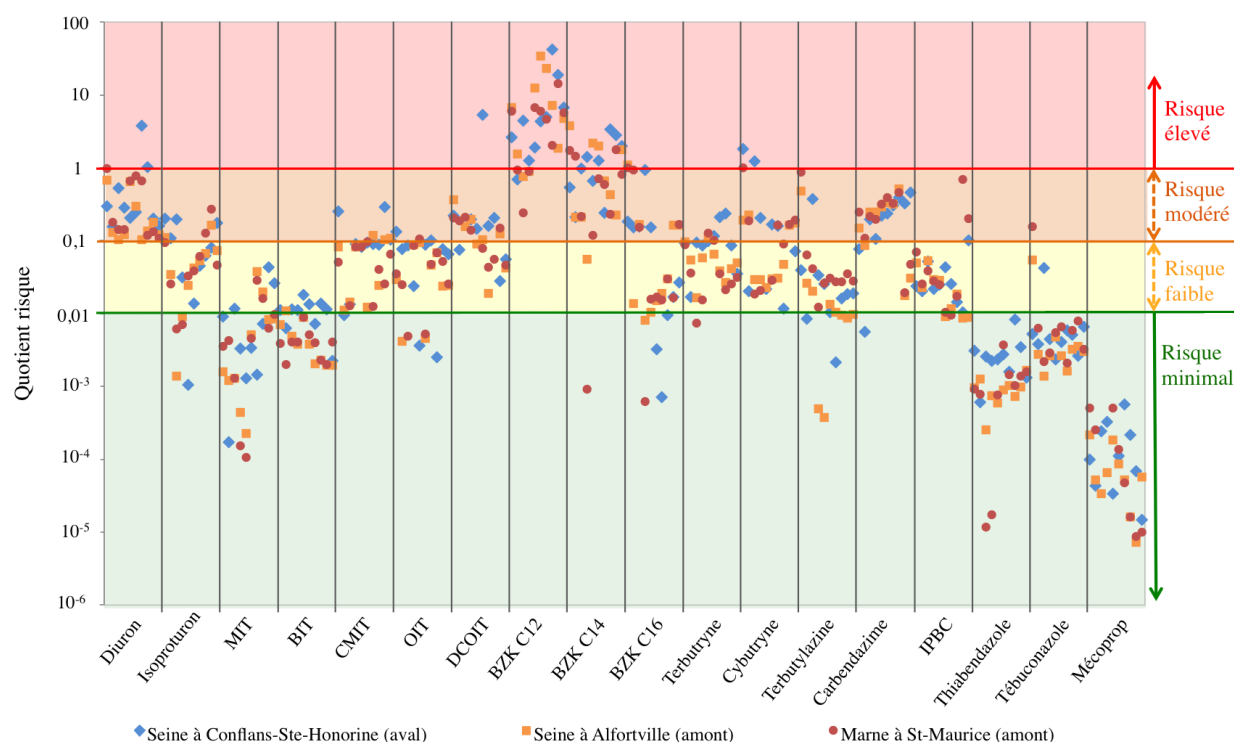


FIGURE 62 – Quotient risque calculé pour chaque biocide et à chacune des campagnes réalisées en Seine et en Marne.

VI.3.1.3 Répartition dissous-particulaire

La figure 63 présente les proportions moyennes de chaque biocide dans les fractions particulières au niveau des trois sites. Les valeurs sont également reportées en annexe B (page 255). À l'exception de quelques composés (CMIT, thiabendazole, isoproturon et terbutylazine), **les proportions particulières moyennes des biocides sont identiques pour les trois sites**. Les composés sont classés par ordre d'hydrophobicité croissante, représentée par le coefficient K_{ow} . Comme pour les eaux en entrée et sortie de STEU ou pour les RUTP, la répartition entre les deux phases ne semble pas être corrélée à l'hydrophobicité puisque les proportions particulières moyennes du composé le plus hydrophile (MIT) sont environ de 40 % en moyenne et celle du composé le plus hydrophobe (terbutryne) est proche de 8 %. Néanmoins, une tendance croissante est tout de même observée pour les composés ayant des $\log(K_{ow})$ entre 1,5 (carbendazime) et 3,2 (BZK C16). **La plupart des biocides ont des proportions particulières supérieures à 10 % en moyenne et sont retrouvés au moins une fois uniquement dans la fraction particulière de l'échantillon**. La contamination est majoritairement particulière pour la BIT, la cybutryne, l'IPBC et le BZK C16 pour l'ensemble des sites. Une importante variabilité temporelle a été observée (CV compris entre 50 % et 200 % pour la plupart des biocides).

De la même manière que pour les eaux usées brutes, les rejets de STEU et les RUTP, les coefficients de partage particules/eau (K_D) et carbone organique particulaire/eau (K_{oc}) ont été calculés. La figure 64 illustre les données pour les K_{oc} , en échelle logarithmique. Les valeurs moyennes de K_{oc} obtenues ont été calculées avec l'ensemble des valeurs pour les trois sites. Pour certains composés, les K_{oc} n'ont pas pu être déterminés en raison de leur absence dans l'une des deux fractions. Comme précédemment, les biocides ont été classés par ordre d'hydrophobicité croissante mais aucune tendance ne se dégage. Les valeurs oscillent en moyenne entre 3,5 (diuron) et 5,3 (BIT). Les CV sont compris entre 2 % (diuron) et 25 % (BZK C12).

Tableau 46 – Quotients risque moyens (min-max) calculés dans les eaux de rivière en amont et en aval de l'agglomération parisienne.

Biocides	PNEC (ng/L)	Quotient risque moyen (min-max)		
		Marne St-Maurice	Seine Afortville	Seine Conflans-Ste-Honorine
Diuron	20	0,39 (0,11-0,98)	0,25 (0,10-0,68)	0,68 (0,15- 3,7)
Isoproturon	21	0,07 (0,01-0,27)	0,06 (<0,01-0,16)	0,09 (<0,01-0,20)
MIT	3900	0,01 (<0,01-0,03)	0,01 (<0,01-0,04)	0,01 (<0,01-0,04)
BIT	nd	-	-	-
CMIT	49	0,05 (<0,01-0,10)	0,06 (<0,01-0,12)	0,11 (0,01-0,29)
OIT	13	0,05 (<0,01-0,11)	0,04 (<0,01-0,09)	0,07 (<0,01-0,13)
DCOIT	8	0,11 (<0,01-0,21)	0,12 (<0,01-0,36)	0,64 (<0,01- 5,3)
BZK C12	40	4,8 (0,24- 14)	9,4 (0,76- 34)	8,7 (0,70- 42)
BZK C14	40*	0,76 (<0,01- 1,8)	1,2 (0,06- 3,8)	1,3 (0,21- 3,4)
BZK C16	40*	0,23 (<0,01- 1,0)	0,17 (0,01- 1,1)	0,16 (<0,01-0,94)
Terbutryne	34	0,05 (0,01-0,13)	0,06 (0,02-0,11)	0,11 (0,02-0,23)
Cybutryne	1	0,19 (<0,01- 1,0)	0,09 (0,02-0,22)	0,37 (<0,01-0,37)
Terbutylazine	60	0,12 (0,01-0,87)	0,06 (<0,01-0,48)	0,07 (<0,01-0,38)
Carbendazime	34	0,23 (0,02-0,46)	0,22 (0,02-0,51)	0,23 (0,01-0,46)
IPBC	26	0,11 (0,01-0,70)	0,02 (0,01-0,05)	0,03 (0,01-0,10)
Thiabendazole	1200	<0,01	<0,01	<0,01
Tébuconazole	1000	0,02 (<0,01-0,16)	0,01 (<0,01-0,05)	0,021 (<0,01-0,04)
Mécoprop	44000	<0,01	<0,01	<0,01

nd : non disponible.

*Pour les BZK C14 et C16, les PNEC n'étant pas disponibles, le calcul a été réalisé avec la valeur de la PNEC du BZK C12.

Les valeurs en gras sont les valeurs supérieures ou égales à 1 et les composés en gras sont ceux pour lesquels la PNEC a été dépassée au moins une fois.

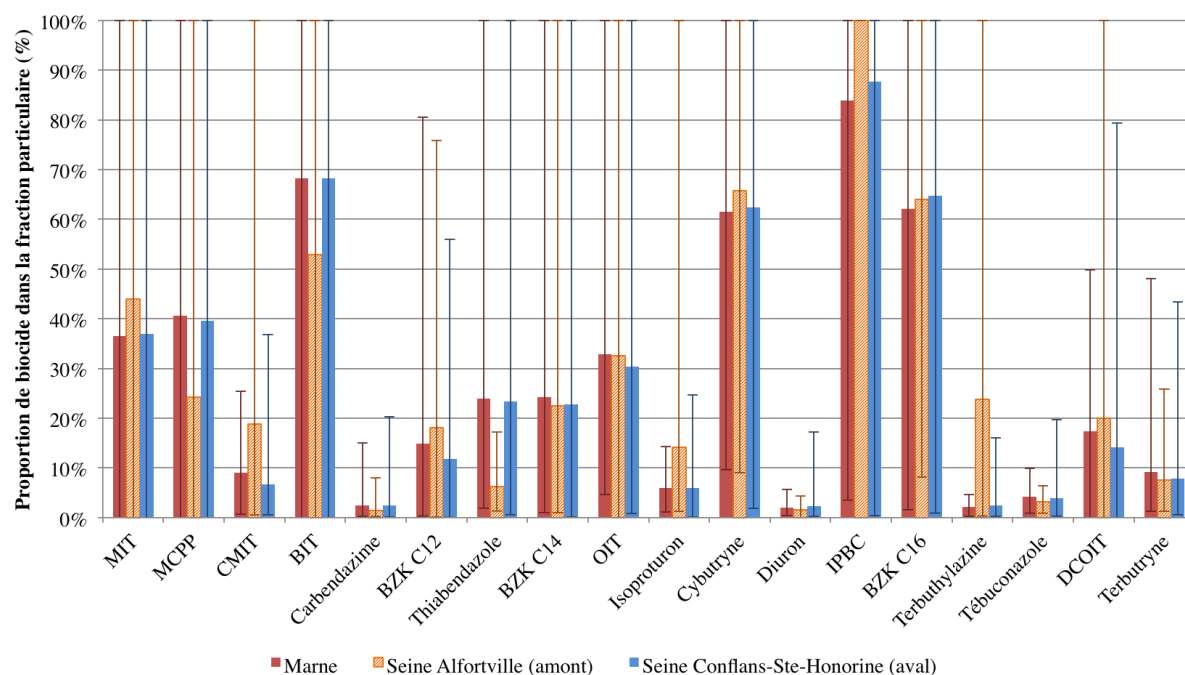


FIGURE 63 – Proportions particulières moyennes des biocides dans les échantillons d’eaux de surface de la Marne et de la Seine (n=10). Les barres d’erreur représentent les valeurs minimales et maximales calculées.

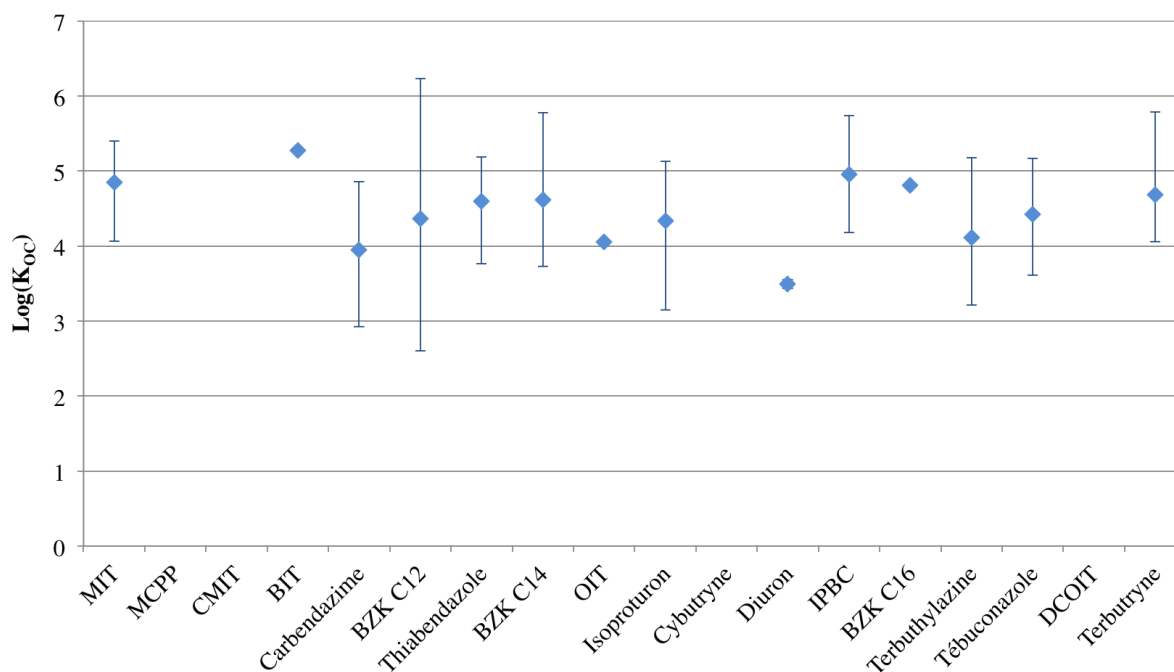


FIGURE 64 – Coefficients de partage carbone organique particulaire/eau (K_{oc}) moyens dans les eaux de surface de la Marne et de la Seine, représentés en échelle logarithmique. Les barres d’erreur représentent les valeurs minimales et maximales calculées.

VI.3.2 Flux de biocides transitant en Seine

VI.3.2.1 Évolution des flux de biocides dans la Marne et la Seine au cours de l'année

Les flux de biocides transitant en Marne et en Seine ont été estimés pour chacune des campagnes (calcul décrit au paragraphe V.2.3.4.1, page 145). La figure 65 présente les résultats obtenus pour l'isoproturon, la BIT, la terbutryne, le diuron, le BZK C12, et le tébuconazole. Les évolutions temporelles des flux des autres biocides sont fournies en annexe D (page 261). Ces six biocides illustrent les deux cas de figure rencontrés :

1. Les flux de certains biocides (isoproturon, isothiazolinones, terbutryne et carbendazime) suivent globalement le débit de la Seine en amont et en aval de l'agglomération parisienne, ce qui suggère des apports constants dans les cours d'eau (rejets de STEU par exemple).
2. De la même manière que pour les concentrations, des pics de flux ont été observés au cours de certaines campagnes. Des valeurs plus élevées ont été observées en amont de l'agglomération parisienne au cours du mois de juin 2018 pour le diuron, les benzalkoniums, la terbutryne, la terbuthylazine, le tébuconazole et le mécoprop, d'un facteur 2 (BZK C12) à 9 (terbuthylazine) par rapport à la valeur moyenne. Les prélèvements en amont ont été réalisés deux jours après une pluie de 78 mm. Il est donc probable que ces flux plus élevés en amont soient liés aux précipitations, donc au lessivage de sols agricoles dans le cas des biocides aussi utilisés en tant que pesticides et aux RUTP (lessivage des toitures recouvertes de tuiles pour les benzalkoniums, lixiviation des biocides à partir des matériaux de construction).

Un autre pic a été observé en aval en novembre et/ou décembre 2018 à la suite de faibles pluies (28 mm du 10 au 12 novembre et 17 mm du 1^{er} au 5 décembre) pour le diuron, le BZK C12, la terbutryne, le thiabendazole et le mécoprop, dont les flux sont supérieurs d'un facteur 2 à 5 par rapport à la valeur moyenne. Des déversements ont eu lieu les 11 et 12 novembre à Clichy (279000 m³), à La Briche (83000 m³) et au sein de Paris (1600 m³). De plus faibles déversements ont eu lieu du 2 au 5 décembre à La Briche (13400 m³) et au sein de Paris (41500 m³).

Globalement, les flux ne sont pas constants au cours de l'année. Ils peuvent varier en fonction du débit du cours d'eau ou des conditions climatiques. Le lessivage des sols en amont et des surfaces urbaines par temps de pluie semblent contribuer à la contamination du milieu récepteur.

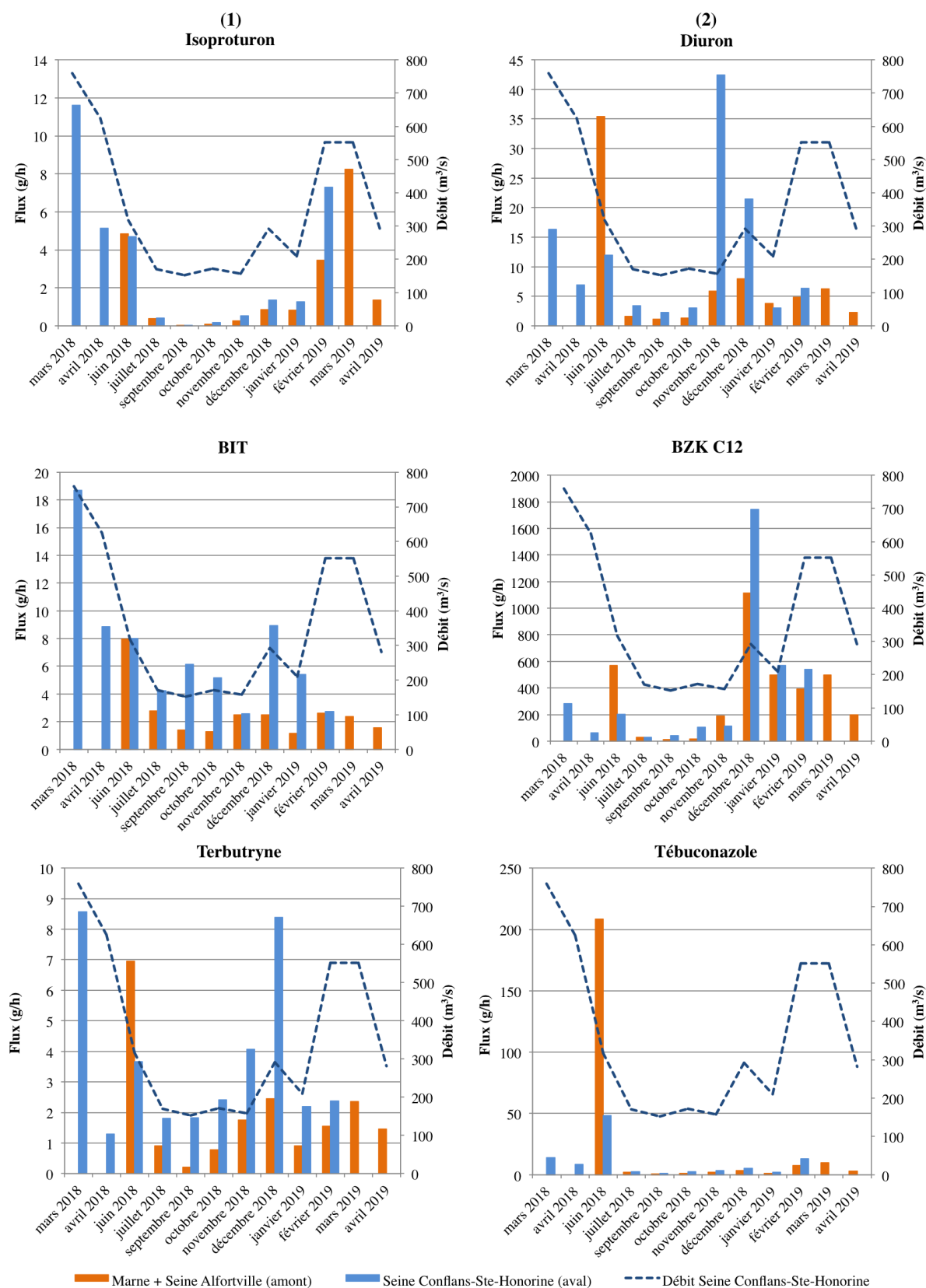


FIGURE 65 – Flux estimés dans les eaux de rivière de l'agglomération parisienne pour chaque campagne (juin 2018 - avril 2019 en amont et mars 2018 - février 2019 en aval) de (1) l'isoproturon, la BIT et la terbutryne, dont les flux suivent globalement le débit de la rivière et (2) du diuron, du BZK C12 et du tébuconazole, pour lesquels des pics de flux ont été observés.

VI.3.2.2 Comparaison des flux de biocides en amont et en aval de l'agglomération parisienne

Pour certains biocides (isothiazolinones, terbutryne et thiabendazole), les flux estimés en aval de l'agglomération parisienne sont systématiquement supérieurs à ceux en amont. Pour le diuron, les benzalkoniums et le mécoprop, ils sont également régulièrement supérieurs à ceux en amont ce qui suggère un apport de l'agglomération parisienne à la contamination du milieu récepteur. Néanmoins, n'ayant pas tenu compte du temps de parcours de l'eau entre les points de prélèvement amont et aval, ces comparaisons mensuelles ne donnent qu'une première estimation de l'apport de l'agglomération parisienne. En effet, concernant les prélèvements du mois de juin 2018, la comparaison des flux amont/aval pourrait laisser penser à une dilution des biocides par l'agglomération parisienne, et donc par les eaux déversées en Seine. Or, il a été montré au chapitre VI.2 précédent (page 166) que les DO étaient contaminés par les biocides d'intérêt à des concentrations supérieures à celles mesurées dans les eaux de surface (d'un facteur 10 ou plus pour le diuron, les benzalkoniums, la terbutryne et le mécoprop) et d'importants déversements ont eu lieu les 5-6 juin (146200 m³ pour Clichy, 326500 m³ pour La Briche et 65600 m³ pour les DO parisiens) ainsi que les 11-12 juin (141700 m³ pour Clichy, 742400 m³ pour La Briche et 217000 m³ pour les DO parisiens).

De ce fait, les moyennes des flux de biocides à l'amont (Marne à St-Maurice + Seine à Alfortville) et à l'aval (Seine à Conflans-Ste-Honorine) de l'agglomération parisienne ont été calculées pour chaque biocide (paragraphe V.2.3.4.1, page 126) et comparées. Les valeurs obtenues sont présentées sur la figure 66 (échelle logarithmique) et dans le tableau 47.

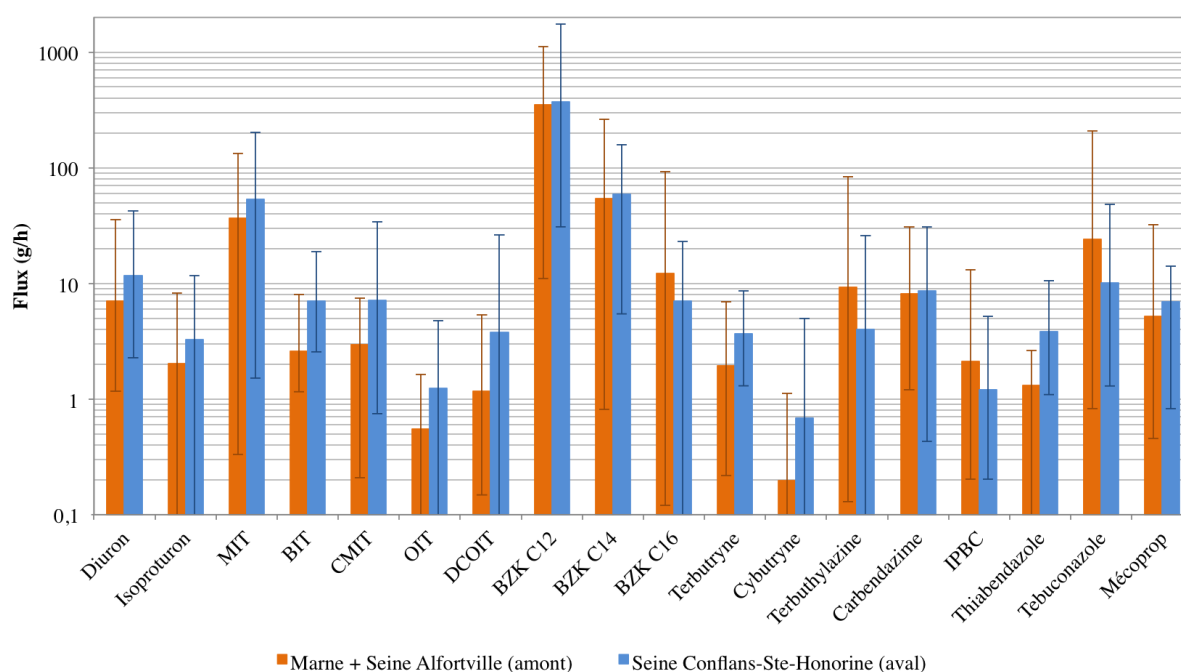


FIGURE 66 – Flux moyens estimés dans les eaux de rivière de l'agglomération parisienne (n=10). Les barres d'erreur représentent les valeurs minimales et maximales estimées.

Tableau 47 – Flux moyens (min-max) estimés en rivière en amont et en aval de l'agglomération parisienne.

Biocides	Flux moyens (min-max) en g/h			
	Amont			Aval
	Marne	Seine Alfortville	Marne+Seine	Seine Conflans
Diuron	3,1 (0,46-17)	4,0 (0,63-18)	7,1 (1,2-35)	12 (2,3-42)
Isoproturon	0,86 (0,02-4,0)	1,2 (0-4,2)	2,0 (0,03-8,2)	3,3 (0,01-12)
MIT	11 (0,06-42)	25 (0,27-90)	37 (0,33-130)	53 (1,5-200)
BIT	0,78 (0,22-2,1)	1,8 (0,64-5,9)	2,6 (1,2-8,0)	7,1 (2,6-19)
CMIT	0,78 (0-2,2)	2,2 (0-6,2)	3,0 (0,21-7,5)	7,1 (0,75-34)
OIT	0,22 (0,01-0,60)	0,33 (0-1,0)	0,55 (0,01-1,6)	1,2 (0,03-4,8)
DCOIT	0,36 (0-1,4)	0,80 (0-3,9)	1,2 (0,15-5,3)	3,8 (0-26)
BZK C12	89 (1,8-410)	260 (9,2-1100)	350 (11-1100)	370 (31-1700)
BZK C14	15 (0,01-60)	39 (0,81-200)	54 (0,81-260)	59 (5,5-160)
BZK C16	4,6 ($<0,01$ -35)	7,5 (0,12-58)	12 (0,12-93)	7,0 (0,02-23)
Terbutryne	0,60 (0,05-2,6)	1,3 (0,17-4,4)	1,9 (0,22-7,0)	3,7 (1,3-8,6)
Cybutryne	0,12 (0-0,86)	0,08 (0,01-0,26)	0,20 (0,01-1,1)	0,69 (0-4,9)
Terbuthylazine	5,1 (0,12-45)	4,2 (0,01-38)	9,3 (0,13-84)	4,0 (0,07-26)
Carbendazime	2,9 (0,47-11)	5,2 (0,72-20)	8,1 (1,2-31)	8,6 (0,43-31)
IPBC	1,7 (0,05-13)	0,42 (0,15-1,7)	2,1 (0,20-13)	1,2 (0,20-5,2)
Thiabendazole	0,52 ($<0,01$ -1,2)	0,80 (0,09-1,5)	1,3 (0,09-2,6)	3,8 (1,3-11)
Tébuconazole	15 (0,41-140)	8,9 (0,42-72)	24 (0,83-210)	10 (1,3-48)
Mécoprop	2,7 (0-19)	2,5 (0,39-13)	5,2 (0,46-32)	6,9 (0,82-14)

Pour la terbuthylazine et l'IPBC, les flux moyens sont supérieurs en amont. Pour le BZK C12, le BZK C14 et la carbendazime, les flux moyens sont du même ordre de grandeur dans les deux cas. Pour les autres biocides (13 biocides parmi les 18 recherchés), les flux moyens estimés en aval sont supérieurs à ceux en amont, ce qui suggère une contribution de l'agglomération parisienne à la contamination de la Seine.

Afin de vérifier ces résultats, **un test statistique de Mann-Whitney a été réalisé** (comme décrit au paragraphe V.2.3.6, page 148) **et a montré une différence significative pour la BIT, la terbutryne et le thiabendazole. Les flux de ces trois composés sont donc, en moyenne, significativement supérieurs en aval de l'agglomération parisienne.** Concernant les autres biocides, les différences ne sont pas significatives entre l'amont et l'aval de l'ag-

glomération parisienne. Les points de prélèvement en amont sont proches de Paris et sont situés après les rejets des STEU Seine amont (2 618 000 équivalent habitants) et Marne aval (500 000 équivalent habitants). De fait, les faibles différences de flux observées entre l'amont et l'aval de l'agglomération peuvent être expliquées par un effet de l'agglomération déjà présent au niveau des deux sites en amont de Paris.

En milieu urbain, les principales voies d'introduction dans le milieu sont les rejets de STEU et les RUTP. La comparaison des flux déversés, à l'échelle de l'évènement, en Seine par temps sec et temps de pluie avec les flux de biocides transitant en Seine est une première approche pour évaluer l'impact des déversements sur la contamination de la Seine, ce qui est l'objet du prochain chapitre (page 209).

VI.3.3 Ce qu'il faut retenir sur la contamination des eaux de surface en amont et en aval de l'agglomération parisienne

Les résultats présentés dans ce chapitre 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.

De même, les concentrations totales mesurées étaient en moyenne inférieures à 10 ng/L 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. 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). Afin d'évaluer le risque environnemental, les concentrations mesurées dans la rivière ont été mises en regard des PNEC, en première approche. 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).

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).

Chapitre VI.4

Origines et transferts des biocides déversés dans le milieu récepteur

Ce chapitre se focalise sur les origines des biocides déversés dans le milieu aquatique récepteur de l'agglomération parisienne, soit la Seine entre Alfortville et Conflans-Ste-Honorine. Tout d'abord, les sources de biocides dans les DO (eaux usées vs. eaux pluviales) ont été discriminées grâce (i) à la comparaison des concentrations mesurées dans les eaux usées de temps sec et dans le DO de Clichy par temps de pluie et (ii) à l'étude de l'évolution de la concentrations des biocides dans les rejets du DO de Clichy en fonction de la proportion d'eaux pluviales. Dans ce chapitre, seules les données du DO de Clichy ont été considérées. Ce dernier est, en effet, plus représentatif de l'agglomération parisienne que le DO de Vincennes-Charenton, en raison de son importance (bassin versant plus grand et contrasté, volumes déversés plus importants). Par ailleurs, la comparaison des concentrations dans les eaux usées et les eaux de DO nécessite que ces eaux soient issues de bassins versants comparables, ce qui est le cas pour le DO de Clichy et la STEU Seine centre.

Ce chapitre est aussi dédié aux transferts des biocides vers la Seine par temps sec et temps de pluie. Les flux rejetés de manière continue par temps sec par la STEU Seine centre et les flux déversés par temps de pluie par le DO de Clichy à l'échelle de l'évènement ont été estimés. Ces flux ont été comparés aux flux transitant en Seine afin d'évaluer la contribution de ces rejets à la contamination du milieu récepteur. Afin de prioriser les voies d'introduction des biocides dans la Seine, les flux ont été extrapolés à l'échelle annuelle et à l'échelle de l'agglomération parisienne. Les flux annuels déversés par les STEU Seine aval et Seine centre ont été comparés aux flux déversés par les DO de Clichy, de La Briche et de Paris.

VI.4.1 Origines des biocides dans les déversoirs d'orage

VI.4.1.1 Comparaison des concentrations dans les eaux usées et les rejets de DO

Afin de discriminer les origines des biocides dans les DO (eaux usées vs. eaux pluviales), une première approche a consisté en la comparaison des concentrations mesurées dans les eaux usées brutes de temps sec de la STEU Seine centre avec celles mesurées dans les rejets de DO de

Clichy. Avant d'être envoyées à la STEU Seine centre, une partie des eaux usées transitent par la station de pré-traitement de Clichy. De ce fait, les eaux unitaires rejetées par le DO de Clichy par temps de pluie et celles en entrée de la STEU Seine centre sont issues de bassins versants comparables et une comparaison temps de pluie/temps sec a été réalisée. Elle est présentée sur la figure 67. Des tests statistiques de comparaison ont été conduits et les résultats sont présentés dans le tableau 48. Trois cas se distinguent :

1. Les concentrations totales moyennes dans les eaux usées sont significativement supérieures à celles dans les échantillons de DO pour la MIT et la BIT, ce qui suggère une dilution des eaux usées par les eaux pluviales. Ces composés sont, en effet, très utilisés dans les produits d'usage domestique. Wieck *et al.* (2016) ont inventorié les substances biocides présentes dans près de 3000 produits (produits d'entretien, cosmétiques et pesticides) de 131 foyers en Allemagne. Parmi les substances les plus retrouvées sont présentes la MIT et la BIT (dans environ 500 et 350 produits, respectivement).
2. Les concentrations totales moyennes dans les eaux usées ne sont pas significativement différentes de celles dans les échantillons de DO pour la CMIT, la DCOIT, les benzalkoniums, l'IPBC et le thiabendazole. Ces résultats suggèrent des apports équivalents à la contamination des DO par les eaux usées et les eaux pluviales. Ces biocides ont, en effet, de multiples utilisations aussi bien domestiques que dans les matériaux de construction. Par exemple, le thiabendazole est utilisé dans les matériaux de construction (TP 7, 8, 9, 10 du RPB) mais il est également utilisé comme additif alimentaire (E 233) ou comme vermifuge pour les animaux. De la même manière, les benzalkoniums sont utilisés dans les produits d'hygiène humaine ou vétérinaire (TP 1, 3), dans les désinfectants de surface (TP 2), dans les produits alimentaires (TP 4), dans les matériaux de construction (TP 8, 10) ou encore dans les produits anti-mousse pour toitures (Van de Voorde, 2012). Wieck *et al.* (2016) les ont retrouvés dans plus de 100 produits domestiques.
3. Les concentrations totales moyennes mesurées dans les eaux usées sont significativement inférieures à celles dans les échantillons de DO pour le diuron, l'isoproturon, l'OIT, la terbutryne, la cybutryne, la terbuthylazine, la carbendazime, le tébuconazole et le mécoprop, ce qui suggère un apport des eaux pluviales plus important que celui des eaux usées à la contamination des DO. Il est intéressant de noter que ces composés sont des biocides également utilisés en tant que pesticides, à l'exception de l'OIT, et sont couramment utilisés dans les matériaux de façades ou de toitures.

La plupart des composés, à l'exception de la MIT et de la BIT, semblent donc être présents majoritairement dans les eaux pluviales ou de manière équivalente dans les eaux pluviales et les eaux usées. Ces résultats résultent de leurs utilisations diverses en milieu urbain, aussi bien dans les matériaux de construction que dans les produits ménagers, cosmétiques, alimentaires, vétérinaires, etc.

Bollmann *et al.* (2014a) se sont intéressés aux origines des biocides dans les eaux usées unitaires de temps de pluie en les comparant avec celles de temps sec. De la même manière que dans notre étude, le mécoprop, l'isoproturon, la terbutryne, la carbendazime et le diuron étaient principalement liés au temps de pluie. Le tébuconazole était émis de la même manière dans les

deux cas alors que dans le cas de notre étude, il est principalement lié au temps de pluie. Ils ont supposé que la présence du tébuconazole dans les eaux usées de temps était liée aux rejets inappropriés de formulations pesticides.

VI.4.1.2 Évolution de la concentration dans les DO en fonction de la proportion d'eaux pluviales

La seconde approche pour discriminer les origines des biocides dans les DO a concerné l'évolution des concentrations des biocides dans chaque échantillons de DO en fonction de la proportion d'eaux pluviales estimée à partir de la conductivité (paragraphe V.2.3.5, page 146). La figure 68 présente quelques exemples et les évolutions des autres biocides sont présentées en annexe E (page 264). Cette figure illustre les tendances observées :

- Les concentrations de diuron et de carbendazime augmentent avec la proportion d'eaux pluviales dans le DO. C'est également le cas de l'isoproturon, de la terbutryne, du tébuconazole et du mécoprop. Cette tendance croissante suggère un apport majoritaire des eaux pluviales à la contamination des DO et est cohérente avec les conclusions du paragraphe précédent.
- Aucune tendance n'est observée pour la MIT, la CMIT, l'OIT, la DCOIT, le BZK C16, la cybutryne et la terbuthylazine, ce qui laisse penser que les niveaux de contamination des eaux usées et pluviales par ces composés seraient du même ordre de grandeur.
- Les concentrations de la BIT, des benzalkoniums C12 et C14, du thiabendazole et de l'IPBC diminuent lorsque la proportion d'eaux pluviales augmente dans le DO, ce qui suggère une dilution des eaux usées par les eaux pluviales et donc un apport plus conséquent des eaux usées à la contamination des DO. Néanmoins, à l'exception de la BIT et de l'IPBC, les tendances décroissantes ne sont pas clairement marquées.

En comparaison des conclusions du paragraphe précédent, les résultats obtenus pour le diuron, l'isoproturon, la terbutryne, la carbendazime, le tébuconazole et le mécoprop sont cohérents, avec un apport majoritaire des eaux pluviales, ainsi que ceux de la BIT, avec un apport majoritaire des eaux usées.

Des tests statistiques de corrélation ont été réalisés afin de confirmer ces observations. Les résultats sont présentés dans le tableau 49. **Seules les concentrations du diuron, de la BIT et de l'IPBC sont significativement corrélées à la proportion d'eaux pluviales, de manière positive pour le diuron et négative pour les deux autres substances. La plupart des biocides semblent donc être transportés à la fois par les eaux pluviales et les eaux usées.**

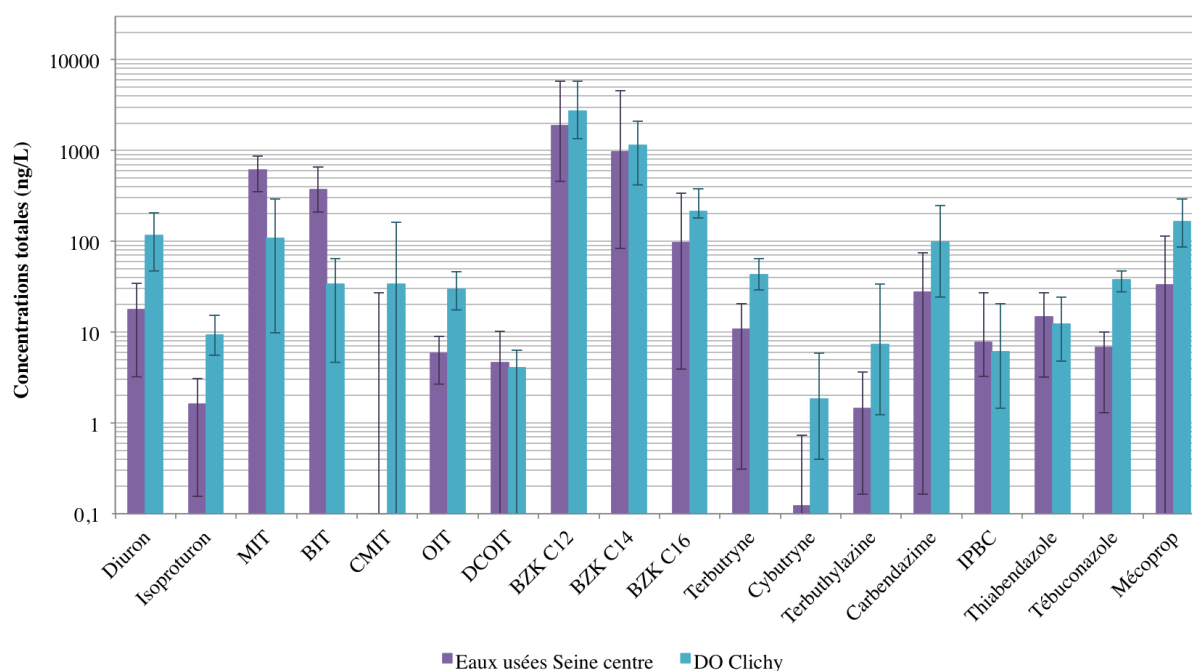


FIGURE 67 – Comparaison des concentrations totales moyennes dans les eaux usées de la STEU Seine centre par temps sec (n=6) et dans les eaux de DO de Clichy (n=8).

Tableau 48 – Résultats des tests statistiques pour la comparaison des concentrations dans les eaux usées de temps sec (EU) et dans les échantillons de DO de Clichy

Biocides	Normalité (Shapiro-Wilk)		Test-F p-valeur	Égalité		
	p-valeur EU	p-valeur DO		Test	p-valeur	Conclusion
Diuron	0,5154	0,113	0,0039	Mann-Whitney	0,0024	DO > EU
Isoproturon	0,9729	0,1102	0,0078	Mann-Whitney	0,0024	DO > EU
MIT	0,8474	0,1816	0,1156	Test-t	3,9E-5	DO<EU
BIT	0,3478	0,3291	6,1E-5	Mann-Whitney	0,0024	DO<EU
CMIT	2,07E-5	7,06E-5	-	Mann-Whitney	0,1129	Égalité
OIT	0,3832	0,1427	0,0047	Mann-Whitney	0,0024	DO > EU
DCOIT	0,9502	0,2081	0,1960	Test-t	0,7019	Égalité
BZK C12	0,0121	0,08732	-	Mann-Whitney	0,0814	Égalité
BZK C14	0,0002	0,4903	-	Mann-Whitney	0,0814	Égalité
BZK C16	0,0074	1,5E-5	-	Mann-Whitney	0,2200	Égalité
Terbutryne	0,9949	0,4362	0,2844	Test-t	6,5E-5	DO > EU
Cybutryne	2,07E-5	0,0014	-	Mann-Whitney	0,0056	DO > EU
Terbutylazine	0,2456	0,00014	-	Mann-Whitney	0,0452	DO > EU
Carbendazime	0,3615	0,0552	0,0502	Test-t	0,0332	DO > EU
IPBC	0,0001	0,0049	-	Mann-Whitney	0,3329	Égalité
Thiabendazole	0,9114	0,5733	0,4999	Test-t	0,5235	Égalité
Tébuconazole	0,1526	0,4841	0,1117	Test-t	8,9E-7	DO > EU
Mécoprop	0,0466	0,1063	-	Mann-Whitney	0,0147	DO > EU

Les valeurs en gras sont les p-valeurs inférieures à 0,05.

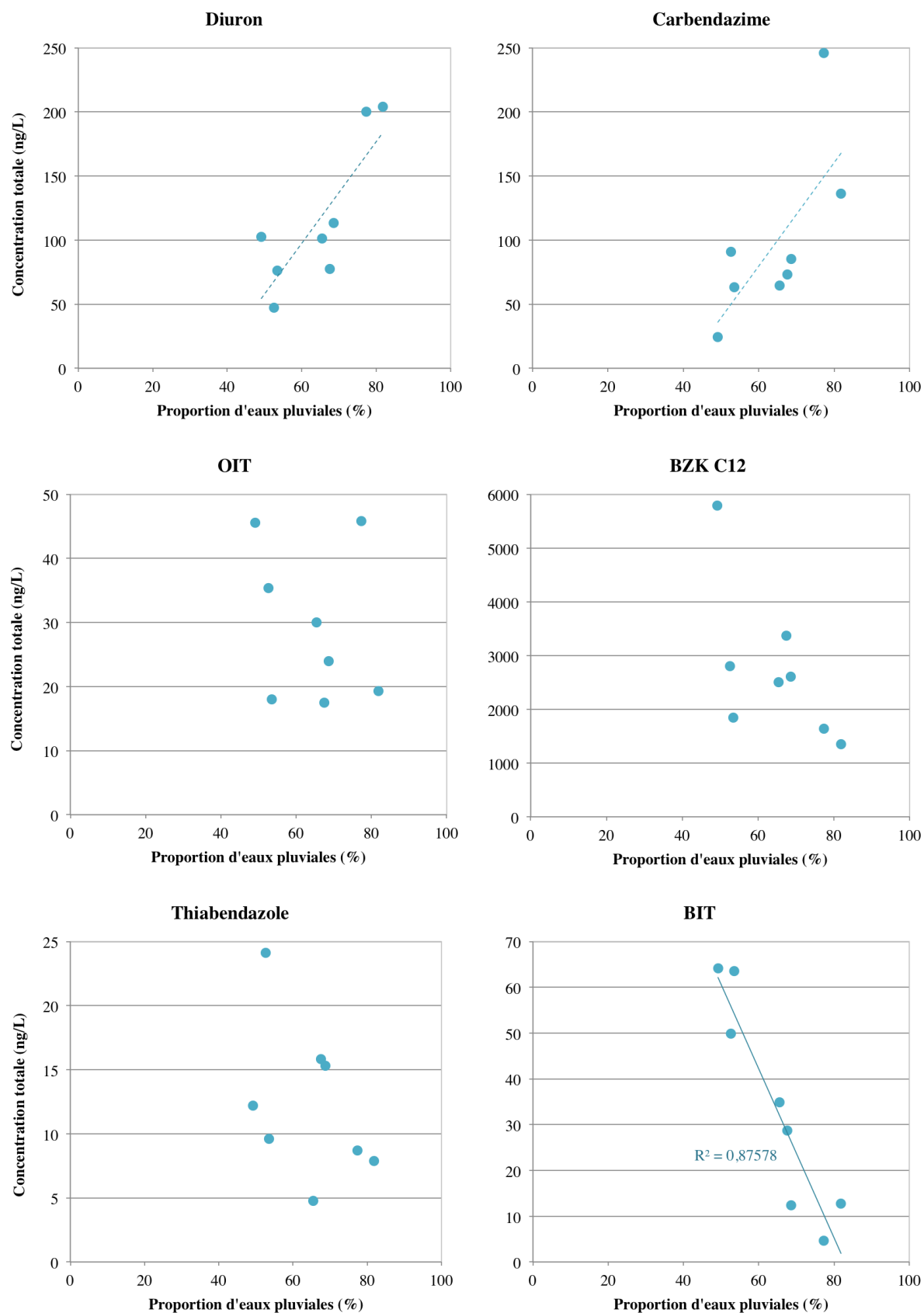


FIGURE 68 – Évolution des concentrations totales du diuron, de la carbendazime, de l'OIT, du BZK C12, du thiabendazole et de la BIT mesurées dans les échantillons de DO en fonction de la proportion d'eaux pluviales.

Tableau 49 – Tests statistiques de corrélation entre la concentration totale de chaque biocide dans les échantillons de DO de Clichy et la proportion d’eaux pluviales.

Biocides	Normalité (Shapiro-Wilk)	Corrélation		
	p-valeur	Test	p-valeur	Conclusion
Diuron	0,113	Pearson	0,0143	Corrélées
Isoproturon	0,1102	Pearson	0,2581	Non corrélées
MIT	0,1816	Pearson	0,3000	Non corrélées
BIT	0,3291	Pearson	0,0006	Corrélées
CMIT	7,06E-5	Spearman	0,1750	Non corrélées
OIT	0,1427	Pearson	0,5610	Non corrélées
DCOIT	0,2081	Pearson	0,3739	Non corrélées
BZK C12	0,08732	Pearson	0,08218	Non corrélées
BZK C14	0,4903	Pearson	0,0938	Non corrélées
BZK C16	1,5E-5	Spearman	0,3894	Non corrélées
Terbutryne	0,4362	Pearson	0,1743	Non corrélées
Cybutryne	0,0014	Spearman	0,7941	Non corrélées
Terbuthylazine	0,00014	Spearman	0,6646	Non corrélées
Carbendazime	0,0552	Pearson	0,05009	Non corrélées
IPBC	0,0049	Spearman	0,02178	Corrélées
Thiabendazole	0,5733	Pearson	0,3106	Non corrélées
Tebuconazole	0,4841	Pearson	0,2906	Non corrélées
Mécoprop	0,1063	Pearson	0,5099	Non corrélées

Le tableau 50 présente les tendances observées pour les biocides, basées sur l’ensemble des résultats précédents, même si elles n’ont pas toujours été confirmées par les tests statistiques. La plupart des biocides également utilisés en tant que pesticides semblent principalement liés au temps de pluie (diuron, isoproturon, terbutryne, carbendazime, tébuconazole et mécoprop). L’utilisation de pesticides en agglomération parisienne étant très limitée voire quasi nulle depuis des années, ces composés sont vraisemblablement mesurés dans les DO en raison de leur utilisation dans les matériaux de construction et de leur lixiviation par temps de pluie. Les apports des eaux usées et des eaux pluviales semblent être équivalents pour la CMIT, l’OIT, la DCOIT, les benzalkoniums, la cybutryne, la terbuthylazine et le thiabendazole en raison de leur utilisation mixte, dans les produits d’usage domestique (ménagers, cosmétiques, alimentaires, etc.) et dans les matériaux de construction. Enfin, la MIT, la BIT et l’IPBC semblent être majoritairement véhiculés par les eaux usées en raison de leur grande utilisation dans les produits domestiques.

Tableau 50 – Évolution de la concentration totale de chaque biocide dans les échantillons de DO de Clichy en lien avec la proportion d’eaux pluviales.

Tendance croissante (EP > EU)	Aucune tendance (EP = EU)	Tendance décroissante (EP < EU)
Diuron*	CMIT	MIT
Isoproturon	OIT	BIT*
Terbutryne	DCOIT	IPBC*
Carbendazime	BZK C12-C16	
Tébuconazole	Cybutryne	
Mécoprop	Terbuthylazine	
	Thiabendazole	

* indique que la corrélation a été confirmée par un test statistique.

VI.4.2 Flux de biocides rejetés en Seine par temps sec et temps de pluie à l'échelle de l'évènement

VI.4.2.1 Flux de biocides rejetés en Seine par la STEU Seine centre

Les flux de biocides rejetés dans la Seine par la STEU Seine centre par temps sec ont été calculés (comme décrit au paragraphe V.2.3.4.2, page 145) et comparés aux flux transitant en Seine dans le but d'évaluer l'impact des rejets de cette STEU sur la contamination du milieu aquatique récepteur. Comme les flux en Seine ne sont pas constants au cours de l'année et qu'aucune campagne de prélèvement n'a été réalisée en Seine au moment des déversements, les flux des rejets ont donc été comparés au minimum, à la moyenne et au maximum des flux transitant en Seine à l'amont de l'agglomération parisienne. Les valeurs moyennes des flux obtenues sont reportées dans le tableau 51. La figure 69 présente les flux des deux composés prédominants dans les eaux usées (la MIT et le BZK C12) pour chaque campagne. Les autres figures sont présentées en annexe F (page 267). Trois niveaux de flux ont été observés :

- Les flux de la MIT, du BZK C12 et du BZK C14 sont supérieurs à 1 g/h en moyenne.
- Les flux du diuron, de la BIT, du BZK C16, de la terbutryne, de la carbendazime, du thiabendazole et du mécoprop sont compris entre 0,1 et 1 g/h en moyenne.
- Les flux de l'isoproturon, de la CMIT, de l'OIT, de la DCOIT, de la cybutryne, de la terbuthylazine, de l'IPBC et du tébuconazole sont inférieurs à 0,1 g/h en moyenne.

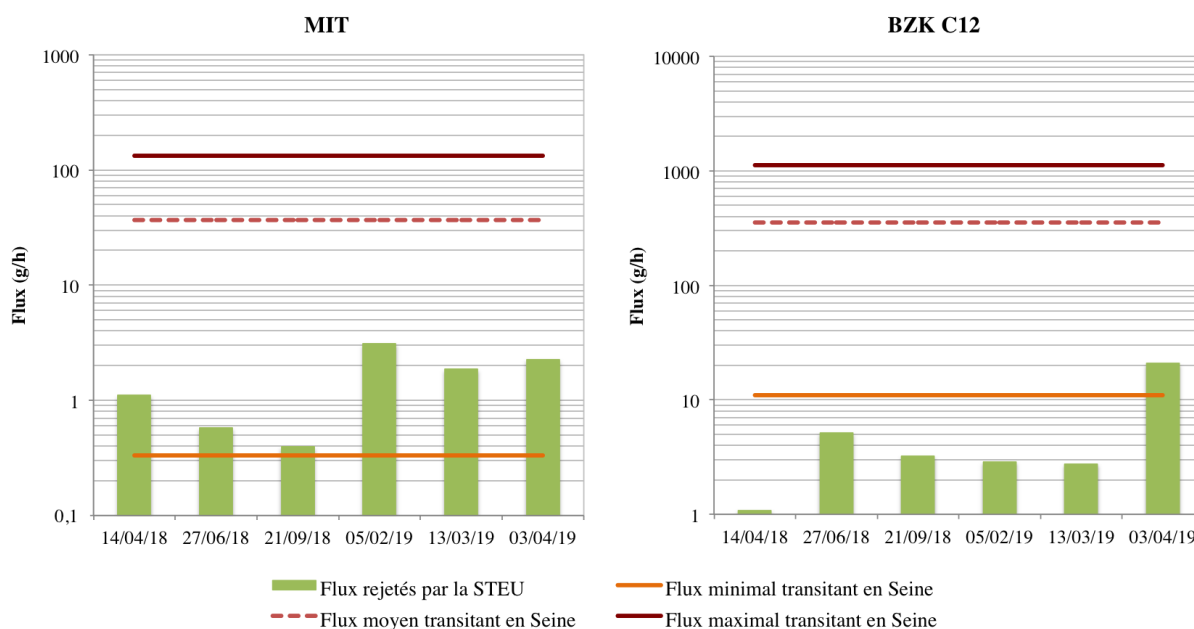


FIGURE 69 – Flux déversés en Seine par la STEU Seine centre au cours des six campagnes d'échantillonnage et comparaison aux flux moyen, minimal et maximal transitant en Seine pour la MIT et le BZK C12 (échelle logarithmique).

De la même manière que pour les concentrations, les flux sont variables d'une campagne à une autre. Les fréquences de dépassement du flux minimal, moyen et maximal transitant en Seine sont reportées dans le tableau 51. Pour neuf biocides, le flux minimal en Seine est dépassé par celui rejeté par la STEU : ceux de la MIT et du thiabendazole le sont systématiquement, celui du BZK C14 l'est pour la moitié des campagnes et ceux de l'isoproturon, de l'OIT, du BZK C12, du BZK C16, de la terbutryne ou du mécoprop le sont dans 17 % à 33 % des cas. Les flux moyens et maximaux transitant en Seine ne sont jamais dépassés pour l'ensemble des composés.

Tableau 51 – Fréquences de dépassement du flux transitant en Seine par le flux rejeté par la STEU Seine centre par temps sec.

Biocides	Flux moyens déversés en Seine par la STEU Seine centre en g/h (min-max)	Fréquences de dépassement du flux transitant en Seine		
		Flux minimal	Flux moyen	Flux maximal
Diuron	0,25 (0,07-0,37)	-	-	-
Isoproturon	0,01 (0,001-0,04)	17 %	-	-
MIT	1,6 (0,39-3,1)	100 %	-	-
BIT	0,32 (0,19-0,54)	-	-	-
CMIT	0,04 (0,006-0,09)	-	-	-
OIT	0,01 (0,001-0,02)	33 %	-	-
DCOIT	0,02 (0,006-0,04)	-	-	-
BZK C12	6,0 (1,1-21)	17 %	-	-
BZK C14	1,5 (0,17-4,9)	50 %	-	-
BZK C16	0,14 (0,006-0,70)	33 %	-	-
Terbutryne	0,20 (0,10-0,45)	33 %	-	-
Cybutryne	0,001 (0-0,01)	-	-	-
Terbuthylazine	0,01 (0,0003-0,02)	-	-	-
Carbendazime	0,20 (0,03-0,45)	-	-	-
IPBC	0,04 (0,003-0,11)	-	-	-
Thiabendazole	0,19 (0,11-0,34)	100 %	-	-
Tébuconazole	0,08 (0,04-0,20)	-	-	-
Mécoprop	0,22 (0-0,81)	17 %	-	-

- indique qu'il n'y a eu aucun dépassement (0 %).

VI.4.2.2 Flux de biocides rejetés en Seine par le DO de Clichy

Les flux de biocides déversés dans la Seine par le DO de Clichy ont été calculés (comme décrit au paragraphe V.2.3.4.2, page 145) et comparés aux flux transitant en Seine afin d'évaluer l'impact ponctuel des DO sur la contamination du milieu récepteur. De la même manière que pour les rejets de STEU, les flux ont été comparés aux valeurs minimales, moyennes et maximales du flux transitant en Seine en raison de la variabilité observée au cours de l'année. Les valeurs moyennes obtenues sont reportées dans le tableau 52. Trois niveaux de flux ont été observés :

- Les flux des benzalkoniums sont supérieurs à 10 g/h en moyenne. Le flux le plus important est celui du BZK C12 (104 g/h), puis celui du BZK C14 (42 g/h) et enfin celui du BZK C16 (11 g/h).
- Les flux du diuron, de la MIT, de la BIT, de la CMIT, de la terbutryne, de la carbendazime, du tébuconazole et du mécoprop sont compris entre 1 et 10 g/h en moyenne.
- Les flux de l'isoproturon, de la DCOIT, de la cybutryne, de la terbuthylazine, de l'IPBC et du thiabendazole sont inférieurs à 1 g/h en moyenne.

Comme pour les concentrations mesurées dans les DO, les flux sont variables d'un déversement à un autre. Les flux du diuron, de la carbendazime, de l'OIT, de la terbutryne, du BZK C12 et la BIT estimés pour chaque campagne sont présentés sur la figure 70, à titre d'exemples. Les autres figures sont fournies en annexe G (page 270). Comme illustré sur cette figure, les flux les plus élevés de diuron, d'isoproturon, de BZK C16, de terbutryne, de carbendazime, de tébuconazole et de mécoprop ont été obtenus au cours des déversements des 23 mai et 10 juin 2018. Ils correspondent à deux événements pour lesquels les proportions d'eaux pluviales étaient parmi les plus élevées (81 % et 86 % respectivement). Pour la terbuthylazine, la carbendazime, le tébuconazole et le mécoprop, les flux les plus faibles ont été obtenus lorsque les proportions d'eaux pluviales étaient les plus faibles (entre 53 % et 58 %). Ces observations confirment la contribution plus importante des eaux pluviales que des eaux usées à la contamination des DO pour ces composés. Pour les autres, aucune tendance n'a été observée.

Les fréquences de dépassement du flux minimal, moyen et maximal transitant en Seine sont reportées dans le tableau 52. Contrairement aux rejets de STEU, les flux minimaux transitant en Seine sont dépassés pour tous les biocides au minimum deux fois. Ils sont très régulièrement dépassés (≥ 75 %) pour le diuron, l'isoproturon, la MIT, la CMIT, l'OIT, la DCOIT, les benzalkoniums, la terbutryne, la cybutryne, la carbendazime, le thiabendazole, le tébuconazole et le mécoprop. Les fréquences sont légèrement plus faibles (50 %) pour la terbuthylazine et l'IPBC, et la BIT a une fréquence de dépassement de 25 %. Pour la moitié des composés, le flux moyen en Seine est occasionnellement dépassé : 75 % pour l'OIT, 38 % pour le mécoprop, 25 % pour le diuron, le BZK C14, le BZK C16, la terbutryne, la cybutryne et la carbendazime et 13 % pour la CMIT. Enfin, le flux maximal est dépassé pour trois composés seulement (OIT, terbutryne et mécoprop) dans moins de 25 % des déversements échantillonnés. Pour ces trois biocides, les flux sont dépassés au cours de l'événement du 23 mai 2018. Parmi les déversements échantillonnés, il correspond au deuxième événement le plus important en termes de proportion d'eaux pluviales et au troisième en termes de volume déversé, mais c'est au cours de cet événement que le débit de pointe le plus élevé ($64 \text{ m}^3/\text{s}$) a été observé, représentant près de 20 % du débit de la Seine

en amont.

Bien que les flux moyens en amont et en aval de l'agglomération parisienne ne soient pas significativement différents pour la plupart des biocides, le DO de Clichy semble contribuer à la contamination de la Seine. Par comparaison avec les rejets de la STEU Seine centre, le DO de Clichy présente un impact ponctuel plus important sur cette contamination.

Tableau 52 – Fréquences de dépassement du flux transitant en Seine par le flux déversé par le DO de Clichy.

Biocides	Flux moyens déversés en Seine par le DO de Clichy en g/h (min-max)	Fréquences de dépassement du flux transitant en Seine		
		Flux minimal	Flux moyen	Flux maximal
Diuron	6,7 (0,62-23)	88 %	25 %	-
Isoproturon	0,50 (0,05-1,8)	100 %	-	-
MIT	4,1 (0,55-11)	100 %	-	-
BIT	1,0 (0,41-2,4)	25 %	-	-
CMIT	1,1 (0-3,8)	75 %	13 %	-
OIT	1,5 (0,15-5,3)	100 %	75 %	25 %
DCOIT	0,16 (0-0,47)	100 %	-	-
BZK C12	104 (15-189)	100 %	-	-
BZK C14	42 (6,0-100)	100 %	25 %	-
BZK C16	11 (1,6-43)	100 %	25 %	-
Terbutryne	2,2 (0,24-7,4)	100 %	25 %	13 %
Cybutryne	0,08 (0,01-0,22)	88 %	25 %	-
Terbuthylazine	0,31 (0,03-1,1)	50 %	-	-
Carbendazime	6,5 (0,51-28)	75 %	25 %	-
IPBC	0,21 (0,03-0,48)	50 %	-	-
Thiabendazole	0,53 (0,08-1,2)	88 %	-	-
Tébuconazole	1,7 (0,32-4,0)	75 %	-	-
Mécoprop	8,4 (1,9-34)	100 %	38 %	13 %

- indique qu'il n'y a eu aucun dépassement (0 %).

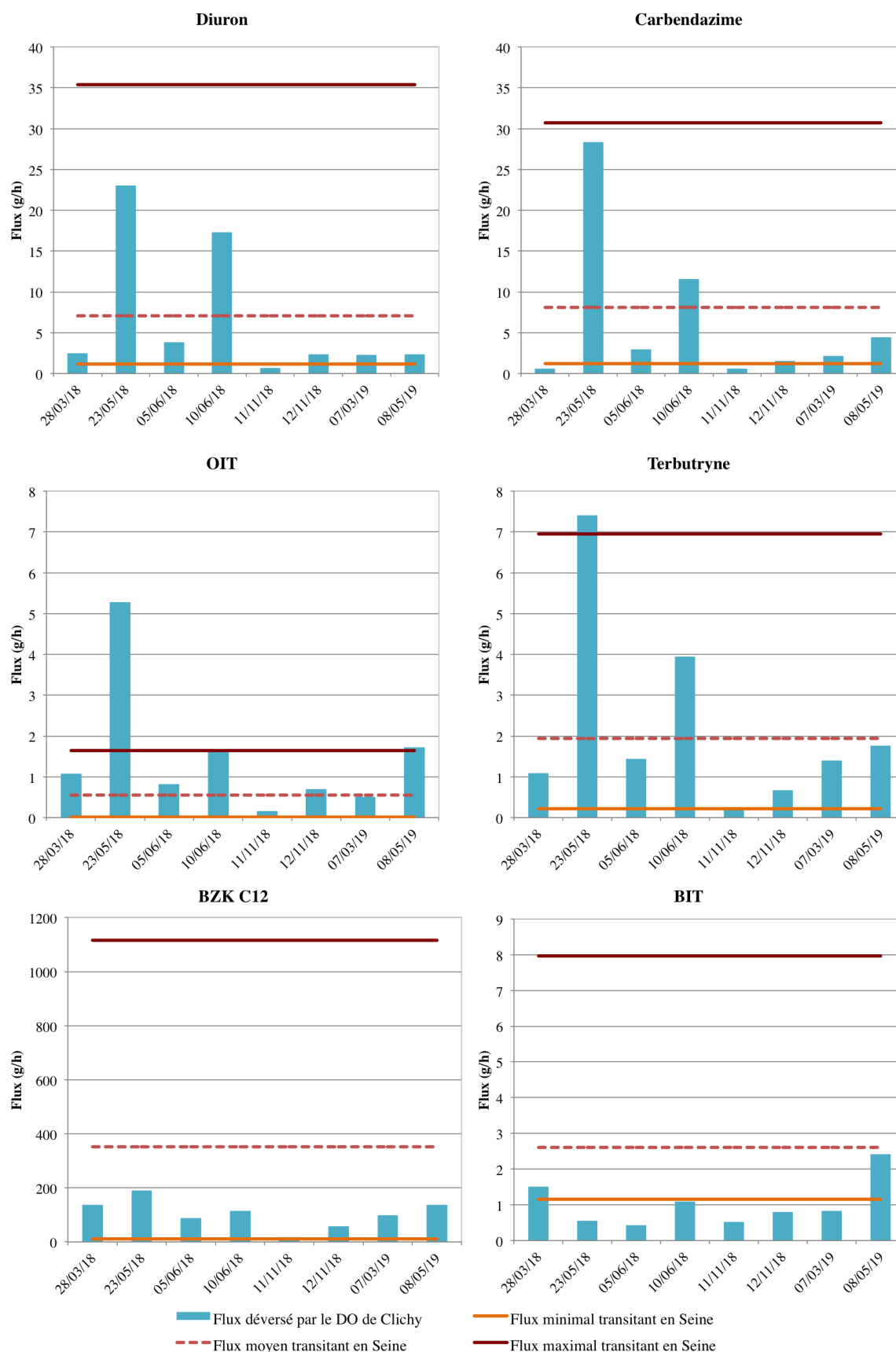


FIGURE 70 – Flux déversés en Seine par le DO de Clichy au cours des huit évènements échantillonnés et comparaison aux flux moyen, minimal et maximal transitant en Seine pour le diuron, la carbendazime, l'OIT, la terbutryne, le BZK C12 et la BIT.

VI.4.3 Flux de biocides rejetés en Seine par temps sec et temps de pluie à l'échelle annuelle et de l'agglomération parisienne

Le paragraphe VI.4.2 (page 209) a montré que les déversements en Seine par temps de pluie à Clichy avaient un impact ponctuel sur la contamination de la Seine par les biocides, le flux minimal transitant en Seine étant systématiquement dépassé par le flux de biocides rejetés, le flux moyen occasionnellement dépassé et le flux maximal plus rarement dépassé. Les rejets de la STEU Seine centre semblent avoir un impact ponctuel moindre sur la contamination de la Seine par temps sec puisque les flux en Seine ne sont qu'occasionnellement dépassés pour la plupart des composés. Cependant, il est délicat de comparer ces rejets en Seine à l'échelle ponctuelle et locale. De ce fait, les flux annuels de biocides déversés en Seine entre le point de prélèvement à l'amont (Alfortville) et à l'aval (Conflans-Ste-Honorine) ont été estimés en extrapolant les mesures réalisées. Les résultats obtenus pour la STEU Seine centre ont été extrapolés à la STEU Seine aval et ceux obtenus pour le DO de Clichy ont été extrapolés aux DO parisiens et de La Briche. Les flux annuels rejetés par les STEU ont été calculés à partir des concentrations moyennes, minimales et maximales dans les eaux usées échantillonnées dans ce travail et des volumes totaux rejetés en 2018 par les deux STEU. Les flux annuels déversés par les DO ont été calculés à partir des concentrations moyennes, minimales et maximales dans les rejets de DO échantillonnés à Clichy et des volumes totaux déversés en 2018 à Clichy, La Briche et Paris (périphérique Est, Vincennes-Charenton, Bièvre, Solférino, Pyramides, Wilson, Mazas, Bugeaud). L'ensemble des calculs est fourni au paragraphe V.2.3.4.3, page 146. La figure 71 (échelle logarithmique) présente la comparaison des flux annuels estimés et les valeurs (moyennes, minimales et maximales) de ces flux sont reportées dans le tableau 53. **Pour l'ensemble des biocides, les flux annuels rejetés par les STEU sont significativement supérieurs à ceux déversés par les DO.** Seuls les flux de l'OIT ne diffèrent que d'un facteur 1,7. Les flux rejetés par les STEU de l'isoproturon, de la CMIT, des benzalkoniums C14 et C16, de la cybutryne, de la terbuthylazine et du mécoprop sont supérieurs d'un facteur 4 à 8 par rapport à ceux déversés par les DO. Les flux rejetés par les STEU du diuron, de la DCOIT, du BZK C12, de la terbutryne, de la carbendazime, de l'IPBC et du tébuconazole sont supérieurs d'un facteur 12 à 35. Enfin, les flux rejetés par les STEU de la MIT, de la BIT et du thiabendazole sont supérieurs d'un facteur 87, 56 et 92 respectivement.

Les déversoirs d'orage semblent avoir un impact ponctuel sur la contamination de la Seine plus important que les rejets de STEU par temps sec. Néanmoins, à l'échelle de l'année et de l'agglomération parisienne, les STEU sont une voie d'introduction continue de biocides dans le milieu récepteur et majoritaire par rapport au temps de pluie.

Concernant le milieu aquatique récepteur, trois niveaux de flux annuels ont été observés en amont de l'agglomération parisienne :

- Flux annuels supérieurs à 100 kg/an : MIT, benzalkoniums et tébuconazole.
- Flux annuels entre 10 et 100 kg/an : diuron, isoproturon, BIT, CMIT, DCOIT, terbutryne, terbuthylazine, carbendazime, IPBC, thiabendazole et mécoprop.
- Flux annuels inférieurs à 10 kg/an : OIT et cybutryne.

En comparaison des flux rejetés par les STEU en rivière, les ordres de grandeurs sont les mêmes

pour le diuron, la MIT, BIT, la terbutryne, la carbendazime, le thiabendazole et le mécoprop. Les valeurs sont supérieures d'un ordre de grandeur au minimum pour l'isoproturon, la CMIT, l'OIT, la DCOIT, les benzalkoniums, la cybutryne, la terbuthylazine, l'IPBC et le tébuconazole.

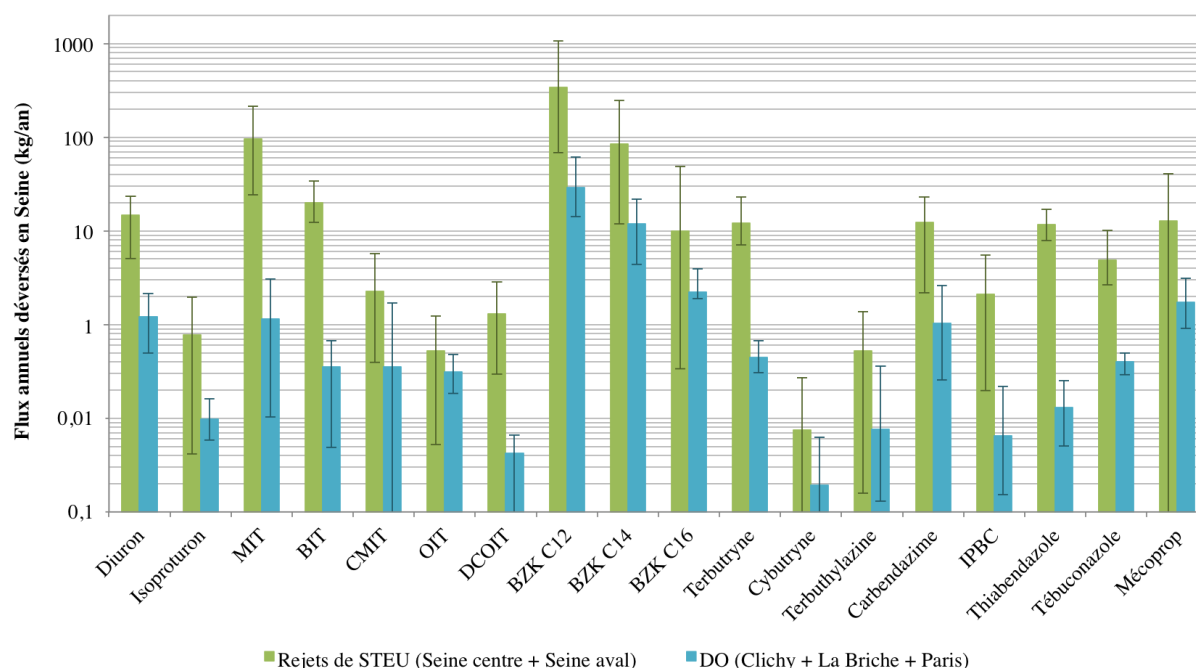


FIGURE 71 – Comparaison des flux annuels moyens rejetés par les STEU Seine centre et Seine aval et par les DO de Clichy, La Briche et de Paris. Les barres d'erreur représentent les flux annuels minimaux et maximaux estimés.

À Berlin, les flux annuels de divers micropolluants (dont le diuron, l'isoproturon, la BIT, l'OIT, la terbutryne, la cybutryne, la terbuthylazine, la carbendazime, le tébuconazole et le mécoprop) rejetés dans le milieu par les eaux pluviales et les eaux usées traitées ont été estimés par Wicke *et al.* (2015). Pour la plupart des biocides, les flux déversés par les eaux pluviales ont été estimés supérieurs d'environ un ordre de grandeur par rapport au flux rejetés par le DO de Clichy : 34 ± 17 kg/an pour le mécoprop, 10 ± 2 kg/an pour la carbendazime, 6 ± 6 kg/an pour la BIT, $4 \pm 0,2$ kg/an pour la terbuthylazine, 3 ± 1 kg/an pour la terbutryne, $1,2 \pm 0,2$ kg/an pour l'isoproturon, 2 ± 2 kg/an pour l'OIT et $0,5 \pm 0,1$ kg/an pour la cybutryne. Les flux du diuron et du tébuconazole ont été estimés à 5 ± 2 kg/an et $1,1 \pm 0,3$ kg/an respectivement, ce qui est du même ordre de grandeur que dans notre étude compte tenu de la variabilité. Pour certains composés, la variabilité est importante (50 % pour le mécoprop, 100 % pour la BIT et l'OIT). Néanmoins, il est délicat de comparer les flux estimés sans prendre en considération les caractéristiques des bassins versants (surfaces drainées, surfaces imperméabilisées, âge des bâtiments, etc.), qui sont pour la plupart indisponibles. Concernant les rejets de STEU, contrairement à notre étude, les flux déversés à Berlin ont été estimés nuls pour l'ensemble des biocides. Ces résultats interpellent car la plupart des travaux évoqués dans l'état de l'art (paragraphe II.3.1.4, page 35), notamment en Allemagne (Wick *et al.*, 2010), reportent la présence de biocides dans les rejets de STEU.

Tableau 53 – Flux annuels moyens (min-max) déversés en Seine par les STEU (Seine centre et Seine aval) et par les DO (Paris, Clichy et La Briche) et rapports des flux moyens (min-max).

Biocides	Seine en amont (kg/an)	Rejets de STEU (kg/an)	Rejets de DO (kg/an)	Rapport STEU/DO
Diuron	62 (10-310)	15 (5,1-23)	1,2 (0,50-2,1)	13 (2,4-46)
Isoproturon	18 (0,3-72)	0,78 (0,04-2,0)	0,10 (0,06-0,16)	7,8 (4-33)
MIT	320 (2,9-1200)	96 (24-220)	1,1 (0,10-3,0)	87 (8-2200)
BIT	23 (10-70)	20 (12-34)	0,36 (0,05-0,67)	55 (18-680)
CMIT	26 (1,8-66)	2,2 (0,39-5,7)	0,35 (<0,01-1,7)	6,3 (0,23->570)
OIT	4,8 (0,1-14)	0,52 (0,05-1,2)	0,31 (0,18-0,48)	1,7 (0,10-6,7)
DCOIT	10 (1,3-47)	1,3 (0,29-2,9)	0,04 (<0,01-0,07)	33 (4->290)
BZK C12	3100 (96-9800)	340 (68-1100)	29 (14-61)	12 (1,1-17)
BZK C14	470 (7,1-2300)	85 (12-250)	12 (4,4-22)	7,1 (0,55-56)
BZK C16	110 (1,1-810)	10 (0,34-49)	2,2 (1,9-3,9)	4,5 (0,09-26)
Terbutryne	17 (1,9-61)	12 (7,0-23)	0,45 (0,31-0,68)	27 (10-74)
Cybutryne	1,7 (0,1-9,8)	0,07 (<0,01-0,27)	0,02 (<0,01-0,06)	3,5 (<0,17->27)
Terbutylazine	81 (1,1-730)	0,53 (0,02-1,4)	0,08 (0,01-0,36)	6,6 (0,06-140)
Carbendazime	71 (11-270)	12 (2,2-23)	1,0 (0,26-2,6)	12 (0,85-88)
IPBC	19 (1,8-120)	2,1 (0,20-5,5)	0,06 (0,02-0,22)	35 (0,91-280)
Thiabendazole	12 (0,8-23)	12 (7,8-17)	0,13 (0,05-0,25)	92 (31-140)
Tébuconazole	210 (7,2-1800)	4,8 (2,6-10)	0,40 (0,29-0,50)	12 (5,2-34)
Mécoprop	46 (4,0-280)	13 (<0,01-41)	1,7 (0,91-3,1)	7,6 (<0,003-45)

En agglomération parisienne, les travaux de Geara-Matta (2012) se sont intéressés aux rejets de parabènes dans la Seine par les STEU Seine centre et Seine aval. Sur la base de ces travaux, les flux annuels de méthylparabène, d'origine exclusivement domestique (Bressy *et al.*, 2019), rejetés par les deux STEU ont été estimés à 44 kg/an. Par comparaison, le flux annuel de la MIT, substituant du méthylparabène dans les produits cosmétiques, est du même ordre de grandeur.

Par ailleurs, selon l'ECHA¹ :

- la production/importation du diuron s'élève à 100-1000 t/an,
- la production/importation de la MIT, la BIT et l'IPBC s'élève à 10-100 t/an,
- la production/importation de l'isoproturon, de la CMIT, de l'OIT, de la DCOIT, de la

1. <https://echa.europa.eu/fr/home>

terbutryne, de la cybutryne, de la carbendazime et du thiabendazole s'élève à 1-10 t/an. Par comparaison avec ces valeurs, les flux totaux rejetés en Seine par l'agglomération parisienne (représentant environ 1 % de la population de l'UE) représentent entre environ 0,001 % et 0,01 % des quantités produites ou importées en Europe pour le diuron, la cybutryne et l'IPBC ; entre environ 0,01 % et 0,1 % pour l'isoproturon, la BIT, la CMIT, l'OIT et la DCOIT ; entre 0,1 % et 1 % pour la MIT, la terbutryne, la carbendazime et le thiabendazole.

Concernant les flux transitant en Seine, peu de données sont disponibles dans la littérature. Les flux annuels (période 2009-2013) ont été estimés entre 308 et 411 kg/an pour l'isoproturon et entre 249 et 317 kg/an pour le diuron à Poses¹. Ces flux sont plus élevés d'un ordre de grandeur que dans le cadre de notre étude (18 et 62 kg/an respectivement). Ces différences pourraient s'expliquer par la localisation des prélèvements plus en aval de l'agglomération parisienne et par les changements de pratiques depuis la période de prélèvement (interdiction du diuron en 2008 et de l'isoproturon en 2017).

1. Flux en contaminants à l'estuaire de la Seine, GIP Seine-Aval, Février 2015, disponible à <https://www.seine-aval.fr/wp-content/uploads/2017/01/Fisson-2015-Flux.pdf>

VI.4.4 Ce qu'il faut retenir sur les origines et transferts des biocides vers la Seine

Ce chapitre a montré que les origines des biocides dans les DO 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).

Ce chapitre s'est également intéressé aux flux de biocides déversés en Seine en 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. 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. Les valeurs obtenues ont montré que les STEU sont, à plus grande échelle, une voie d'introduction continue de biocides dans le milieu récepteur et majoritaire par rapport au temps de pluie.

Septième partie

Conclusion et perspectives

Principaux résultats de ce travail

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.

Afin de répondre à ces objectifs, une méthodologie a été mise en place, basée tout d'abord sur une étude bibliographique des biocides utilisés dans les matériaux de construction et de leur présence dans les eaux (en milieu urbain et dans le milieu récepteur), permettant d'identifier les substances les plus couramment utilisées et celles pour lesquelles peu de données étaient disponibles au début de cette thèse. Une fois les molécules identifiées, une méthodologie de priorisation a été développée afin de ne sélectionner qu'un nombre restreint de substances pertinentes à suivre. Un protocole a ensuite été développé et validé pour l'analyse simultanée des biocides sélectionnés dans les fractions dissoutes et particulaires des échantillons d'eaux urbaines de temps sec et de temps de pluie et d'eaux de surface. La stratégie d'échantillonnage s'est appuyée sur le prélèvement de retombées atmosphériques pour savoir si la contamination observée dans les RUTP était due au ruissellement sur les surfaces urbaines ou non, des RUTP au niveau de deux DO (Clichy et Vincennes-Charenton) et d'un bassin de stockage d'eaux pluviales, des eaux usées en entrée et en sortie de STEU par temps sec ainsi que sur des eaux de surface en amont et en aval de l'agglomération parisienne (Marne et Seine). Ce plan d'échantillonnage a permis d'acquérir une base de données conséquente sur les niveaux de concentrations de biocides dans les eaux urbaines, certaines données étant uniques en France. Les concentrations mesurées ont permis :

- d'évaluer l'efficacité des traitements en STEU vis à vis des biocides,
- d'évaluer le risque environnemental des biocides présents dans deux rivières de l'agglomération parisienne, à savoir la Seine et la Marne, par comparaison des concentrations mesurées dans les eaux de surface aux PNEC,
- d'estimer l'apport des eaux pluviales à la contamination des rejets de DO et ainsi discriminer les origines de biocides déversés dans le milieu aquatique par temps de pluie,
- d'estimer les flux rejetés de manière continue par la STEU Seine centre par temps sec et de manière ponctuelle par le DO de Clichy par temps de pluie et de comparer leur impact ponctuel sur la contamination de la Seine (comparaison avec les flux moyens transitant en Seine),
- d'estimer les flux rejetés à l'échelle annuelle et à l'échelle de l'agglomération parisienne par temps sec et temps de pluie afin de hiérarchiser les voies d'introduction de ces biocides en Seine.

Résultats sur la priorisation des biocides

Une méthodologie de priorisation a été développée sur la base des travaux existants. 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 (bio-dégradabilité, 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, MIT, CMIT, BIT, OIT, DCOIT, DDAC, chlorures de benzalkonium (C12, C14, C16 et C18), terbutryne, cybutryne, terbuthylazine, carbendazime, IPBC, thiabendazole, tébuconazole et mécoprop**. N'étant pas extraits de la fraction dissoute par la méthode choisie, le DDAC et le benzalkonium C18 n'ont finalement pas été suivis dans le cadre de ce travail. Les résultats obtenus par la suite ont souligné la pertinence de notre priorisation.

Méthode d'analyse des biocides

Une méthode pour analyser les 18 biocides simultanément dans les fractions dissoutes et particulaires des échantillons a été développée. La fraction dissoute a été extraite par SPE. Les rendements obtenus étaient supérieurs à 75 % pour la plupart des composés et matrices, avec une variabilité souvent inférieure à 30 %. De plus faibles rendements ont néanmoins été obtenus pour la MIT et les benzalkoniums. Les limites de détection et quantification obtenues dans les eaux de surface sont de l'ordre du ng/L pour la plupart des composés et sont inférieures aux PNEC. Elles ont donc été suffisantes pour évaluer un potentiel risque environnemental lié aux 18 biocides suivis. La fraction particulaire a été extraite par micro-ondes. L'analyse de cette fraction a permis d'évaluer la contamination des MES des divers échantillons et d'étudier la répartition des biocides entre les deux fractions, ce qui a rarement été réalisé jusqu'à présent. Pour la plupart des biocides, les limites de détection et quantification sont de l'ordre du ng/g, à l'exception de la MIT, de la BIT, de la CMIT et des benzalkoniums dont les limites étaient plus élevées (jusqu'à 583 ng/g pour les benzalkoniums dans les rejets de STEU). Enfin, les extraits ont été analysés par HPLC-MS/MS dont la répétabilité, la fidélité intermédiaire et la linéarité ont été validées.

Niveaux de contamination des eaux urbaines

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 (eaux usées traitées ou non, rejets de déversoirs d'orage et eaux de surface). L'ensemble des biocides a été quantifié dans les deux fractions et leurs proportions dans la fraction particulaire dépassaient fréquemment 10 %. Dans les eaux usées traitées ou non, l'IPBC et le BZK C16 étaient majoritairement particulaires ; dans les DO, la BIT et l'IPBC étaient majoritairement particulaires ; et dans les eaux de surface, la BIT, la cybutryne, le BZK C16 et

l'IPBC l'étaient. Aucun lien avec l'hydrophobicité ou la fraction de carbone organique particulaire n'a été identifié pour expliquer la répartition entre les phases dissoute et particulaire.

Dans les eaux usées brutes, les concentrations totales de l'isoproturon, la CMIT, l'OIT, la DCOIT, la cybutryne, la terbuthylazine et l'IPBC étaient inférieures à 10 ng/L. Celles du diuron, de la terbutryne, la carbendazime, du thiabendazole et du mécoprop se situaient entre 10 et 100 ng/L. Les plus fortes concentrations ont été mesurées pour la MIT (jusqu'à 860 ng/L), la BIT (jusqu'à 630 ng/L) et les benzalkoniums (jusqu'à 5,8 µg/L ; BZK C12 > BZK C14 > BZK C16), composés très utilisés dans les produits cosmétiques ou les produits ménagers. Ces fortes concentrations soulèvent donc la question de l'exposition humaine quotidienne à ces composés. À l'exception de ceux des isothiazolinones (67-91 %), les abattements en STEU sont faibles (< 50 %), avec des abattements systématiquement négatifs pour le diuron et la terbutryne, et négatifs en moyenne pour le thiabendazole et le tébuconazole. Les biocides sont mesurés, pour la plupart, aux mêmes ordres de grandeur dans les eaux usées brutes et les rejets.

Concernant les RUTP, la conductivité mesurée au niveau du bassin de stockage Tolbiac-Masséna a montré que les eaux stockées n'étaient pas des eaux pluviales strictes mais un mélange d'eaux usées et d'eaux pluviales. Il n'a donc pas été possible de mesurer les concentrations dans des eaux pluviales strictes au cours de ce travail. Dans les rejets de DO de Clichy, les mêmes ordres de grandeur de concentration que dans les eaux usées ont globalement été mesurés. Le diuron, la MIT, la carbendazime, le mécoprop (dont les concentrations maximales se situent aux environs de 200-300 ng/L) et les benzalkoniums (jusqu'à 5,8 µg/L) ont été mesurés aux concentrations les plus élevées. À partir des données acquises dans le DO de Clichy par temps de pluie et en entrée de STEU par temps sec (bassin versant comparable), les concentrations totales de biocides dans les eaux pluviales strictes ont pu être estimées. Les composés présents aux plus fortes concentrations étaient de nouveau les benzalkoniums, dont la concentration estimée en BZK C12 pouvait dépasser 10 µg/L, le diuron, la carbendazime et le mécoprop, dont les concentrations moyennes estimées étaient supérieures à 100 ng/L.

Dans les eaux de surface de l'agglomération parisienne, les concentrations totales étaient du même ordre de grandeur au niveau des trois sites. Elles étaient en moyenne inférieures à 10 ng/L pour l'ensemble des biocides sauf pour le tébuconazole en Marne (20 ng/L), le diuron en aval (14 ng/L), la MIT (29-42 ng/L) et les benzalkoniums (30-50 ng/L pour le BZK C14 et > 100 ng/L pour le BZK C12) au niveau des trois sites. Une importante variabilité temporelle a été observée mais aucune tendance claire ne s'est dégagée des concentrations mesurées en fonction du débit de la rivière, des précipitations ou de la période de l'année. Toutefois, des pics de concentrations ont été observés après des événements pluvieux pour le diuron, l'isoproturon, le BZK C16, la terbutryne, la terbuthylazine, le tébuconazole et le mécoprop ce qui suggère un lessivage des sols agricoles en amont et/ou une lixiviation des matériaux de construction. Les concentrations mesurées ont été comparées aux PNEC afin de réaliser une première évaluation du risque lié aux biocides suivis. Sept composés ont présenté un risque faible à modéré (isoproturon, CMIT, OIT, BZK C16, terbutryne, cybutryne, terbuthylazine et IPBC) et cinq un risque élevé (diuron, DCOIT, carbendazime, BZK C12 et BZK C14). Les flux de biocides transitant en amont (Marne + Seine à Alfortville) et en aval (Seine à Conflans-Ste-Honorine) de l'agglomération

parisienne ont été estimés et comparés. Seuls les flux de la BIT, la terbutryne et le thiabendazole sont significativement supérieurs en aval. Mais la comparaison amont/aval est délicate dans le cadre de ce travail car les temps de parcours de la rivière entre les points de prélèvement n'ont pas été pris en compte.

Origines des biocides dans les déversoirs d'orage

Afin d'étudier l'origine des biocides dans les déversoirs d'orage (eaux usées vs. eaux pluviales), les concentrations mesurées dans le DO de Clichy ont été mis en regard de celles mesurées en entrée de la STEU Seine centre par temps sec, les deux sites ayant des bassins versants comparables. De plus, l'évolution des concentrations totales mesurées dans le DO de Clichy en fonction de la proportion d'eaux pluviales a été étudiée pour chacun des 18 biocides. 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 terbutryne, 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 CMIT, 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.

Transferts des biocides vers la Seine et priorisation des sources

Enfin, à partir des concentrations mesurées, les flux rejetés de manière continue par la STEU Seine centre par temps sec et de manière ponctuelle par le DO de Clichy par temps de pluie ont été estimés et comparés aux flux transitant en Seine en amont du déversement. 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.

Ce travail de thèse a donc apporté des données sur la dynamique de 18 biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction dans les eaux urbaines. Pour la plupart des composés, elles sont uniques à l'échelle de l'agglomération parisienne et pour certains, elles sont uniques en France (isothiazolinones, benzalkoniums). La figure 72 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).

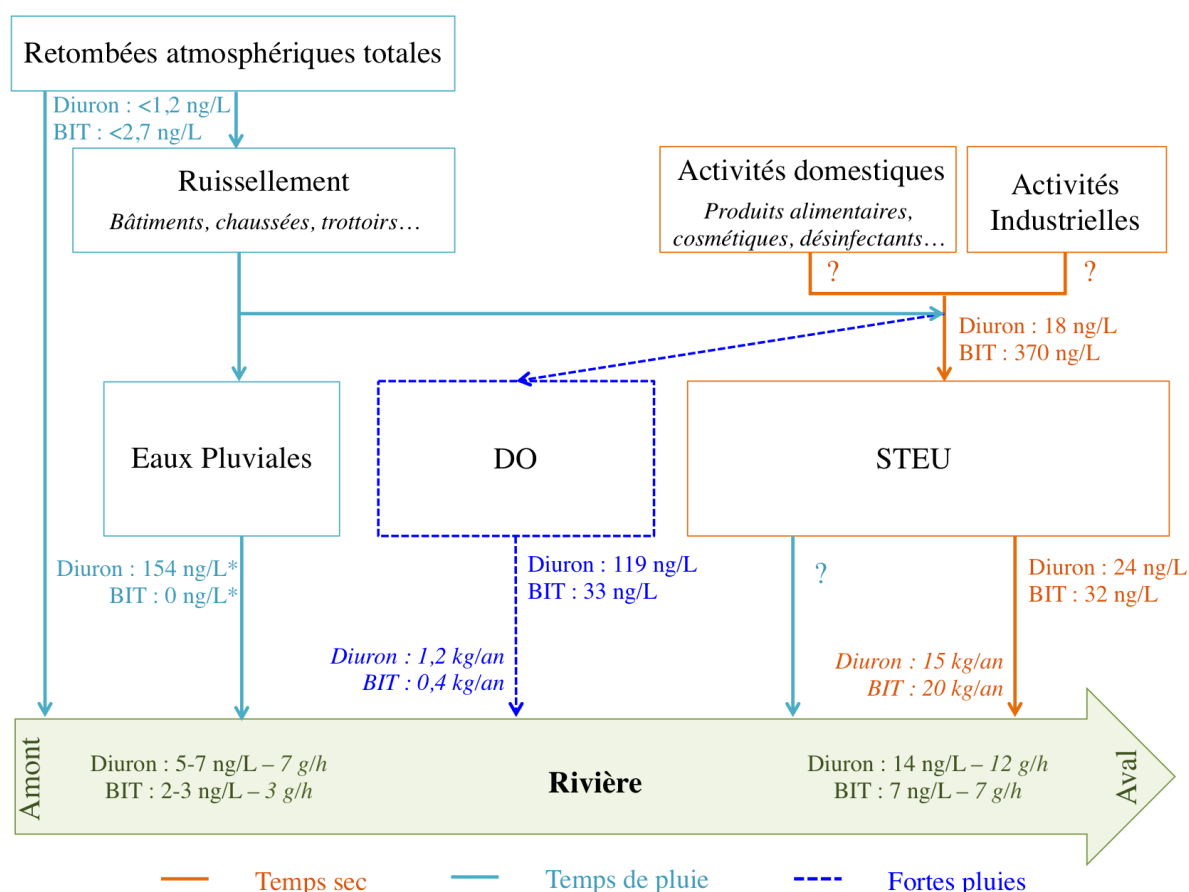


FIGURE 72 – Données acquises au cours de la thèse et données manquantes au niveau de l'agglomération - Exemples du diuron (apporté principalement par temps de pluie) et de la BIT (apportée principalement par les activités domestiques).

* 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.

Perspectives de recherche

Les résultats de ce travail ont permis de répondre aux objectifs initialement définis et ont soulevé de nouvelles problématiques sur (i) la méthodologie mise en place, (ii) la dynamique des biocides en milieu urbain, (iii) l'identification et la hiérarchisation des sources et enfin sur (iv) la surveillance opérationnelle de ces molécules et la réduction de leurs émissions dans le milieu aquatique.

Perspectives d'amélioration méthodologique

Analytique

La méthode d'analyse développée a montré quelques limites concernant les composés les plus hydrophiles (isothiazolinones) et hydrophobes (benzalkoniums), principalement en raison de rendements d'extraction SPE faibles. La méthode d'analyse pourrait être améliorée par la combinaison de phases SPE de natures différentes, par exemple en combinant la phase polymérique utilisée ici avec une phase échangeuse d'ions afin d'obtenir de meilleurs rendements pour les ammoniums quaternaires chargés.

Échantillonnage

Le plan d'échantillonnage proposé a été réalisé en fonction des contraintes de temps, de terrain et de disponibilité des partenaires. Il a permis de répondre à la majorité des objectifs de la thèse mais a présenté quelques limites. Du fait de l'importante variabilité temporelle des concentrations, il n'a pas toujours été possible de valider statistiquement les tendances observées, comme par exemple entre l'entrée et la sortie de STEU ou entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne. Acquérir un plus grand nombre d'échantillons par site permettrait de consolider statistiquement certaines de nos conclusions, notamment l'évolution de la concentration dans les DO en fonction de la proportion d'eaux pluviales. Cette étude pourrait également être complétée par l'utilisation d'échantillonneurs passifs, permettant d'intégrer la contamination dans le temps et les pics de pollution, assurant ainsi une meilleure représentativité de la variabilité observée.

De plus, les campagnes d'échantillonnage réalisées en Seine et en Marne ont permis de réaliser une première estimation de la contamination des eaux de surface par les biocides et du risque associé pour les organismes aquatiques. Toutefois pour confirmer les tendances observées sur la contribution de l'agglomération parisienne à la contamination du milieu récepteur, il serait nécessaire d'imaginer une nouvelle stratégie d'échantillonnage, par exemple, en augmentant la fréquence d'échantillonnage ou en intégrant la dynamique du cours d'eau. Le temps de parcours d'une masse d'eau entre les points de prélèvement n'a, en effet, pas été considéré. Le plan d'échantillonnage pourrait être complété par des campagnes en Seine en amont et en aval de chaque déversement (STEU ou DO) et par le suivi d'une masse d'eau entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne, par temps sec et temps de pluie, afin de mieux évaluer la contribution de l'agglomération parisienne à la contamination du milieu récepteur.

Enfin, les échantillons collectés au niveau du bassin de stockage d'eaux pluviales Tolbiac-Masséna se sont révélés être des échantillons équivalents à des déversoirs d'orage (mélange eaux

usées et eaux pluviales). De ce fait, aucune concentration n'a pu être mesurée dans des eaux pluviales strictes. Elles ont été estimées à partir des données acquises au niveau des autres sites (DO Clichy et STEU Seine centre) mais ces estimations n'ont pas pu être comparées à des valeurs expérimentales. 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.

Perspectives concernant la dynamique des biocides en agglomération parisienne

Les biocides ont été mesurés dans les fractions dissoute et particulaire des échantillons, ce qui a permis d'étudier la répartition des biocides entre les deux phases. Cependant, aucun lien n'a pu être établi entre les propriétés des biocides, en particulier leur hydrophobicité, et les proportions particulières mesurées. Une étude sur la répartition dissous/particulaire pourrait être envisagée en réacteur (en conditions contrôlées) afin d'identifier les processus influençant cette distribution. En effet, elle peut dépendre de nombreux paramètres liés à la molécule (solubilité, hydrophobicité, taille de la molécule, charge, etc.) ou à la matrice (pH, température, composition de la matrice, quantité et nature de la matière organique dissoute et particulaire, conditions hydrodynamiques, etc.). Cette étude complémentaire permettrait aussi d'interpréter plus finement les valeurs des coefficients de partage (particules/eau et carbone organique particulaire/eau) estimées.

L'étude des biocides en entrée et en sortie de STEU a mis en évidence l'efficacité limitée des procédés de traitement conventionnels des eaux usées concernant les 18 biocides recherchés. Mais aucune de nos hypothèses n'a pu être confirmée. Des études réalisées à la STEU Seine centre sur les traitements avancés, comme l'ozonation ou le traitement au charbon actif, ont montré des résultats prometteurs pour l'élimination du diuron, avec un taux d'abattement de 87 % (Guillossou *et al.*, 2019). Il serait intéressant d'étudier l'efficacité sur l'ensemble des 18 biocides de ces traitements, qui pourraient constituer une solution afin de réduire les rejets de biocides dans le milieu aquatique.

Par ailleurs, les eaux collectées dans le bassin de stockage Tolbiac-Masséna par temps de pluie sont rejetées en Seine après une période de stockage de douze heures, permettant la décantation des MES et une dépollution partielle des eaux pluviales. Au cours de ce travail, les prélèvements ont été réalisés pendant la phase de remplissage du bassin uniquement, c'est-à-dire au moment de l'événement pluvieux. Il serait également intéressant d'envisager des prélèvements en phase de déstockage afin d'évaluer l'efficacité de ce système pour les biocides, certains d'entre eux pouvant être majoritairement présents en phase particulaire et donc être en partie éliminés par décantation.

Perspectives concernant les sources de biocides en milieu urbain

Ce travail de thèse a permis de réaliser une première estimation des rejets de biocides dans le milieu aquatique mais cette dernière pourrait être complétée de diverses manières. Tout d'abord,

les flux rejetés par les STEU n'ont été estimés que par temps sec. Or, par temps de pluie, les traitements sont généralement dégradés afin de pouvoir traiter de plus grands volumes d'eau. Les flux rejetés par les STEU par temps de pluie pourraient donc être plus élevés et avoir un impact plus conséquent sur la contamination de la Seine. D'autre part, des données sur la contamination des eaux pluviales strictes et des rejets de STEU par temps de pluie sont, à ce jour, manquantes mais s'avèrent nécessaires pour évaluer pleinement la contribution du temps de pluie à la contamination du milieu récepteur et la comparer à celle de temps sec.

La contamination des eaux pluviales par les biocides dans les DO a été attribuée à la lixiviation des matériaux de construction en raison des nombreux efforts mis en place pour limiter ou interdire l'utilisation des pesticides en agglomération parisienne. Cependant, cette hypothèse n'a pas été vérifiée. La contamination des eaux de ruissellement pourrait être mesurée dans ce but, du bâtiment vers le milieu récepteur, sur un bassin versant donné. De plus, une étude terrain permettant d'identifier plus spécifiquement les produits biocides utilisés dans les matériaux de construction en région parisienne pourrait être menée. Elle permettrait ainsi d'estimer les quantités utilisées et donc d'évaluer la part des biocides transférés vers le milieu soit grâce à des données acquises expérimentalement, comme dans ce travail, soit par modélisation.

Ce travail a montré que les biocides étudiés étaient d'origine mixte et que certains étaient très utilisés dans les produits cosmétiques, ménagers ou encore alimentaires. Une étude focalisée sur ces composés dans les foyers (étude sur les produits utilisés et analyse des eaux en sortie de douche, de lave-linge, etc.) aboutirait à mieux cerner leurs sources et ainsi à proposer des solutions de réduction à la source.

Perspectives concernant la surveillance des milieux aquatiques récepteurs et le risque lié à la présence de biocides

De nombreuses données demeurent manquantes sur 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.

Concernant les données obtenues dans les eaux de surface, une évaluation du risque a été réalisée, basée sur la comparaison des concentrations mesurées avec les PNEC. Cependant, cette approche est une approche mono-molécules et ne prend pas en compte les potentiels effets synergiques entre les composés. L'analyse ciblée des biocides, et de manière plus générale des polluants, se heurte en effet à la multitude des substances présentes dans les milieux aquatiques et ne prend pas en compte leurs effets cumulatifs. Les bioessais, basés sur l'observation des effets d'une exposition à une ou plusieurs substances sur des organismes vivants, permettraient ainsi de fournir une mesure intégrative de leur toxicité envers ces organismes comme cela a déjà été entrevu dans le cadre du projet Cosmet'eau (Bressy *et al.*, 2019).

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 représentent 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 biocide 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. Par exemple, leur utilisation dans les produits anti-mousse pourrait être limitée au traitement curatif et non préventif et limitée en dose (Van de Voorde *et al.*, 2012).

Bibliographie

- Adam, O., Badot, P.-M., Degiorgi, F., Crini, G., 2009. Mixture toxicity assessment of wood preservative pesticides in the freshwater amphipod *Gammarus pulex* (L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72 (2), 441–449.
- Allinson, G., Zhang, P., Bui, A., Allinson, M., Rose, G., Marshall, S., Pettigrove, V., 2015. Pesticide and trace metal occurrence and aquatic benchmark exceedances in surface waters and sediments of urban wetlands and retention ponds in Melbourne, Australia. *Environmental Science and Pollution Research* 22 (13), 10214–10226.
- Andersson Trojer, M., Nordstierna, L., Bergek, J., Blanck, H., Holmberg, K., Nydén, M., Aot 2015. Use of microcapsules as controlled release devices for coatings. *Advances in Colloid and Interface Science* 222, 18–43.
- Antić, N., Radišić, M., Radović, T., Vasiljević, T., Grujić, S., Petković, A., Dimkić, M., Laušević, M., 2015. Pesticide Residues in the Danube River Basin in Serbia - a Survey during 2009-2011 : Pesticide Residues in the Danube River Basin in Serbia. *CLEAN - Soil, Air, Water* 43 (2), 197–204.
- Bandow, N., Gartiser, S., Ilvonen, O., Schoknecht, U., Dec. 2018. Evaluation of the impact of construction products on the environment by leaching of possibly hazardous substances. *Environmental Sciences Europe* 30 (1), 1–12.
- Baranowska, I., Wojciechowska, I., 2013. The determination of preservatives in cosmetics and environmental waters by HPLC. *Polish Journal of Environmental Studies* 22 (6), 1609–94.
- Baranowska, I., Wojciechowska, I., Solarz, N., Krutysza, E., Jan. 2014. Determination of Preservatives in Cosmetics, Cleaning Agents and Pharmaceuticals Using Fast Liquid Chromatography. *Journal of Chromatographic Science* 52 (1), 88–94.
- Barco-Bonilla, N., Romero-González, R., Plaza-Bolaños, P., Frenich, A. G., Vidal, J. L. M., 2010. Analysis and study of the distribution of polar and non-polar pesticides in wastewater effluents from modern and conventional treatments. *Journal of Chromatography A* 1217 (50), 7817–7825.
- Barco-Bonilla, N., Romero-González, R., Plaza-Bolaños, P., Martínez Vidal, J. L., Castro, A. J., Martín, I., Salas, J. J., Frenich, A. G., 2013. Priority organic compounds in wastewater effluents from the Mediterranean and Atlantic basins of Andalusia (Spain). *Environmental Science : Processes & Impacts* 15 (12), 2194–2203.

- Bartelt-Hunt, S. L., Snow, D. D., Damon, T., Shockley, J., Hoagland, K., 2009. The occurrence of illicit and therapeutic pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters in Nebraska. *Environmental Pollution* 157 (3), 786–791.
- Battaglin, W. A., Sandstrom, M. W., Kuivila, K. M., Kolpin, D. W., Meyer, M. T., 2011. Occurrence of Azoxystrobin, Propiconazole, and Selected Other Fungicides in US Streams, 2005–2006. *Water, Air, & Soil Pollution* 218 (1-4), 307–322.
- Başer, S., Erkoç, F., Selvi, M., Koçak, O., Mai 2003. Investigation of acute toxicity of permethrin on guppies *Poecilia reticulata*. *Chemosphere* 51 (6), 469–474.
- Benvenuto, F., Marín, J. M., Sancho, J. V., Canobbio, S., Mezzanotte, V., Hernández, F., 2010. Simultaneous determination of triazines and their main transformation products in surface and urban wastewater by ultra-high-pressure liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 397 (7), 2791–2805.
- Bergé, A., Cladière, M., Gasperi, J., Coursimault, A., Tassin, B., Moilleron, R., Nov. 2012. Meta-analysis of environmental contamination by alkylphenols. *Environmental Science and Pollution Research* 19 (9), 3798–3819.
- Bergé, A., Cladière, M., Gasperi, J., Tassin, B., Moilleron, R., Coursimault, A., 2013. Meta-analysis of environmental contamination by phthalates. *Environmental Science and Pollution Research* 20 (11), 8057–8076.
- 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 (32), 5204–5214.
- Bester, K., Vollertsen, J., Bollmann, U. E., 2014. Water driven leaching of biocides from paints and renders - Methods for the improvement of emission scenarios concerning biocides in buildings. *Pesticide Research* (156), 108 p.
- Birch, H., Mikkelsen, P. S., Jensen, J. K., Lützhøft, H.-C. H., 2011. Micropollutants in stormwater runoff and combined sewer overflow in the Copenhagen area, Denmark. *Water Science & Technology* 64 (2), 485–493.
- Blanchoud, H., Farrugia, F., Mouchel, J.-M., 2004. Pesticide uses and transfers in urbanised catchments. *Chemosphere* 55 (6), 905–913.
- Blanchoud, H., Moreau-Guigon, E., Farrugia, F., Chevreuil, M., Mouchel, J., 2007. Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed. *Science of The Total Environment* 375 (1-3), 168–179.
- Bletsou, A. A., Jeon, J., Hollender, J., Archontaki, E., Thomaidis, N. S., 2015. Targeted and non-targeted liquid chromatography-mass spectrometric workflows for identification of transformation products of emerging pollutants in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry* 66, 32–44.

- Bollmann, U. E., Bester, K., Vollertsen, J., Urbančzyk, M. M., Rudelle, E. A., 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, U. E., Fernández-Calviño, D., Brandt, K. K., Storgaard, M. S., Sanderson, H., Bester, K., Avr. 2017a. Biocide Runoff from Building Facades : Degradation Kinetics in Soil. *Environmental Science & Technology* 51 (7), 3694–3702.
- Bollmann, U. E., Minelgaite, G., Schlüsener, M., Ternes, T., Vollertsen, J., Bester, K., 2016. Leaching of Terbutryn and Its Photodegradation Products from Artificial Walls under Natural Weather Conditions. *Environmental Science & Technology* 50 (8), 4289–4295.
- Bollmann, U. E., Minelgaite, G., Schlüsener, M., Ternes, T. A., Vollertsen, J., Bester, K., Jan. 2017b. Photodegradation of octylisothiazolinone and semi-field emissions from facade coatings. *Scientific Reports* 7, 41501–1–9.
- Bollmann, U. E., Ou, Y., Mayer, P., Trapp, S., Bester, K., 2015. Polyacrylate–water partitioning of biocidal compounds : Enhancing the understanding of biocide partitioning between render and water. *Chemosphere* 119, 1021–1026.
- Bollmann, U. E., Tang, C., Eriksson, E., Jönsson, K., Vollertsen, J., Bester, K., Sep. 2014a. Biocides in urban wastewater treatment plant influent at dry and wet weather : Concentrations, mass flows and possible sources. *Water Research* 60, 64–74.
- Bollmann, U. E., Vollertsen, J., Carmeliet, J., Bester, K., Juin 2014b. Dynamics of biocide emissions from buildings in a suburban stormwater catchment – Concentrations, mass loads and emission processes. *Water Research* 56, 66–76.
- Bonvin, F., Rutler, R., Chèvre, N., Halder, J., Kohn, T., 2011. Spatial and Temporal Presence of a Wastewater-Derived Micropollutant Plume in Lake Geneva. *Environmental Science & Technology* 45 (11), 4702–4709.
- Botta, F., Fauchon, N., Blanchoud, H., Chevreuil, M., Guery, B., 2012. Phyt'Eaux Cités : Application and validation of a programme to reduce surface water contamination with urban pesticides. *Chemosphere* 86 (2), 166–176.
- Brack, W., Altenburger, R., Schüürmann, G., Krauss, M., López Herráez, D., van Gils, J., Slobodnik, J., Munthe, J., Gawlik, B. M., van Wezel, A., Schriks, M., Hollender, J., Tollefsen, K. E., Mekenyan, O., Dimitrov, S., Bunke, D., Cousins, I., Posthuma, L., van den Brink, P. J., López de Alda, M., Barceló, D., Faust, M., Kortenkamp, A., Scrimshaw, M., Ignatova, S., Engelen, G., Massmann, G., Lemkine, G., Teodorovic, I., Walz, K.-H., Dulio, V., Jonker, M. T., Jäger, F., Chipman, K., Falciani, F., Liska, I., Rooke, D., Zhang, X., Hollert, H., Vrana, B., Hilscherova, K., Kramer, K., Neumann, S., Hammerbacher, R., Backhaus, T., Mack, J., Segner, H., Escher, B., de Aragão Umbuzeiro, G., Jan. 2015. The SOLUTIONS project : Challenges and responses for present and future emerging pollutants in land and water resources management. *Science of The Total Environment* 503-504, 22–31.

- Bressy, A., 2010. Flux de micropolluants dans les eaux de ruissellement urbaines : effets de différents modes de gestion à l'amont. Thèse de doctorat. Sciences et Techniques de l'Environnement, Université Paris-Est, , 332 p.
URL <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-00582379/>
- Bressy, A., Bonnaud, B., Caupos, E., Garrigue-Antar, L., Marconi, A., Mailler, R., Mazerolles, R., Morin, C., Neveu, P., Paijens, C., Paulic, L., Zedek, S., Moilleron, R., 2019. Estimation des sources, des flux et des impacts des conservateurs de produits cosmétiques dans le milieu récepteur, livrable 4.2 du projet cosmet'eau 82 p Edition.
- Breuer, K., Hofbauer, W., Krueger, N., Mayer, F., Scherer, C., Schwerd, R., Sedlbauer, K., Aot 2012. Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit von Bioziden in Bautenbeschichtungen. Bauphysik 34 (4), 170–182.
- Briand, C., Chebbo, G., Paupardin, J., 2018. Que sait-on des micropolluants dans les eaux urbaines ? Arceau Île-de-France et Agence Française pour la Biodiversité, 111 p.
- Bucheli, T. D., Müller, S. R., Voegelin, A., Schwarzenbach, R. P., Nov. 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 (22), 3465–3471.
- Burkhardt, M., Junghans, M., Zuleeg, S., Boller, M., Schoknecht, U., Lamani, X., Bester, K., Vonbank, R., Simmler, H., 2009. Biozide in Gebäudefassaden – ökotoxikologische Effekte, Auswaschung und Belastungsabschätzung für Gewässer. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung 21 (1), 36–47.
- Burkhardt, M., Kupper, T., Hean, S., Haag, R., Schmid, P., Kohler, M., Boller, M., 2007. Biocides used in building materials and their leaching behavior to sewer systems. Water Science & Technology 56 (12), 63–67.
- Burkhardt, M., Zuleeg, S., Vonbank, R., Bester, K., Carmeliet, J., Boller, M., Wangler, T., 2012. Leaching of Biocides from Façades under Natural Weather Conditions. Environmental Science & Technology 46 (10), 5497–5503.
- Burkhardt, M., Zuleeg, S., Vonbank, R., Schmid, P., Hean, S., Lamani, X., Bester, K., Boller, M., 2011. Leaching of additives from construction materials to urban storm water runoff. Water Science & Technology 63 (9), 1974–1982.
- Bürgi, D., Knechtenhofer, L., Meier, I., Giger, W., 2009. Priorisierung von bioziden Wirkstoffen aufgrund der potenziellen Gefährdung schweizerischer Oberflächengewässer. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung 21 (1), 16–26.
- Caldas, S. S., Bolzan, C. M., Guilherme, J. R., Silveira, M. A. K., Escarrone, A. L. V., Primel, E. G., 2013. Determination of pharmaceuticals, personal care products, and pesticides in surface and treated waters : method development and survey. Environmental Science and Pollution Research 20 (8), 5855–5863.

- Campo, J., Masiá, A., Blasco, C., Picó, Y., 2013. Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River Basins. *Journal of Hazardous Materials* 263, 146–157.
- Ccanccapa, A., Masiá, A., Navarro-Ortega, A., Picó, Y., Barceló, D., 2016. Pesticides in the Ebro River basin : Occurrence and risk assessment. *Environmental Pollution* 211, 414–424.
- Chen, Z.-F., Ying, G.-G., Lai, H.-J., Chen, F., Su, H.-C., Liu, Y.-S., Peng, F.-Q., Zhao, J.-L., 2012. Determination of biocides in different environmental matrices by use of ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 404 (10), 3175–3188.
- Chitescu, C. L., Kaklamanos, G., Nicolau, A. I., Stolker, A. A. M. L., 2015. High sensitive multiresidue analysis of pharmaceuticals and antifungals in surface water using U-HPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS. Application to the Danube river basin on the Romanian territory. *Science of The Total Environment* 532, 501–511.
- Chitescu, C. L., Oosterink, E., de Jong, J., Stolker, A. A. M. L., 2012. Ultrasonic or accelerated solvent extraction followed by U-HPLC-high mass accuracy MS for screening of pharmaceuticals and fungicides in soil and plant samples. *Talanta* 88, 653–662.
- Christen, V., Crettaz, P., Fent, K., 2014. Additive and synergistic antiandrogenic activities of mixtures of azol fungicides and vinclozolin. *Toxicology and Applied Pharmacology* 279 (3), 455–466.
- Clara, M., Scharf, S., Scheffknecht, C., Gans, O., 2007. Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage. *Water Research* 41 (19), 4339–4348.
- Clara, M., Windhofer, G., Weilgony, P., Gans, O., Denner, M., Chovanec, A., Zessner, M., 2012. Identification of relevant micropollutants in Austrian municipal wastewater and their behaviour during wastewater treatment. *Chemosphere* 87 (11), 1265–1272.
- Claver, A., Ormad, P., Rodríguez, L., Ovelleiro, J. L., 2006. Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain). *Chemosphere* 64 (9), 1437–1443.
- Clayton, R. N., Mayeda, T. K., 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochimica et cosmochimica acta* 27 (1), 43–52.
- Coscollà, C., Yusà, V., Beser, M. I., Pastor, A., 2009. Multi-residue analysis of 30 currently used pesticides in fine airborne particulate matter (PM 2.5) by microwave-assisted extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography a* 1216 (51), 8817–8827.
- Cotton, J., Leroux, F., Broudin, S., Poirel, M., Corman, B., Junot, C., Ducruix, C., 2016. Development and validation of a multiresidue method for the analysis of more than 500 pesticides and drugs in water based on on-line and liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry. *Water Research* 104, 20–27.

- Coutu, S., Del Giudice, D., Rossi, L., Barry, D. A., 2012a. Modeling of facade leaching in urban catchments. *Water resources research* 48 (12), W12503–1–10.
- Coutu, S., Rota, C., Rossi, L., Barry, D., 2012b. Modelling city-scale facade leaching of biocide by rainfall. *Water Research* 46 (11), 3525–3534.
- Dagnac, T., Bristeau, S., Jeannot, R., Mouvet, C., Baran, N., 2005. Determination of chloroacetanilides, triazines and phenylureas and some of their metabolites in soils by pressurised liquid extraction, GC–MS/MS, LC–MS and LC–MS/MS. *Journal of Chromatography A* 1067, 225–233.
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., Hartemann, P., 2011. Emerging pollutants in wastewater : A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 214 (6), 442–448.
- Deborde, M., Printemps-Vacquier, C., Nicolas-Herman, T., Lasek, F., Juil. 2016. Projet BIO-TECH « 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. Rapport technique.
- Deng, Z., Hu, J., Qin, D., Li, H., 2010. Simultaneous analysis of hexaconazole, myclobutanil, and tebuconazole residues in apples and soil by SPE clean-up and GC with nitrogen–phosphorus detection. *Chromatographia* 71 (7-8), 679–684.
- Ding, W.-H., 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 (1), 36–40.
- DRIEE, 2016. Info'Phyto 9 : Etat de la contamination des eaux superficielles par les pesticides en région Ile-de-France - Résultats des campagnes 2012 et 2013 et évolution historique. 98 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., van Bavel, B., Brorström-Lundén, E., Harmsen, J., Hollender, J., Schlabach, M., Slobodnik, J., Thomas, K., Koschorreck, J., 2018. Emerging pollutants in the EU : 10 years of NORMAN in support of environmental policies and regulations. *Environmental Sciences Europe* 30 (5), 1–13.
- Dulio, V., von der Ohe, P., Botta, F., Ipolyi, I., Ruedel, H., Slobodnik, J., 2015. The NORMAN Network - Special view on biocides as emerging substances, présentation Workshop NORMAN, 25-26 juin 2015, Berlin, Allemagne.
URL <http://www.norman-network.net/?q=node/230>

- Durum, W. H., Haffty, J., 1961. Occurrence of minor elements in water. Circular 445, United States Department of the Interior, Washington.
URL <https://pubs.usgs.gov/circ/1961/0445/report.pdf>
- Edge, M., Allen, N. S., Turner, D., Robinson, J., Seal, K., 2001. The enhanced performance of biocidal additives in paints and coatings. *Progress in organic coatings* 43 (1), 10–17.
- Ekblad, M., 2014. Stormwater treatment–Sorption of organic biocides from paints and renders. Mémoire de fin d'étude. Lund University, 60 p.
URL <http://lup.lub.lu.se/student-papers/record/4864817>
- Emelogu, E. S., Pollard, P., Robinson, C. D., Smedes, F., Webster, L., Oliver, I. W., McKenzie, C., Seiler, T., Hollert, H., Moffat, C. F., 2013. Investigating the significance of dissolved organic contaminants in aquatic environments : Coupling passive sampling with in vitro bioassays. *Chemosphere* 90 (2), 210–219.
- EQS, 2011. Cybutryn EQS Dossier, prepared by the Sub-Group on Review of the Priority Substances List (under Working Group E of the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive) and reviewed by the Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER). 35 p.
- Erich, S., Baukh, V., 2016. Modelling biocide release based on coating properties. *Progress in Organic Coatings* 90, 171–177.
- Fenner, K., Canonica, S., Wackett, L. P., Elsner, M., 2013. Evaluating pesticide degradation in the environment : blind spots and emerging opportunities. *science* 341 (6147), 752–758.
- Ferrer, I., 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 (12), 2583–2588.
- Franco-Barrios, A., Torres-Padrón, M. E., Sosa-Ferrera, Z., Santana-Rodríguez, J. J., 2014. Development and application of a microwave-assisted extraction and LC/MS/MS methodology to the determination of antifouling booster biocides in sea mullets (*Mugil cephalus*) organisms. *Journal of AOAC International* 97 (1), 197–204.
- Frank, R., Sirons, G. J., 1980. Chlorophenoxy and chlorobenzoic acid herbicides ; their use in eleven agricultural watersheds and their loss to stream waters in Southern Ontario, Canada 1975–1977. *Science of The Total Environment* 15 (2), 149–167.
- Friedle, A., Thumulla, J., Snepvangers, K., 2008. Quaternary ammonium compounds (QUAT) in house dust. *Indoor Air* 4, 17–22.
- Friedman, M., Ash, J., Bry, R., Simonaitis, R., 1979. Mothproofing wool and wool blends with permethrin. *The American Chemical Society* 27 (2), 331–336.
- Gamet-Payraastre, L., Lukowicz, C., Nov. 2017. Les effets des mélanges de pesticides. *Cahiers de Nutrition et de Diététique* 52 (5), 234–238.

- Gandar, A., Laffaille, P., Marty-Gasset, N., Viala, D., Molette, C., Jean, S., Mar. 2017. Proteome response of fish under multiple stress exposure : Effects of pesticide mixtures and temperature increase. *Aquatic Toxicology* 184, 61–77.
- Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V., Moilleron, R., Dec. 2008. Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. *Science of The Total Environment* 407 (1), 263–272.
- Gasperi, J., Gromaire, M., Kafi, M., Moilleron, R., Chebbo, G., Dec. 2010. Contributions of wastewater, runoff and sewer deposit erosion to wet weather pollutant loads in combined sewer systems. *Water Research* 44 (20), 5875–5886.
- Gasperi, J., Sebastian, C., Ruban, V., Delamain, M., Percot, S., Wiest, L., Mirande, C., Caupos, E., Demare, D., Kessoo, M. D. K., Saad, M., Schwartz, J. J., Dubois, P., Fratta, C., Wolff, H., Moilleron, R., Chebbo, G., Cren, C., Millet, M., Barraud, S., Gromaire, M. C., 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 (8), 5267–5281.
- Gaylarde, C., Morton, L., Loh, K., Shirakawa, M., 2011. Biodeterioration of external architectural paint films – A review. *International Biodeterioration & Biodegradation* 65 (8), 1189–1198.
- 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., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., van de Zee, S. E., Ritsema, C. J., 2015. Emerging pollutants in the environment : A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research* 3 (1), 57–65.
- Gilbert Pawlik, S., 2011. Devenir des polybromodiphényléthers et des alkylphénols dans les filières de traitement des eaux usées : cas des fonctionnements optimisés par temps sec et dégradés par temps de pluie. Thèse de doctorat. Sciences et Techniques de l'Environnement, Université Paris-Est, 298 p.
- Gourlay-Francé, C., Bressy, A., Uher, E., Lorgeoux, C., 2011. Labile, dissolved and particulate PAHs and trace metals in wastewater : passive sampling, occurrence, partitioning in treatment plants. *Water Science and Technology* 63 (7), 1327–1333.
- Gromaire, M., Garnaud, S., Saad, M., Chebbo, G., Fev. 2001. Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers. *Water Research* 35 (2), 521–533.
- Gromaire, M., Van de Voorde, A., Lorgeoux, C., Chebbo, G., 2015. Benzalkonium runoff from roofs treated with biocide products – In situ pilot-scale study. *Water Research* 81, 279–287.
- Gros, M., Petrović, M., Barceló, D., 2007. Wastewater treatment plants as a pathway for aquatic contamination by pharmaceuticals in the Ebro river basin (northeast Spain). *Environmental Toxicology and Chemistry* 26 (8), 1553–1562.

- Gros, M., Rodríguez-Mozaz, S., Barceló, D., 2012. Fast and comprehensive multi-residue analysis of a broad range of human and veterinary pharmaceuticals and some of their metabolites in surface and treated waters by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1248, 104–121.
- Guillossou, R., Le Roux, J., Mailler, R., Vulliet, E., Morlay, C., Nauleau, F., Gasperi, J., Rocher, V., 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.
- Gustafson, D. I., 1989. Groundwater ubiquity score : a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental toxicology and chemistry* 8 (4), 339–357.
- Guzzella, L., Pozzoni, F., 1999. Accelerated Solvent Extraction of Herbicides in Agricultural Soil Samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 74 (1-4), 123–133.
- Gómez, M., Martínez Bueno, M., Lacorte, S., Fernández-Alba, A., Agüera, A., 2007. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere* 66 (6), 993–1002.
- Heeb, F., Singer, H., Pernet-Coudrier, B., Qi, W., Liu, H., Longrée, P., Müller, B., Berg, M., 2012. Organic Micropollutants in Rivers Downstream of the Megacity Beijing : Sources and Mass Fluxes in a Large-Scale Wastewater Irrigation System. *Environmental Science & Technology* 46 (16), 8680–8688.
- Hensen, B., Lange, J., Jackisch, N., Zieger, F., Olsson, O., Kümmerer, K., 2018. Entry of biocides and their transformation products into groundwater via urban stormwater infiltration systems. *Water research* 144, 413–423.
- Hepperle, J., Schüle, E., Kolberg, D., Scherbaum, E., 2002. Determination of quaternary ammonium compound residues in fruits and vegetables by QuEChERS following LC-MS/MS analysis. 5 p.
- Herrero-Hernández, E., Andrades, M., Álvarez Martín, A., Pose-Juan, E., Rodríguez-Cruz, M., Sánchez-Martín, M., 2013. Occurrence of pesticides and some of their degradation products in waters in a Spanish wine region. *Journal of Hydrology* 486, 234–245.
- Hildebrandt, A., Lacorte, S., Barceló, D., 2007. Assessment of priority pesticides, degradation products, and pesticide adjuvants in groundwaters and top soils from agricultural areas of the Ebro river basin. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387, 1459–1468.
- Hogendoorn, E. A., Huls, R., Dijkman, E., Hoogerbrugge, R., 2001. Microwave assisted solvent extraction and coupled-column reversed-phase liquid chromatography with UV detection : use of an analytical restricted-access-medium column for the efficient multi-residue analysis of acidic pesticides in soils. *Journal of Chromatography A* 938 (1-2), 23–33.

- Hua, J., Relyea, R., Juin 2014. Chemical cocktails in aquatic systems : Pesticide effects on the response and recovery of >20 animal taxa. *Environmental Pollution* 189, 18–26.
- Huang, O., Zhang, J., Xiong, S., Peng, X., Wei, G., Liu, L., Sun, X., Li, L., 2018. Development of Ultrasound-Assisted Extraction of Commonly Used Azole Antifungals in Soils. *Analytical Methods* 10 (44), 5265–5272.
- Hubert, P., Nguyen-Huu, J.-J., Boulanger, B., Chapuzet, E., Chiap, P., Cohen, N., Compagnon, P.-A., Dewé, W., Feinberg, M., Lallier, M., Laurentie, M., Mercier, N., Muzard, G., Nivet, C., Valat, L., Nov. 2004. Harmonization of strategies for the validation of quantitative analytical procedures. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 36 (3), 579–586.
- Ingham, P., McNeil, S. J., Sunderland, M. R., Jan. 2012. Functional Finishes for Wool-Eco Considerations. *Advanced Materials Research* 441, 33–43.
- INRS, 2005. Chlorure d'alkyldiméthylbenzylammonium - Fiche toxicologique. FT 253, 10 p.
URL http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_253
- Janin, A., Coudert, L., Riche, P., Mercier, G., Cooper, P., Blais, J.-F., 2011. Application of a CCA-treated wood waste decontamination process to other copper-based preservative-treated wood after disposal. *Journal of Hazardous Materials* 186 (2-3), 1880–1887.
- Jelic, A., Gros, M., Ginebreda, A., Cespedes-Sánchez, R., Ventura, F., Petrovic, M., Barcelo, D., 2011. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water research* 45 (3), 1165–1176.
- Juergensen, L., Busnarda, J., Caux, P.-Y., Kent, R., 2000. Fate, behavior, and aquatic toxicity of the fungicide IPBC in the Canadian environment. *Environmental Toxicology* 15 (3), 201–213.
- Juksu, K., Zhao, J.-L., Liu, Y.-S., Yao, L., Sarin, C., Sreesai, S., Klomjek, P., Jiang, Y.-X., Ying, G.-G., 2019. Occurrence, fate and risk assessment of biocides in wastewater treatment plants and aquatic environments in Thailand. *Science of The Total Environment* 690, 1110–1119.
- Jungnickel, C., Stock, F., Brandsch, T., Ranke, J., 2008. Risk assessment of biocides in roof paint : Part 1 : Experimental determination and modelling of biocide leaching from roof paint. *Environmental Science and Pollution Research* 15 (3), 258–265.
- Kaegi, R., Sinnet, B., Zuleeg, S., Hagendorfer, H., Mueller, E., Vonbank, R., Boller, M., Burkhardt, M., 2010. Release of silver nanoparticles from outdoor facades. *Environmental Pollution* 158 (9), 2900–2905.
- Kahle, M., Buerge, I. J., Hauser, A., Müller, M. D., Poiger, T., 2008. Azole Fungicides : Occurrence and Fate in Wastewater and Surface Waters. *Environmental Science & Technology* 42 (19), 7193–7200.
- Kaiser, J.-P., Zuin, S., Wick, P., 2013. Is nanotechnology revolutionizing the paint and lacquer industry? A critical opinion. *Science of The Total Environment* 442, 282–289.

- Kalogridi, E.-C., Christophoridis, C., Bizani, E., Drimaropoulou, G., Fytianos, K., 2014. Part I : Temporal and spatial distribution of multiclass pesticide residues in lake waters of Northern Greece : application of an optimized SPE-UPLC-MS/MS pretreatment and analytical method. *Environmental Science and Pollution Research* 21 (12), 7239–7251.
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., Guwy, A. J., Fev. 2009. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research* 43 (2), 363–380.
- Kishimba, M., 2004. The status of pesticide pollution in Tanzania. *Talanta* 64 (1), 48–53.
- Kreuzinger, N., Fuerhacker, M., Scharf, S., Uhl, M., Gans, O., Grillitsch, B., 2007. Methodological approach towards the environmental significance of uncharacterized substances — quaternary ammonium compounds as an example. *Desalination* 215 (1-3), 209–222.
- Kukowski, K., Martinská, V., Krishnamoorthy, G., Kubátová, A., Kozliak, E., 2016. Diffusion of tebuconazole into softwood under ambient conditions and its distribution in freshly treated and aged wood. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 102, 1257–1266.
- Kupper, T., Burkhardt, M., Rossi, L., Chevre, N., De Alencastro, F., Boller, M., 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.
URL http://www-eawag-sea.emp-eaw.ch/inhalt/sites/projekte/pdf/B_Urbic_2005.pdf
- Kupper, T., Plagellat, C., Brändli, R., de Alencastro, L., Grandjean, D., Tarradellas, J., 2006. Fate and removal of polycyclic musks, UV filters and biocides during wastewater treatment. *Water Research* 40 (14), 2603–2612.
- Kurt-Karakus, P. B., Teixeira, C., Small, J., Muir, D., Bidleman, T. F., 2011. Current-use pesticides in inland lake waters, precipitation, and air from Ontario, Canada. *Environmental toxicology and chemistry* 30 (7), 1539–1548.
- Köck-Schulmeyer, M., Ginebreda, A., González, S., Cortina, J. L., de Alda, M. L., Barceló, D., Jan. 2012. Analysis of the occurrence and risk assessment of polar pesticides in the Llobregat River Basin (NE Spain). *Chemosphere* 86 (1), 8–16.
- Köck-Schulmeyer, M., Villagrasa, M., López de Alda, M., Céspedes-Sánchez, R., Ventura, F., Barceló, D., 2013. Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. *Science of The Total Environment* 458-460, 466–476.
- Künniger, T., Gerecke, A. C., Ulrich, A., Huch, A., Vonbank, R., Heeb, M., Wichser, A., Haag, R., Kunz, P., Faller, M., 2014. Release and environmental impact of silver nanoparticles and conventional organic biocides from coated wooden façades. *Environmental Pollution* 184, 464–471.

- Launay, M. A., Dittmer, U., Steinmetz, H., 2016. Organic micropollutants discharged by combined sewer overflows – Characterisation of pollutant sources and stormwater-related processes. *Water Research* 104, 82–92.
- Loos, R., Locoro, G., Contini, S., 2010. Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS2 analysis. *Water Research* 44 (7), 2325–2335.
- Luft, A., Wagner, M., Ternes, T. A., 2014. Transformation of Biocides Irgarol and Terbutryn in the Biological Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology* 48 (1), 244–254.
- Lukowicz, C., Ellero-Simatos, S., Régnier, M., Polizzi, A., Lasserre, F., Montagner, A., Lippi, Y., Jamin, E. L., Martin, J.-F., Naylies, C., Canlet, C., Debrauwer, L., Bertrand-Michel, J., Al Saati, T., Théodorou, V., Loiseau, N., Mselli-Lakhal, L., Guillou, H., Gamet-Payraastre, L., Juin 2018. Metabolic effects of a chronic dietary exposure to a low-dose pesticide cocktail in mice : sexual dimorphism and role of the constitutive androstane receptor. *Environmental Health Perspectives* 126 (6), 067007–1–18.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X. C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment* 473-474, 619–641.
- Luo, Y., Spurlock, F., Jiang, W., Jorgenson, B. C., Young, T. M., Gan, J., Gill, S., Goh, K. S., 2013. Pesticide washoff from concrete surfaces : Literature review and a new modeling approach. *Water research* 47 (9), 3163–3172.
- Lupsea, M., Tiruta-Barna, L., Schiopu, N., Schoknecht, U., 2013. Modelling inorganic and organic biocide leaching from CBA-amine (Copper–Boron–Azole) treated wood based on characterisation leaching tests. *Science of The Total Environment* 461-462, 645–654.
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Deshayes, S., Zedek, S., Cren-Olivé, C., Cartiser, N., Eudes, V., Bressy, A., Caupos, E., Moilleron, R., Chebbo, G., Rocher, V., 2015. Study of a large scale powdered activated carbon pilot : Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. *Water Research* 72, 315–330.
- Marchand, M., 1989. La contamination des eaux continentales par les micropolluants organiques. *Journal of Water Science* 2 (2), 229–264.
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L. F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M., Barry, D., 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater : Ozone or powdered activated carbon ? *Science of The Total Environment* 461-462, 480–498.
- Martínez-Carballo, E., González-Barreiro, C., Sitka, A., Kreuzinger, N., Scharf, S., Gans, O., Mar. 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 (2), 543–547.

- Martínez-Carballo, E., Sitka, A., González-Barreiro, C., Kreuzinger, N., Fürhacker, M., Scharf, S., Gans, O., Jan. 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 (2), 489–496.
- Masiá, A., Ibáñez, M., Blasco, C., Sancho, J., Picó, Y., Hernández, F., 2013. Combined use of liquid chromatography triple quadrupole mass spectrometry and liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry in systematic screening of pesticides and other contaminants in water samples. *Analytica Chimica Acta* 761, 117–127.
- Masiá, A., Vázquez, K., Campo, J., Picó, Y., 2015. Assessment of two extraction methods to determine pesticides in soils, sediments and sludges. Application to the Túrria River Basin. *Journal of Chromatography A* 1378, 19–31.
- Matamoros, V., Arias, C. A., Nguyen, L. X., Salvadó, V., Brix, H., 2012. Occurrence and behavior of emerging contaminants in surface water and a restored wetland. *Chemosphere* 88 (9), 1083–1089.
- Matar, Z., Pereira, C. S., Chebbo, G., Uher, E., Troupel, M., Boudahmane, L., Saad, M., Gourlay-France, C., Rocher, V., Varrault, G., 2015. Influence of effluent organic matter on copper speciation and bioavailability in rivers under strong urban pressure. *Environmental Science and Pollution Research* 22 (24), 19461–19472.
- Matuszewski, B. K., Constanzer, M. L., Chavez-Eng, C. M., Juil. 2003. Strategies for the Assessment of Matrix Effect in Quantitative Bioanalytical Methods Based on HPLCMS/MS. *Analytical Chemistry* 75 (13), 3019–3030.
- Metcalf, C. D., Sultana, T., Li, H., Helm, P. A., 2016. Current-use pesticides in urban watersheds and receiving waters of western Lake Ontario measured using polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Journal of Great Lakes Research* 42 (6), 1432–1442.
- Meybeck, M., Helmer, R., 1989. The quality of rivers : from pristine stage to global pollution. *Global and Planetary Change* 1 (4), 283–309.
- Miege, C., Dugay, J., Hennion, M. C., 2003. Optimization, validation and comparison of various extraction techniques for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A* 995 (1-2), 87–97.
- Milenkovski, S., Bååth, E., Lindgren, P.-E., Berglund, O., 2010. Toxicity of fungicides to natural bacterial communities in wetland water and sediment measured using leucine incorporation and potential denitrification. *Ecotoxicology* 19 (2), 285–294.
- Mohr, S., Schröder, H., Feibicke, M., Berghahn, R., Arp, W., Nicklisch, A., 2008. Long-term effects of the antifouling booster biocide Irgarol 1051 on periphyton, plankton and ecosystem function in freshwater pond mesocosms. *Aquatic Toxicology* 90 (2), 109–120.

- Mompelat, S., Fourmond, M.-P., Laurentie, M., Verdon, E., Hurtaud-Pessel, D., Abjean, J.-P., Aot 2015. Validation of a liquid chromatography–high-resolution mass spectrometry method for the analysis of ceftiofur in poultry muscle, kidneys and plasma : A unique accuracy profile for each and every matrix. *Journal of Chromatography A* 1407, 119–129.
- Morasch, B., Bonvin, F., Reiser, H., Grandjean, D., de Alencastro, L. F., Perazzolo, C., Chèvre, N., Kohn, T., 2010. Occurrence and fate of micropollutants in the Vidy Bay of Lake Geneva, Switzerland. Part II : Micropollutant removal between wastewater and raw drinking water. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29 (8), 1649–1657.
- Moschet, C., Piazzoli, A., Singer, H., Hollender, J., 2013. Alleviating the reference standard dilemma using systematic exact mass suspect screening approach with liquid chromatography-high resolution mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 85, 10312–10320.
- Moschet, C., Vermeirssen, E. L., Singer, H. P., Stamm, C., Hollender, J., 2015. Evaluation of in-situ calibration of Chemcatcher passive samplers for 322 micropollutants in agricultural and urban affected rivers. *Water Research* 71, 306–317.
- Moschet, C., Wittmer, I., Simovic, J., Junghans, M., Piazzoli, A., Singer, H. P., Stamm, C., Leu, C., Hollender, J., 2014. How a Complete Pesticide Screening Changes the Assessment of Surface Water Quality. *Environmental Science & Technology* 48 (10), 5423–5432.
- Murray, K. E., Thomas, S. M., Bodour, A. A., 2010. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environmental Pollution* 158 (12), 3462–3471.
- Nordstierna, L., Abdalla, A. A., Masuda, M., Skarnemark, G., Nydén, M., 2010. Molecular release from painted surfaces : Free and encapsulated biocides. *Progress in Organic Coatings* 69 (1), 45–48.
- Ollers, S., Singer, H. P., Fässler, P., Müller, S. R., 2001. Simultaneous quantification of neutral and acidic pharmaceuticals and pesticides at the low-ng/l level in surface and waste water. *Journal of Chromatography A* 911 (2), 225–234.
- Ostman, M., Lindberg, R. H., Fick, J., Björn, E., Tysklind, M., 2017. Screening of biocides, metals and antibiotics in Swedish sewage sludge and wastewater. *Water research* 115, 318–328.
- Palma, P., Köck-Schulmeyer, M., Alvarenga, P., Ledo, L., Barbosa, I., López de Alda, M., Barceló, D., 2014. Risk assessment of pesticides detected in surface water of the Alqueva reservoir (Guadiana basin, southern of Portugal). *Science of The Total Environment* 488-489, 208–219.
- Paulus, W., 2005. *Directory of Microbicides for the Protection of Materials : A Handbook*. Springer, 787 p.
- Pereyra, A. M., Gonzalez, M., Rosato, V. G., Basaldella, E. I., 2014. A-type zeolite containing Ag⁺/Zn²⁺ as inorganic antifungal for waterborne coating formulations. *Progress in Organic Coatings* 77 (1), 213–218.

- Peris-Vicente, J., Roca-Genovés, P., Tayeb-Cherif, K., Esteve-Romero, J., 2016. Development and validation of a method to determine thiabendazole and o-phenylphenol in wastewater using micellar liquid chromatography-fluorescence detection : Liquid Phase Separations. *Electrophoresis* 37 (19), 2517–2521.
- Potter, T., Coffin, A., 2017. Assessing pesticide wet deposition risk within a small agricultural watershed in the Southeastern Coastal Plain (USA). *Science of The Total Environment* 580, 158–167.
- Quednow, K., Püttmann, W., 2007. Monitoring terbutryn pollution in small rivers of Hesse, Germany. *Journal of Environmental Monitoring* 9 (12), 1337–1343.
- Rafoth, A., Gabriel, S., Sacher, F., Brauch, H.-J., 2007. Analysis of isothiazolinones in environmental waters by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1164 (1-2), 74–81.
- Reemtsma, T., Alder, L., Banasiak, U., 2013. Emerging pesticide metabolites in groundwater and surface water as determined by the application of a multimethod for 150 pesticide metabolites. *Water Research* 47 (15), 5535–5545.
- Richardson, S. D., 2003. Water Analysis : Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical Chemistry* 75 (12), 2831–2857.
- Riechel, M., Schubert, R.-L., Caradot, N., Sperling, K., Kahlert, P.-C., Lutscher, K., Hilbrandt, I., Heise, S., Köhler, M., Kaiser, D., Schmidt, M., Heinzmann, B., Joswig, K., Matzinger, A., 2015. Austrag und Rückhalt von Mecoprop durch Maßnahmen der Regenwasserbewirtschaftung. Stuttgart.
- Robles-Molina, J., Gilbert-López, B., García-Reyes, J. F., Molina-Díaz, A., 2014. Monitoring of selected priority and emerging contaminants in the Guadalquivir River and other related surface waters in the province of Jaén, South East Spain. *Science of The Total Environment* 479-480, 247–257.
- Scheyer, A., Morville, S., Mirabel, P., Millet, M., 2007. Pesticides analysed in rainwater in Alsace region (Eastern France) : Comparison between urban and rural sites. *Atmospheric Environment* 41, 7241–7252.
- Schoknecht, U., Gruycheva, J., Mathies, H., Bergmann, H., Burkhardt, M., 2009. Leaching of Biocides Used in Façade Coatings under Laboratory Test Conditions. *Environmental Science & Technology* 43 (24), 9321–9328.
- Schoknecht, U., Mathies, H., Wegner, R., Dec. 2016. Biocide leaching during field experiments on treated articles. *Environmental Sciences Europe* 28 (1), 1–10.
- Schoknecht, U., Sommerfeld, T., Borho, N., Bagda, E., 2013. Interlaboratory comparison for a laboratory leaching test procedure with façade coatings. *Progress in Organic Coatings* 76 (2-3), 351–359.

- 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 (3), 154–161.
- Shah, J., Jan, M. R., Ara, B., Shehzad, F.-u.-N., 2011. Quantification of triazine herbicides in soil by microwave-assisted extraction and high-performance liquid chromatography. *Environmental Monitoring and Assessment* 178 (111-119).
- Sheng, Z.-G., Li, Y., Fan, R.-M., Chao, X.-J., Zhu, B.-Z., 2013. Lethal synergism between organic and inorganic wood preservatives via formation of an unusual lipophilic ternary complex. *Toxicology and Applied Pharmacology* 266 (3), 335–344.
- Shirakawa, M. A., Gaylarde, C. C., Gaylarde, P. M., John, V., Gambale, W., 2002. Fungal colonization and succession on newly painted buildings and the effect of biocide. *FEMS Microbiology Ecology* 39 (2), 165–173.
- Singer, H. P., Jaus, S., Hanke, I., Lück, A., Hollender, J., Alder, A. C., 2010. Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behaviour in wastewater and surface water. *Environmental Pollution* 158 (10), 3054–3064.
- Singh, S., Foster, G., Khan, S., 2004. Microwave-Assisted Extraction for the Simultaneous Determination of Thiamethoxam, Imidacloprid, and Carbendazim Residues in Fresh and Cooked Vegetable Samples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52 (1), 105–109.
- Slimani, K., Féret, A., Pirotais, Y., Maris, P., Abjean, J.-P., Hurtaud-Pessel, D., Sep. 2017. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry multiresidue method for the analysis of quaternary ammonium compounds in cheese and milk products : Development and validation using the total error approach. *Journal of Chromatography A* 1517, 86–96.
- Smalling, K., Kuivila, K., 2008. Multi-residue method for the analysis of 85 current-use and legacy pesticides in bed and suspended sediments. *Journal of Chromatography A* 1210, 8–18.
- Speksnijder, P., van Ravestijn, J., de Voogt, P., 2010. Trace analysis of isothiazolinones in water samples by large-volume direct injection liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1217 (32), 5184–5189.
- Stamatis, N., Hela, D., Konstantinou, I., 2010. Occurrence and removal of fungicides in municipal sewage treatment plant. *Journal of Hazardous Materials* 175 (1-3), 829–835.
- Steffen, W., Persson, A., Deutsch, L., Zalasiewicz, J., Williams, M., Richardson, K., Crumley, C., Crutzen, P., Folke, C., Gordon, L., 2011. The Anthropocene : From global change to planetary stewardship. *Ambio* 40 (7), 739–761.
- Stipaničev, D., Dragun, Z., Repec, S., Rebok, K., Jordanova, M., 2017. Broad spectrum screening of 463 organic contaminants in rivers in Macedonia. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 135, 48–59.

- Stipičević, S., Galzina, N., Udiković-Kolić, N., Jurina, T., Mendaš, G., Dvorščak, M., Petrić, I., Barić, K., Drevenkar, V., 2015. Distribution of terbutylazine and atrazine residues in crop-cultivated soil : The effect of herbicide application rate on herbicide persistence. *Geoderma* 259-260, 300–309.
- Struger, J., Grabuski, J., Cagampan, S., Rondeau, M., Sverko, E., Marvin, C., 2011. Occurrence and Distribution of Sulfonylurea and Related Herbicides in Central Canadian Surface Waters 2006–2008. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 87 (4), 420–425.
- Styszko, K., Bollmann, U. E., Bester, K., 2015. Leaching of biocides from polymer renders under wet/dry cycles – Rates and mechanisms. *Chemosphere* 138, 609–615.
- Styszko, K., Bollmann, U. E., Wangler, T. P., Bester, K., 2014. Desorption of biocides from renders modified with acrylate and silicone. *Chemosphere* 95, 188–192.
- Styszko, K., Kupiec, K., 2018. The rate of biocide leaching from porous renders. *Chemical Engineering Research and Design* 132, 69–76.
- Sánchez-Bayo, F., Goka, K., 2005. Unexpected effects of zinc pyriithione and imidacloprid on Japanese medaka fish (*Oryzias latipes*). *Aquatic Toxicology* 74 (4), 285–293.
- Sánchez-Rodríguez, A., Sosa-Ferrera, Z., Santana-Rodríguez, J., 2011. Applicability of microwave-assisted extraction combined with LC–MS/MS in the evaluation of booster biocide levels in harbour sediments. *Chemosphere* 82, 96–102.
- Tedoldi, D., Chebbo, G., Pierlot, D., Branchu, P., Kovacs, Y., Gromaire, M.-C., 2017. Spatial distribution of heavy metals in the surface soil of source-control stormwater infiltration devices – Inter-site comparison. *Science of The Total Environment* 579, 881–892.
- Thomas, K. V., 1999. Determination of the antifouling agent zinc pyriithione in water samples by copper chelate formation and high-performance liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 833 (1), 105–109.
- Tiruta-Barna, L., Schiopu, N., 2011. Modelling inorganic biocide emission from treated wood in water. *Journal of Hazardous Materials* 192 (3), 1476–1483.
- Uhl, M., Gans, O., Grillitsch, B., Fürhacker, M., Kreuzinger, N., 2005. Grundlagen zur Risikoabschätzung für quaternäre Ammoniumverbindungen. 157 p.
URL http://www.academia.edu/download/40282155/Grundlagen_zur_Risikoabschtzung_fr_quate20151122-11272-eisz97.pdf
- Uhlig, S., Colson, B., Schoknecht, U., 2019. A mathematical approach for the analysis of data obtained from the monitoring of biocides leached from treated materials exposed to outdoor conditions. *Chemosphere* 228, 271–277.
- Urbanczyk, M. M., Bester, K., Borho, N., Schoknecht, U., Bollmann, U. E., 2019. Influence of pigments on phototransformation of biocides in paints. *Journal of Hazardous Materials* 364, 125–133.

- Urbanczyk, M. M., Bollmann, U. E., Bester, K., 2016. Partition of biocides between water and inorganic phases of renders with organic binder. *Science of The Total Environment* 573, 639–644.
- USEPA, 2006. Registration Eligibility Decision for Alkyl Dimethyl Benzyl Ammonium Chloride (ADBAC). 113 p.
- Valsecchi, S., Polesello, S., Mazzoni, M., Rusconi, M., Petrovic, M., 2015. On-line sample extraction and purification for the LC–MS determination of emerging contaminants in environmental samples. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 8, 27–37.
- Van de Voorde, A., 2012. Incidence des pratiques d’entretien des toitures sur la qualité des eaux de ruissellement : cas des traitements par produits biocides. Thèse de doctorat. Sciences et Techniques de l’Environnement, Université Paris-Est, 277 p.
URL <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00730831/>
- Van de Voorde, A., Lorgeoux, C., Gromaire, M.-C., Chebbo, G., 2012. Analysis of quaternary ammonium compounds in urban stormwater samples. *Environmental Pollution* 164, 150–157.
- Van Pinxteren, M., Bauer, C., Popp, P., 2009. High performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of 10 pesticides in water : A comparison between membrane-assisted solvent extraction and solid phase extraction. *Journal of Chromatography A* 1216 (31), 5800–5806.
- Vermeirssen, E. L. M., Campiche, S., Dietschweiler, C., Werner, I., Burkhardt, M., Aot 2018. Ecotoxicological Assessment of Immersion Samples from Facade Render Containing Free or Encapsulated Biocides : Ecotoxicity of leachates from facade renders with biocides. *Environmental Toxicology and Chemistry* 37 (8), 2246–2256.
- Vial, J., Le Mapihan, K., Jardy, A., 2003. What is the best means of estimating the detection and quantification limits of a chromatographic method ? *Chromatographia* 57 (1), S303–S306.
- Von der Ohe, P. C., Dulio, V., Slobodnik, J., De Deckere, E., Kühne, R., Ebert, R.-U., Ginebreda, A., De Cooman, W., Schüürmann, G., Brack, W., 2011. A new risk assessment approach for the prioritization of 500 classical and emerging organic microcontaminants as potential river basin specific pollutants under the European Water Framework Directive. *Science of the Total Environment* 409 (11), 2064–2077.
- Vorkamp, K., Bossi, R., Bester, K., Bollmann, U. E., Boutrup, S., 2014. New priority substances of the European Water Framework Directive : Biocides, pesticides and brominated flame retardants in the aquatic environment of Denmark. *Science of The Total Environment* 470-471, 459–468.
- Wangler, T., Zuleeg, S., Vonbank, R., Bester, K., Boller, M., Carmeliet, J., Burkhardt, M., 2012. Laboratory scale studies of biocide leaching from façade coatings. *Building and Environment* 54, 168–173.

- Wernersson, A.-S., Carere, M., Maggi, C., Tusil, P., Soldan, P., James, A., Sanchez, W., Dulio, V., Broeg, K., Reifferscheid, G., Buchinger, S., Maas, H., Van Der Grinten, E., O'Toole, S., Ausili, A., Manfra, L., Marziali, L., Polesello, S., Lacchetti, I., Mancini, L., Lilja, K., Linderöth, M., Lundeberg, T., Fjällborg, B., Porsbring, T., Larsson, D. J., Bengtsson-Palme, J., Förlin, L., Kienle, C., Kunz, P., Vermeirssen, E., Werner, I., Robinson, C. D., Lyons, B., Katsiadaki, I., Whalley, C., den Haan, K., Messiaen, M., Clayton, H., Lettieri, T., Carvalho, R. N., Gawlik, B. M., Hollert, H., Di Paolo, C., Brack, W., Kammann, U., Kase, R., Dec. 2015. The European technical report on aquatic effect-based monitoring tools under the water framework directive. *Environmental Sciences Europe* 27 (1), 1–11.
- Wick, A., Fink, G., Ternes, T. A., 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 (14), 2088–2103.
- Wicke, D., Matzinger, A., Rouault, P., Dec. 2015. Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins. Kompetenzzentrum Wasser Berlin, 99 p.
URL https://www.kompetenz-wasser.de/wp-content/uploads/2017/11/abschlussbericht_ogre_final_rev2.pdf
- 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.
- Wieck, S., Olsson, O., Kümmerer, K., Juin 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.
- Winowski, K., 2004. Biocide optimization : blends of actives. PCI - Paint and Coatings Industry.
URL www.pcimag.com/articles/85244-biocide-optimization-blends-of-actives
- Wittmer, I., Bader, H.-P., Scheidegger, R., Singer, H., Lück, A., Hanke, I., Carlsson, C., Stamm, C., 2010. Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. *Water Research* 44 (9), 2850–2862.
- Wittmer, I., Scheidegger, R., Bader, H.-P., Singer, H. P., Stamm, C., 2011a. Loss rates of urban biocides can exceed those of agricultural pesticides. *Science of The Total Environment* 409 (5), 920–932.
- Wittmer, I., Scheidegger, R., Stamm, C., Gujer, W., Bader, H.-P., Mai 2011b. Modelling biocide leaching from facades. *Water Research* 45 (11), 3453–3460.
- Wluka, A.-K., Rüdél, H., Pohl, K., Schwarzbauer, J., 2016. Analytical method development for the determination of eight biocides in various environmental compartments and application for monitoring purposes. *Environmental Science and Pollution Research* 23 (21), 21894–21907.

- Wu, Q., Li, Y., Wang, C., Liu, Z., Zang, X., Zhou, X., Wang, Z., 2009. Dispersive liquid–liquid microextraction combined with high performance liquid chromatography–fluorescence detection for the determination of carbendazim and thiabendazole in environmental samples. *Analytica Chimica Acta* 638 (2), 139–145.
- Yamada, H., 2007. Behaviour, occurrence, and aquatic toxicity of new antifouling biocides and preliminary assessment of risk to aquatic ecosystems. *Bull. Fish. Res. Agen.* 21, 31–45.
- Zedek, S., 2016. Dynamique de polluants émergents (parabènes, triclosan et triclocarban) dans le continuum eaux grises - milieu récepteur. Thèse de doctorat. Sciences et Techniques de l'Environnement, Université Paris-Est, 244 p.
- Zgheib, S., 2009. Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire. Thèse de doctorat. Sciences et Techniques de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 349 p.
- Zgheib, S., Moilleron, R., Chebbo, G., 2012. Priority pollutants in urban stormwater : Part 1 – Case of separate storm sewers. *Water Research* 46 (20), 6683–6692.
- Zhang, C., Cui, F., Zeng, G.-m., Jiang, M., Yang, Z.-z., Yu, Z.-g., Zhu, M.-y., Shen, L.-q., 2015. Quaternary ammonium compounds (QACs) : A review on occurrence, fate and toxicity in the environment. *Science of The Total Environment* 518-519, 352–362.
- Zhang, H., Watts, S., Philix, M. C., Snyder, S. A., Ong, C. N., 2018. Occurrence and distribution of pesticides in precipitation as revealed by targeted screening through GC-MS/MS. *Chemosphere* 211, 210–217.

Huitième partie

Annexes

Annexe A

Optimisation de la séparation des biocides : temps de rétention, temps d'acquisition et nombre de scans

Tableau 54 – Temps de rétention, temps d'acquisition et nombre de scans obtenus aux plus faibles concentrations détectées des biocides d'intérêt, classés par temps de rétention croissant

Biocides	Temps de rétention (min)	Temps d'acquisitions (s)	Nombre de scans
MIT	2,13	0,1	20
Carbendazime	4,38	0,025	30
CMIT	4,71	0,1	20
Thiabendazole	5,01	0,025	35
BIT	6,02	0,025	30
IPBC	10,50	0,025	25
Isoproturon	10,74	0,025	25
Diuron	10,83	0,025	30
Terbutryne	10,86	0,027	35
Cybutryne	11,45	0,2	30
Terbuthylazine	12,14	0,025	35
Mécoprop	12,17	0,025	35
OIT	13,00	0,15	30
BZK C12	13,60	0,058	100
Tébuconazole	13,84	0,025	35
BZK C14	14,79	0,058	120
DDAC	15,21	0,055	50
DCOIT	15,55	0,025	15
BZK C16	15,72	0,1	75
BZK C18	16,51	0,1	80

Annexe B

Proportions de biocides dans les fractions dissoutes et particulaires des échantillons

Tableau 55 – Proportions moyennes (min-max) de biocides dans les fractions particulières des différents échantillons

Biocides	Eaux usées	Rejets de STEU	EP Tolbiac-Masséna	DO Clichy	DO Vincennes-Charenton	Marne	Seine Alfortville	Seine Conflans-Ste-Horine
Diuron	6 % (0-20 %)	0 % (0-1 %)	7 % (1-21 %)	4 % (1-8 %)	1 %	2 % (0-6 %)	2 % (0-4 %)	2 % (0-17 %)
Isoproturon	32 % (4-100 %)	19 % (1-100 %)	18 % (0-42 %)	19 % (5-43 %)	30 % (7-69 %)	6 % (1-14 %)	14 % (1-100 %)	6 % (0-25 %)
MIT	2 % (0-5 %)	1 % (0-2 %)	12 % (6-20 %)	49 % (10-100 %)	41 % (8-100 %)	37 % (0-100 %)	44 % (0-100 %)	37 % (0-100 %)
BIT	7 % (2-11 %)	1 % (1-2 %)	26 % (15-46 %)	63 % (46-100 %)	74 % (21-100 %)	68 % (0-100 %)	53 % (0-100 %)	68 % (0-100 %)
CMIT	-	-	77 % (31-100 %)	34 % (0-91 %)	5 % (0-8 %)	9 % (1-25 %)	19 % (1-100 %)	7 % (1-37 %)
OIT	28 % (7-45 %)	38 % (4-100 %)	28 % (19-36 %)	25 % (5-53 %)	12 % (8-17 %)	33 % (5-100 %)	33 % (0-100 %)	30 % (1-100 %)
DCOIT	3 % (0-13 %)	0 %	0 %	0 %	0 %	17 % (0-50 %)	20 % (0-100 %)	14 % (0-79 %)
BZK C12	34 % (3-84 %)	7 % (0-28 %)	40 % (2-93 %)	12 % (1-33 %)	19 % (0-43 %)	15 % (0-80 %)	18 % (0-76 %)	12 % (0-56 %)
BZK C14	35 % (5-94 %)	6 % (1-12 %)	42 % (1-94 %)	10 % (1-33 %)	5 % (0-9 %)	24 % (1-100 %)	23 % (1-100 %)	23 % (0-100 %)
BZK C16	82 % (1-100 %)	68 % (2-100 %)	21 % (1-67 %)	5 % (1-12 %)	3 % (0-5 %)	62 % (2-100 %)	64 % (8-100 %)	65 % (1-100 %)
Terbutryne	19 % (1-100 %)	0 % (0-1 %)	6 % (2-18 %)	6 % (1-11 %)	3 % (1-4 %)	9 % (1-48 %)	8 % (1-26 %)	8 % (1-43 %)
Cybutryne	0 %	33 % (0-100 %)	10 % (0-44 %)	0 %	2 %	61 % (10-100 %)	66 % (9-100 %)	62 % (2-100 %)
Terbuthylazine	35 % (2-100 %)	21 % (1-100 %)	14 % (2-40 %)	53 % (4-88 %)	39 % (2-80 %)	2 % (0-5 %)	24 % (0-100 %)	2 % (0-16 %)
Carbendazime	18 % (0-100 %)	0 %	6 % (2-12 %)	4 % (1-13 %)	3 % (2-4 %)	3 % (0-15 %)	1 % (0-8 %)	2 % (0-20 %)
IPBC	86 % (19-100 %)	74 % (11-100 %)	84 % (18-100 %)	74 % (0-100 %)	100 %	84 % (4-100 %)	100 %	88 % (0-100 %)
Thiabendazole	6 % (2-15 %)	0 % (0-1 %)	14 % (6-19 %)	27 % (13-71 %)	62 % (22-82 %)	24 % (2-100 %)	6 % (1-17 %)	23 % (1-100 %)
Tebuconazole	14 % (1-58 %)	1 % (0-3 %)	18 % (7-50 %)	8 % (3-17 %)	7 % (4-11 %)	4 % (1-10 %)	3 % (1-6 %)	4 % (0-20 %)
Mécoprop	3 % (0-8 %)	1 % (0-2 %)	1 % (0-5 %)	2 % (1-6 %)	4 % (1-10 %)	41 % (0-100 %)	24 % (0-100 %)	40 % (0-100 %)

Annexe C

Évolution des concentrations des biocides dans les eaux de surface de l'agglomération parisienne

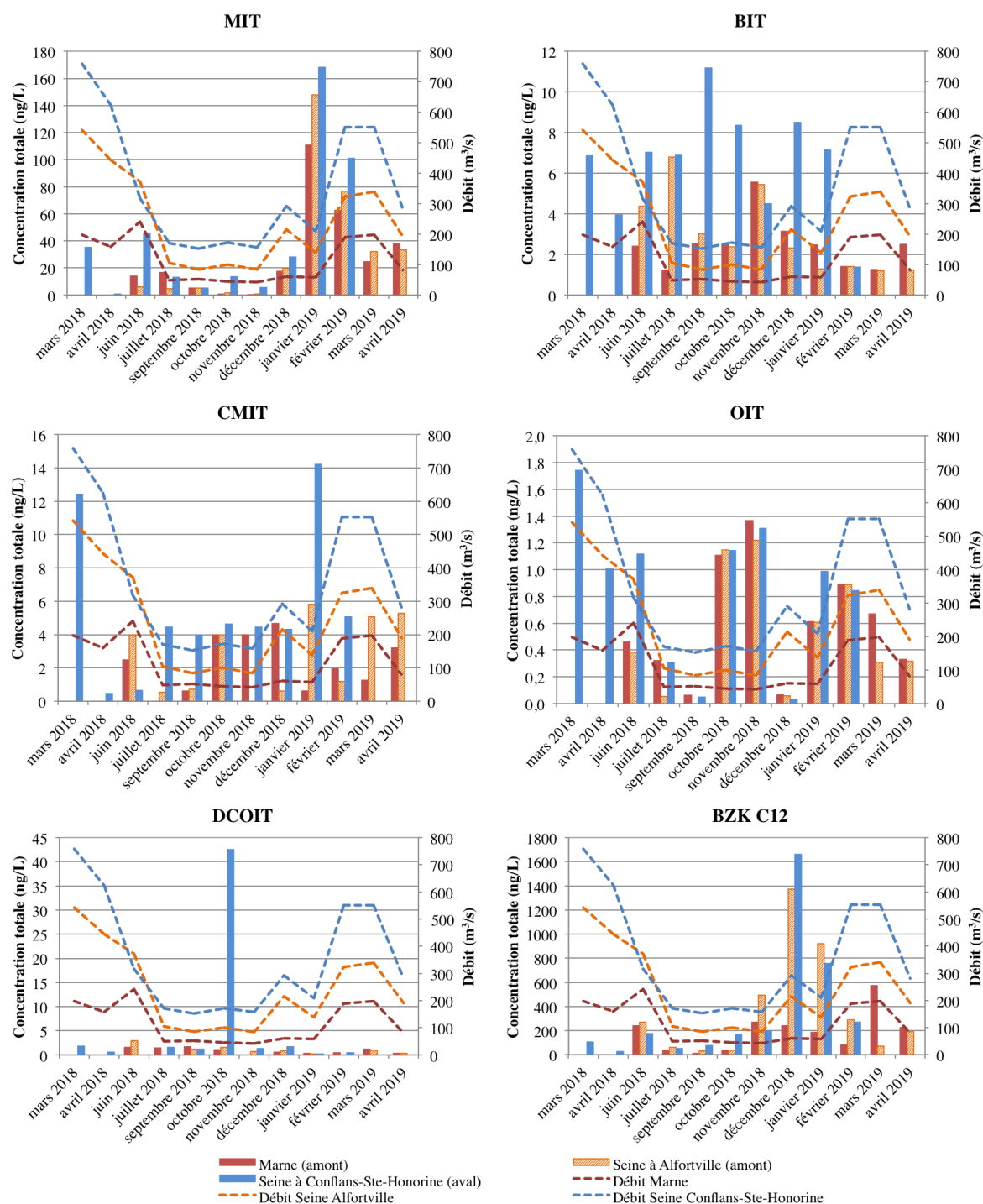


FIGURE 73 – Concentrations totales mesurées à chaque campagne dans les eaux de surface en amont (juin 2018-avril 2019) et en aval (mars 2018-février 2019) de l'agglomération parisienne (1/3).

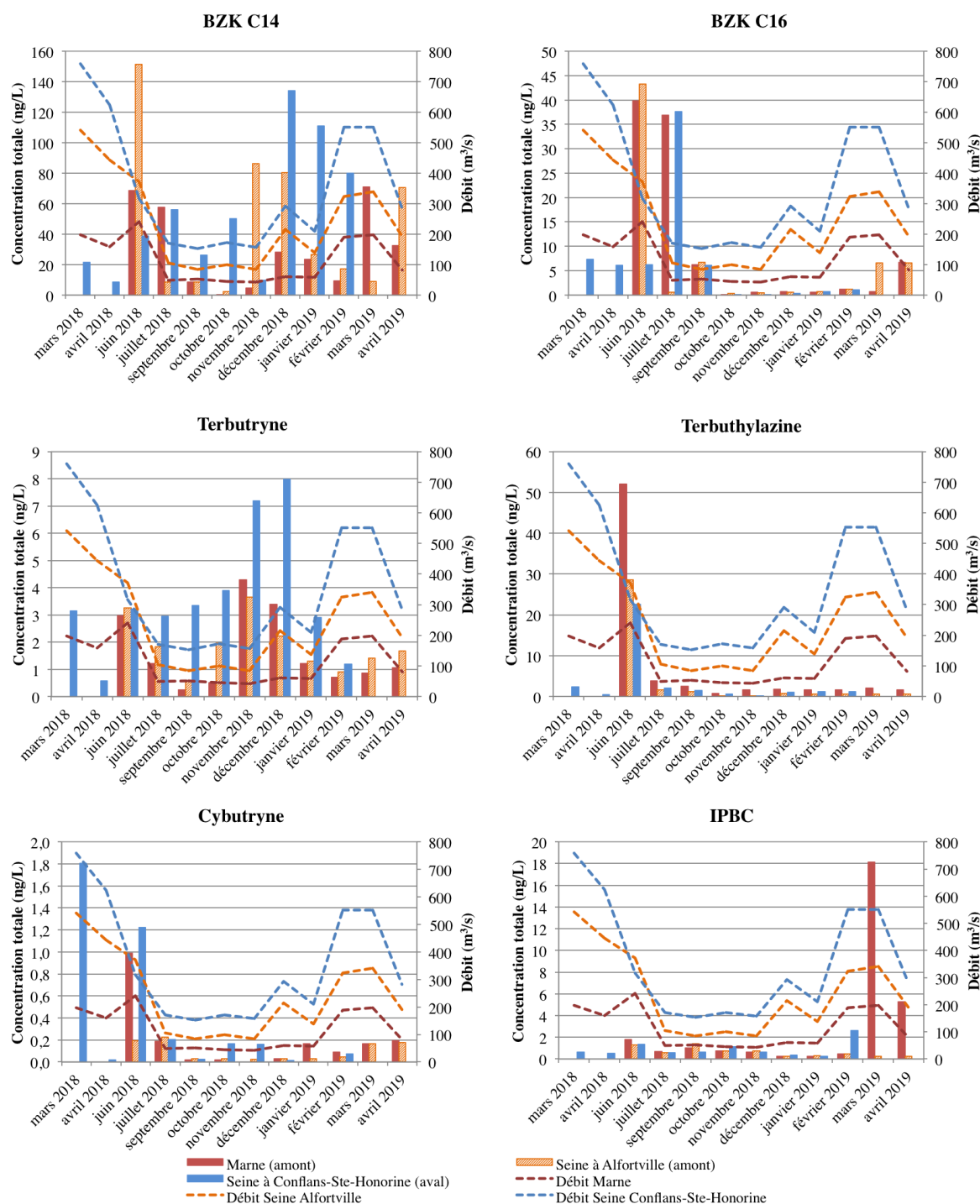


FIGURE 74 – Concentrations totales mesurées à chaque campagne dans les eaux de surface en amont (juin 2018-avril 2019) et en aval (mars 2018-février 2019) de l'agglomération parisienne (2/3).

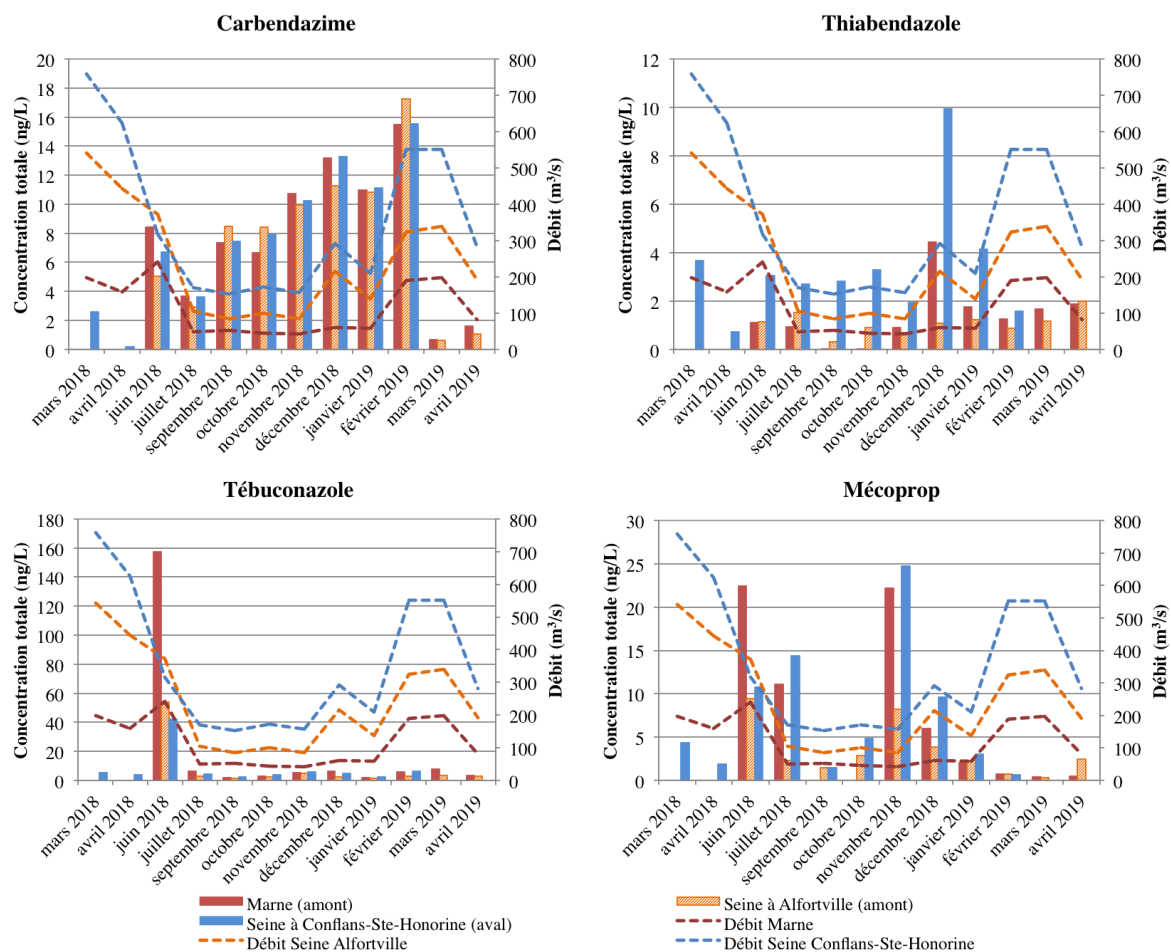


FIGURE 75 – Concentrations totales mesurées à chaque campagne dans les eaux de surface en amont (juin 2018-avril 2019) et en aval (mars 2018-février 2019) de l'agglomération parisienne (3/3).

Annexe D

Évolution des flux de biocides dans les eaux de surface de l'agglomération parisienne

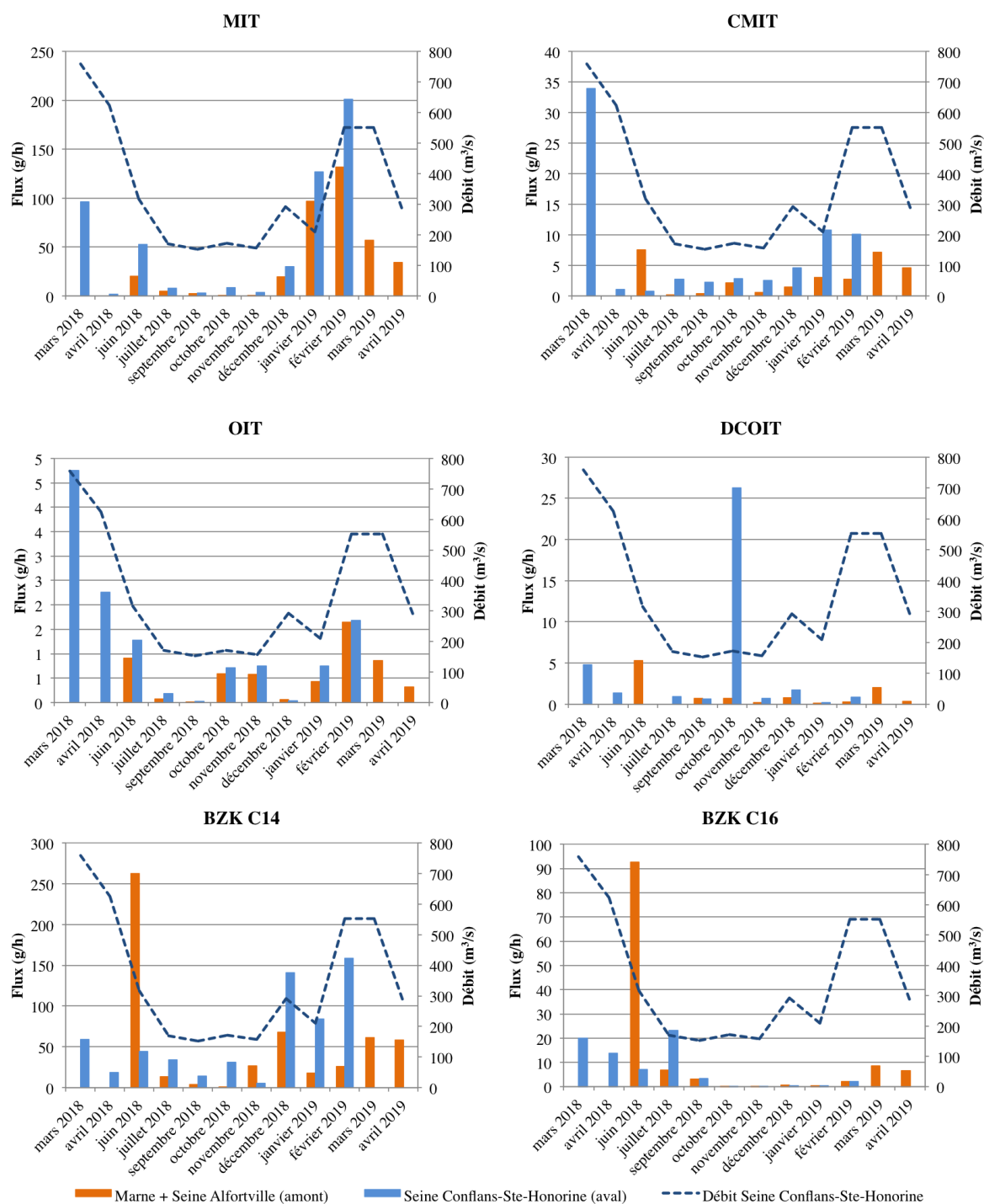


FIGURE 76 – Flux estimés pour chaque campagne transitant les eaux de surface en amont (juin 2018-avril 2019) et en aval (mars 2018-février 2019) de l'agglomération parisienne (1/2).

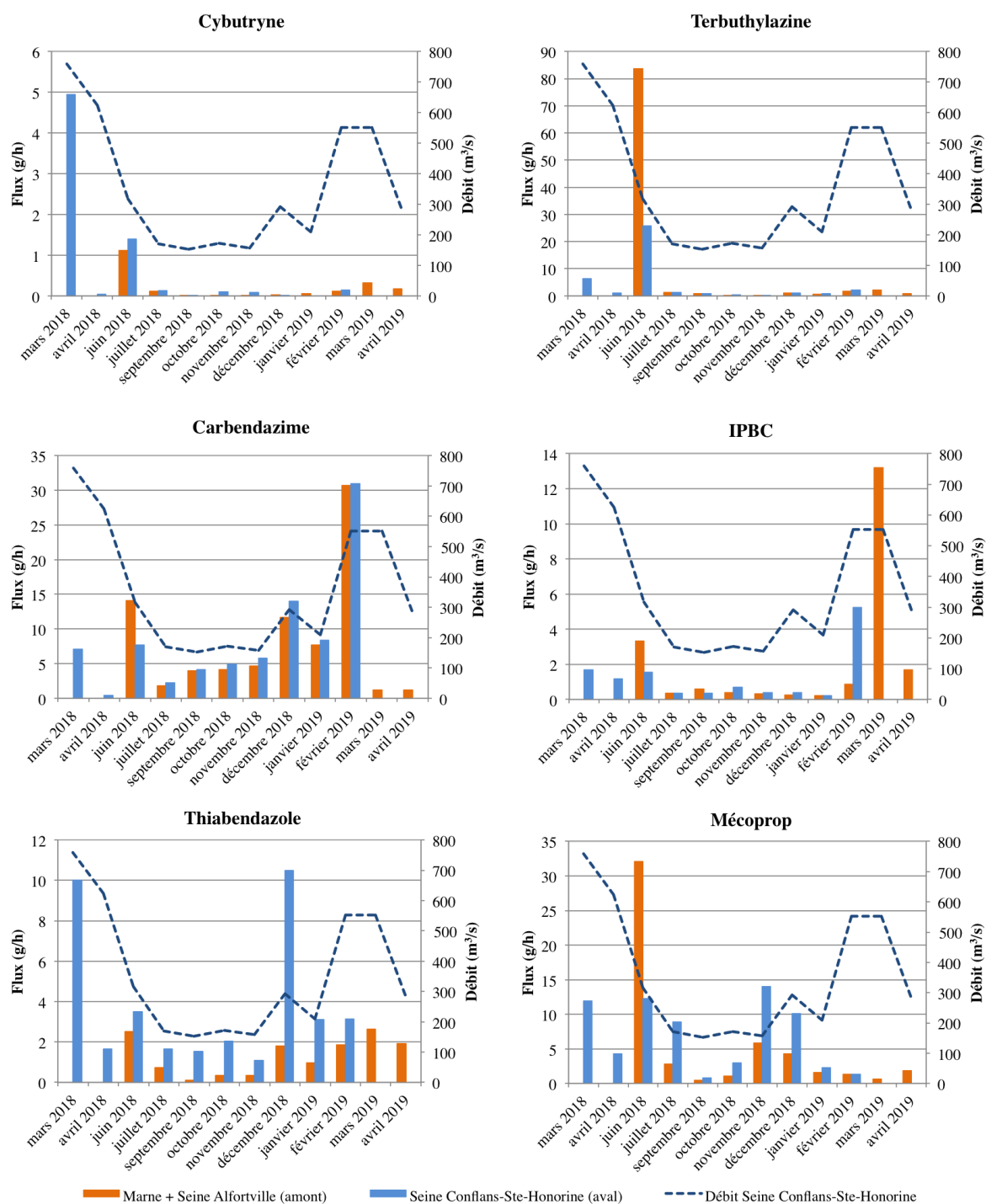


FIGURE 77 – Flux estimés pour chaque campagne transitant les eaux de surface en amont (juin 2018-avril 2019) et en aval (mars 2018-février 2019) de l'agglomération parisienne (2/2)

Annexe E

Évolution des concentrations dans les DO de Clichy en fonction de la proportion d'eaux pluviales

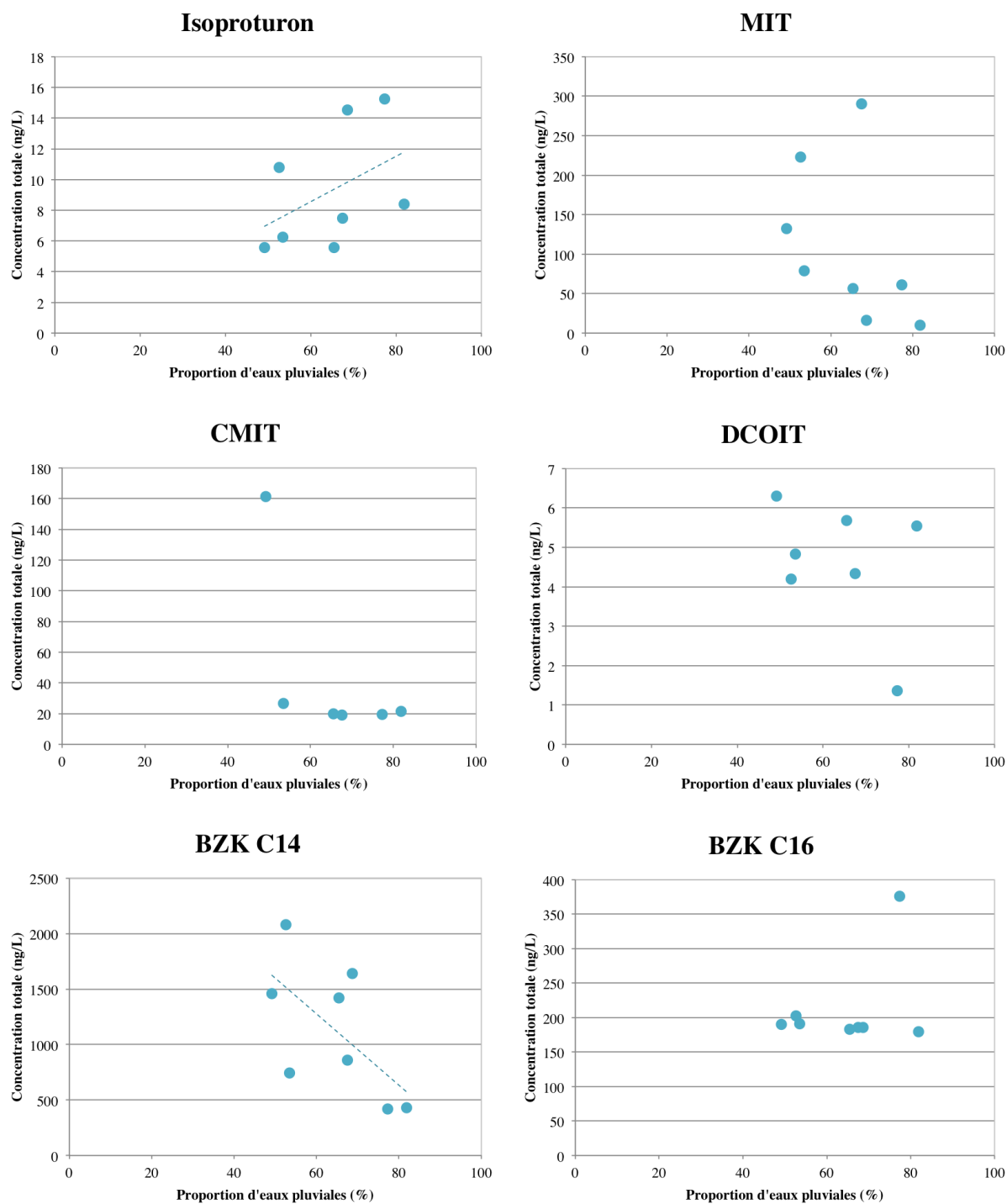


FIGURE 78 – Évolution des concentrations des biocides dans les DO de Clichy en fonction de la proportion d'eaux pluviales (1/2).

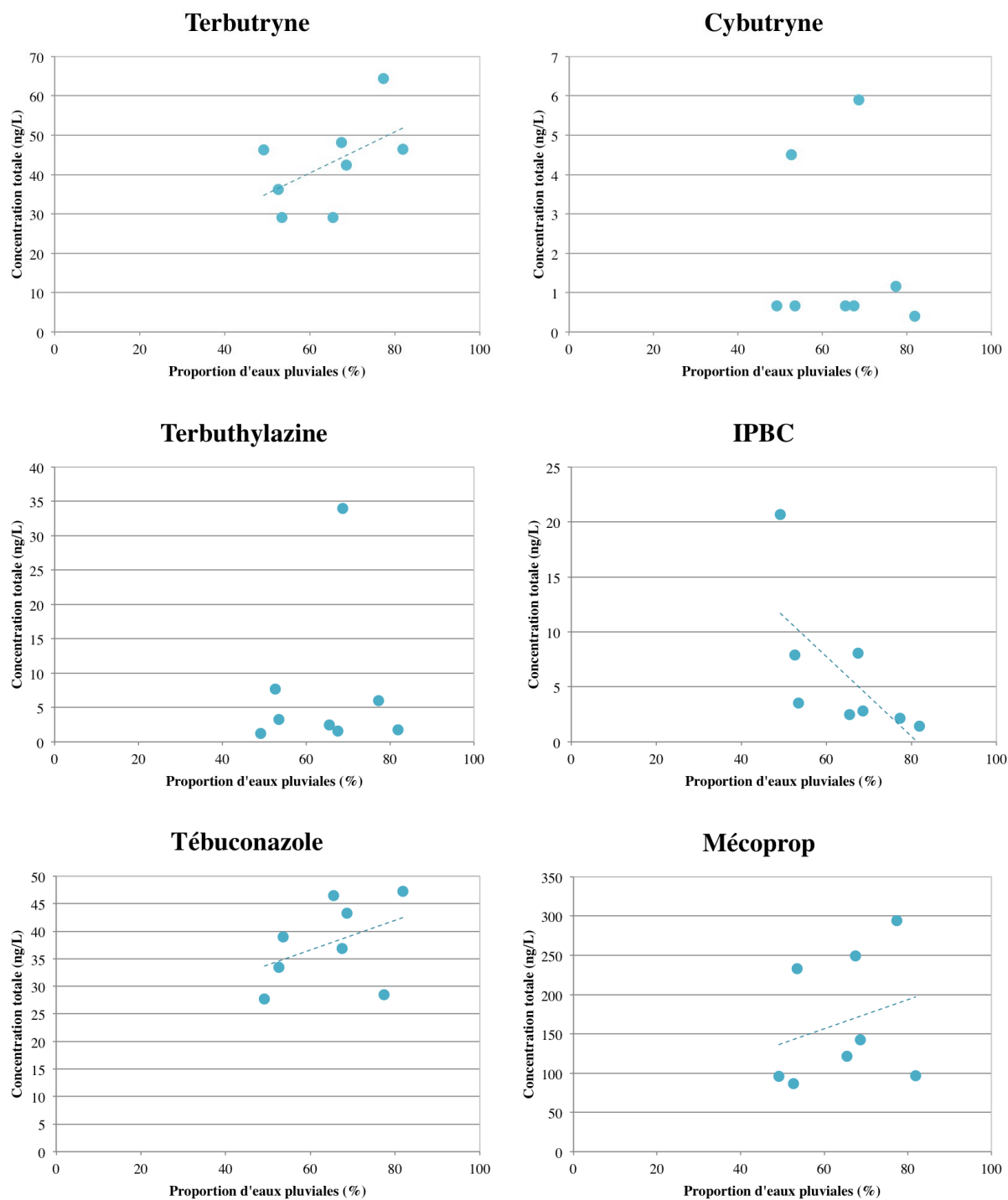


FIGURE 79 – Évolution des concentrations des biocides dans les DO de Clichy en fonction de la proportion d'eaux pluviales (2/2).

Annexe F

Comparaison des flux déversés par la STEU Seine centre avec les flux en Seine

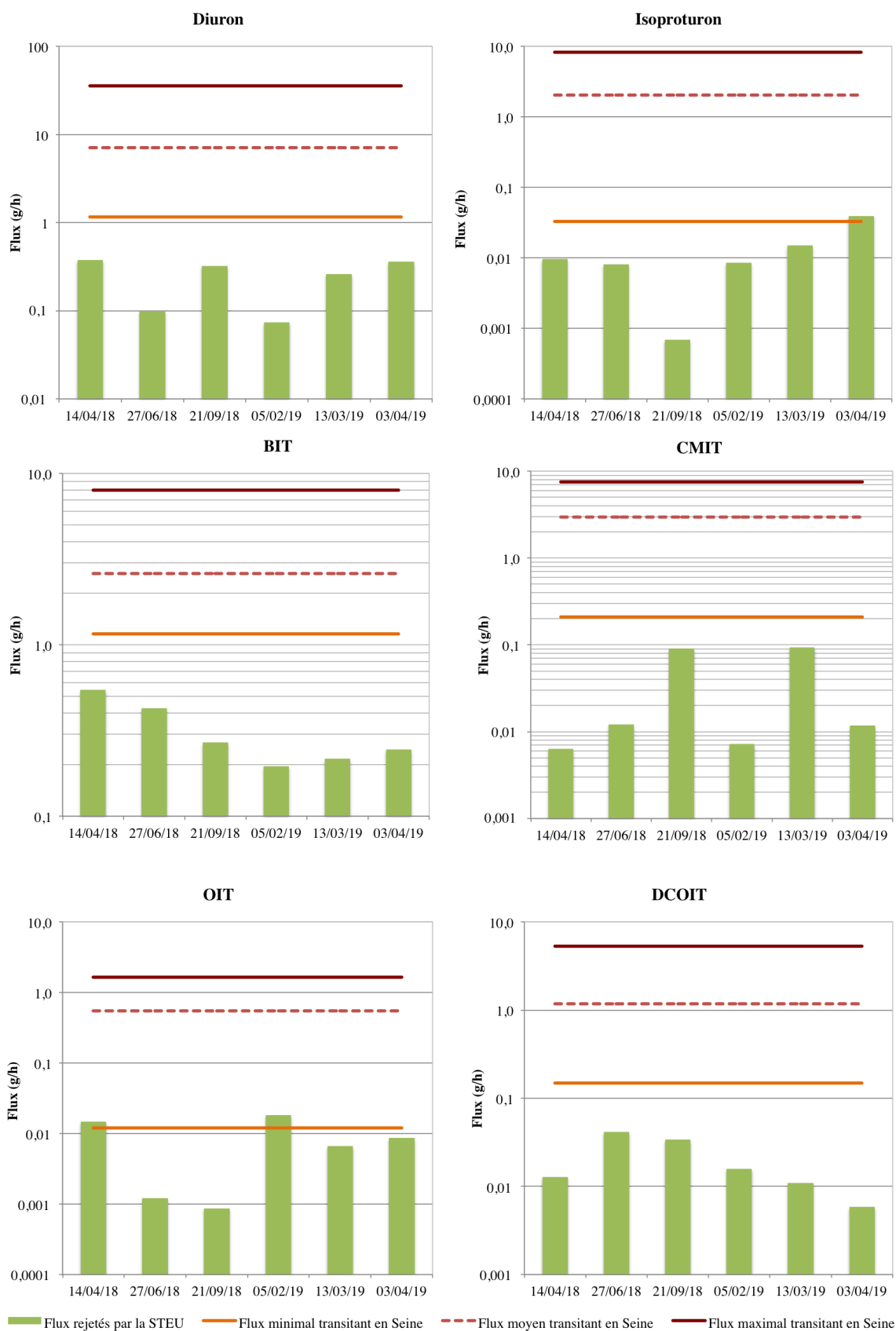


FIGURE 80 – Estimations des flux rejetés en Seine par la STEU Seine centre pour chaque campagne (1/3).

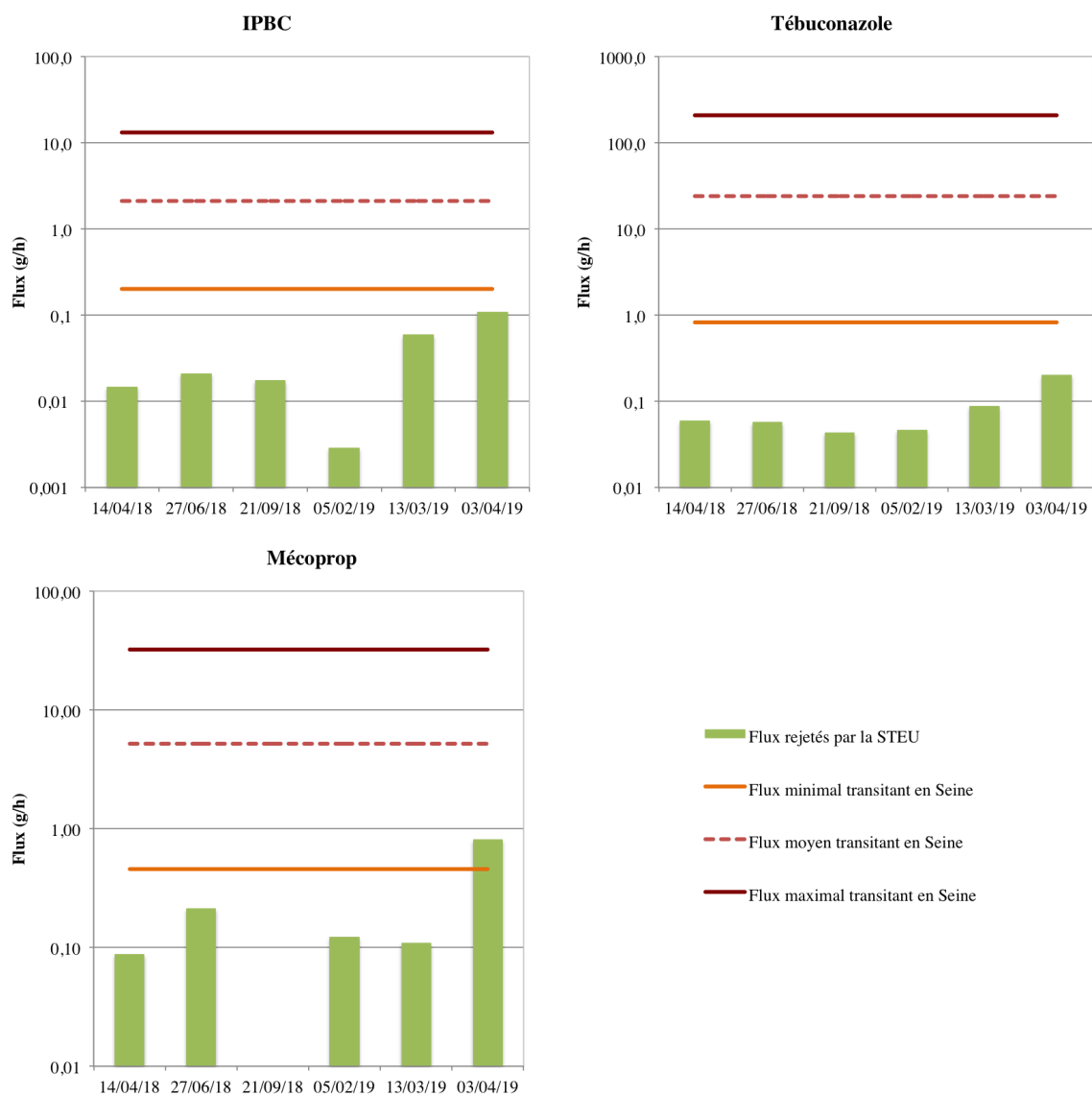


FIGURE 82 – Estimations des flux rejetés en Seine par la STEU Seine centre pour chaque campagne (3/3).

Annexe G

Comparaison des flux déversés par le DO de Clichy avec les flux en Seine

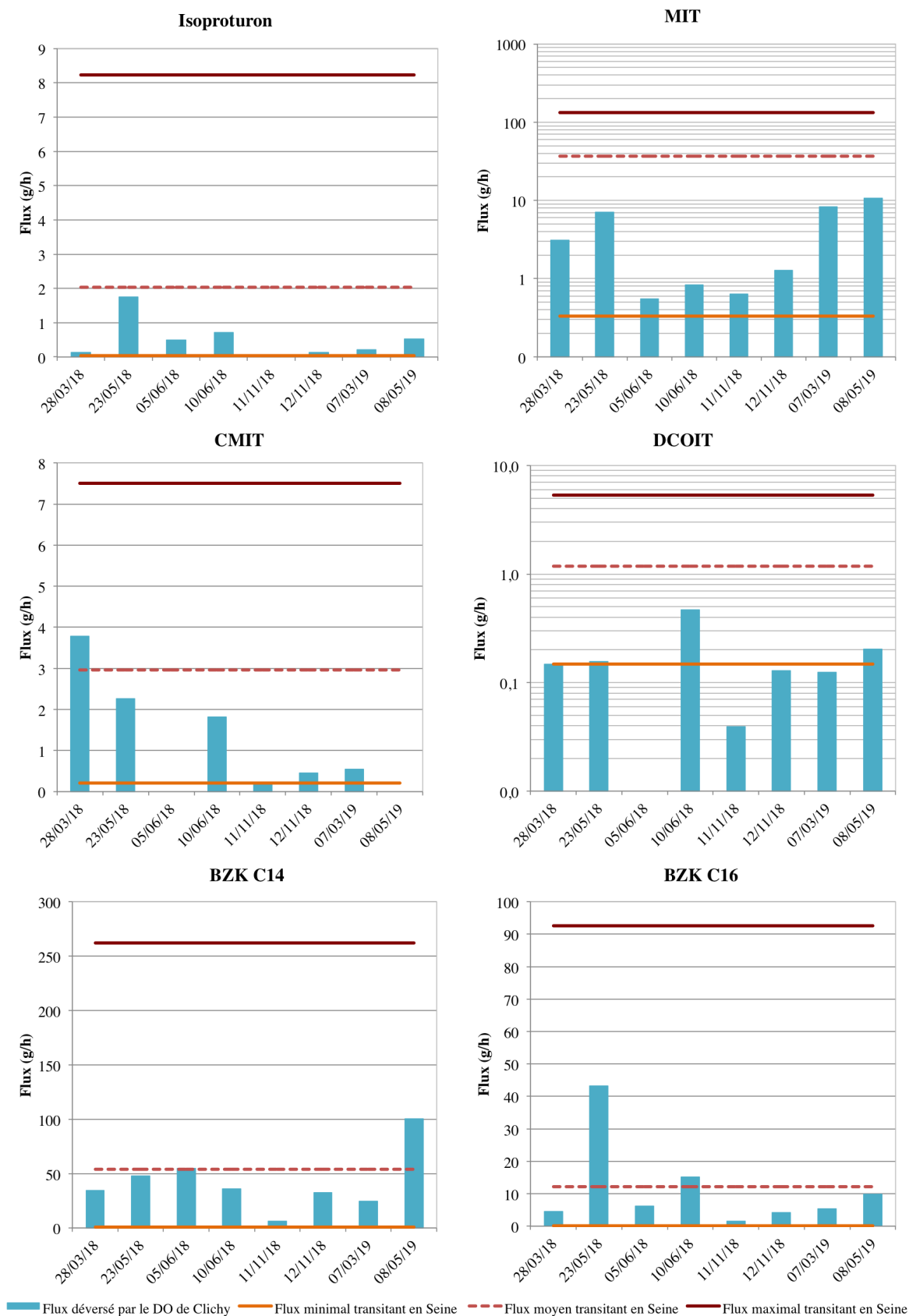


FIGURE 83 – Estimations des flux rejetés en Seine par le DO de Clichy pour chaque campagne (1/2).

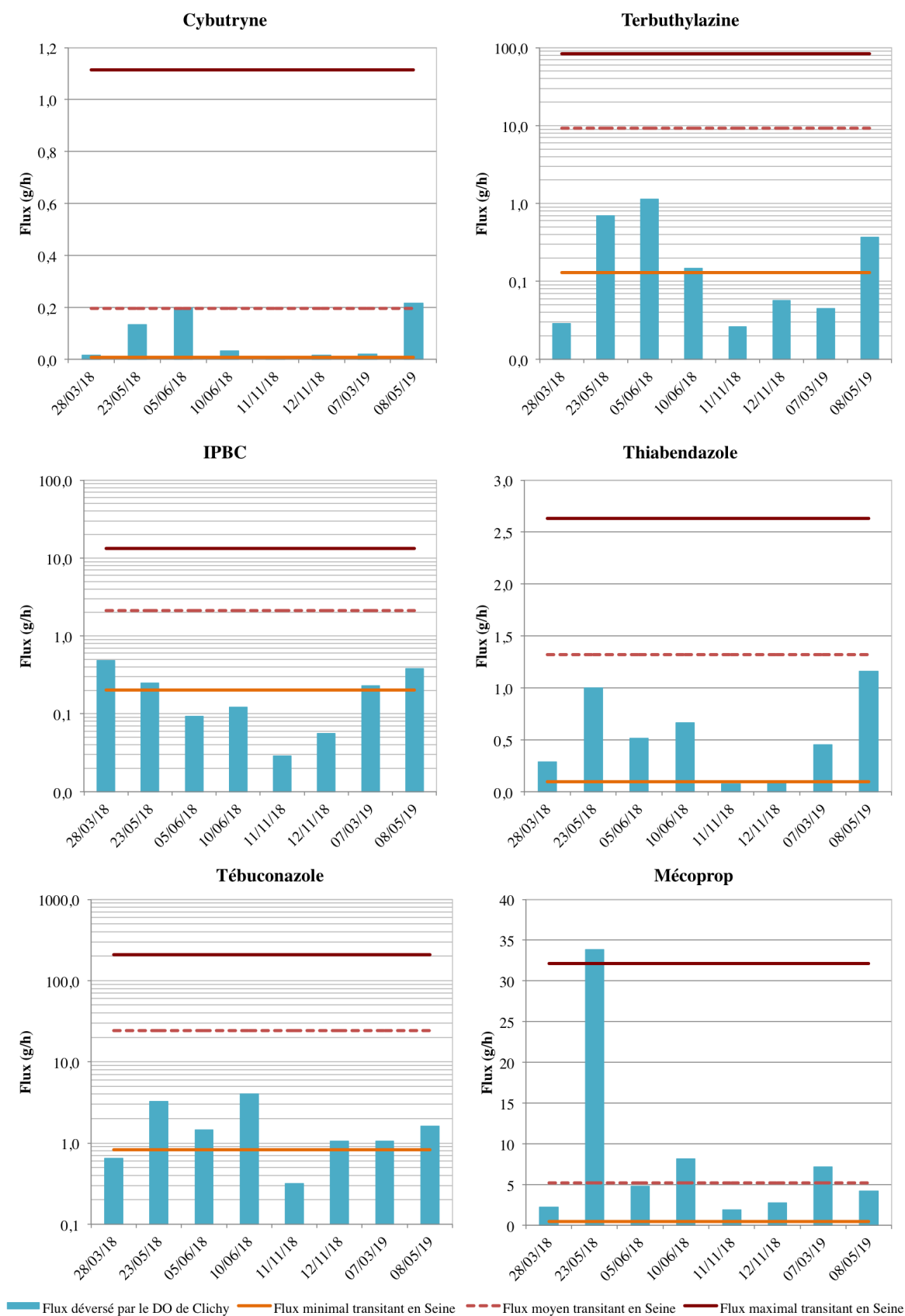


FIGURE 84 – Estimations des flux rejetés en Seine par le DO de Clichy pour chaque campagne (2/2).

