



**HAL**  
open science

# PRIORISATION DES BIOCIDES EMIS PAR LES MATERIAUX DE CONSTRUCTION EN VUE DE LEUR SURVEILLANCE DANS LE MILIEU AQUATIQUE

Claudia Paijens, Adèle Bressy, Bertrand Frere, R. Moilleron

► **To cite this version:**

Claudia Paijens, Adèle Bressy, Bertrand Frere, R. Moilleron. PRIORISATION DES BIOCIDES EMIS PAR LES MATERIAUX DE CONSTRUCTION EN VUE DE LEUR SURVEILLANCE DANS LE MILIEU AQUATIQUE. TSM. Techniques Sciences Méthodes – Génie urbain, génie rural, 2020, 12, pp.197-219. 10.36904/tsm/201912197 . hal-02883640

**HAL Id: hal-02883640**

**<https://enpc.hal.science/hal-02883640>**

Submitted on 29 Jun 2020

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

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

**PRIORISATION DES BIOCIDES EMIS PAR LES MATERIAUX DE CONSTRUCTION EN VUE DE  
LEUR SURVEILLANCE DANS LE MILIEU AQUATIQUE**

**PRIORITIZATION OF LEACHED BIOCIDES FROM BUILDING MATERIALS TOWARDS AQUATIC  
ENVIRONMENT MONITORING**

**Claudia Paijens<sup>1 2 \*</sup>, Adèle Bressy<sup>1</sup>, Bertrand Frère<sup>2</sup> & Régis Moilleron<sup>3</sup>**

1. Leesu UMR-MA-102, École des Ponts ParisTech, Université Paris-Est Créteil, AgroParisTech, 6-8 avenue Blaise Pascal – Cité Descartes, 77455 Champs-sur-Marne Cedex 2, France.
2. Laboratoire Central de la Préfecture de Police, 39 bis rue de Dantzig, 75015 Paris, France
3. Leesu UMR-MA-102, Université Paris-Est Créteil, École des Ponts ParisTech, AgroParisTech, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France.

\* [claudia.paijens@enpc.fr](mailto:claudia.paijens@enpc.fr) ; 01 82 39 20 88

**DOI : 10.36904/tsm/201912197**

**Catégorie : Recherche appliquée**

**Format : Article scientifique**

## Résumé

Ces dernières années, la notion de priorisation des substances à surveiller dans le milieu a émergé en raison de la diversité des composés. En effet, 100 000 substances sont référencées en Europe. Mais la priorisation des micropolluants est complexe de par les contextes très variés des différentes études, la diversité des critères de sélection possibles, les difficultés analytiques de leur suivi, etc. 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 Règlement des Produits Biocides), notamment en milieu urbain : désinfectants, conservateurs dans les produits cosmétiques ou dans les matériaux de construction, pesticides, etc. Parmi les sources urbaines de contamination du milieu récepteur par les biocides, ce travail s'est intéressé aux rejets urbains de temps de pluie (eaux pluviales, déversoirs d'orage) qui se contaminent en ruisselant sur les surfaces urbaines telles que les bâtiments. En effet, des biocides sont ajoutés dans les matériaux de construction pour les protéger contre la croissance de microorganismes à leur surface. Un exercice de priorisation des biocides a été conduit sur une liste de 25 biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction afin de sélectionner des substances d'intérêt. Ces derniers ont été hiérarchisés en fonction de plusieurs critères liés à leurs émissions dans l'environnement, à l'exposition des populations aquatiques ainsi qu'à leur écotoxicité. Pour chacun des critères, un score entre 1 et 10 a été attribué en fonction du risque. Vingt biocides ont donc été sélectionnés comme pertinents à suivre dans le milieu.

**Mots clefs** : Bâtiments ; biocides ; eaux pluviales ; micropolluants ; milieu urbain ; milieu récepteur ; surveillance

## **Abstract**

In recent years, because of the large number of compounds and their diversity, the concept of prioritization of substances for which monitoring in the aquatic environment is needed emerged. Indeed, 100 000 substances are registered in Europe. However, contexts are very different from a study to another, many selection criteria are possible and water monitoring could be limited by insufficient analytical tools, which make the prioritization of micropollutants difficult. Biocidal substances are very toxic to aquatic organisms and their uses are numerous (more than 800 substance/product type couples are registered under the Biocidal Product Regulation), in particular in urban areas where they are used as disinfectants, pesticides, preservatives in cosmetics or building materials, etc. However, they are still poorly monitored in waters. Among the urban transports of micropollutants into natural receiving waters, this work focused on urban discharges during wet weather (stormwater and combined sewer overflows), which are contaminated by runoff on urban surfaces, such as buildings. Indeed, biocides are often added to building materials (paints, renders, etc.) in order to protect them from the growth of microorganisms on their surfaces. In order to select substances of interest, prioritization was conducted on 25 biocides, which are commonly used in building materials. They were prioritized according to several criteria related to their emissions in the environment, to the exposition of aquatic populations and to their ecotoxicity. For each criterion, a risk-based score between 1 and 10 was assigned. Twenty biocides were finally selected as relevant to monitor in the aquatic environment.

**Keywords:** Buildings; biocides; micropollutants; monitoring; receiving waters; stormwater; urban areas

## Introduction

Parmi les micropolluants émergents, les biocides ont été peu étudiés dans l'environnement aquatique. Bien que leur mise sur le marché et leur utilisation soient contrôlées en Europe par le Règlement des Produits Biocides (RPB, Règlement UE 528/2012), peu de programmes de surveillance prennent en compte ce type de substances. Selon [DULIO *et al.*, 2015], 60 % des biocides sur le marché sont insuffisamment surveillés en dépit de leur toxicité forte pour les organismes aquatiques [MORH *et al.*, 2008]. Les substances biocides sont pourtant des composés aux multiples utilisations : désinfectants, conservateurs dans les produits cosmétiques ou dans les matériaux de construction, produits anti-moisissure, insecticides, etc. Il est à noter que certaines substances biocides sont également utilisées en tant que pesticides. Cependant, d'un point de vue réglementaire, toutes ces catégories d'usage sont bien distinctes (Directive 91/414/EEC concernant les produits de protection des plantes, Règlement 1223/2009/EC pour les cosmétiques et RPB dans le cas des biocides).

Historiquement, les pesticides utilisés dans le milieu agricole ont reçu bien plus d'attention par les programmes de surveillance que les biocides utilisés en zone urbaine alors que les apports massiques au milieu récepteur sont du même ordre de grandeur pour certaines substances [WITTMER *et al.*, 2011]. Les biocides sont en effet beaucoup utilisés dans le bâtiment pour prévenir le développement de microorganismes. Ils sont incorporés au matériau (peintures, revêtements, membranes d'étanchéité pour toit terrasse...) ou appliqués comme traitement, sur les tuiles ou le bois par exemple [PAULUS 2005; VAN DE VOORDE *et al.*, 2012]. Ces biocides peuvent être lixiviés par temps de pluie [BURKHARDT *et al.*, 2011; VAN DE VOORDE *et al.*, 2012; BOLLMANN *et al.*, 2014a et b; LAUNAY *et al.*, 2016] et entrer, via les rejets urbains de temps de pluie (RUTP), dans les milieux aquatiques récepteurs avec un impact potentiellement négatif pour les écosystèmes aquatiques (SINGER *et al.* 2010; WICK *et al.*, 2010; WITTMER *et al.*, 2010; MOSCHET *et al.*, 2015; CCANCCAPA *et al.*, 2016). Pourtant peu d'études se sont intéressées aux biocides utilisés dans les matériaux de construction et la plupart du temps à petite échelle [BURKHARDT *et al.*, 2011; VAN DE VOORDE *et al.*, 2012; BOLLMANN *et al.*, 2014a et b; LAUNAY *et al.*, 2016]. De nombreuses données sont aujourd'hui encore manquantes quant à la contamination par les biocides des RUTP mais également celle du milieu récepteur, notamment en raison du fait que ces substances ne font pas ou peu partie de programmes de surveillance.

Dans ce contexte, le Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP) et le Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (Leesu) ont débuté une étude afin d'évaluer la contribution des bâtiments sur la contamination par les biocides du milieu récepteur aquatique grâce à la comparaison des flux de biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction par temps sec et temps de pluie. La première étape de ce travail était d'identifier les familles de biocides d'intérêt par une étude bibliographique et de les prioriser afin de n'en sélectionner qu'un nombre raisonnable à analyser. La pertinence de la sélection a été vérifiée par le suivi des composés d'intérêt dans les eaux de rivière en région parisienne.

## 1. Contexte de l'étude

### 1.1. Contexte réglementaire et surveillance des biocides dans le milieu aquatique

Au sein de l'Union Européenne (UE), la mise sur le marché et les utilisations des produits biocides sont contrôlées par le Règlement européen des Produits Biocides. Ce dernier 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* » et délivre ainsi des autorisations de mise sur le marché ou interdit la commercialisation de produits. Chaque substance active d'un produit est évaluée par une agence nationale d'un pays membre de l'UE (l'ANSES en France). Par la suite, l'ensemble des pays de l'UE doit accepter la décision d'autorisation ou d'interdiction de la substance active. Enfin, chaque produit contenant la substance active doit être enregistré par les industriels. En attendant cette évaluation, les biocides sont autorisés.

Selon ce règlement, il existe 22 « types de produits » (TP) biocides. Parmi eux, cinq TP peuvent être utilisés dans les bâtiments : conservateurs pendant le stockage (TP 6), conservateurs pour les pellicules (TP 7), conservateurs pour les matériaux en bois (TP 8), conservateurs pour les matériaux en fibres, cuir, caoutchouc ou polymères (TP 9) et conservateurs pour les matériaux de construction (TP 10). La plupart des substances actives utilisées dans ces produits sont en cours d'évaluation et donc encore autorisées (figure I).

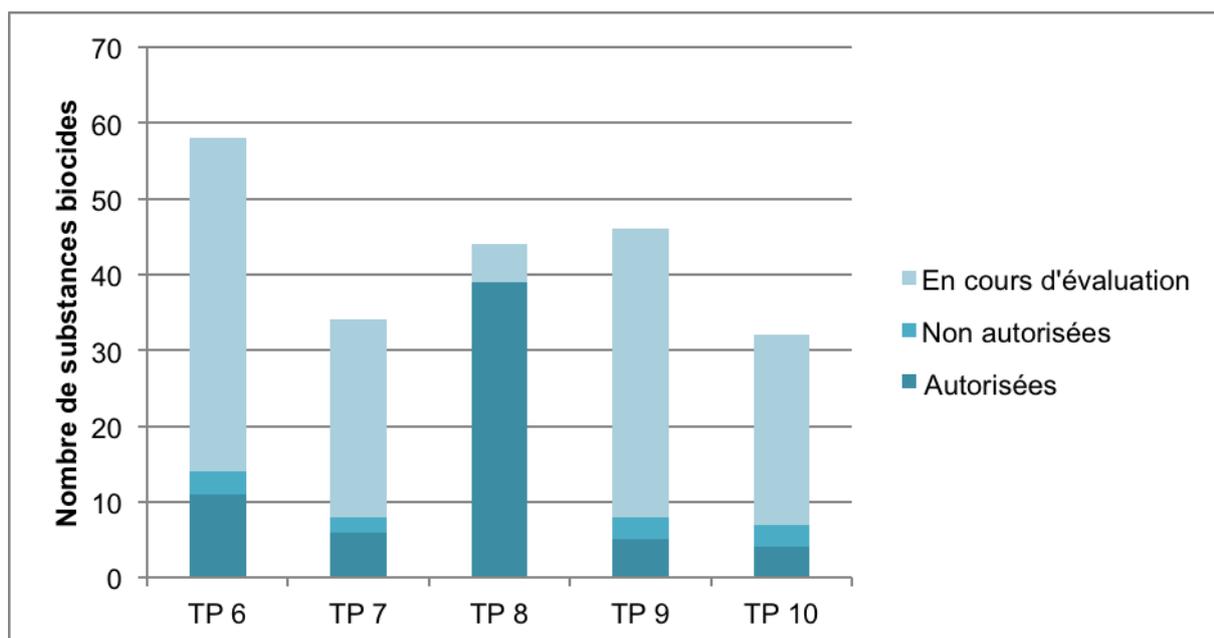


Figure I. Statuts d'évaluation des TP 6, 7, 8, 9 et 10 selon le règlement des produits biocides

En ce qui concerne leur surveillance, les biocides dans les milieux aquatiques sont peu suivis. En effet, au vu du grand nombre de substances utilisées dans toutes les activités humaines, plus de 100 000 substances référencées en Europe [BRIAND *et al.*, 2018], le suivi des micropolluants dans les matrices environnementales est restreint, pour en limiter le coût et les difficultés techniques. Environ 900 micropolluants (métalliques et organiques) sont suivis par divers organismes dans les eaux de rivière en France, régulièrement ou ponctuellement [BRIAND *et al.*, 2018]. Les listes de surveillance (Directive Cadre

sur l'Eau<sup>1</sup>, Arrêté du 7 août 2015<sup>2</sup>, programme RSDE<sup>3</sup>, etc.) sont réduites et ne concernent souvent que certaines catégories de polluants bien connus (pesticides, HAP, PBDE, métaux). Pourtant, [BOLLMANN *et al.*, 2014a] ont montré que la lixiviation des matériaux de construction peut être une source significative de biocides dans les eaux. Cette étude a comparé l'occurrence de 13 biocides utilisés, entre autres, dans les matériaux de construction (triazines, carbamates, isothiazolinones, phénylurées, triazoles, mécoprop) dans des eaux usées non traitées d'un réseau unitaire par temps sec et par temps de pluie. La plupart de ces biocides ont été quantifiés dans les eaux usées domestiques et dans les eaux pluviales. Le mécoprop et l'isoproturon étaient seulement émis par temps de pluie, la terbutryne, la carbendazime et le diuron étaient émis dans les deux cas mais principalement par temps de pluie et le tébuconazole était émis dans les mêmes ordres de grandeur de concentration dans les deux cas. Il paraît donc urgent de compléter les programmes de surveillance des milieux aquatiques en mesurant un plus grand nombre de substances biocides, en particulier ceux émis par les bâtiments, et en intégrant le suivi des rejets urbains par temps de pluie. Le nombre de substances biocides au sens du RPB étant encore important (834 couples substance active/type de produit), une priorisation permettrait de cibler celles qui nécessitent une surveillance accrue.

## 1.2. Émergence de la priorisation des substances

Ces dernières années, la notion de priorisation des substances a émergé. De récentes études ont présenté des listes de priorisation de substances [BÜRGI *et al.*, 2009; DULIO et 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 II).

Le réseau NORMAN<sup>4</sup> 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, tout d'abord, classés selon six catégories d'actions :

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

---

<sup>1</sup> Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau (<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/fr/TXT/?uri=CELEX:32013L0039>)

<sup>2</sup> Arrêté du 7 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement (<https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=LEGITEXT000031109893>)

<sup>3</sup> Circulaire du 5 janvier 2009 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation ([http://circulaire.legifrance.gouv.fr/pdf/2009/03/cir\\_28431.pdf](http://circulaire.legifrance.gouv.fr/pdf/2009/03/cir_28431.pdf))

<sup>4</sup> 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/>)

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 concentration prédite sans effet ou PNEC). Cette méthodologie a été appliquée à 500 micropolluants organiques dans quatre bassins européens : l'Elbe, le Scheldt, le Danube et le Llobregat. 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 [VON DER OHE *et al.*, 2011]. Peu de biocides sont concernés. Parmi les biocides d'intérêt dans ce travail, se distinguent la terbuthylazine, le diuron, la cybutryne, la terbutryne et l'isoproturon, composés aussi utilisés en tant que pesticides.

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.

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 (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 2007, huit biocides ont été retenus selon les critères suivants : (i) le périmètre d'étude (types de produits, 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).

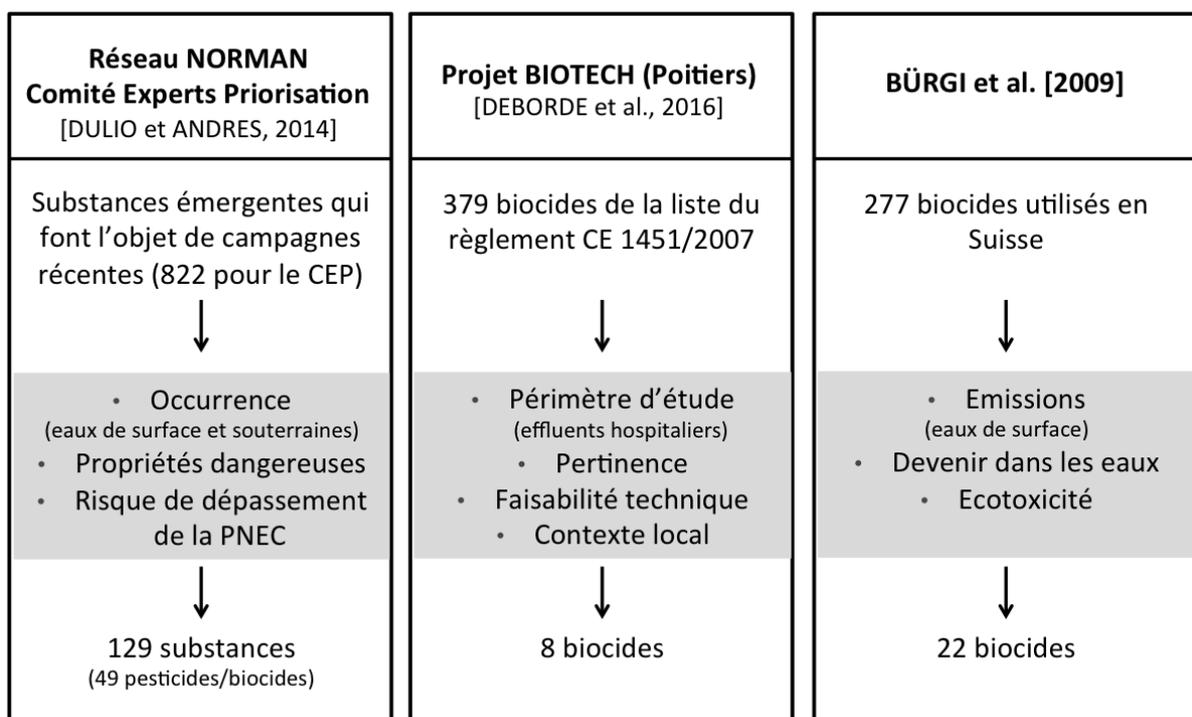


Figure II. Priorisation dans la littérature

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 exemples, a été élaborée. Préalablement, une étude bibliographique 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 a été appliquée.

### 1.3. Identification des biocides contenus dans les matériaux de construction et lixiviation par temps de pluie

Les biocides sont utilisés dans ou sur de nombreux matériaux de construction pour empêcher la croissance d'organismes qui pourraient coloniser ces matériaux dans des conditions humides [SHIRAKAWA *et al.*, 2002] : matériaux de façades (enduits, peintures, bois) ou encore sur les toitures (tuiles, béton des toits plats). Ils peuvent alors être émis dans les RUTP par le phénomène de lixiviation [SCHOKNECHT *et al.*, 2009; WANGLER *et al.*, 2012; STYSZKO *et al.*, 2014, 2015]. En effet, lorsqu'il pleut, un équilibre de partage s'établit à l'interface entre le matériau et l'eau. Une partie des biocides est donc transférée dans l'eau et est

continuellement éliminée par ruissellement. La portion de biocides restante migre alors des couches plus profondes du matériau vers la surface pour rétablir cet équilibre [STYSZKO *et al.*, 2014]. Afin de limiter ce phénomène de lixiviation, des solutions telles que l'encapsulation de biocides au sein du matériau ont été envisagées. Par exemple, il peuvent être encapsulés dans la silice [EDGE *et al.*, 2001] ou dans des microsphères de poly(méthyl méthacrylate) [NORDSTIERNA *et al.*, 2010]. Cependant, ces solutions sont encore rares et le phénomène de lixiviation reste aujourd'hui problématique pour la contamination des eaux.

Un grand nombre de composés sont utilisés dans les bâtiments. Dans les matériaux de façades, les isothiazolinones, les phénylurées, les carbamates ou encore les triazines sont couramment utilisés [PAULUS 2005; JUNGNICHEL *et al.*, 2008; SCHOKNECHT *et al.*, 2009; BESTER et LAMANI 2010; BURKHARDT *et al.*, 2011; WANGLER *et al.*, 2012; STYSZKO *et al.*, 2014]. Des azoles, ammoniums quaternaires, pyréthriinoïdes, métaux, etc. sont couramment utilisés pour protéger les matériaux en bois [KUPPER *et al.*, 2005; ADAM *et al.*, 2009; KÜNNIGER *et al.*, 2014]. Enfin, afin d'éviter la croissance de microorganismes (lichens, mousse, etc.), les tuiles peuvent être traitées par des agents anti-mousses tels que les chlorures de benzalkonium [VAN DE VOORDE *et al.*, 2012]. Dans le cas des toitures plates, le béton peut être protégé par des biocides de type herbicides, tels que le mécoprop, pour éviter la croissance de racines susceptibles de nuire à l'étanchéité de la structure [BUCHELI *et al.*, 1998; BURKHARDT *et al.*, 2011]. Par ailleurs, beaucoup de produits de types 6, 7, 8, 9 et 10 présents sur le marché européen contiennent de l'acide peracétique, du peroxyde d'hydrogène, de l'acide sorbique ou encore du sorbate de potassium.

## 2. Mise en place de la priorisation des biocides

### 2.1. Description des critères de sélection

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.

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 ( $t_{1/2}$ ), solubilité dans l'eau 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
- 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 ( $t_{1/2}$ ) et le coefficient d'adsorption ( $K_{oc}$  en L/kg) selon l'équation 1. Cet indice permet de classer les polluants en fonction de leur risque de lixiviation, risque qui est important pour 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.

$$GUS = \log(t_{1/2})(4 - \log(K_{oc})) \quad (1)$$

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

## 2.2. Calcul de scores

Une liste réduite de 21 biocides ou familles de 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 paracétique, 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 risques, un seul point a été attribué. Au contraire, pour la valeur représentant le plus de risques, les 10 points maximum ont été attribués (tableau I). Entre ces deux valeurs, le score est attribué comme indiqué dans le tableau I. 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 points a été considérée. Le calcul du score du rapport R (rapport de la concentration dans le milieu avec la PNEC) se distingue parmi des 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 I, 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 est prépondérant comparé aux 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<sup>2</sup> pour l'ensemble des composés sélectionnés.

**Tableau I. Attribution des scores pour la priorisation des biocides 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 ( $t_{1/2}$ )	< 10 j	> 50 j	De 10 en 10 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( $K_{ow}$ )	< 1	> 4	De 0,4 en 0,4	0,5
	PNEC	> 1 µg/L	< 1 ng/L	$S=10-(10\log(PNEC)/3)$	0,5
	R=C/PNEC	< 0,5	> 10	1 point → R ≤ 0,5 3 points → R=1 5 points → R=5 10 points → R ≥ 10	1,5

### 2.3. Application de la méthode aux biocides couramment utilisés dans les matériaux de construction

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

- La perméthrine, la cybutryne et le pyrithione de zinc 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 benzisothiazolinone, 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 leurs temps de demi-vie élevés pouvant dépasser une année pour certains.

Tableau II. Résultats de la priorisation

Biocides	Score émissions	Score exposition	Score écotoxicité	Score final	Catégorie
<b>Octylisothiazolinone</b>	30	28,7	22,1	80,8	I
<b>Dichloro-octylisothiazolinone</b>	30	17,1	23,6	70,7	
<b>Thiabendazole</b>	26,1	23,4	19	68,5	
<b>Isoproturon</b>	25,1	27,7	13,7	66,5	
Perméthrine*	16,7	21	26,7	64,4	
<b>Benzisothiazolinone</b>	11,9	30	22	63,9	
<b>Diuron</b>	14,6	28,3	18,3	61,2	
<b>Butylcarbamate d'iodopropynyle</b>	12,9	24,4	21,7	59	II
<b>Chlorure de didécyl-diméthyl ammonium</b>	26,4	10,7	19,2	56,3	
<b>Méthylisothiazolinone</b>	21	16	16,8	53,8	
<b>Terbutylazine</b>	21,5	18,3	12,8	52,6	
Bronopol*	18	17	16,6	51,6	
<b>Terbutryne</b>	14,3	23,2	13,5	51	
<b>Carbendazime</b>	14	24	10,9	48,9	III
<b>Mécoprop</b>	28,5	15,7	3,1	47,3	
<b>Chlorométhylisothiazolinone (CMIT)</b>	21	7,2	18,5	46,7	
<b>Cybutryne</b>	8,6	10,9	23,2	45,7	
<b>Chlorures de benzalkonium</b>	22,4	11,5	7,2	41,1	
<b>Tébuconazole</b>	23,6	9,4	7,1	40,1	
Pyrithione de zinc*	4,2	3,5	25,8	33,5	IV
Propiconazole	10,4	8,2	7,5	26,1	

\* substances non analysables en HPLC-MS<sup>2</sup>, méthode choisie dans le cadre de ce travail

L'étude de BÜRGI *et al.*, [2009] a mis en avant 22 produits biocides qui pourraient représenter un risque pour les eaux de surface suisses parmi lesquels plusieurs sont communs avec les composés des catégories I et II obtenues ici : octylisothiazolinone, butylcarbamate d'iodopropynyle, terbutryne, carbendazime, cybutryne, diuron, benzisothiazolinone, 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 II), à l'exception des composés se trouvant dans la dernière catégorie (propiconazole et pyrithione de zinc) et ceux non analysables par la méthode choisie, HPLC-MS<sup>2</sup> (perméthrine et bronopol).

### 3. Discussion

#### 3.1. Avantages et limites de cette méthodologie

Cette méthode de priorisation s'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 1451/2007 du 4 décembre 2007 par exemple ou à 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 par exemple, 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 alors du risque (chronique, aigu, etc.).

#### 3.2. 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. Dans les trois cas, le maximum de points pouvant être attribués est de 90. La figure III

représente la répartition des scores totaux pour chacun des trois calculs en fonction du classement final (haut) et les molécules correspondant au classement (bas). 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 III. 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 en fonction des besoins de l'étude.

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 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 adapté.

### **3.3. Fréquence de quantification des biocides sélectionnés dans les eaux de surface**

Afin de vérifier la pertinence de la méthode de priorisation, les biocides sélectionnés ont été analysés dans la fraction dissoute des eaux de surface de la région parisienne au niveau de trois sites : la Marne, la Seine en amont et en aval de Paris. Huit à neuf campagnes ont été réalisées entre mars 2018 et mars 2019. La méthode d'analyse (extraction sur phase solide puis analyse par chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem, HPLC-MS<sup>2</sup>) a été décrite dans une précédente communication [PAIJENS *et al.*, 2018]. Bien que sélectionnés, le DDAC et le chlorure de benzyldiméthyl-octadécyl ammonium n'ont pas pu être analysés. Le tableau III présente les fréquences de quantification des biocides. Seul l'IPBC n'est jamais détecté et le chlorure de benzyldiméthyl hexadécyl ammonium est peu fréquemment quantifié. La cybutryne, molécule facilement dégradable, est quantifiée dans moins de 30 % des échantillons. Cependant, sa PNEC est souvent dépassée. Concernant les autres biocides, ils sont quantifiés dans plus de la moitié des échantillons. La plupart des biocides sélectionnés sont donc ubiquistes dans le milieu récepteur aquatique de la région parisienne. Par ailleurs, le rapport de la concentration maximale retrouvée avec la PNEC montre d'importants dépassements de la PNEC pour certains composés (dichloro-octylisothiazolone, diuron, cybutryne et chlorure de benzyldiméthyl-dodécyl ammonium) ou fait état de concentrations proches de cette valeur (terbutylazine et carbendazime). Ces premiers résultats mettent en avant la pertinence de la sélection des biocides et la nécessité de les surveiller dans le milieu.

Par ailleurs, les concentrations utilisées pour calculer les scores sont celles retrouvées dans la littérature, dans les eaux de surface du monde entier, en raison du manque de données disponibles en région parisienne. Après les premières campagnes d'échantillonnage, les scores ont donc été de nouveau calculés avec les concentrations mesurées dans les eaux de la Seine et de la Marne. Les nouveaux classements

sont présentés dans le tableau III. Globalement, le classement des biocides est peu modifié. Cependant, les benzalkoniums, dont les concentrations dans le milieu avaient été sous-estimées, sont remontés dans le classement et font partie des dix premières substances. Au contraire, les concentrations du thiabendazole avaient été surestimées par l'étude bibliographique. Ces deux molécules ont donc toutes deux perdues près de dix places dans le classement.

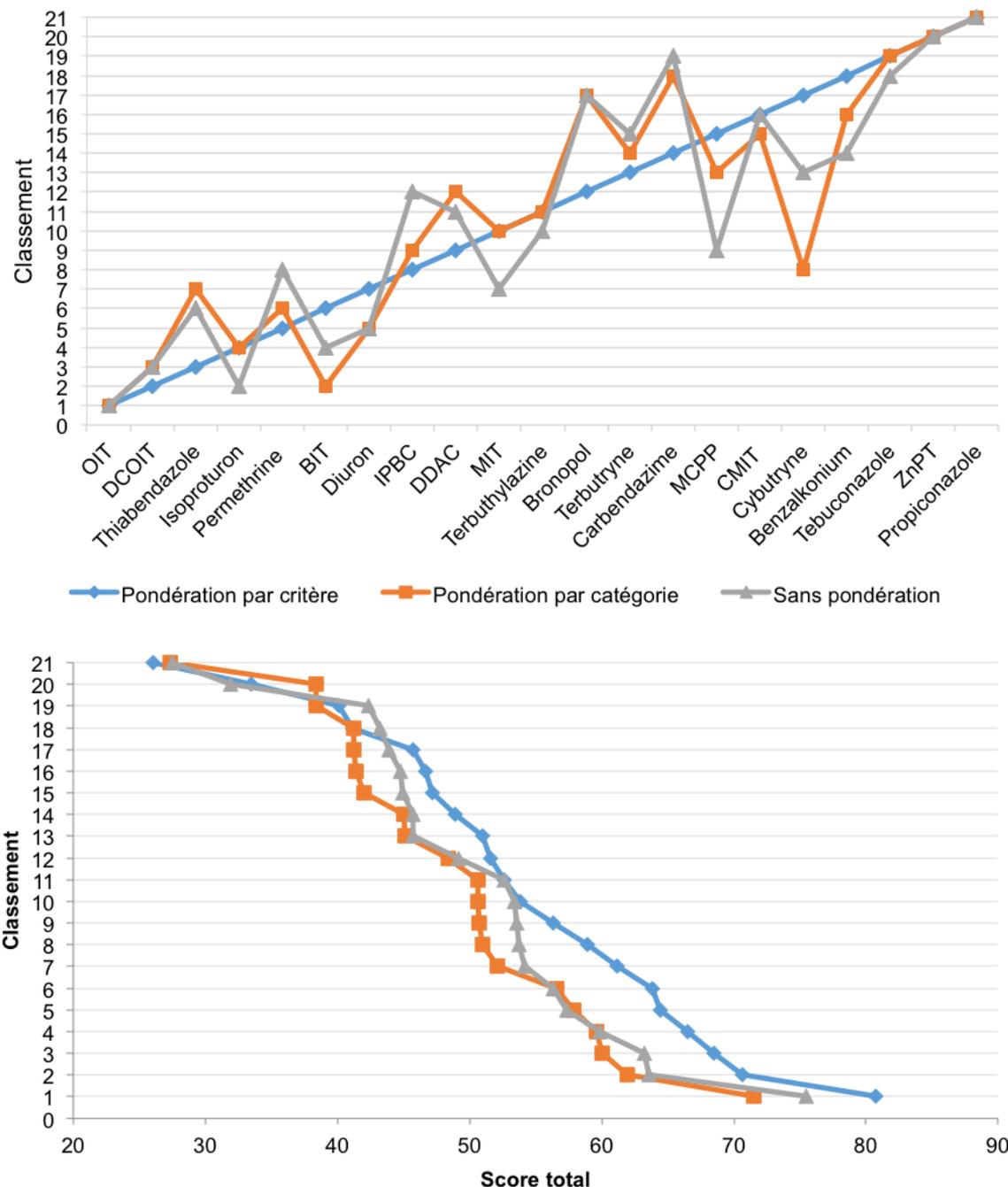


Figure III. Résultat de la priorisation en fonction du type de la pondération : classement en fonction du score (haut) et classement des biocides (bas) pour chaque type de pondération

Tableau III. Fréquence de quantification des biocides sélectionnés dans les eaux de surface en agglomération parisienne et rapport de la concentration maximale mesurée avec la valeur de la PNEC

Cours d'eau	Classement initial	Classement re-calculé	Marne	Seine en amont de Paris	Seine en aval de Paris	Rapport CM*/PNEC
Ville (coordonnées GPS)			St-Maurice (48°81'61"N, 2°42'37"E)	Alfortville (48°79'92"N, 2°41'60"E)	Conflans-Ste-Honorine (48°98'81"N, 2°07'99"E)	
Nombre de prélèvements (mars 2018-mars 2019)			8	8	9	
Octylisothiazolinone	1	1	50 %	50 %	70 %	0,12
Perméthrine	5	2	Non analysé			
Dichloro-octylisothiazolinone	2	3	63 %	75 %	70 %	5,3
Isoproturon	4	4	88 %	88 %	90 %	0,20
Benzisothiazolinone	6	5	0 %	0 %	80 %	NA
IPBC	8	6	0 %	0 %	0 %	
Diuron	7	7	100 %	100 %	100 %	3,7
Chlorure de benzyldiméthyl-dodécyl ammonium	18	8	88 %	100 %	90 %	38
Chlorure de benzyldiméthyl-tetradécyl ammonium	18	8	50 %	50 %	70 %	NA
Chlorure de benzyldiméthyl-hexadécyl ammonium	18	8	25 %	13 %	10 %	NA
Chlorure de benzyldiméthyl-octadécyl ammonium	18	8	Non analysé			
Terbutylazine	11	9	100 %	75 %	80 %	0,86
Bronopol	12	10	Non analysé			
Méthylisothiazolinone	10	11	50 %	38 %	60 %	0,038
Thiabendazole	3	12	75 %	100 %	100 %	NA
Tebuconazole	19	13	100 %	100 %	100 %	0,15

<b>Carbendazime</b>	<b>14</b>	<b>14</b>	100 %	100 %	100 %	0,51
<b>Terbutryne</b>	<b>13</b>	<b>15</b>	88 %	100 %	100 %	0,25
<b>Mécoprop</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	63 %	75 %	80 %	0,001
<b>DDAC</b>	<b>9</b>	<b>17</b>	Non analysé			
<b>Chloro-méthylisothiazolinone</b>	<b>16</b>	<b>18</b>	0 %	0 %	10 %	0,25
<b>Pyrithione de zinc</b>	<b>20</b>	<b>19</b>	Non analysé			
<b>Cybutryne (Irgarol 1051)</b>	<b>17</b>	<b>20</b>	13 %	25 %	30 %	1,8
<b>Propiconazole</b>	<b>21</b>	<b>21</b>	Non analysé			

\* CM : concentration maximale retrouvée ; NA : non applicable car PNEC inconnue

## Conclusion

Bien que leur utilisation soit très répandue, les biocides sont encore peu suivis dans le milieu récepteur, en particulier en France, et dans les rejets urbains de temps de pluie, ce qui ne permet pas l'évaluation de la contribution du temps de pluie à la contamination du milieu par les biocides. La surveillance des biocides est d'autant plus complexe qu'il existe une multitude de substances. De ce fait, une priorisation des biocides contenus dans les matériaux de construction a été réalisée dans le cadre de ce travail. Une fois le périmètre d'étude défini, une liste restreinte a été élaborée contenant 25 biocides 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, de l'exposition des populations aquatiques et de son écotoxicité. Enfin, la faisabilité technique a été évaluée. Vingt biocides ont été sélectionnés pour ce projet : méthylisothiazolinone, chloro-méthylisothiazolinone, benzisothiazolinone, octylisothiazolinone, dichloro-octylisothiazolinone, diuron, isoproturon, carbendazime, IPBC, terbutryne, cybutryne, terbuthylazine, mécoprop, tébuconazole, thiabendazole, et chlorures de benzalkonium (C12-C16). Ils ont été analysés dans des eaux de surface de l'agglomération parisienne, au niveau de trois sites. Pour la plupart, la fréquence de quantification excède 70 %. Cette présence fréquente des biocides sélectionnés montre la pertinence de la priorisation réalisée, la nécessité de surveiller ces substances dans le milieu aquatique récepteur et l'importance d'en déterminer la source pour en réduire les émissions.

## Remerciements

Nous remercions les brigades fluviales de la Gendarmerie (78) et de la Préfecture de Police (75) qui nous ont permis d'obtenir les échantillons. Nous remercions également le Laboratoire Central de la Préfecture de Police pour le financement de ce travail, ainsi que l'AESN, le SIAAP, la Mairie de Paris, les CD 92, 93 et 94 pour leur soutien financier au programme OPUR (Observatoire des Polluants Urbains en Île-de-France).

## 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* ; 72:441–449.

BESTER K, LAMANI X (2010) « Determination of biocides as well as some biocide metabolites from facade run-off waters by solid phase extraction and high performance liquid chromatographic separation and tandem mass spectrometry detection. » *Journal of Chromatography A* ; 1217:5204–5214.

BOLLMANN, U. E., C. TANG, E. ERIKSSON, K. JÖNSSON, J. VOLLERTSEN, AND K. BESTER (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. (2014b) : « Dynamics of biocide emissions from buildings in a suburban stormwater catchment – Concentrations, mass loads and emission processes. » *Water Research* ; 56:66–76.

BRACK W., ALTENBURGER R., SCHÜÜRMAN G., KRAUSS M., LÓPEZ HERRÁEZ D., VAN GILS J., SLOBODNIK J., MUNTHE J., MANFRED GAWLIK B., VAN WEZEL A., SCHRIKS M., HOLLENDER J., ERIK TOLLEFSEN K., 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.O., 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. (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., GROMAIRE M.-C., LORGEUX C., et al (2012) : « Towards the determination of an optimal scale for stormwater quality management: Micropollutants in a small residential catchment. » *Water Research* ; 46:6799–6810.

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 ; ISBN 978-2-490-46301-5, accessible à [http://www.arceau-idf.fr/sites/default/files/Ouvrage%20micropolluants\\_version\\_numerique.pdf](http://www.arceau-idf.fr/sites/default/files/Ouvrage%20micropolluants_version_numerique.pdf)

BUCHELI T.D., MÜLLER S.R., VOEGELIN A., SCHWARZENBACH R.P. (1998) : « Bituminous Roof Sealing Membranes as Major Sources of the Herbicide (R-S)-Mecoprop in Roof Runoff Waters: Potential Contamination of Groundwater and Surface Waters. » *Environmental Science & Technology* ; 32:3465–3471.

BÜRGI D., KNECHTENHOFER L., MEIER I., GIGER W. (2009) : « Priorisierung von bioziden Wirkstoffen aufgrund der potenziellen Gefährdung schweizerischer Oberflächengewässer. » *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* ; 21:16–26.

BURKHARDT, M., S. ZULEEG, R. VONBANK, P. SCHMID, S. HEAN, X. LAMANI, K. BESTER, AND M. BOLLER. (2011) : « Leaching of additives from construction materials to urban storm water runoff. » *Water Science & Technology* ; 63:1974.

- CCANCCAPA A., MASIA A., NAVARRO-ORTEGA A., PICO Y., and BARCELO D. 2016. « Pesticides in the Ebro River Basin: Occurrence and Risk Assessment. » *Environmental Pollution* 211: 414–24.
- DEBORDE M, PRINTEMPS-VACQUIER C, NICOLAS-HERMAN T, LASEK F (2016) : « Projet BIOTECH « Biocides, Occurrence, Traitement et Effluents Hospitaliers » - PHASE 1: Identification des principaux émetteurs de biocides dans le système de collecte et évaluation de la contribution du CHU à l'échelle de l'Agglomération » - Rapport intermédiaire
- 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
- DULIO V., VAN BAVEL B., BRORSTRÖM-LUNDÉN E., HARMSSEN J., HOLLENDER J., SCHLABACH M., SLOBODNIK J., THOMAS K., AND KOSCHORRECK J. (2018) : « Emerging pollutants in the EU: 10 years of NORMAN in support of environmental policies and regulations. » *Environmental Sciences Europe* ; 30:5
- DULIO V., VON DER OHE P.C., BOTTA F., IPOLYI I., RUEDEL H., SLOBODNIK J. (2015) : « The NORMAN Network - Special view on biocides as emerging substances », Workshop presentation, 25-26 June 2015, Berlin, Germany, accessible à <http://www.norman-network.net/?q=node/230>
- 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* ; 43:10–17
- GEISSEN, V., MOL H., KLUMPP E., UMLAUF G., NADAL M., VAN DER PLOEG M., VAN DE ZEE S., AND RITSEMA C. (2015) : « Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. » *International Soil and Water Conservation Research* ; 3:57–65.
- GÖBEL P., DIERKES C., COLDEWEY W.G. (2007) : « Storm water runoff concentration matrix for urban areas. » *Journal of Contaminant Hydrology* ; 91:26–42.
- GROMAIRE M.-C., CHEBBO G., CONSTANT A. (1999) : « Impact of zinc roofing on urban runoff pollutant loads: the case of Paris. » *Water Science & Technology* ; 45:113–122
- GUSTAFSON D.I. (1989) : « Groundwater Ubiquity Score: A Simple Method for Assessing Pesticide Leachability. » *Environmental Toxicology and Chemistry* ; 8 (4): 339–357.
- JUNGNICKEL C., STOCK F., BRANDSCH T., RANKE J. (2008) : « Risk assessment of biocides in roof paint: Part 1: Experimental determination and modelling of biocide leaching from roof paint. » *Environmental Science and Pollution Research* ; 15:258–265.
- 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* ; 42:7193–7200.
- 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.
- KUPPER T., BURKHARDT M., ROSSI L., CHÈVRE N., DE ALENCASTRO L.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

- 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.
- MARGOT J., KIENLE C., MAGNET A., WEIL M., ROSSI L., DE ALENCASTRO L.F., ABEGGLEN C. (2013) : « Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? » *Science of The Total Environment* ; 461–462:480–498.
- MOHR S., SCHRÖDER H., FEIBICKE M., BERGHAIN 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* ; 90:109–120.
- 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* ; 69:45–48.
- PAIJENS C., BRESSY A., FRERE B., MOILLERON R. (2018) : « Contamination des rejets urbains de temps de pluie par les biocides issus des matériaux de construction et impacts sur la Seine. » Journées Information Eaux, 9-11 Octobre, Poitiers, 15 p.
- PAULUS W. (2005) : « Directory of Microbicides for the Protection of Materials: A Handbook ». Springer, Dordrecht, Netherlands
- SCHOKNECHT U., GRUYCHEVA J., MATHIES H., BERGMANN H., BURKHARDT M. (2009) : « Leaching of Biocides Used in Façade Coatings under Laboratory Test Conditions. » *Environ Science and Technology* ; 43:9321–9328.
- 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* ; 39:165–173
- SINGER H. P., Jaus S., Hanke I., Lück A., Hollender J., and 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): 3054–64.
- STAMATIS N., HELA D., KONSTANTINOOU I. (2010) : « Occurrence and removal of fungicides in municipal sewage treatment plant. » *Journal of Hazardous Materials* ; 175:829–835.
- 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.
- VAN DE VOORDE A., LORGEUX C., GROMAIRE M.-C., CHEBBO G. (2012) : « Analysis of quaternary ammonium compounds in urban stormwater samples. » *Environmental Pollution* ; 164:150–157.
- VON DER OHE P.C. DULIO V., SLOBODNIK J., DE DECKERE E., KÜHNE R., EBERT R.-U., GINEBRED A., DE COOMAN W., SCHÜÜRMAN G., WERNER 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* ; 409:2064–

- WANGLER T.P., ZULEEG S., VONBANK R., 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., REIFFERSCHIED 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., LINDEROTH M., LUNDEBERG T., FJÄLLBORG B., PORSBRING T., LARSSON D.J., BENGTSSON-PALME J., FÖRLIN L., KIENLE C., KUNZ P., VERMEIRSEN 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. (2015) : « The European technical report on aquatic effect-based monitoring tools under the water framework directive. » *Environmental Sciences Europe*, 27(7): 11 p.
- 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* ; 1217:2088–2103.
- WICKE D., MATZINGER A., ROUAULT P. (2015) : « Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins. » Kompetenzzentrum Wasser Berlin
- WITTMER I., SCHEIDEGGER R., BADER H.-P., SINGER H., STAMM C. (2011) : « Loss rates of urban biocides can exceed those of agricultural pesticides. » *Science of The Total Environment* ; 409:920–932.
- ZGHEIB S., MOILLERON R., CHEBBO G. (2012) : « Priority pollutants in urban stormwater: Part 1 – Case of separate storm sewers. » *Water Research* ; 46:6683–6692.