



**HAL**  
open science

## Transfert de biocides de la ville vers le milieu aquatique : exemple de l'agglomération parisienne

Adèle Bressy, Claudia Paijens, Damien Tedoldi, Bertrand Frere, Romain  
Mailler, Vincent Rocher, Régis Moilleron

### ► To cite this version:

Adèle Bressy, Claudia Paijens, Damien Tedoldi, Bertrand Frere, Romain Mailler, et al.. Transfert de biocides de la ville vers le milieu aquatique : exemple de l'agglomération parisienne. TSM. Techniques Sciences Méthodes – Génie urbain, génie rural, 2022, 12, pp.47 - 91. 10.36904/tsm/202112047 . hal-03555531

**HAL Id: hal-03555531**

**<https://enpc.hal.science/hal-03555531>**

Submitted on 3 Feb 2022

**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.

**TRANSFERT DE BIOCIDES DE LA VILLE VERS LE MILIEU AQUATIQUE : EXEMPLE DE L'AGGLOMÉRATION PARISIENNE**

**BIOCIDE TRANSFER FROM THE CITY TO THE AQUATIC ENVIRONMENT: THE EXAMPLE OF THE PARIS CONURBATION**

**Bressy Adèle<sup>1,\*</sup>, Paijens Claudia<sup>1,2,3</sup>, Tedoldi Damien<sup>1,4</sup>, Frère Bertrand<sup>2</sup>, Mailler Romain<sup>3</sup>, Rocher Vincent<sup>3</sup>, Moilleron Régis<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Leesu, Ecole des Ponts, Univ Paris-Est Creteil, Marne-la-Vallee, France

<sup>2</sup>LCPP, Laboratoire Central de la Préfecture de Police, Paris, France

<sup>3</sup> SIAAP, Direction de l'Innovation, Colombes, France

<sup>4</sup> Univ Lyon, INSA Lyon, DEEP, EA7429, Villeurbanne, France

\*adele.bressy@enpc.fr

**CATEGORIE DE L'ARTICLE** : Recherche appliquée

**FORMAT DE L'ARTICLE** : Article scientifique/technique

<https://doi.org/10.36904/tsm/202112047>

## Résumé

Ce travail porte sur la contamination en biocides des eaux urbaines et des milieux aquatiques superficiels soumis à une forte pression urbaine afin d'évaluer la contribution des rejets urbains et de proposer des solutions de réduction efficaces, globales et concertées. Dans ce but, des eaux usées brutes et traitées en station d'épuration, des rejets de déversoirs d'orage ainsi que des eaux de surface en amont et en aval de l'agglomération parisienne ont été échantillonnés. Dix-huit biocides ont été quantifiés dans la majorité des échantillons. L'analyse de la dynamique à long terme des concentrations de biocides en Seine a montré que même si l'interdiction de plusieurs molécules en tant que pesticides avait eu un impact notable sur la contamination des eaux de surface, elle n'avait pas entièrement éliminé les sources de ces composés. En l'occurrence certains biocides ont été mesurés en rivière à des concentrations pouvant présenter un risque élevé pour les écosystèmes aquatiques d'après leur comparaison aux concentrations prédites sans effet. L'une des causes de leur présence réside dans les sources urbaines de biocides, dont les flux ont pu être calculés en caractérisant les incertitudes associées par une approche stochastique de type Monte-Carlo. Une augmentation des flux de biocides entre des points amont et aval de la zone d'étude a été constatée pour quatre molécules, en partie expliquée par la contribution des rejets urbains aux transferts de biocides vers les eaux réceptrices. Nos résultats permettent d'envisager des solutions de réduction à trois échelles : les émissions de biocides, leur transport dans le réseau d'assainissement et leur traitement avant rejet.

**Mots-clés :** Approches stochastiques ; Contaminants émergents ; Déversoir d'orage ; Eaux de surface ; Eaux pluviales ; Eaux usées ; Évaluation des risques environnementaux ; Flux

## Abstract

This work addresses biocide contamination in urban waters and in a river subject to strong urban pressure, with the aim of assessing the contribution of urban discharges, and proposing effective, comprehensive and concerted mitigation solutions. To this end, raw and treated wastewater, combined sewer overflows and surface waters were sampled up- and downstream the Paris conurbation. A series of 18 biocides were all quantified in the samples. Analysing the long-term dynamics of biocide concentrations in surface waters showed that even if the ban of several molecules as pesticides did have a noticeable impact on surface water contamination, it did not entirely eliminate the sources of these compounds. Indeed, several biocides were quantified in the river at concentrations that could present high risk to the aquatic ecosystem based on their comparison with predicted no effect concentrations. One of the causes of their presence is urban sources of biocides, whose mass loads (discharged and transiting in the river) were assessed using stochastic approach as Monte-Carlo method. An increase in biocide loads between up- and downstream the study site was ascertained for four molecules, so was the contribution of urban discharges to biocide transfer towards the receiving waters. Our results offer prospects for specific mitigation solutions at three scales: biocide emissions, their transport in the sewer system and their treatment before discharge.

**Keywords:** Combined sewer overflows; Emerging contaminants; Environmental risk assessment; Mass loads; Stochastic approach; Stormwater; Surface water; Wastewater

## Introduction

Les pesticides sont intégrés aux programmes de surveillance de la qualité des rivières depuis de nombreuses années [BLANCHOU *et al.*, 2019; CHOW *et al.*, 2020; PALMA *et al.*, 2014]. Les concentrations en pesticides mesurées dans les milieux aquatiques ont alerté les autorités et sensibilisé le public aux risques environnementaux et sanitaires liés à ces substances (perturbation endocrinienne, perte de biodiversité, dégradation des ressources pour la production d'eau potable) [CHOW *et al.*, 2020; LÓPEZ-PACHECO *et al.*, 2019; RICHARDSON et KIMURA, 2017]. De nombreuses études ont mis en évidence que les sources agricoles ou les utilisations urbaines de pesticides avaient un impact sur la qualité des milieux récepteurs. Des mesures de réduction ont été mises en œuvre telles que l'interdiction ou la substitution de certains pesticides, la réduction des quantités de produits utilisés, et le recours à une ingénierie écologique (*Nature Based Solutions* en anglais) pour tenter de réduire la pollution comme les zones tampon, les étangs ou les zones humides [BLANCHOU *et al.*, 2019; BOTTA *et al.*, 2012; CHOW *et al.*, 2020; REICHENBERGER *et al.*, 2007].

Cependant, la persistance dans l'environnement de certaines substances, dont l'utilisation en tant que pesticide est interdite depuis plusieurs années, suggère l'existence de sources urbaines jusqu'alors négligées [KRESMANN *et al.*, 2018; MEREL *et al.*, 2018; TAUCHNITZ *et al.*, 2020; WIECK *et al.*, 2016; WITTMER *et al.*, 2011]. Une même substance peut en effet avoir différents usages (bactéricide, fongicide, pesticide, conservateur...) et être donc soumise à des réglementations distinctes (Règlement des produits biocides (UE 528/2012), directive phytosanitaire (91/414/EEC), règlement cosmétiques (CE 1223/2009)...). L'hypothèse de sources urbaines est renforcée par la multiplicité des usages domestiques autorisés de substances biocides en tant que conservateurs dans les produits cosmétiques ou ménagers, fongicides/antimousses dans les matériaux de construction, et pour la lutte contre les nuisibles [ANSES, 2019; BANDOW *et al.*, 2018; HAHN *et al.*, 2010; PAIJENS *et al.*, 2020b]. Si les émissions de biocides provenant des matériaux de construction ont été largement documentées dans la littérature [BANDOW *et al.*, 2018; BOLLMANN *et al.*, 2016; BURKHARDT *et al.*, 2007; GROMAIRE *et al.*, 2015], seules quelques études se sont intéressées à leur présence dans les eaux usées urbaines [PAIJENS *et al.*, 2020b]. De plus, peu de travaux ont abordé le lien entre les émissions urbaines de biocides et leur transfert vers le milieu aquatique [BURKHARDT *et al.*, 2011; GALLÉ *et al.*, 2020; WICKE *et al.*, 2015], ou proposé des approches pour estimer la contribution des sources urbaines aux flux transportés par les rivières et leur conséquence sur le milieu [BOLLMANN *et al.*, 2014a]. Quelques substances biocides, du fait de leur utilisation en tant que pesticides sont intégrées aux actions de recherche et de réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux (RSDE) [INERIS, 2021].

Dans ce contexte, il paraît important d'acquérir des données sur les voies d'introduction des biocides dans les eaux de surface à l'échelle d'une agglomération urbaine afin de mettre en œuvre des solutions de réduction efficaces, globales et concertées [KÜMMERER *et al.*, 2019]. Cependant, travailler à l'échelle d'une mégapole comme Paris accroît considérablement la complexité du système étudié et requiert une évaluation robuste des incertitudes affectant les résultats obtenus. Les méthodes stochastiques de type Monte-Carlo sont un outil mathématique encore peu utilisé pour évaluer les flux de contaminants issus du milieu urbain, même si plusieurs études ont montré l'efficacité de telles approches pour améliorer la caractérisation des impacts environnementaux liés aux micropolluants [HANNOUCHE *et al.*, 2017; POUZOL *et al.*, 2020].

Cette étude a pour principal objectif de mieux connaître la contamination en biocides des eaux urbaines et de la Seine, afin de proposer les solutions les plus efficaces pour limiter cette contamination. Elle repose (i) sur

des campagnes d'échantillonnage dans les eaux urbaines ainsi que dans la Marne et la Seine, (ii) sur l'analyse dans les fractions dissoutes et particulaires de 18 biocides priorités par les auteurs [PAIJENS *et al.*, 2019], et (iii) sur une approche stochastique pour l'évaluation des flux. À cette fin, trois questions ont été abordées : (i) quelle est l'occurrence des biocides dans les eaux urbaines et dans un milieu récepteur anthropisé tel que la Seine à Paris ?, (ii) quelle est la contribution des rejets urbains de l'agglomération parisienne aux flux de biocides transitant en Seine ? et (iii) la contamination de la Seine et des rejets locaux implique-t-elle un risque pour l'environnement ?

## 1. Matériels et méthodes

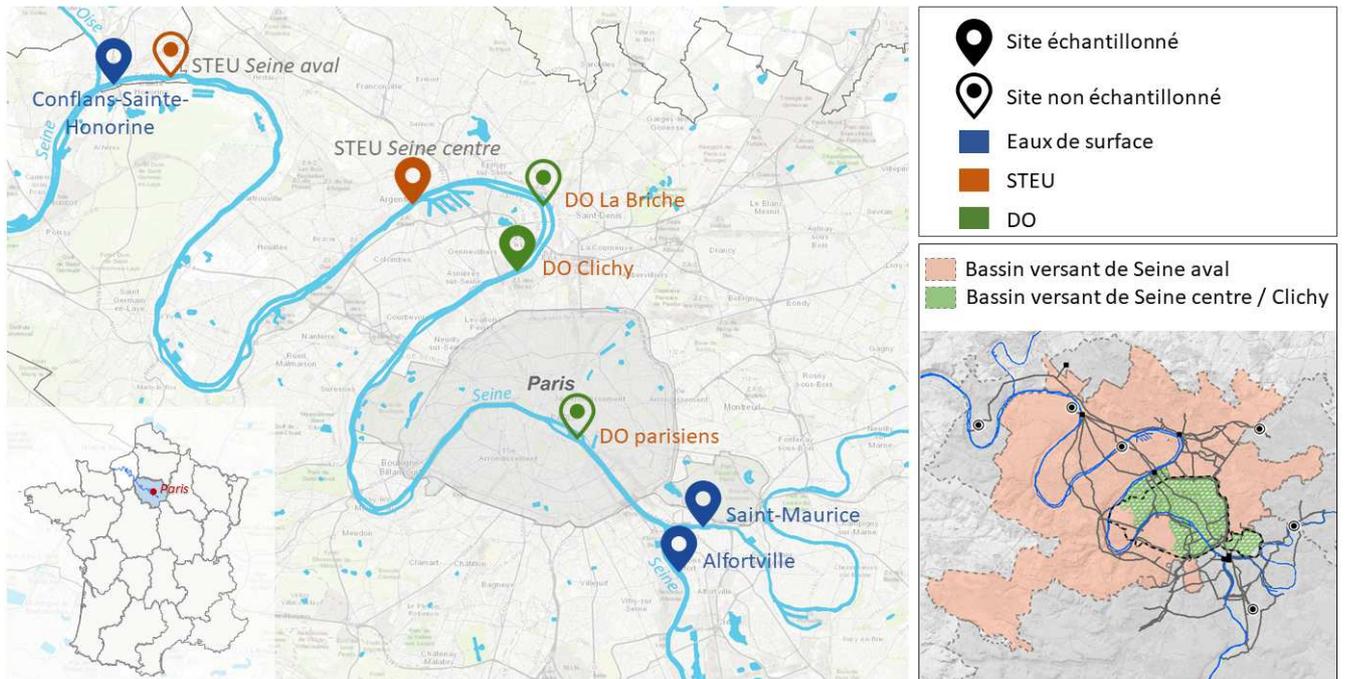
### 1.1. Sites d'étude et échantillonnage

#### 1.1.1. Présentation de la zone d'étude

Cette étude a porté sur la Seine au niveau de l'agglomération parisienne entre Alfortville - en amont de Paris - et Conflans-Sainte-Honorine - en aval. Cette zone comprend la confluence avec la Marne et représente un tronçon d'environ 80 km (*Figure 1*). Elle intègre à la fois la ville de Paris *intra-muros* et une partie de sa banlieue qui sont caractérisées par un fort degré d'urbanisation (environ 6 000 000 d'habitants sur environ 1 000 km<sup>2</sup>), un taux d'imperméabilisation élevé (environ 40 %) et un faible degré d'industrialisation (moins de 2 % des eaux usées sont des eaux usées industrielles [BERGÉ *et al.*, 2014]) ou d'agriculture (moins de 1 % de la zone étudiée). Ce site d'étude est caractéristique des grandes agglomérations des pays post-industrialisés.

Entre les points amont et aval, en plus de la Marne, les effluents de deux stations de traitement des eaux usées (STEU) sont rejetés en Seine (*Figure 1*). Les deux STEU, exploitées par le Service public de l'assainissement francilien (SIAAP) sont *Seine centre* (900 000 équivalents habitants - EH) et *Seine aval* (5 000 000 EH). Les volumes totaux traités en 2018 s'élèvent respectivement à 80 Mm<sup>3</sup> et 540 Mm<sup>3</sup> avec des niveaux élevés d'élimination des matières en suspension, du carbone, de l'azote et du phosphore [MAILLER *et al.*, 2021]. Ces stations ne sont pas conçues pour traiter spécifiquement les micropolluants.

Le réseau d'assainissement de l'agglomération parisienne est principalement unitaire (entre 68 % (+11 % mixte) et 100 % sur la zone d'étude). En cas de fortes pluies, une partie des eaux usées mélangées aux eaux pluviales ne peut pas être acheminée et traitée par les STEU, et est donc rejetée en Seine *via* de multiples déversoirs d'orage (DO) de tailles diverses. Parmi les principaux DO de la zone d'étude, deux DO exploités par le SIAAP, situés à Clichy et à La Briche, et sept DO exploités par la Ville de Paris, ont déversé respectivement 5,7 Mm<sup>3</sup>, 3,2 Mm<sup>3</sup> et 1,7 Mm<sup>3</sup> en 2018, ce qui représente ensemble plus de 90 % du volume total déversé au niveau des DO. Les rejets d'eaux de ruissellement et d'eaux pluviales strictes n'ont pas été considérés du fait qu'ils sont minoritaires par rapport à l'unitaire et du fait de la difficulté à estimer leurs flux, leurs débits n'étant pas mesurés en continu comme pour les STEU et les DO.



**Figure 1 : Localisation des sites d'étude (échantillonnés et non échantillonnés) et délimitation des bassins versants**

### 1.1.2. Description des points d'échantillonnage

Les campagnes d'échantillonnage des eaux urbaines ont ciblé la STEU de *Seine centre* et le DO déversant le volume le plus important, celui de Clichy. Ces deux sites ont des bassins versants comparables, car la plus grande partie des eaux usées de *Seine centre* a d'abord transité par la station de prétraitement de Clichy (voir *Figure 1*). Ce bassin versant est considéré comme représentatif de l'ensemble de la zone d'étude, puisqu'il draine les eaux usées et les eaux pluviales de différents quartiers situés à la fois dans la ville de Paris et dans sa proche banlieue. La STEU *Seine centre* traite jusqu'à 240 000 m<sup>3</sup> d'eaux usées par jour par temps sec (jusqu'à 405 000 m<sup>3</sup> par temps de pluie en configuration dégradée). Le traitement des eaux usées se fait en trois étapes : (i) prétraitement (dégrillage, dessablage et déshuilage), (ii) traitement primaire (décantation lamellaire physico-chimique avec du chlorure ferrique et un polymère anionique), et (iii) traitement biologique (élimination du carbone, nitrification totale et post-dénitrification par un système de biofiltration en trois étapes). En cas de fortes pluies, la partie des eaux usées qui ne peut être traitée est rejetée en amont dans la Seine via le DO de Clichy.

Les eaux de surface ont été échantillonnées (i) en amont de Paris, dans la Marne à Saint-Maurice (48°48'58.3 "N, 2°25'25.3 "E) et dans la Seine à Alfortville (48°47'57.2 "N, 2°24'57.7 "E), et (ii) en aval de Paris, dans la Seine à Conflans-Sainte-Honorine (48°59'17.5 "N, 2°04'47.9 "E) (*Figure 1*). Le point de prélèvement à Conflans-Sainte-Honorine est l'endroit le plus éloigné du rejet de la STEU *Seine aval* avant la confluence avec l'Oise, mais il n'est situé qu'à 7 km de celui-ci. De fait, il est possible que les effluents ne soient pas parfaitement mélangés dans le fleuve (Cf. *Figure A 1* en annexe). Des enregistrements quotidiens des débits en Marne et en Seine sont disponibles sur la « Banque Hydro » ([www.hydro.eaufrance.fr](http://www.hydro.eaufrance.fr)). Sur la période 1970-2010, le débit moyen interannuel de la Marne et de la Seine avant leur confluence était respectivement de 110 et 218 m<sup>3</sup>/s. Compte tenu de ces faibles débits, l'agglomération parisienne exerce une forte pression sur le fleuve : à titre d'exemple sur la période étudiée, les rejets des deux STEU représentaient de 2 à 30 % du débit

de la Seine. Les méthodes de mesure des débits, les valeurs des débits et volumes des rejets pendant les campagnes d'échantillonnage sont indiqués en annexe, *Tableau A 1*, *Tableau A 2* et *Tableau A 3*.

Il convient de noter que les points en amont de la Seine et de la Marne sont déjà impactés par les rejets urbains des villes en amont de la région parisienne. En particulier, le point de prélèvement de Saint-Maurice est situé environ 23 km en aval du rejet de la STEU *Marne aval* (500 000 EH, 23 Mm<sup>3</sup> rejetés dans la Marne en 2018), et le point de prélèvement d'Alfortville est situé à environ 10 km en aval du rejet de la STEU *Seine amont* (2 500 000 EH, 200 Mm<sup>3</sup> rejetés dans la Seine en 2018) et du DO de Crosne (14 Mm<sup>3</sup> rejetés en 2018).

### 1.1.3. Campagnes d'échantillonnage

Les eaux brutes et les effluents de la STEU *Seine centre* ont été collectés par temps sec, et les rejets de DO ont été prélevés dans la station de prétraitement de Clichy par temps de pluie. Six campagnes d'échantillonnage ont été réalisées entre avril 2018 et avril 2019 en STEU (*Tableau A 1* en annexe). Pour chaque campagne, des échantillons composites de 20 L (moyen 24 h) ont été prélevés et réfrigérés à 4°C par des préleveurs automatiques. Les échantillons d'entrée et de sortie ont été prélevés les mêmes jours. Pour le DO de Clichy, huit événements pluvieux ont été échantillonnés (échantillonneur automatique asservi au débit) entre mars 2018 et mai 2019 (*Tableau A 2* en annexe).

Sur la même période, dix campagnes d'échantillonnage par temps sec en Seine et en Marne (*Tableau A 3* en annexe) ont été menées aux trois points décrits ci-dessus, couvrant toutes les conditions hydrologiques de l'année tant pendant les périodes sèches (de juillet à octobre 2018) que pendant les périodes humides (de mars à juin 2018 et de janvier à mars 2019). Pour chacun des sites, un bateau a été utilisé pour prélever des échantillons d'eau au milieu du chenal, évitant ainsi les biais liés aux variations de débit et au mélange incomplet près des berges. Des échantillons de 5 litres ont été prélevés dans des bouteilles en verre à une profondeur d'environ 1 m et ont été conservés à 4°C avant filtration sous 24 h.

La représentativité des échantillons de STEU, DO et rivière a été vérifiée en comparant les concentrations des paramètres globaux et des débits mesurés sur la période 2017-2019 (données SIAAP, bases de données « Naïades » ([www.naiades.eaufrance.fr](http://www.naiades.eaufrance.fr)) et « Banque Hydro » ([www.hydro.eaufrance.fr](http://www.hydro.eaufrance.fr))) avec le panel d'échantillons prélevés. Les valeurs mesurées dans nos échantillons n'étaient pas statistiquement différentes de celles des paramètres sur la période complète de l'étude (test de Mann-Whitney, p-valeur > 0,05). Par conséquent, il est raisonnable de considérer que les données acquises sont représentatives de la variabilité globale des eaux urbaines et des rivières.

## 1.2. Protocole d'analyse des biocides

Les 18 biocides ciblés sont : diuron, isoproturon, méthylisothiazolinone (MIT), benzisothiazolinone (BIT), chloro-méthylisothiazolinone (CMIT), octylisothiazolinone (OIT), dichloro-octylisothiazolinone (DCOIT), chlorures de benzalkonium (BZK C12, C14, C16), terbutryne, cybutryne, terbuthylazine, carbendazime, butylcarbamate d'iodopropynyl (IPBC), thiabendazole, tébuconazole et mécoprop. Les principaux usages (non exhaustifs) de ces substances sont fournis en *Tableau 1* et leurs propriétés physico-chimiques en annexe dans le *Tableau A 4*. Le protocole d'analyse des biocides a été décrit dans PAIJENS *et al.* [2020c]. Les 18 biocides ont été analysés à la fois dans les fractions dissoutes (< 0,7 µm) et particulaires (> 0,7 µm) des échantillons d'eau. Après filtration sur filtres en fibres de verre (GF/F Whatman), la fraction dissoute a été extraite sous 48 h sur phase solide (cartouche Chromabond HR-X de Macherey-Nagel, 200 mg, 6 mL) tandis

que l'extraction des matières en suspension a été réalisée par micro-ondes. Les biocides ont été quantifiés par étalonnage interne par chromatographie liquide ultra performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem (UPLC® Acquity TQD, Waters) avec une colonne HSS T3 Acquity UPLC® (100 mm x 2,1 mm, 1,7 µm) de Waters. Les limites de détection (LD) et quantification (LQ) sont données en annexe *Tableau A 5*.

**Tableau 1 : Principaux usages des 18 biocides étudiés**

<b>Biocides</b>	<b>Principaux usages</b>
Diuron	Pesticide (interdit), matériaux du bâti (enduits, peintures)
Isoproturon	Pesticide (interdit), matériaux du bâti (enduits, peintures)
MIT	Cosmétiques, produits ménagers, conservateur pour le stockage, anti-moisissure, fluides industriels
BIT	Cosmétiques, produits ménagers, matériaux du bâti (enduits, peinture), fluides industriels
CMIT	Cosmétiques, produits ménagers, matériaux du bâti (enduits, peinture), fluides industriels
OIT	Cosmétiques, produits ménagers, matériaux du bâti (enduits, peinture), fluides industriels
DCOIT	Cosmétiques, produits ménagers, détergents, matériaux du bâti (enduits, peinture), antifouling (antisalissure)
BZK C12	Antiseptiques, cosmétiques, produits ménagers, détergents, matériaux du bâti (traitement toitures)
BZK C14	Antiseptiques, cosmétiques, produits ménagers, détergents, matériaux du bâti (traitement toitures)
BZK C16	Antiseptiques, cosmétiques, produits ménagers, détergents, matériaux du bâti (traitement toitures)
Terbutryne	Enduits, tissu/polymères, matériaux bâti
Cybutryne	Pesticide (interdit), antifouling (antisalissure)
Terbuthylazine	Herbicide (interdit), matériaux du bâti
Carbendazime	Enduits, matériaux bâti, traitement du bois
IPBC	Conservateur produits stockés, matériaux bâti (enduits), bois, fluides,
Thiabendazole	Pesticide, matériaux bâti, enduits, bois, tissu/polymères
Tébuconazole	Fongicide (pharmaceutique ou pesticide), matériaux bâti (enduits), bois,
Mécoprop	Herbicide, matériaux (membranes)

### 1.3. Traitement des données

#### 1.3.1. Modélisation statistique des données

Les méthodes de traitement des valeurs inférieures à la limite de détection (LD) ou à la limite de quantification (LQ) sont présentées en annexe (*Tableau A 6*), leurs justifications ont été données dans PAIJENS *et al.* [2021a].

Les données acquises sont ponctuelles dans le temps et dans l'espace : elles correspondent à des jours / événements spécifiques et à des sites spécifiques dans la zone d'étude (STEU *Seine centre* et DO de Clichy pour les eaux urbaines). L'objectif de cette approche de modélisation statistique est (i) de permettre une extrapolation stochastique des mesures aux événements et aux sources urbaines non échantillonnées, et (ii) de tenir compte explicitement des incertitudes, telles que les erreurs d'analyse pour les concentrations de biocides et les erreurs de mesure pour les débits, dans les calculs ultérieurs.

Pour chaque composé ayant un nombre suffisant de valeurs quantifiées ( $\geq 75\%$ ), la variabilité des concentrations a été modélisée par des distributions statistiques continues. Cette approche est basée sur deux hypothèses. (i) Les concentrations de biocides sont considérées comme des variables aléatoires, ce qui suggère qu'elles fluctuent indépendamment d'autres variables connues, notamment le débit. Ceci a été vérifié par des tests de corrélation (pour la plupart des composés, le  $r$  de Pearson ne pouvait pas être considéré comme différent de zéro avec des  $p$ -valeurs  $> 0,05$ ). (ii) Les données recueillies sont représentatives de la variabilité annuelle des concentrations de biocides dans les eaux urbaines et de surface, ce qui a été vérifié au préalable pour les paramètres faisant l'objet d'une mesure en continu (cf. paragraphe 1.1.3).

Compte tenu du faible nombre de mesures dans les eaux brutes et les effluents de STEU ( $n = 6$ ), le modèle statistique retenu est une distribution uniforme sur l'intervalle [concentrations minimales et maximales mesurées] pour chaque biocide considéré. Pour le DO et les eaux de surface (où nous disposons d'un nombre supérieur de valeurs mesurées,  $n = 8$  et  $10$ ), la distribution log-normale a été retenue car elle est plus adaptée pour décrire la variabilité des concentrations de divers micropolluants dans les eaux pluviales [HANNOUCHE *et al.*, 2017] et les eaux de surface [OTT, 1990]. Les paramètres des distributions log-normales ont été estimés par la méthode des moments. L'adéquation de tous les modèles ainsi ajustés a été vérifiée par le test de Kolmogorov-Smirnov, qui a systématiquement conduit à des  $p$ -valeurs  $> 0,05$ . Le traitement des données et les approches stochastiques ont été réalisés avec le logiciel R, version 3.6.

### 1.3.2. Caractérisation indirecte des eaux pluviales strictes

Les proportions d'eaux pluviales ( $x_{EP}$ ) dans les DO peuvent être estimées conformément à une méthode développée et validée par le SIAAP en utilisant la conductivité électrique – grandeur globalement conservative – comme traceur. Connaissant la valeur de la conductivité des eaux pluviales brutes ( $\lambda_{EP} = 80-150 \mu\text{S/cm}$ ) et des eaux usées ( $\lambda_{EU} = 1050-1170 \mu\text{S/cm}$ ), et supposant que les eaux déversées sont uniquement constituées d'eaux pluviales et d'eaux usées [HANNOUCHE *et al.*, 2017], la conductivité de chaque échantillon de DO permet de remonter au facteur de mélange entre les deux types d'eaux, autrement dit à  $x_{EP}$ . Afin de tenir compte de l'incertitude sur  $\lambda_{EP}$  et  $\lambda_{EU}$ , des simulations de Monte-Carlo ont été utilisées : des paires de valeurs ( $\lambda_{EP}, \lambda_{EU}$ ) ont été échantillonnées de manière aléatoire à partir des distributions uniformes sur les intervalles mentionnés ci-dessus, puis  $x_{EP}$  a été calculé pour chaque événement échantillonné. La procédure a été répétée 100 000 fois afin d'obtenir des distributions statistiques et des intervalles de confiance à 95 % pour les 8 événements.

Une approche similaire a été mise en œuvre pour estimer les concentrations de biocides dans les eaux pluviales strictes ( $C_{EP}$ ) - non échantillonnées dans la présente étude - à partir des données acquises dans le DO ( $C_{DO}$ ) et dans les eaux usées brutes de temps sec ( $C_{EU}$ ), provenant de bassins versants comparables. La dilution entre les eaux pluviales (proportion  $x_{EP}$  déterminée précédemment) et les eaux usées (proportion  $1-x_{EP}$ ) est supposée être le processus dominant pendant le transport des biocides dans le réseau ; une telle hypothèse semble acceptable puisque le temps de transfert dans le réseau d'assainissement (plusieurs heures) est inférieur aux valeurs typiques des demi-vies des biocides (plusieurs jours), de sorte que la dégradation peut être négligée. En première approximation le dépôt/érosion en réseau a également été négligé du fait que les biocides sont majoritairement dissous (Cf. paragraphe 2.1.3) limitant leur dépôt en réseau. Une approche stochastique a également été effectuée pour estimer  $C_{EP}$ , en appliquant des termes

aléatoires (Cf. 1.3.1) pour les valeurs  $C_{DO}$  et  $C_{EU}$  qui n'ont pas été mesurées le même jour. La procédure a été répétée 100 000 fois.

### 1.3.3. Estimation des flux annuels de biocides rejetés et transitant en Marne et en Seine à l'échelle de l'agglomération parisienne

L'objectif de cette partie est d'estimer, ici encore par des méthodes de Monte-Carlo illustrées en *Figure 2*, les ordres de grandeur des flux annuels de biocides rejetés dans la Seine par les STEU et les DO à l'échelle de l'agglomération parisienne (entre les deux points amont et aval), et de les comparer aux flux de biocides transitant en Seine. Afin d'obtenir une estimation des flux rejetés à l'échelle de l'agglomération parisienne, les distributions statistiques des concentrations de biocides  $C_{DO}$  et  $C_{EP}$  ont été supposées être représentatives (i) de la variabilité annuelle des concentrations de biocides dans les rejets urbains, et (ii) des sources urbaines de biocides non échantillonnées (STEU *Seine aval*, DO de La Briche et 7 DO parisiens). Les deux STEU n'ont pas les mêmes types de traitement, mais les abattements de biocides étant très faibles (Cf. paragraphe 2.1.1), l'hypothèse semble acceptable.

Les distributions statistiques ajustées selon la méthode présentée au paragraphe 1.3.2 ont été utilisées pour reconstruire de manière aléatoire une série de concentrations journalières / événementielles de biocides sur un an, à laquelle un terme d'erreur gaussien a été ajouté pour modéliser les incertitudes analytiques. Ces concentrations, multipliées par les volumes journaliers traités (pour les STEU) / les volumes des événements déversés (pour les DO) / les débits journaliers mesurés pendant la période d'étude (pour les rivières), tous additionnés d'un terme d'erreur, ont fourni une estimation ponctuelle des flux annuels de chaque biocide aux points échantillonnés. Cette procédure a été répétée 100 000 fois afin d'obtenir une distribution statistique des flux de biocides, permettant ainsi de caractériser l'incertitude sur chaque valeur.

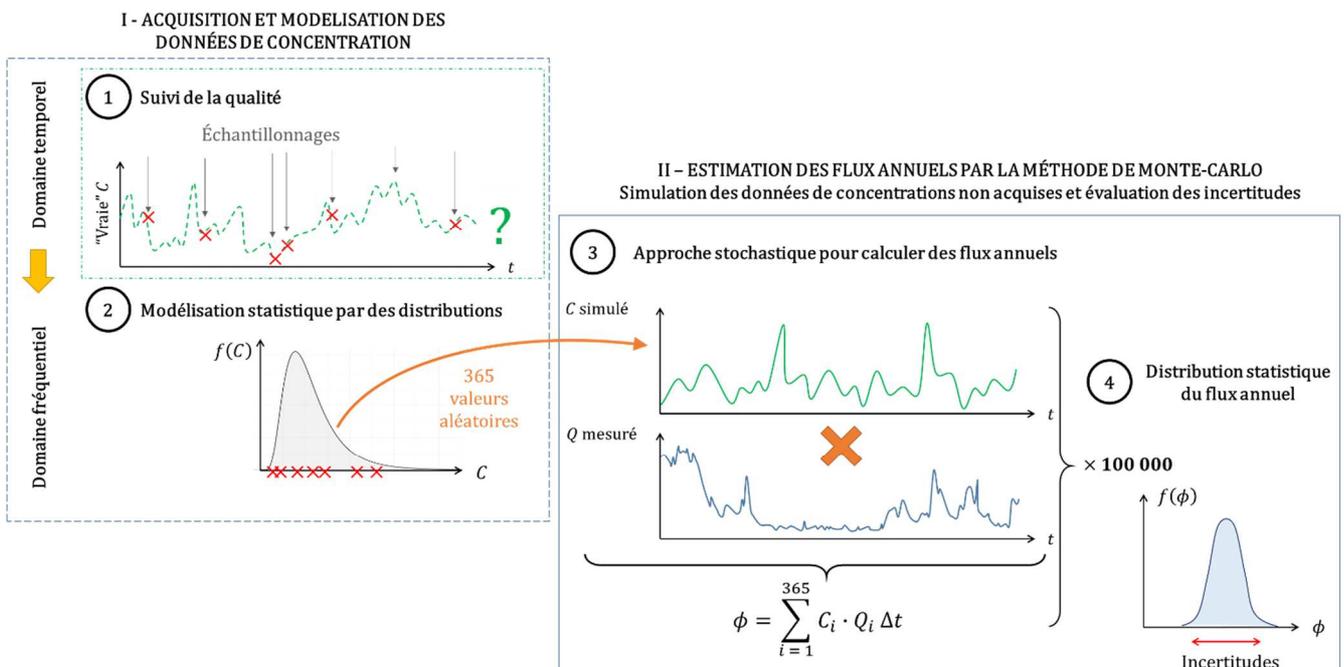


Figure 2 : Schéma de principe des méthodes stochastiques de type Monte-Carlo

## 2. Résultats et discussion

### 2.1. Concentrations en biocides dans les eaux urbaines

Toutes les données brutes de cette étude ont été publiées en ligne [PAIJENS *et al.*, 2020a].

#### 2.1.1. Concentrations dans les eaux usées et abattement par les STEU

Les fréquences de quantification, les concentrations médianes, minimales et maximales, et la proportion de biocide dans la fraction particulaire sont données dans le *Tableau 2* pour les eaux usées brutes et traitées de la STEU *Seine centre*.

Dans les eaux brutes de la STEU, la plupart des biocides ont été quantifiés dans presque tous les échantillons, à l'exception du mécoprop (3/6), de la cybutryne (1/6) et du CMIT (0/6). Trois niveaux de concentration sont à distinguer : (i) les concentrations de MIT, BIT, BZK C12 et BZK C14 sont presque systématiquement supérieures à 100 ng/L, (ii) les concentrations médianes de diuron, BZK C16, terbutryne, carbendazime et thiabendazole se situent entre 10 et 100 ng/L, et (iii) les concentrations médianes d'isoproturon, CMIT, OIT, DCOIT, cybutryne, terbuthylazine, IPBC et mécoprop sont inférieures à 10 ng/L. Même par temps sec, la composition des eaux usées se caractérise par une grande variabilité temporelle des concentrations de biocides, qui peuvent varier de plus d'un ordre de grandeur d'une campagne à l'autre pour un même composé, ce qui est le cas du diuron (de 3,2 à 35 ng/L) ou du BZK C12 (de 460 à 5800 ng/L). En France, GUILLOSSOU *et al.* [2019] ont rapporté des concentrations et une variabilité similaire pour le diuron dans les fractions dissoutes des eaux brutes de la même STEU : 31 ng/L  $\pm$  42 %. En comparaison de la présente étude, des concentrations plus élevées d'isoproturon ont été mesurées par MAILLER *et al.* [2015], de 11 à 62 ng/L. Cette diminution pourrait être due à un changement de pratiques entre les deux études, comme l'interdiction de l'isoproturon en tant que pesticide en 2017 ou la mise en œuvre de programmes nationaux visant à réduire l'utilisation des pesticides. Il est difficile de faire des comparaisons avec d'autres pays, les sites d'étude et les concentrations mesurées étant très contrastés [CHEN *et al.*, 2012; JUKSU *et al.*, 2019; KUPPER *et al.*, 2006; MASIÁ *et al.*, 2013; SINGER *et al.*, 2010; WICK *et al.*, 2010]. Par exemple, les fourchettes reportées pour les concentrations de carbendazime sont de 5 ng/L [BOLLMANN *et al.*, 2014b] à 920 ng/L [KUPPER *et al.*, 2006], et pour les concentrations de mécoprop de 1 ng/L [BOLLMANN *et al.*, 2014b] à 870 ng/L [SINGER *et al.*, 2010]. Par rapport à notre étude, le BIT a été quantifié à des concentrations plus élevées (1,7-3,2  $\mu$ g/L) par RAFOTH *et al.* [2007] dans la fraction dissoute d'eaux usées brutes et par WIECK *et al.* [2018] dans la fraction totale d'eaux usées domestiques à la sortie d'un petit bassin versant. Les concentrations d'OIT mesurée dans les eaux usées non traitées par WIECK *et al.* [2018] et ÖSTMAN *et al.* [2017] sont du même ordre de grandeur, entre 1 et 7 ng/L, alors que celles des benzalkoniums sont plus élevées (5  $\mu$ g/L pour le BZK C12, 2,7  $\mu$ g/L pour le BZK C14 et 0,3  $\mu$ g/L pour le BZK C16). La comparaison avec les données RSDE pour 6 substances communes est difficile car les médianes des « Concentrations Moyennes Pondérées par les volumes journaliers » sont toutes inférieures aux limites de quantification [INERIS, 2021].

Comme pour les eaux usées brutes, la plupart des biocides ont été quantifiés dans presque tous les échantillons d'eaux traitées, à l'exception du BZK C14 (quantifié dans seulement quatre échantillons), de l'OIT, du BZK C16 et de la cybutryne ( $\leq$  2 échantillons), et de la CMIT (jamais quantifiée). En général, les niveaux de concentration en sortie de STEU sont similaires à ce qui a été mesuré dans les eaux brutes, sauf pour (i)

la BIT, dont la concentration médiane a diminué d'un facteur 13, et (ii) la DCOIT, l'OIT, la MIT et les benzalkoniums dont les concentrations médianes ont diminué d'un facteur 3 à 5.

Les fréquences de quantification et les concentrations de biocides presque équivalentes dans les effluents par rapport aux eaux brutes suggèrent une efficacité limitée des procédés de traitement pour les 18 biocides ciblés, constat renforcé par le calcul des taux d'abattement de la STEU (Tableau 2). Seuls les abattements des isothiazolinones sont systématiquement supérieurs à 50 %, avec des médianes comprises entre 67 % pour la DCOIT et 92 % pour le BIT. Une efficacité de traitement beaucoup plus irrégulière a été observée pour les autres biocides, entraînant généralement de mauvaises éliminations. Bien que les abattements médians se situent entre 64 % et 77 % pour les benzalkoniums, des valeurs négatives ont également été observées ; les valeurs médianes sont autour de 50 % pour l'IPBC et la terbuthylazine, et entre 4 % et 30 % pour l'isoprotruron, la carbendazime et le mécoprop. Quatre biocides (diuron, terbutryne, thiabendazole et tébuconazole) ne sont pas éliminés et présentent des concentrations visiblement supérieures en sortie de STEU, comme observé précédemment par WICK *et al.* [2010] et GUILLOSSOU *et al.* [2019], et pour le diuron dans la campagne RSDE (INERIS, 2021). Une partie de ces « abattements négatifs » (allant de -77 % à -17 % pour les quatre molécules mentionnées ci-dessus) peut être imputée aux incertitudes analytiques, mais pour les abattements négatifs inférieurs à -40%, une production des substances depuis des métabolites conjugués ou d'autres composés parents est envisagée [JEON *et al.*, 2013]. Aucune corrélation n'a été constatée entre les éliminations et l'hydrophobicité des biocides (log Kow) ou l'hydrophobicité corrigée avec le pH (log D à pH=7,4) ou les coefficients de sorption (log Koc).

Les données de la littérature renforcent l'idée que les traitements conventionnels ne sont pas adaptés aux micropolluants : il en résulte un taux d'abattement des biocides variable et généralement < 50% [CHEN *et al.*, 2012; GUILLOSSOU *et al.*, 2019; JUKSU *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2017; MARGOT *et al.*, 2015; SINGER *et al.*, 2010; WICK *et al.*, 2010], à l'exception de quelques molécules. Cependant, comme dans notre étude, une bonne élimination du DCOIT (75 %), de l'OIT (80 %) et du BIT (> 80 %) a été observée par CHEN *et al.* [2012], LIU *et al.* [2017] et JUKSU *et al.* [2019]. De même, ÖSTMAN *et al.* [2017] ont constaté que les benzalkoniums étaient très bien éliminés (environ 100 %) des eaux usées dans lesquelles ils ont été mesurés entre 1,7 et 30 µg/L.

**Tableau 2 : Données acquises dans les eaux usées de la STEU Seine centre et au niveau du DO de Clichy**

	DO de Clichy			Eaux usées brutes STEU Seine centre			Effluents de la STEU Seine centre			Abattement médian dans la STEU Seine centre (min / max)
	Freq. quanti.	Concentrations médianes ng/L (min / max)	Proportion particulaire médiane (min / max)	Freq. quanti.	Concentrations médianes ng/L (min / max)	Proportion particulaire médiane (min / max)	Freq. quanti.	Concentrations médianes ng/L (min / max)	Proportion particulaire médiane (min / max)	
Diuron	8/8	100 (47 / 200)	4 % (1 % / 8 %)	6/6	20 (3,2 / 35)	<22 %	6/6	27 (8,2 / 38)	<5 %	-60 % (-183 % / -9 %)
Isoproturon	8/8	7,9 (5,6 / 15)	15 % (5 % / 43 %)	5/6	1,5 (<0,6 / 3,1)	14 % (8 % / 59 %)	5/6	1,0 (<0,5 / 3,2)	6 % (2 % / 10 %)	30 % (-4 % / 44 %)
MIT	8/8	70 (9,8 / 290)	33 % (10 % / >71 %)	6/6	620 (350 / 860)	1 % (0,3 % / 5 %)	6/6	150 (39 / 350)	<1 %	78 % (55 % / 89 %)
BIT	8/8	32 (4,6 / 64)	60 % (46 % / >90 %)	6/6	320 (210 / 660)	7 % (2 % / 11 %)	6/6	24 (20 / 55)	<7 %	92 % (88 % / 94 %)
CMIT	4/8	14 (<9,5 / 160)	40 % (<8 % / >84 %)	0/6	<13	-	0/6	<3,7	-	-
OIT	8/8	27 (18 / 46)	26 % (5 % / 53 %)	6/6	5,9 (1,1 / 9,0)	24 % (<11 % / 45 %)	2/6	<1,8 (<0,7 / 2,0)	<26 %	>78 % (65 % / >80 %)
DCOIT	6/8	4,6 (<0,5 / 6,3)	<7 %	5/6	4,5 (<0,6 / 10)	<20 %	6/6	1,5 (0,5 / 4,6)	<8 %	67 % (<-200 % / 82 %)
BZK C12	8/8	2600 (1300 / 5800)	7 % (1 % / 33 %)	6/6	1200 (460 / 5800)	21 % (3 % / 84 %)	6/6	320 (110 / 1700)	2 % (0,4 % / 28 %)	77 % (-53 % / 94 %)
BZK C14	8/8	960 (420 / 2100)	6 % (1 % / 33 %)	6/6	260 (22 / 4600)	15 % (5 % / 94 %)	4/6	55 (<41 / 400)	6 % (1 % / 12 %)	74 % (-130 % / >99 %)
BZK C16	6/8	190 (<110 / 380)	4 % (2 % / >6 %)	5/6	73 (<29 / 340)	>19 % (1 % / >82 %)	2/6	<41 (<9,8 / 79)	<3 % / >12 %	64 % (<-200 % / >97 %)
Terbutryne	8/8	44 (29 / 64)	6 % (1 % / 11 %)	5/6	11 (<0,7 / 20)	3 % (<1 % / 5 %)	6/6	15 (11 / 37)	<1 %	-77 % (<-200 % / -13 %)
Cybutryne	3/8	<1,1 (<0,7 / 5,9)	<20 %	1/6	<0,7 (<0,7 / 0,7)	<20 %	0/6	<2,2	-	-
Terbutylazine	8/8	2,5 (<1,6 / 34)	54 % (4 % / >79 %)	5/6	0,9 (<0,7 / 3,6)	16 % (<7 % / >28 %)	5/6	0,7 (<0,3 / 2,2)	6 % (<2 % / 10 %)	51 % (-1 % / 69 %)
Carbendazime	8/8	79 (24 / 250)	4 % (1 % / 13 %)	5/6	21 (<0,8 / 74)	<2 % (<0,2 % / 4 %)	6/6	20 (3,5 / 37)	<1 %	12 % (<-200 % / 63 %)
IPBC	2/8	<15 (<6,4 / 21)	<54 % / >65 %	5/6	8,7 (<8,2 / 27)	>42 % (19 % / >53 %)	5/6	3,9 (<3,7 / 8,9)	>41 % (11 % / >52 %)	53 % (-60 % / >82 %)
Thiabendazole	8/8	11 (4,8 / 24)	19 % (13 % / 71 %)	6/6	15 (3,2 / 27)	4 % (2 % / 15 %)	6/6	18 (13 / 28)	<1 %	-17 % (-325 % / 10 %)
Tébuconazole	8/8	38 (28 / 47)	6 % (3 % / 17 %)	6/6	8,3 (1,3 / 10)	9 % (<2 % / 58 %)	6/6	6,2 (4,3 / 16)	2 % (1 % / 3 %)	-39 % (-229 % / 49 %)
Mécoprop	8/8	130 (86 / 290)	<9 %	3/6	<7,7 (<7,2 / 110)	<14 %	5/6	12 (<3,6 / 66)	<18 %	4 % (<-144 % / 90 %)

### 2.1.2. Concentrations dans les DO

Concernant le DO de Clichy, la plupart des biocides ont été quantifiés dans tous les échantillons (*Tableau 2*). La DCOIT et le BZK C16 ont été quantifiés dans six des huit échantillons, et la CMIT dans cinq échantillons. Seuls la cybutryne et l'IPBC ont une fréquence de quantification < 50 %. Quatre niveaux de concentration ont été observés : (i) les concentrations des benzalkoniums sont supérieures à 100 ng/L, jusqu'à 2 600 ng/L en médiane pour le BZK C12 ; (ii) le diuron et le mécoprop ont été quantifiés autour de 100 ng/L ; (iii) la MIT, BIT, CMIT, OIT, terbutryne, carbendazime, IPBC, thiabendazole et tébuconazole ont été mesurés entre 10 et 100 ng/L ; (iv) les concentrations d'isoproturon, de DCOIT, de cybutryne et de terbuthylazine sont généralement inférieures à 10 ng/L. De même que dans les eaux brutes de STEU, les concentrations peuvent varier de plus d'un ordre de grandeur, ce qui est le cas de la MIT (de 10 à 290 ng/L) ou de la carbendazime (de 24 à 250 ng/L) par exemple.

Dans les quelques études qui ont étudié la présence de biocides dans les DO, la carbendazime a été quantifiée entre 15 et 42 ng/L [LAUNAY *et al.*, 2016], les concentrations ont dépassé 100 ng/L pour l'isoproturon, la terbuthylazine, la terbutryne (jusqu'à 200 ng/L [BIRCH *et al.*, 2011; LAUNAY *et al.*, 2016]), le mécoprop (jusqu'à 380 ng/L [LAUNAY *et al.*, 2016]) et le diuron (jusqu'à 1600 ng/L [GASPERI *et al.*, 2009]). Ces concentrations sont cohérentes avec les résultats de notre présente étude, sauf pour l'isoproturon. À notre connaissance, l'occurrence et les concentrations des autres biocides dans les DO n'ont pas été documentées.

### 2.1.3. Distribution entre les fractions dissoute et particulaire

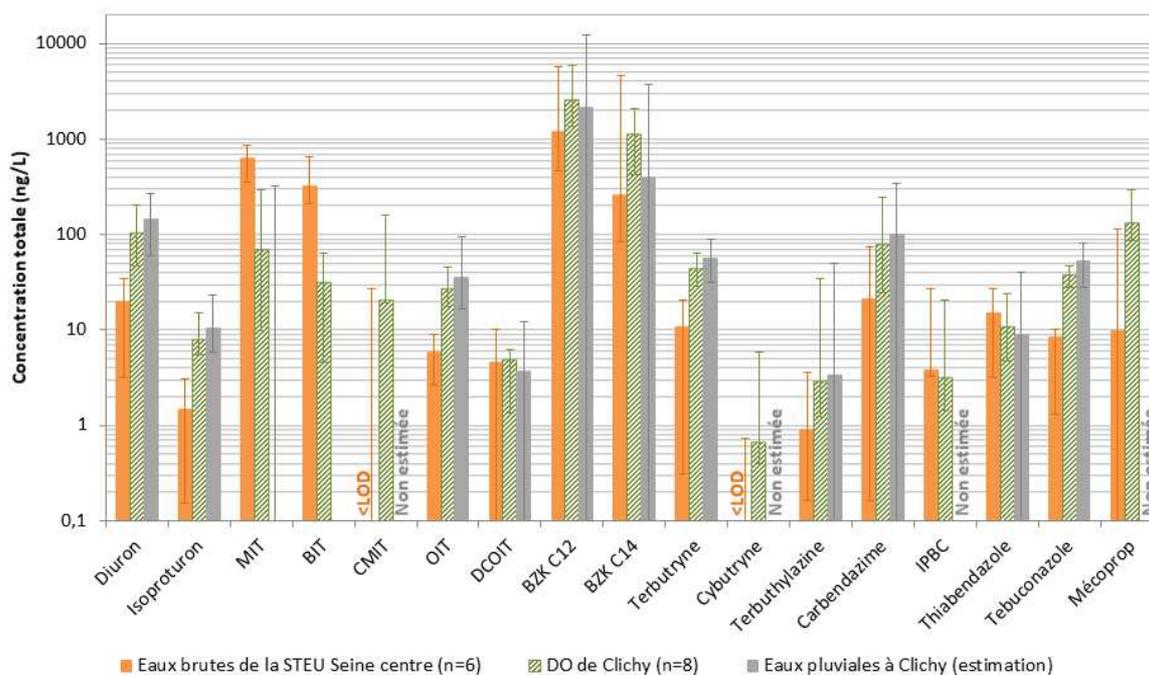
Il est courant de considérer que les biocides ne sont présents que dans la fraction dissoute en raison de leurs propriétés physico-chimiques (molécules plutôt hydrophiles et polaires), et donc de limiter l'analyse aux échantillons d'eau filtrée [CHEN *et al.*, 2012; SINGER *et al.*, 2010; WICK *et al.*, 2010]. Notre approche analytique nous a permis d'étudier la spéciation dissous/particulaire renseignée dans le *Tableau 2*. Les biocides ont été fréquemment quantifiés dans les deux fractions, même si la plupart étaient effectivement majoritaires dans la fraction dissoute. Dans les trois matrices (eaux usées, traitées et rejets de DO), les proportions médianes des biocides étudiés dans les particules sont généralement inférieures à 20 %, mais certains biocides ont parfois été détectés dans des proportions plus élevées dans la fraction particulaire : (i) isoproturon, benzalkoniums et tébuconazole pour les eaux usées ; (ii) MIT, BIT, CMIT, OIT, thiabendazole et terbuthylazine pour les DO ; et (iii) IPBC dans toutes les matrices. Aucune corrélation n'a été trouvée entre les proportions particulières d'une part et le log Kow, le log D, le log Koc ou la fraction de matière organique particulaire d'autre part.

### 2.1.4. Origine des biocides dans les DO

Afin de discriminer les origines des biocides dans les rejets de DO (eaux usées vs. eaux pluviales), nous avons recherché l'existence d'une tendance entre les concentrations dans les DO et les proportions d'eaux pluviales (estimées à partir de la conductivité électrique, *cf.* paragraphe 1.3.2). Les concentrations de MIT et BIT diminuent avec l'augmentation de la proportion des eaux pluviales dans le DO, suggérant une dilution des eaux usées par les eaux pluviales. Ces composés sont en effet

largement utilisés comme conservateurs dans les produits domestiques. Au contraire, les concentrations de diuron, d'isoproturon, de terbutryne, de carbendazime, de tébuconazole et de mécoprop ont tendance à augmenter avec la proportion des eaux pluviales, ce qui suggère une contribution majeure des eaux pluviales à la contamination des DO par ces biocides. L'une des principales sources est vraisemblablement la lixiviation des matériaux de construction par temps de pluie. Enfin, aucune tendance n'a été observée pour la CMIT, l'OIT, la DCOIT, les benzalkoniums, l'IPBC, le thiabendazole, la cybutryne et la terbuthylazine. Ces composés semblent donc être apportés dans des proportions équivalentes par les eaux usées et les eaux pluviales, ce qui correspond à leur utilisation dans les produits domestiques (cosmétiques, désinfectants, produits pharmaceutiques, édulcorants, etc.) et comme conservateurs dans les matériaux de construction (peintures, enduits, bois, etc.).

Sur la base des données acquises, les concentrations dans les eaux pluviales ont été estimées à l'aide de simulations de Monte-Carlo (cf. paragraphe 1.3.2). Les résultats sont présentés *Figure 3*, sauf pour les composés dont la fréquence de quantification était inférieure à 75 % dans les DO et/ou les eaux usées. Les benzalkoniums ont été estimés aux concentrations médianes les plus élevées (2 µg/L pour le BZK C12 et 0,4 µg/L pour le BZK C14). Les concentrations médianes de diuron et de carbendazime étaient de l'ordre de 100 ng/L ; celles de l'isoproturon, de l'OIT, de la terbutryne, du thiabendazole et du tébuconazole, de 10 à 100 ng/L ; celles de la DCOIT et de la terbuthylazine, inférieures à 10 ng/L. Notre approche n'a pas permis d'estimer la concentration de la MIT et de la BIT. Pour évaluer la pertinence de ces données simulées, nous les avons comparées à la littérature. Dans une précédente étude réalisée en France à Paris, Lyon et Nantes [GASPERI *et al.*, 2014], la BIT, l'OIT, la cybutryne et la terbutryne n'ont pas été détectés dans les eaux pluviales (les concentrations étaient inférieures à leur LD, c'est-à-dire inférieures à 4 ng/L), le diuron, l'isoproturon et la carbendazime ont été mesurés à des concentrations moyennes de 1200 ng/L, 88 ng/L et 210 ng/L respectivement, et le mécoprop à moins de 10 ng/L. Ces résultats sont conformes à notre étude pour la BIT et la cybutryne. Par contre, nos concentrations estimées d'OIT et de terbutryne (36 et 56 ng/L) sont supérieures à la LD mentionnée ci-dessus et nos concentrations estimées de mécoprop sont supérieures d'un ou deux ordres de grandeur. *A contrario*, l'isoproturon, le diuron et la carbendazime ont été estimées à des concentrations plus faibles que dans GASPERI *et al.* [2014], ce qui pourrait s'expliquer par l'interdiction ou la limitation de leur utilisation en tant que pesticide en France (depuis 2008 pour le diuron, 2009 pour la carbendazime et 2017 pour l'isoproturon). Les benzalkoniums (somme des BZK C12 et C14) ont été quantifiés par VAN DE VOORDE *et al.* [2012] dans le même ordre de grandeur (7-28 µg/L). Dans d'autres pays, les concentrations mesurées dans les eaux pluviales sont très variables : de < 20 à 1500 ng/L pour la carbendazime, de < 30 à 67 ng/L pour l'OIT, de < 10 à 600 ng/L pour les phénylurées, de 1 à 260 ng/L pour les triazines, et de < 20 à 90 ng/L pour le tébuconazole [BIRCH *et al.*, 2011; BOLLMANN *et al.*, 2014b; LAUNAY *et al.*, 2016; WICKE *et al.*, 2015]. En général, cette étude a conduit à des concentrations estimées plus faibles.



**Figure 3 : Concentrations médianes des 18 biocides mesurées dans les eaux brutes de Seine centre (temps sec, n=6), dans le DO de Clichy (temps de pluie, n=8), et estimées dans les eaux pluviales (cf. paragraphe 1.3.2). Les barres d’erreur représentent les valeurs min et max pour les données mesurées et l’intervalle de confiance à 95 % pour les valeurs estimées dans les eaux pluviales.**

## 2.2. Concentrations dans les eaux de surface sous forte pression urbaine

### 2.2.1 Concentrations et variabilité des biocides dans la Marne et la Seine

Les données acquises en Marne et en Seine en amont et aval de l’agglomération parisienne sont présentées dans le *Tableau 3*. La majorité des biocides a été quantifiée dans plus de 8 échantillons sur 10 sur les trois sites de prélèvement. Les BIT, OIT, DCOIT, IPBC et mécoprop ont été quantifiés dans plus de la moitié des échantillons, tandis que les CMIT, BZK C16 et cybutryne étaient plus fréquemment < LQ. Une augmentation des fréquences de détection entre l’amont et l’aval a été observée pour le BIT, l’OIT, le BZK C16, l’IPBC et le mécoprop.

Pour fixer quelques ordres de grandeur, les 18 biocides ciblés ont été quantifiés dans la plupart des échantillons à des concentrations totales médianes inférieures à 10 ng/L, sauf pour la MIT et le BZK C14 dont les concentrations médianes se situaient entre 10 et 100 ng/L, et le BZK C12 qui atteignait souvent des concentrations > 100 ng/L. Ces valeurs médianes sont entre 1 et 2 ordres de grandeur inférieures aux concentrations dans les eaux urbaines.

**Tableau 3 : Données acquises en Marne et en Seine en amont et en aval de l'agglomération parisienne**

	Amont de l'agglomération parisienne						Aval de l'agglomération parisienne		
	Marne (Saint-Maurice)			Seine (Alfortville)			Seine (Conflans-Sainte-Honorine)		
	Freq. quanti.	Concentrations médianes ng/L (min-max)	Proportion particulière médiane (min-max)	Freq. quanti.	Concentrations médianes ng/L (min-max)	Proportion particulière médiane (min-max)	Freq. quanti.	Concentrations médianes ng/L (min-max)	Proportion particulière médiane (min-max)
Diuron	10/10	3,2 (2,1 - 20)	<10 %	10/10	2,7 (2,1 - 14)	<8 %	10/10	5,3 (3,1 - 75)	≤7 %
Isoproturon	9/10	0,9 (<0,1 - 5,7)	<19 %	9/10	1,0 (<0,02 - 3,4)	<15 %	9/10	1,5 (<0,02 - 4,2)	≤14 %
MIT	9/10	17 (<0,5 - 110)	11 % (5 % - >74 %)	9/10	13 (<1 - 150)	10 % (5 % - >55 %)	9/10	21 (<1 - 170)	10 % (<1 % - ≥15 %)
BIT	7/10	2,5 (<1,2 - 5,5)	<15 %	5/10	3,0 (<1,2 - 6,8)	<14 %	9/10	7,0 (<1,4 - 11)	<8 %
CMIT	3/10	<14	-	3/10	<4,7	-	2/10	<14	-
OIT	5/10	0,9 (<0,3 - 1,4)	<24 %	5/10	0,9 (<0,3 - 1,2)	<4 % (<1 % - <22 %)	7/10	1,1 (<0,3 - 1,7)	<10 % (<7 % - <23 %)
DCOIT	6/10	1,3 (<0,4 - 1,7)	<2 % (<1 % - <35 %)	7/10	1,1 (<0,3 - 2,9)	<3 % (<1 % - <25 %)	7/10	1,6 (<0,4 - 43)	<2 % (<1 % - <8 %)
BZK C12	10/10	210 (10 - 580)	2 % (0,3 % - 80 %)	10/10	230 (30 - 1400)	7 % (0,1 % - 76 %)	10/10	170 (28 - 1700)	19 % (0,2 % - >94 %)
BZK C14	10/10	26 (0,04 - 71)	3 % (1 % - 100 %)	10/10	22 (2,2 - 150)	5 % (1 % - 55 %)	10/10	47 (8,4 - 130)	4 % (<1 % - >66 %)
BZK C16	4/10	<0,9 (<0,6 - 40)	<3 % (<3 % - <12 %)	3/10	<1,0 (<0,3 - 43)	>12 % (12 % - 100 %)	6/10	6,1 (<0,4 - 38)	>1 % (<1 % - >3 %)
Terbutryne	10/10	1,1 (0,3 - 4,3)	4 % (<1 % - >48 %)	10/10	1,8 (0,6 - 3,7)	3 % (<1 % - 26 %)	10/10	3,2 (0,6 - 8,0)	<1 % (<1 % - 7 %)
Cybutryne	2/10	<0,1 (<0,1 - 0,2)	-	3/10	<0,1 (<0,1 - 0,2)	-	3/10	<0,1 (<0,1 - 1,8)	-
Terbuthylazine	10/10	1,8 (<0,7 - 52)	2 % (0 % - 5 %)	8/10	0,6 (<0,5 - 29)	4 % (<1 % - 13 %)	9/10	1,1 (<0,1 - 23)	<2 % (<1 % - 19 %)
Carbendazime	10/10	7,9 (0,7-16)	1 % (<1 % - 15 %)	10/10	8,5 (0,6 - 17)	<1 % (<1 % - 8 %)	9/10	7,7 (<0,2 - 16)	<1 % (<1 % - 3 %)
IPBC	7/10	0,7 (<0,2 - 18)	>35 % (4 % - >60 %)	5/10	0,8 (<0,2 - 1,4)	>39 % (>33 % - >53 %)	9/10	0,6 (<0,3 - 2,6)	>35 % (>24 % - >69 %)
Thiabendazole	9/10	1,2 (<0,02 - 4,4)	4 % (<2 % - 15 %)	10/10	1,1 (0,3-2,0)	5 % (<1 % - 17 %)	10/10	2,9 (0,7 - 9,7)	1 % (<1 % - 20 %)
Tébuconazole	10/10	5,7 (2,1 - 160)	4 % (1 % - 10 %)	10/10	2,9 (1,4 - 54)	3 % (<1 % - 6 %)	10/10	4,8 (2,4 - 42)	1 % (0 % - 7 %)
Mécoprop	5/10	11 (<2,1 - 22)	<6 % (<2 % - <22 %)	7/10	2,9 (<1,5 - 9,5)	<13 % (<4 % - <25 %)	8/10	4,6 (<0,7 - 25)	<5 % (<1 % - <17 %)

Ici aussi, les fourchettes entre les concentrations minimales et maximales mesurées illustrent la variabilité temporelle importante qui caractérise la dynamique des biocides dans les eaux de surface, variabilité déjà largement observée dans la littérature [PAIJENS *et al.*, 2020b]. Pour la plupart des composés, aucune tendance évidente n'a été détectée entre les concentrations de biocides et le débit des rivières, les précipitations des jours précédents ou la période de l'année, ce qui montre que des facteurs autres que les conditions météorologiques ou hydrologiques influencent vraisemblablement leurs variations (par exemple, la nature stochastique des flux de biocides liés aux pratiques). Nous avons tout de même observé que les concentrations les plus élevées de diuron, d'isoproturon, de BZK C16, de terbutryne, de terbuthylazine, de tébuconazole et de mécoprop (voir les valeurs maximales dans le *Tableau 3*) ont été mesurées après de fortes pluies durant lesquelles les biocides sont lixiviés depuis les sols et les matériaux de construction ; un constat similaire a été fait par WICKE *et al.* [2015] pour le diuron, l'OIT, la terbutryne et le mécoprop. Ces observations sont concordantes avec les résultats détaillés au paragraphe 2.1.4, selon lesquels ces substances sont majoritairement apportées par les eaux pluviales dans les DO.

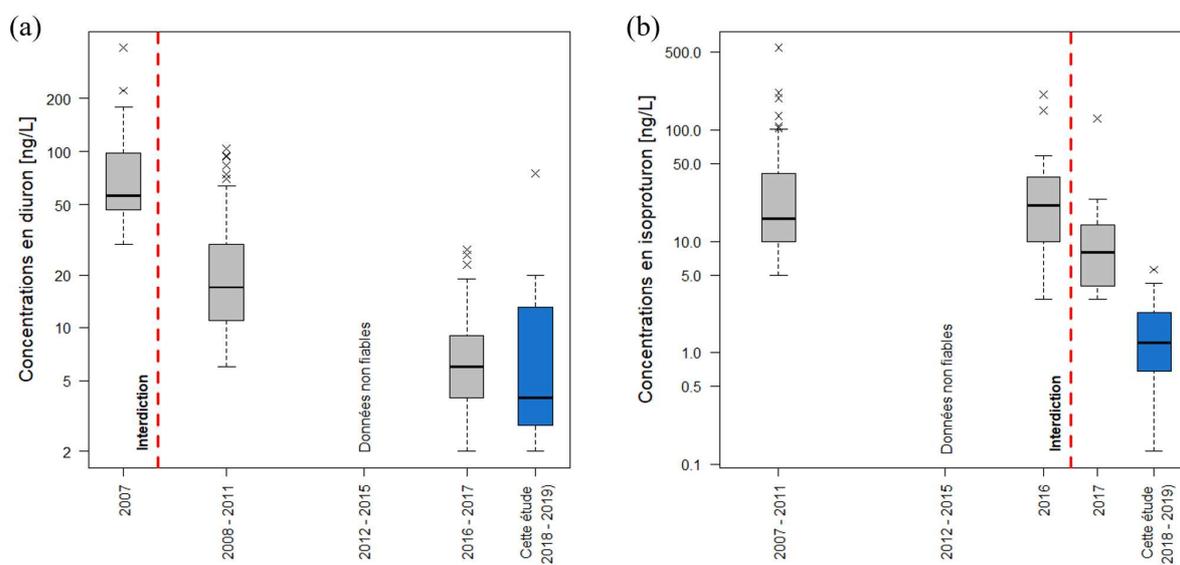
Les distributions dissous / particulaire des biocides en rivière sont données dans le *Tableau 3*. La fraction dissoute est, là encore, prépondérante pour un certain nombre de composés : diuron, isoproturon, BIT, DCOIT, carbendazime, tébuconazole et mécoprop présentaient systématiquement des fractions particulaires < 20 %. Cette observation est renforcée par le fait que les concentrations particulaires de diuron, d'OIT, de DCOIT et de mécoprop étaient inférieures à la limite de quantification dans plus de 80 % des échantillons. Cependant, il apparaît que la concentration particulaire peut représenter une part non négligeable de la spéciation pour certaines molécules, en particulier l'IPBC (> 35 % dès lors que cette molécule était quantifiée). Huit biocides (MIT, IPBC, BZK C12 et C14, tébuconazole, thiabendazole, terbutryne et terbuthylazine) ont été quantifiés dans la fraction particulaire pour plus de la moitié des échantillons. Les benzalkoniums et la MIT présentent une spéciation très variable d'un échantillon à l'autre, avec des fractions particulaires allant de < 1 % à > 94 %, ce qui empêche de tirer des conclusions systématiques.

### 2.2.2 *Évolution des concentrations dans le temps : exemples du diuron et de l'isoproturon*

Certains biocides également utilisés comme pesticides, notamment ceux concernés par la directive-cadre sur l'eau [UNION EUROPÉENNE, 2000], font l'objet d'un suivi en amont et en aval de l'agglomération parisienne depuis 2007 par la Direction régionale et interdépartementale de l'environnement et de l'énergie (DRIEE). Les données compilées dans la base de données « Naïades » ont été concaténées avec nos résultats pour retracer l'évolution temporelle des concentrations en diuron et en isoproturon sur la période 2007-2019 (*Figure 4*). Il est à noter qu'un changement de prestataire analytique entre 2012 et 2015 rend les données non comparables sur cette période (LQ plus élevées).

Les concentrations affichent une tendance à la baisse suite à l'interdiction de ces substances comme pesticides, en 2008 pour le diuron et en 2017 pour l'isoproturon, atteignant une diminution d'un facteur 10 en quelques années, ce qui souligne l'efficacité de ces mesures. Cependant, ces composés sont

encore quantifiés dans les eaux de surface, en particulier le diuron dont les concentrations varient entre quelques ng/L et 75 ng/L, même plus de 10 ans après son interdiction. Cette rémanence ne peut s'expliquer uniquement par la persistance de ces molécules dans les sols ou les sédiments car leur demi-vie ne dépasse pas 1 an dans ces milieux [INERIS, 2007a, 2007b] : elle résulte également de la présence de ces molécules dans les rejets urbains de biocides *via* les STEU et les DO. Comme nous le détaillerons au paragraphe 2.3.2, la comparaison des flux en rivière et dans les rejets urbains permet de renforcer cette conclusion.



**Figure 4 : Évolution des concentrations en diuron (a) et isoproturon (b) entre 2007 et 2019 dans la Seine (base de données « NAIADes » et données de cette étude). Les boîtes des boîtes à moustaches représentent les médianes et les 1<sup>er</sup> et 3<sup>ème</sup> quartiles, tandis que les moustaches représentent les min-max quand il n'y a pas d'outlier et les plus grandes valeurs non outliers dans le cas contraire.**

### 2.2.3 Impact environnemental potentiel : comparaison des concentrations aux valeurs de référence

Afin d'évaluer le risque environnemental potentiel lié aux biocides présents dans la rivière, les concentrations mesurées ont été comparées à la concentration prédite sans effet (*Predicted No Effect Concentration* - PNEC, voir le *Tableau A 4* en annexe). Le quotient risque (QR), qui correspond au rapport entre la concentration mesurée et la PNEC, a été calculé pour chaque biocide et chaque campagne d'échantillonnage, et est représenté sur la *Figure 5*. Le risque a été qualifié d'après la typologie proposée par JUKSU *et al.* [2019] : risque minimal pour  $QR < 0,01$  ; risque faible pour  $0,01 \leq QR < 0,1$  ; risque moyen pour  $0,1 \leq QR < 1$  ; risque élevé pour  $QR \geq 1$ .

La MIT, la BIT, le thiabendazole, le tébuconazole et le mécoprop semblent représenter un risque minimal à faible ( $QR < 0,01$ ), en raison de PNEC élevées ( $> 1 \mu\text{g/L}$ ) par rapport aux autres biocides ciblés. L'isoproturon, la CMIT, l'OIT, la DCOIT, le BZK C16, la terbutryne, la cybutryne, la terbutylazine et l'IPBC représentent un risque faible à moyen ( $0,01 \leq QR < 1$ ), tandis que le diuron, le BZK C12, le BZK C14 et la carbendazime représentent un risque moyen à élevé ( $0,1 \leq QR < 100$ ). Il est à noter qu'en amont de l'agglomération parisienne, les concentrations de DCOIT, de diuron et de cybutryne

sont restées systématiquement < PNEC, tandis que des dépassements ont été constatés dans quelques échantillons prélevés en aval, suggérant un potentiel impact de l'agglomération parisienne sur la qualité du milieu.

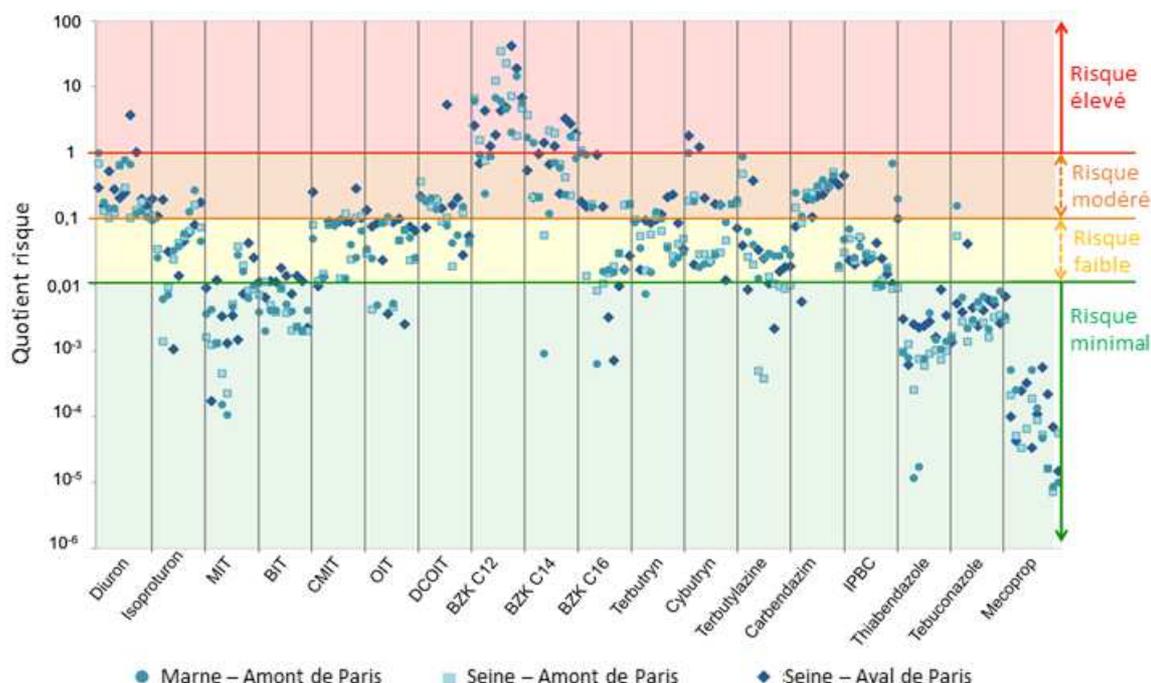


Figure 5 : Quotient risque calculé en Marne et en Seine (amont et aval de l'agglomération parisienne)

### 2.3. Contribution de l'agglomération parisienne à la contamination de la Seine

#### 2.3.1 Comparaison des flux de biocides en rivière en amont et en aval de l'agglomération parisienne

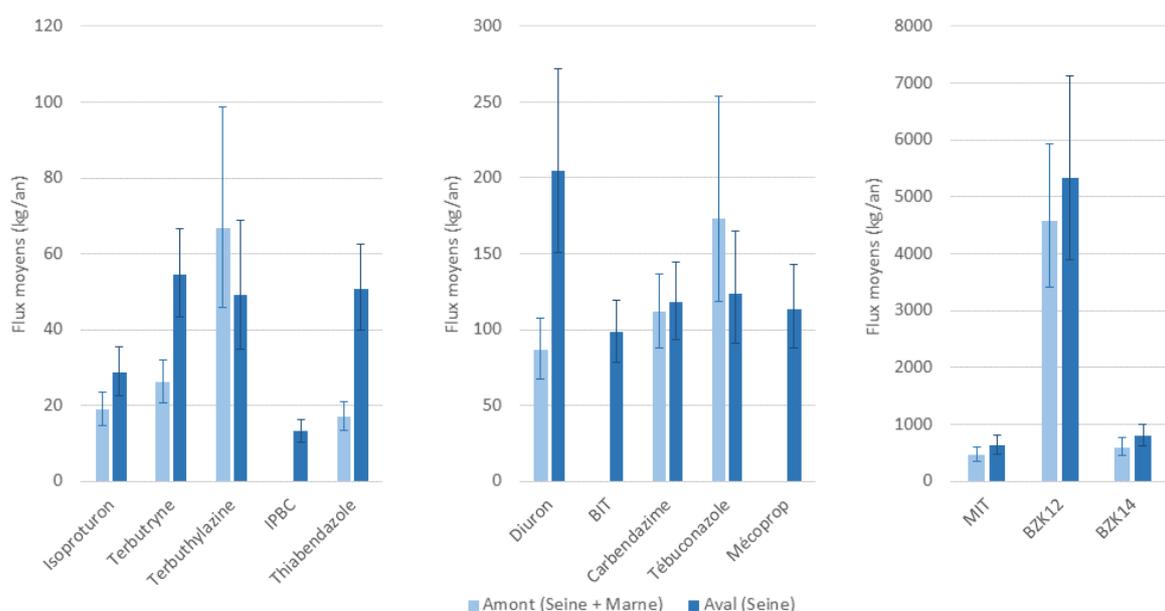
Les flux annuels de biocides transitant en rivière en amont (Marne + Seine) et en aval (Seine) de l'agglomération parisienne ont été estimés selon la méthode de Monte-Carlo pour les substances dont la fréquence de quantification était supérieure à 75 %. Les résultats sont présentés *Figure 6* et en annexe *Tableau A 7*.

Trois ordres de grandeur sont à distinguer pour les flux de biocides en rivière : (i) de 10 à ~100 kg/an pour l'isoproturon, la terbutryne, la terbuthylazine, l'IPBC et le thiabendazole ; (ii) environ 100-200 kg/an pour le diuron, la BIT, la carbendazime, le tébuconazole et le mécoprop ; (iii) de 500 à 7 000 kg/an pour la MIT et les BZK C12 et C14. Les résultats montrent que les deux rivières transportent déjà un flux important de biocides en amont de la zone d'étude, illustrant la contribution significative de sources ponctuelles et diffuses telles que les rejets urbains (STEU *Seine amont* et *Marne Aval*, DO en amont, villes en amont) et/ou les activités agricoles dans les bassins versants de la Marne et de la Seine.

Par ailleurs, une augmentation des flux de biocides a pu être démontrée entre l'amont et l'aval de la zone d'étude pour le diuron, l'isoproturon, la terbutryne, le thiabendazole ; la quantification des incertitudes sur les valeurs estimées a permis de prouver que cette différence était statistiquement

significative à un niveau de confiance de 95 %. Ceci met en évidence l'impact de la zone urbaine sur la contamination de la Seine. Il convient de noter que ces quatre molécules étaient ou sont toujours utilisées comme pesticides - les trois premiers composés ont été interdits, mais le quatrième est toujours autorisé dans la législation française. Dans les autres cas (terbuthylazine, carbendazime, MIT, tébuconazole et benzalkoniums), les différences entre les flux amont et aval ne peuvent pas être considérées comme différentes de zéro en raison des incertitudes que la méthode de Monte-Carlo a permis de quantifier. En revanche, il convient de mentionner qu'aucun des biocides étudiés n'a montré de diminution significative entre deux extrémités de la zone d'étude. Autrement dit, si des processus tels que la dégradation des biocides ou la sédimentation des composés particuliers se produisent le long des 80 km de rivière, la diminution du flux qui en résulte semble être compensée par les apports urbains. Pour la BIT, l'IPBC et le mécoprop, le fait que les flux n'aient pu être calculés qu'en aval, en raison d'une faible fréquence de quantification en amont, indique de façon indirecte une contribution de l'agglomération parisienne à la contamination du fleuve que l'approche actuelle n'a pas permis de quantifier.

Sur le plan méthodologique, les résultats illustrent également l'intérêt de recourir à l'approche stochastique pour quantifier l'incertitude sur les flux de biocides, à partir d'une description réaliste de la variabilité des concentrations. Globalement, la demi-largeur des intervalles de confiance à 95 % pour les flux de biocides ne dépasse pas 25 % de la valeur moyenne. Inversement, le recours à une approche plus prudente pour encadrer les flux annuels, basée sur les concentrations minimales et maximales mesurées, aurait conduit à des intervalles beaucoup plus larges (par exemple, 10 - 310 kg/an en amont et 20 - 370 kg/an en aval pour le diuron, et 100 - 10 000 kg/an en amont et 300 - 15 000 kg/an en aval pour le BZK C12), et n'aurait pas permis d'établir le caractère significatif ou non de la différence amont/aval.

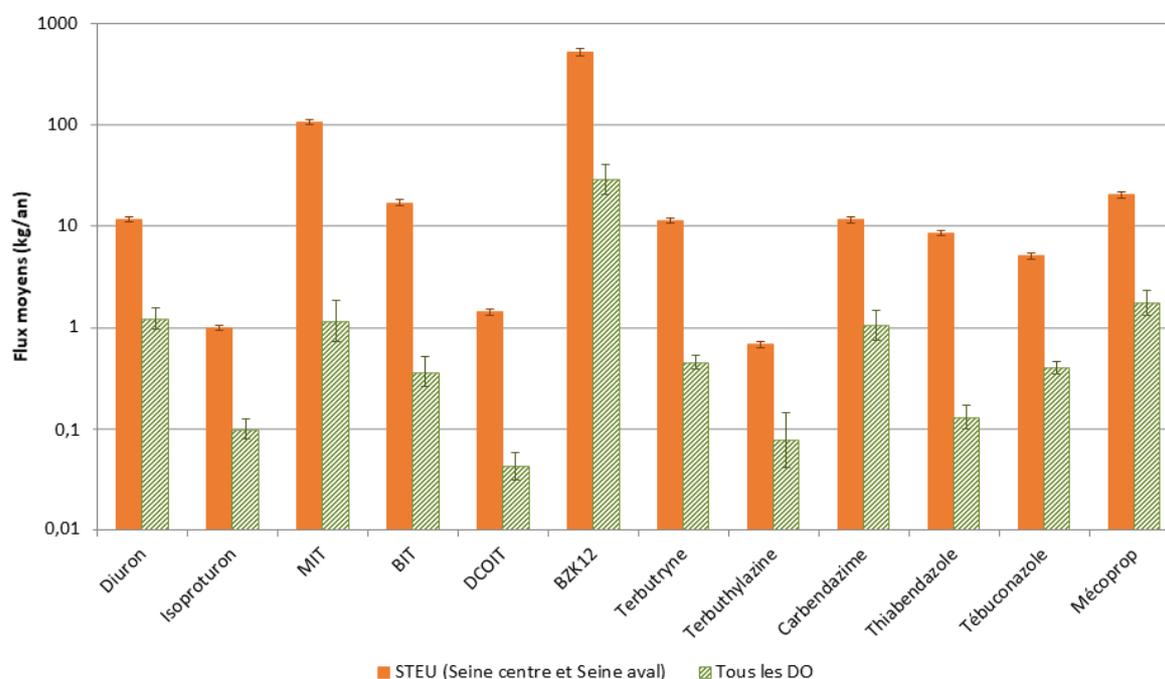


**Figure 6 : Comparaison des flux annuels de biocides en rivière en amont de l'agglomération parisienne (Marne + Seine) et en aval (Seine) estimés par les simulations de Monte-Carlo, les barres d'erreur représentent les intervalles de confiance à 95 %**

### 2.3.2 Contribution des apports urbains à la contamination de la Seine

Afin de comparer les contributions des STEU et des DO, les flux annuels déversés dans la Seine entre nos points amont et aval ont été estimés (cf. paragraphe 1.3.3) et comparés. Les résultats sont présentés *Figure 7* et en annexe *Tableau A 7*, en excluant les composés pour lesquels la fréquence de quantification était inférieure à 75 %. Les flux de biocides dans les effluents des STEU s'échelonnent de la façon suivante : isoproturon, terbuthylazine (< 1 kg/an) < DCOIT, IPBC, thiabendazole, tébuconazole (1-10 kg/an) < diuron, BIT, terbutryne, carbendazime, mécoprop (10-100 kg/an) < MIT, BZK C12 (> 100 kg/an). L'ordre est approximativement le même pour les DO, mais les valeurs diffèrent d'un ou deux ordre(s) de grandeur : isoproturon, DCOIT, terbuthylazine (< 0,1 kg/an) < BIT, terbutryn, thiabendazole, tébuconazole (0,1-1 kg/an) < diuron, MIT, carbendazime, mécoprop (1-10 kg/an) < BZK C12 (> 10 kg/an).

Par conséquent, à l'échelle de la ville et de l'année, les STEU semblent constituer la principale voie d'introduction des biocides dans le milieu récepteur, bien que les concentrations dans les effluents de STEU soient plus faibles que dans les DO, en raison de volumes rejetés beaucoup plus importants (620 Mm<sup>3</sup> contre 11 Mm<sup>3</sup> en 2018 sur la zone étudiée). Cependant, contrairement aux effluents de STEU, qui sont continuellement rejetés dans la rivière au cours de l'année, les DO constituent des rejets ponctuels à des débits pouvant dépasser ceux des rejets de STEU. Ils peuvent donc avoir un impact local et ponctuel plus important sur les organismes aquatiques en cas de toxicité aiguë.

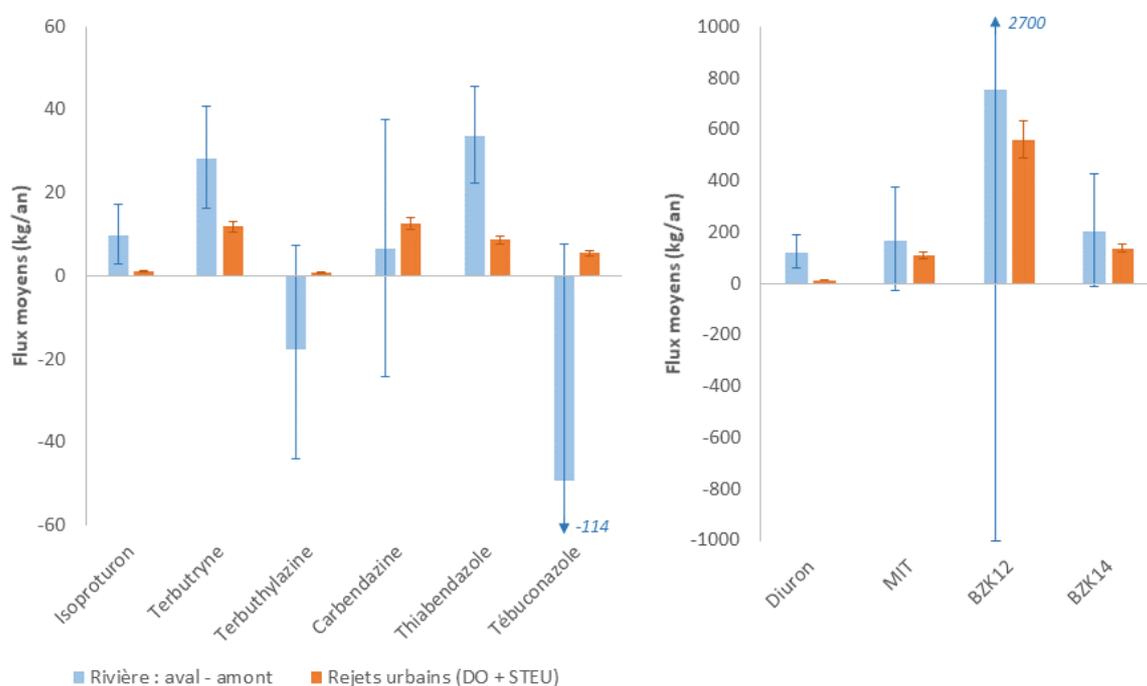


**Figure 7 : Flux annuels de biocides rejetés en Seine entre nos points amont et aval par les STEU (*Seine centre et Seine aval*) et par les DO (*Clichy, La Briche et les DO parisiens*), estimés par les simulations Monte-Carlo, les barres d'erreur représentent les intervalles de confiance à 95 %**

L'évolution  $\Delta\phi_{\text{rivière}}$  des flux annuels de biocides entre nos points amont et aval (paragraphe 2.3.1) a été mise en perspective avec les flux annuels rejetés  $\phi_{\text{urbain}}$  (effluents des STEU + DO), pour illustrer dans quelle mesure les sources de biocides identifiées et surveillées dans l'agglomération parisienne contribuent à une augmentation du flux dans les eaux de surface (voir en *Figure 8* et en annexe *Tableau A 7*).

Pour la carbendazime, la MIT et le benzalkonium C12 et C14,  $\Delta\phi_{\text{rivière}}$  et  $\phi_{\text{urbain}}$  sont, en moyenne, du même ordre de grandeur (respectivement 6,6 et 13 kg/an pour la carbendazime, 170 et 110 kg/an pour la MIT, 750 et 560 kg/an pour le BZK C12, et 200 et 140 kg/an pour le BZK C14). Néanmoins, comme discuté précédemment, l'hypothèse selon laquelle  $\Delta\phi_{\text{rivière}} = 0$  ne peut pas non plus être rejetée lorsqu'on tient compte des incertitudes. La situation est similaire pour la terbuthylazine et le tébuconazole, dont le flux aval est en moyenne inférieur au flux amont, sans que cette différence ne soit significativement différente de zéro.

Comme mentionné précédemment, le diuron, l'isoproturon, la terbutryne et le thiabendazole sont les quatre biocides qui présentent une augmentation significative des flux annuels entre les deux limites de la zone d'étude ( $\Delta\phi_{\text{rivière}} = 120 \pm 56$  kg/an,  $9,9 \pm 7,1$  kg/an,  $28 \pm 12$  kg/an, et  $34 \pm 11$  kg/an, respectivement). Cette augmentation s'est avérée supérieure aux contributions cumulées des STEU et des DO ( $\phi_{\text{urbain}} = 13,0 \pm 1,4$  kg/an,  $1,1 \pm 0,1$  kg/an,  $12,0 \pm 1,3$  kg/an, et  $8,7 \pm 1,0$  kg/an, respectivement). En d'autres termes, le bilan de masse n'est pas bouclé. Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer ces différences.



**Figure 8 : Comparaison des différences de flux annuels entre l'amont et l'aval (en bleu) avec les flux annuels rejetés par les STEU et les DO (en orange), les barres d'erreur représentent les intervalles de confiance à 95 %**

La première hypothèse concerne les sources urbaines de biocides négligées : (i) les rejets directs d'eaux pluviales – malgré le caractère minoritaire du réseau séparatif sur la zone d'étude –, en particulier pour le diuron, l'isoproturon et la terbutryne, dont l'apport par les eaux pluviales a été prouvé dans le paragraphe 2.1.4 ; (ii) les petits DO (négligés car le volume représente moins de 10 % du volume total déversé) ; (iii) les rejets de STEU dont la qualité peut être dégradée par temps de pluie ; (iv) les bateaux qui pourraient contribuer à la contamination du fleuve par le biais de rejets d'eaux usées non traitées, ou par la lixiviation des peintures des coques de bateaux contenant des biocides.

La deuxième hypothèse porte sur la méthodologie elle-même, l'approche utilisée pour évaluer les rejets urbains de biocides pouvant conduire à une sous-estimation de ces rejets. Le nombre limité d'échantillons pour chaque type de source (n = 6 à 8) est peut-être insuffisant pour « capturer » correctement les distributions statistiques des concentrations, ce qui pourrait minimiser l'importance des concentrations élevées (par nature plus rares) dans l'approche stochastique. D'autre part, l'extrapolation des données à des sites non échantillonnés n'a pas pris en compte les différences potentielles entre les sites (comme des performances de traitement différentes à *Seine Aval*).

## **2.4 Discussion sur les actions potentielles pour réduire les risques environnementaux**

Ces nouvelles connaissances nous permettent d'envisager des solutions de réduction à trois échelles : les émissions de biocides, leur transport dans le réseau d'assainissement et leur traitement avant rejet.

Remplacer les biocides actuels par des composés moins persistants et moins toxiques est une première solution qui nécessite d'étudier les produits de transformation des substituants [JESSOP *et al.*, 2015]. Une autre solution consiste à réduire les quantités utilisées en sensibilisant les utilisateurs. La mise en évidence des différentes origines des biocides entre eaux usées (usages *a priori* plutôt domestiques) et eaux pluviales (épandage sur les surfaces urbaines ou utilisation dans/sur les matériaux du bâti) permet de cibler des actions spécifiques afin de réduire les émissions à la source. Les substances dont il est prouvé qu'elles proviennent du ruissellement sur des matériaux de construction pourraient être remplacées ou réduites, au niveau des professionnels du bâtiment. Par exemple, il est possible de réduire le lessivage des biocides provenant des matériaux de construction par l'encapsulation des biocides dans des microsphères de polymère [ANDERSSON TROJER *et al.*, 2015; LIU et NISISAKO, 2020]. De même, les substances à usage domestique pourraient faire l'objet d'une sensibilisation du public afin de réduire les quantités utilisées ou de les remplacer par des produits moins impactants.

Les exemples de réduction à la source des contaminants (interdiction des pesticides en milieu urbain [BOTTA *et al.*, 2012], réduction de la consommation d'antibiotiques [COURTIER *et al.*, 2019] ou changement de la formulation industrielle [BRESSY *et al.*, 2016; BRIGNON *et al.*, 2019]) sont principalement basés sur des changements de pratiques professionnelles (agriculture, entretien urbain, prescription médicale, formulations industrielles) mais ne sont pas liés aux pratiques domestiques. Une façon de sensibiliser aux impacts des contaminants domestiques est de mettre en relation les risques sanitaires et environnementaux [BRESSY *et al.*, 2017]. Dans notre étude, l'exemple des BZK

présentant les quotients risque les plus élevés, montre la complexité du problème, et leur réduction nécessiterait des actions en direction des professionnels du bâtiment comme le suggèrent GROMAIRE *et al.* [2015] en même temps que la réduction de leurs usages domestiques. Cependant, la mise en œuvre d'actions spécifiques ciblant certains usages (interdiction ou sensibilisation) ne doit pas conduire à négliger d'autres utilisations émissives, comme l'illustre l'interdiction du diuron et de l'isoproturon en tant que pesticides, si l'objectif est de progresser vers l'élimination des flux urbains de biocides.

Un deuxième levier d'action correspond à l'amélioration des processus de transport dans le réseau d'assainissement. L'amélioration de la gestion hydraulique des réseaux unitaires par un contrôle en temps réel ainsi que l'augmentation de la capacité de stockage, devraient limiter les volumes rejetés par les DO. D'autre part, la gestion à la source des eaux pluviales peut réduire les volumes à gérer et contribue ainsi à alléger le réseau. La diffusion de ces nouvelles pratiques de gestion des eaux pluviales devrait donc avoir des effets positifs sur les flux de biocides rejetés dans les eaux de surface, d'autant plus que les eaux de ruissellement collectées dans des réseaux séparatifs sont généralement rejetées sans traitement. Elle soulève cependant certaines inquiétudes quant au devenir des biocides dans le sol des dispositifs d'infiltration, car en tant que molécules majoritairement hydrophiles, ils ne devraient pas être fortement retenus par le sol, contrairement aux micropolluants les plus documentés dans les eaux de ruissellement comme les métaux et les hydrocarbures aromatiques polycycliques [TEDOLDI *et al.*, 2016].

À l'aval du réseau, nous avons confirmé que les traitements conventionnels dans les STEU ont une efficacité limitée et non constante vis-à-vis des biocides (médiane d'élimination des STEU < 60 %), sauf pour les isothiazolinones. Le traitement avancé en STEU pourrait être une solution efficace pour atténuer les rejets de ces contaminants dans le milieu aquatique en limitant la pollution diffuse de fond [GUILLOSSOU *et al.*, 2019]. Cependant, ces solutions sont coûteuses et il serait nécessaire de vérifier leur efficacité et leur pertinence, par exemple *via* une approche d'analyse du cycle de vie comme celle réalisée dans la STEU *Seine centre* pour les produits pharmaceutiques [IGOS *et al.*, 2020]. Une solution intermédiaire pourrait consister à adapter les traitements tertiaires en fonction des flux qui auront été estimés dans les rejets de chaque station.

## Conclusion

Les principaux enseignements tirés de cette étude sont les suivants : (i) les 18 biocides sélectionnés ont été quantifiés au moins trois fois sur dix campagnes dans la Seine et la Marne ; plusieurs ont été mesurés à des concentrations pouvant atteindre les PNEC et présentent donc un risque pour le milieu aquatique ; (ii) les points de prélèvement en amont sont déjà influencés par leurs bassins versants respectifs, et une augmentation supplémentaire des flux de biocides entre l'amont et l'aval de la zone d'étude a été constatée pour quatre molécules, plus 9 avec une différence amont-aval non quantifiable ; (iii) les rejets urbains constitués par les effluents de STEU et DO, contribuent de manière significative aux flux de biocides transitant en rivière, avec une prépondérance des STEU devant les DO (rapport de ~10 pour 1) en raison des volumes rejetés très supérieurs ; (iv) l'interdiction de plusieurs molécules en tant que pesticides a eu un impact notable sur la contamination des eaux de surface, mais n'a pas

entièrement éliminé les sources de ces composés ; (v) la plupart des biocides proviennent, dans des proportions similaires, des eaux usées (usage domestique) et des eaux pluviales (principalement la lixiviation des matériaux de construction) ; (vi) au contraire, la présence de plusieurs biocides constitue visiblement la signature d'origines spécifiques, comme les eaux usées pour la MIT et la BIT, et les eaux pluviales pour le diuron, l'isoproturon, la terbutryne, la carbendazime, le tébuconazole et le mécoprop.

Ces résultats présentent cependant quelques limites qu'il convient de rappeler. Le nombre d'échantillons par site est limité, en particulier pour les eaux usées, et certains rejets n'ont pas été échantillonnés mais extrapolés à partir d'autres sites. Ces hypothèses induisent des incertitudes importantes sur nos estimations de flux qui pourraient être consolidées par des campagnes d'échantillonnage complémentaires (en l'absence d'évolution des pratiques sur un biocide donné). La contribution des rejets d'eaux pluviales strictes pourrait faire l'objet d'une estimation, mais cela nécessiterait le recours à une méthodologie spécifique pour évaluer les volumes collectés à l'échelle de l'agglomération, en l'absence de mesures en continu du débit aux exutoires des réseaux séparatifs.

Les résultats de ce travail ouvrent différentes perspectives telles que l'étude approfondie des sources d'émission (industrie, artisanat, hôpitaux, domestique...), en particulier par et dans la maison pour évaluer l'exposition des habitants des zones résidentielles et la contribution de ces dernières à la contamination des milieux récepteurs. En ce qui concerne les risques sanitaires, les mesures de biocides dans l'air intérieur et les eaux grises sont encore très limitées, mais présentent un intérêt primordial, étant donné qu'elles sont des traceurs des activités domestiques et par extension de l'exposition humaine aux biocides domestiques. En outre, la dégradation des biocides peut conduire à des produits de transformation qui sont mal étudiés et représentent un risque d'exposition inconnu pour les habitants et les milieux récepteurs. La dernière perspective concerne les solutions les plus efficaces (par exemple, la réglementation, la sensibilisation aux changements de pratiques, les solutions de contrôle à la source pour la gestion des eaux pluviales, le traitement local ou en aval) pour contrôler les émissions de biocides. Ce sont précisément ces questions qui seront abordées dans le projet Biocid@Home financé par l'Agence nationale française de la recherche (ANR-20-CE34-0001-01).

## **Remerciements**

Ces travaux ont été soutenus par le Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP) et le programme de recherche OPUR financé par l'Agence de l'eau Seine-Normandie, la Ville de Paris, le SIAAP, le Conseil général des Hauts-de-Seine, le Conseil général de la Seine Saint-Denis et le Conseil général du Val-de-Marne. Les auteurs tiennent à remercier la Brigade Fluviale de la Préfecture de Police, la Brigade Fluviale de la Gendarmerie Nationale des Yvelines et les équipes du SIAAP, en particulier Céline Briand, et du Laboratoire central de la préfecture de police. Les auteurs remercient également la cellule technique du Leesu, Émilie Caupos et Mohamed Saad, pour leur aide dans l'analyse des échantillons. Nous tenons à remercier les gestionnaires des bases de données françaises « Banque Hydro » et « Naïades » pour la fourniture des données.

## Bibliographie

ANDERSSON TROJER, M., NORDSTIERNA, L., BERGEK, J., BLANCK, H., HOLMBERG, K. & NYDÉN, M. (2015). Use of microcapsules as controlled release devices for coatings. *Advances in Colloid and Interface Science* 222:18–43.

ANSES. (2019). Étude Pesti'home - Enquête nationale sur les utilisations domestiques de pesticides, 284p. (<https://www.anses.fr/en/system/files/2019Pestihome.pdf>) [in French]. P. 284.

BANDOW, N., GARTISER, S., ILVONEN, O. & SCHOKNECHT, U. (2018). Evaluation of the impact of construction products on the environment by leaching of possibly hazardous substances. *Environmental Sciences Europe* 30:14.

BERGÉ, A., GASPERI, J., ROCHER, V., GRAS, L., COURSIMAULT, A. & MOILLERON, R. (2014). Phthalates and alkylphenols in industrial and domestic effluents: Case of Paris conurbation (France). *Science of The Total Environment* 488–489:26–35.

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 and Technology* 64:485–493.

BLANCHOU, H., SCHOTT, C., TALLEC, G., QUEYREL, W., GALLOIS, N., HABETS, F., VIENNOT, P., ANSART, P., DESPORTES, A., TOURNEBIZE, J. & PUECH, T. (2019). How Should Agricultural Practices Be Integrated to Understand and Simulate Long-Term Pesticide Contamination in the Seine River Basin? Pp. 1–22. Springer, Berlin, Heidelberg.

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* 50:4289–4295.

BOLLMANN, U. E., TANG, C., ERIKSSON, E., JÖNSSON, K., VOLLERTSEN, J. & BESTER, K. (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.

BOTTA, F., FAUCHON, N., BLANCHOU, H., CHEVREUIL, M. & GUERY, B. (2012). Phyt'Eaux Cités: Application and validation of a programme to reduce surface water contamination with urban pesticides. *Chemosphere* 86:166–176.

BRESSY, A., CARRÉ, C., CAUPOS, É., DE GOUELLO, B., DEROUBAIX, J.-F., DEUTSCH, J.-C., MAILLER, R., MARCONI, A., NEVEU, P., PAULIC, L., PICHON, S., ROCHER, V., SEVERIN, I., SOYER, M. & MOILLERON, R. (2016). Cosmet'eau—Changes in the personal care product consumption practices: from whistle-blowers to impacts on aquatic environments. *Environmental Science and Pollution Research* 23:13581–13584.

BRESSY, A., CARRE, C., DEROUBAIX, J.-F., DE GOUELLO, B., SOYER, M. & MOILLERON, R. (2017). Domestic micropollutants, a diffuse industrial pollution - Part 2: Source reduction by changing personal consumption practices. Oslo, Norway.

BRIGNON, J.-M., CANTUARIAS-VILLESUZANNE, C., CHAPON, V. & MOMBELLI, E. (2019). Rejets de micropolluants : un essai de comparaison économique entre traitement et substitution à la source. *Techniques Sciences Méthodes*:27–42.

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 and Technology* 56:63–67.

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 and Technology* 63:1974–1982.

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* 404:3175–3188.

CHOW, R., SCHEIDEGGER, R., DOPPLER, T., DIETZEL, A., FENICIA, F. & STAMM, C. (2020). A review of long-term pesticide monitoring studies to assess surface water quality trends. *Water Research* X 9:100064.

COURTIER, A., CADIÈRE, A. & ROIG, B. (2019). Human pharmaceuticals: Why and how to reduce their presence in the environment. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 15:77–82.

GALLÉ, T., BAYERLE, M., PITTOIS, D. & HUCK, V. (2020). Allocating biocide sources and flow paths to surface waters using passive samplers and flood wave chemographs. *Water Research* 173:115533.

GASPERI, J., GARNAUD, S., ROCHER, V. & MOILLERON, R. (2009). Priority pollutants in surface waters and settleable particles within a densely urbanised area: Case study of Paris (France). *Science of The Total Environment* 407:2900–2908.

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. (2014). Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. *Environmental Science and Pollution Research* 21:5267–5281.

GROMAIRE, M. C., VAN DE VOORDE, A., LORGEUX, C. & CHEBBO, G. (2015). Benzalkonium runoff from roofs treated with biocide products - In situ pilot-scale study. *Water Research* 81:279–287.

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.

HAHN, S., SCHNEIDER, K., GARTISER, S., HEGER, W. & MANGELSDORF, I. (2010). Consumer exposure to biocides - identification of relevant sources and evaluation of possible health effects. *Environmental Health* 9:7.

HANNOUCHE, A., CHEBBO, G., JOANNIS, C., GASPERI, J., GROMAIRE, M.-C., MOILLERON, R., BARRAUD, S. & RUBAN, V. (2017). Stochastic evaluation of annual micropollutant loads and their uncertainties in separate storm sewers. *Environmental Science and Pollution Research* 24:28205–28219.

IGOS, E., MAILLER, R., GUILLOSSOU, R., ROCHER, V. & GASPERI, J. (2020). Life cycle assessment of powder and micro-grain activated carbon in a fluidized bed to remove micropollutants from wastewater and their comparison with ozonation. *Journal of Cleaner Production*:125067.

INERIS (2007a). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France - Diuron, 35p. (<http://substances.ineris.fr/fr/substance/getDocument/2570>) [in French].

INERIS (2007b). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France - Isoproturon, 27p. (<http://substances.ineris.fr/fr/substance/getDocument/2589>) [in French].

INERIS (2021). Substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets des stations d'épuration urbaines - Action Nationale de recherche et de réduction (RSDE STEU 3) - Exploitation des résultats. (Ineris - 203225 - 2710131 - v1.0), 175p. [in French].

JEON, J., KURTH, D., HOLLENDER, J. (2013). Biotransformation Pathways of Biocides and Pharmaceuticals in Freshwater Crustaceans Based on Structure Elucidation of Metabolites Using High Resolution Mass Spectrometry. *Chemical Research in Toxicology*. 26:313–324.

JESSOP, P. G., AHMADPOUR, F., BUCZYNSKI, M. A., BURNS, T. J., GREEN II, N. B., KORWIN, R., LONG, D., MASSAD, S. K., MANLEY, J. B., OMIDBAKHSI, N., PEARL, R., PEREIRA, S., PREDALE, R. A., SLIVA, P. G., VANDERBILT, H., WELLER, S. & WOLF, M. H. (2015). Opportunities for greener alternatives in chemical formulations. *Green Chem.* 17:2664–2678.

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.

KRESMANN, S., AROKIA, A. H. R., KOCH, C. & SURES, B. (2018). Ecotoxicological potential of the biocides terbutryn, octhilonone and methylisothiazolinone: Underestimated risk from biocidal pathways? *Science of The Total Environment* 625:900–908.

KÜMMERER, K., DIONYSIOU, D. D., OLSSON, O. & FATTA-KASSINOS, D. (2019). Reducing aquatic micropollutants – Increasing the focus on input prevention and integrated emission management. *Science of The Total Environment* 652:836–850.

KUPPER, T., PLAGELLAT, C., BRÄNDLI, R. C., DE ALENCASTRO, L. F., GRANDJEAN, D. & TARRADELLAS, J. (2006). Fate and removal of polycyclic musks, UV filters and biocides during wastewater treatment. *Water Research* 40:2603–2612.

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.

LIU, W.-R., YANG, Y.-Y., LIU, Y.-S., ZHANG, L.-J., ZHAO, J.-L., ZHANG, Q.-Q., ZHANG, M., ZHANG, J.-N., JIANG, Y.-X. & YING, G.-G. (2017). Biocides in wastewater treatment plants: Mass balance analysis and pollution load estimation. *Journal of Hazardous Materials* 329:310–320.

LIU, Y. & NISISAKO, T. (2020). Microfluidic Encapsulation of Hydrophobic Antifouling Biocides in Calcium Alginate Hydrogels for Controllable Release. *ACS Omega* 5:25695–25703.

LÓPEZ-PACHECO, I. Y., SILVA-NÚÑEZ, A., SALINAS-SALAZAR, C., ARÉVALO-GALLEGOS, A., LIZARAZO-HOLGUIN, L. A., BARCELÓ, D., IQBAL, H. M. N. & PARRA-SALDÍVAR, R. (2019). Anthropogenic contaminants of high concern: Existence in water resources and their adverse effects. *Science of The Total Environment* 690:1068–1088.

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.

MAILLER, R., MÈCHE, P. & ROCHER, V. (2021). What removals of pathogen indicators can be expected within large-scale wastewater treatment facilities in the context of wastewater reuse in Paris conurbation? *Water Science and Technology*.

MARGOT, J., ROSSI, L., BARRY, D. A. & HOLLIGER, C. (2015). A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water* 2:457–487.

MASIÁ, A., IBÁÑEZ, M., BLASCO, C., SANCHO, J. V., 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.

MEREL, S., BENZING, S., GLEISER, C., DI NAPOLI-DAVIS, G. & ZWIENER, C. (2018). Occurrence and overlooked sources of the biocide carbendazim in wastewater and surface water. *Environmental*

*Pollution* 239:512–521.

ÖSTMAN, 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.

OTT, W. R. (1990). A physical explanation of the lognormality of pollutant concentrations. *Journal of the Air & Waste Management Association* 40:1378–1383.

PAIJENS, C., BRESSY, A., BETHOUART, F., BRIAND, C., CAUPOS, É., FRÈRE, B., MAILLER, R., NEVEU, P., ROCHER, V., SAAD, M. & MOILLERON, R. (2020a), January 8. Biocide concentrations in the dissolved and particulate fractions of urban waters in the Paris conurbation (France, 2018-2019), Pangaea database (<https://doi.pangaea.de/10.1594/PANGAEA.910472>).

PAIJENS, C., BRESSY, A., FRÈRE, B. & MOILLERON, R. (2019). Prioritization of leached biocides from building materials towards aquatic environment monitoring. *Techniques Sciences Méthodes*:197–219.

PAIJENS, C., BRESSY, A., FRÈRE, B. & MOILLERON, R. (2020b). Biocide emissions from building materials during wet weather: identification of substances, mechanism of release and transfer to the aquatic environment. *Environmental Science and Pollution Research* 27:3768–3791.

PAIJENS, C., BRESSY, A., FRÈRE, B., TEDOLDI, D., MAILLER, R., ROCHER, V., NEVEU, P. & MOILLERON, R. (2021a). Urban pathways of biocides towards surface waters during dry and wet weathers: Assessment at the Paris conurbation scale. *Journal of Hazardous Materials* 402:123765.

PAIJENS, C., FRÈRE, B., CAUPOS, E., MOILLERON, R. & BRESSY, A. (2020c). Determination of 18 Biocides in Both the Dissolved and Particulate Fractions of Urban and Surface Waters by HPLC-MS/MS. *Water, Air, & Soil Pollution* 231:210.

PALMA, P., KÖCK-SCHULMEYER, M., ALVARENGA, P., LEDO, L., BARBOSA, I. R., 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.

POUZOL, T., LÉVI, Y. & BERTRAND-KRAJEWSKI, J.-L. (2020). Modelling daily and hourly loads of pharmaceuticals in urban wastewater. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 229.

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* 1164:74–81.

REICHENBERGER, S., BACH, M., SKITSCHAK, A. & FREDE, H.-G. (2007). Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review. *Science of The Total Environment* 384:1–35.

RICHARDSON, S. D. & KIMURA, S. Y. (2017). Emerging environmental contaminants: Challenges facing our next generation and potential engineering solutions. *Environmental Technology & Innovation* 8:40–56.

SINGER, H., 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* 158:3054–3064.

TAUCHNITZ, N., KURZIUS, F., RUPP, H., SCHMIDT, G., HAUSER, B., SCHRÖDTER, M. & MEISSNER, R. (2020). Assessment of pesticide inputs into surface waters by agricultural and urban sources - A case study in the Querne/Weida catchment, central Germany. *Environmental Pollution* 267:115186.

TEDOLDI, D., CHEBBO, G., PIERLOT, D., KOVACS, Y. & GROMAIRE, M.-C. (2016). Impact of runoff infiltration on contaminant accumulation and transport in the soil/filter media of Sustainable Urban Drainage Systems: A literature review. *Science of The Total Environment* 569–570:904–926.

UNION EUROPÉENNE. (2000). 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.

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.

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 (Projekt 11409UEPII/2). Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH.

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. (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.

WITTMER, I. K., 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.

## Annexes à l'article « Transfert de biocides de la ville vers le milieu aquatique : exemple de l'agglomération parisienne »

Figure A 1 :

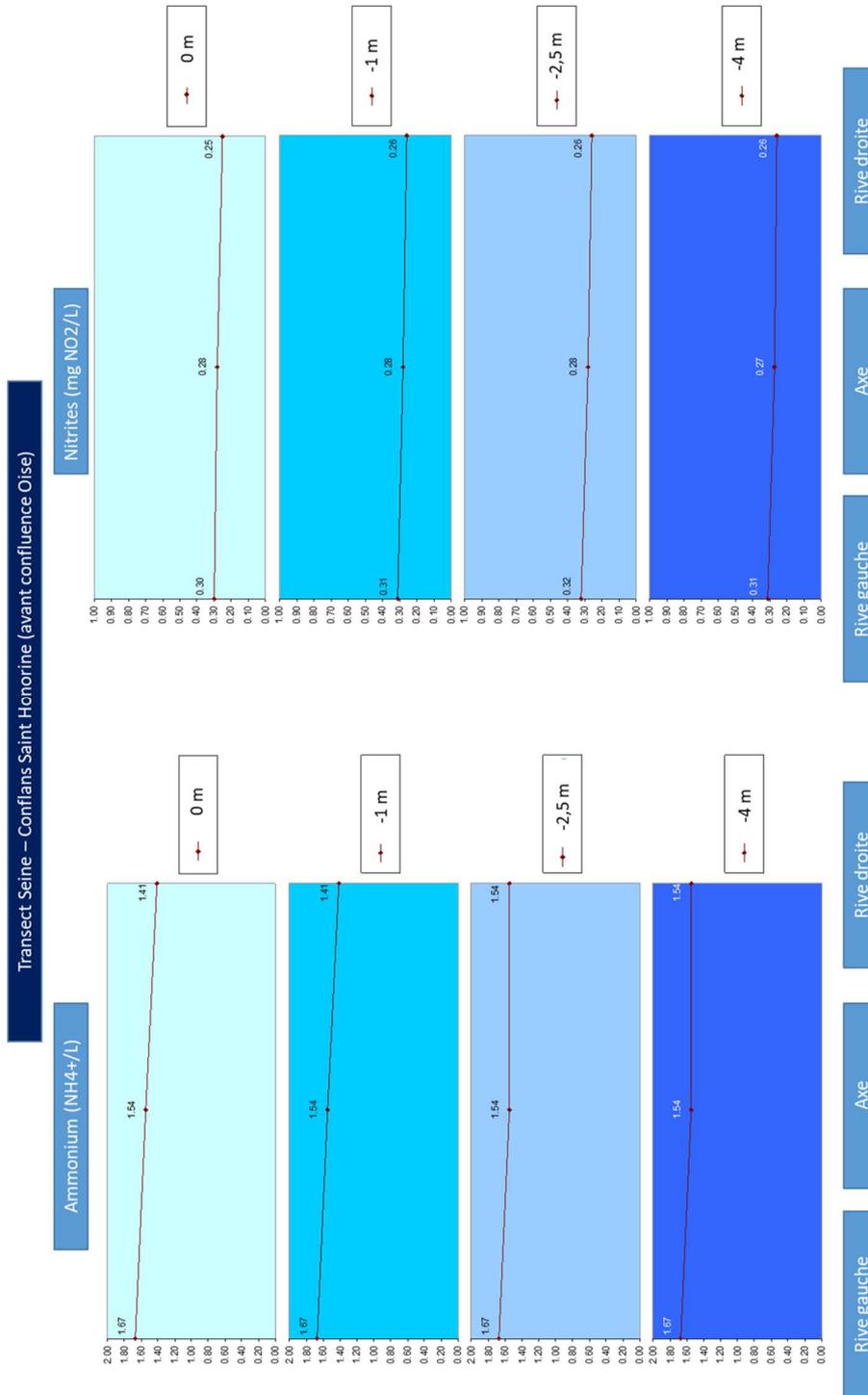


Figure A 1 : Mesures d'ammonium et de nitrites (mgN/L) sur un transect en Seine juste avant la confluence avec l'Oise (Source : SIAAP)

### Description des différentes mesures de débit :

Le débit des effluents rejetés par les STEU est mesuré en continu à l'aide de débitmètres à Venturi, avec une incertitude estimée à moins de 5 % par le SIAAP. La mesure du débit déversé par les déversoirs d'orage est réalisée par une mesure en continu du niveau de l'eau combinée à des courbes de tarage préétablies (incertitude ~ 15 %). Des enregistrements quotidiens fiables des débits en amont de Paris sont disponibles sur la « Banque Hydro » ([www.hydro.eaufrance.fr](http://www.hydro.eaufrance.fr)) avec une incertitude estimée à environ 5 % (Charte qualité de l'hydrométrie - Guide de bonnes pratiques, 84p. [https://www.eaufrance.fr/sites/default/files/documents/pdf/Schapi\\_Charte\\_hydro\\_P01-84\\_BasseDefinition\\_5Mo\\_.pdf](https://www.eaufrance.fr/sites/default/files/documents/pdf/Schapi_Charte_hydro_P01-84_BasseDefinition_5Mo_.pdf)). En ce qui concerne la Seine en aval de Paris, la station de mesure la plus proche est située après la confluence avec l'Oise, en dehors de la zone d'étude. Le débit au point de prélèvement en aval a donc été estimé comme la somme des mesures effectuées dans la Marne et la Seine en amont de Paris, et des effluents rejetés par les STEU Seine centre et Seine aval.

**Tableau A 1 : Informations sur les campagnes d'échantillonnage de la STEU *Seine centre*, concentrations dans les effluents (MES : matières en suspension ; COD : carbone organique dissous ; COP : carbone organique particulaire)**

Date	Débit (10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /jour)	Conductivité (µS/cm)	MES (mg/L)	COD (mgC/L)	COP (mgC/L)
17/04/18	236	785	2,8	6,0	1,4
26/06/18	213	926	8,3	5,1	3,0
20/09/18	243	824	2,9	5,7	1,2
04/02/19	215	848	3,3	7,6	1,1
12/03/19	241	700	4,8	6,0	2,0
02/04/19	293	694	5,9	7,3	2,3

**Tableau A 2 : Informations sur les campagnes d'échantillonnage du DO de Clichy (X<sub>EU</sub> : proportion d'eaux usées estimée ; MES : matières en suspension ; COD : carbone organique dissous ; COP : carbone organique particulaire)**

Date	Durée du rejet (min)	Volume du rejet (10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> )	X <sub>EU</sub> (%)	Conductivité (µS/cm)	MES (mg/L)	COD (mgC/L)	COP (mgC/L)
28/03/18	455	178 ± 27	50-57	573	244	-	-
23/05/18	250	479 ± 70	78-84	300	139	11	35
05/06/18	141	79 ± 12	70-76	384	271	12	95
10/06/18	1005	1420 ± 210	83-89	256	133	5,5	37
11/11/18	255	34 ± 5	55-62	644	401	19	150
12/11/18	645	244 ± 37	66-73	497	194	12	79
07/03/19	385	184 ± 27	69-75	395	396	12	150
08/05/19	1340	1080 ± 160	54-61	540	481	20	200

**Tableau A 3 : Informations sur les campagnes d'échantillonnage en rivière (MES : matières en suspension ; COD : carbone organique dissous ; COP : carbone organique particulaire)**

Date	Débit (m <sup>3</sup> /s)	Dernier jour de pluie (Hauteur de pluie mm)	Conductivité (μS/cm)	MES (mg/L)	COD (mgC/L)	COP (mgC/L)
<b>Marne</b>						
13/06/18	241 <sup>a</sup>	11/06/18 (78)	503	200	3,2	6,6
12/07/18	41 <sup>a</sup>	11/06/18 (78)	595	18	1,9	0,92
11/09/18	52 <sup>a</sup>	28-29/08/19 (18)	492	18	2,6	0,86
16/10/18	45 <sup>a</sup>	11/10/18 (2)	504	10	3,1	5,8
13/11/18	42 <sup>a</sup>	10-12/11/18 (28)	493	5,4	4,2	10
06/12/18	59 <sup>a</sup>	03-05/12/18 (9)	561	7,1	3,7	6,8
14/01/19	58 <sup>a</sup>	11-13/01/18 (2)	546	7,9	3,2	6,1
06/02/19	189 <sup>a</sup>	01/02/19 (16)	510	89	2,6	4,2
18/03/19	201 <sup>a</sup>	15-16/03/19 (5)	500	55	3,2	4,3
05/04/19	81 <sup>a</sup>	02/04/19 (5)	496	12	2,0	8,2
<b>Seine à Alfortville</b>						
13/06/18	372 <sup>a</sup>	11/06/18 (78)	470	34	3,9	2,0
12/07/18	105 <sup>a</sup>	11/06/18 (78)	534	6,8	2,1	0,76
11/09/18	84 <sup>a</sup>	28-29/08/19 (18)	479	9,7	2,6	0,94
6/10/18	100 <sup>a</sup>	1/10/18 (2)	487	4,9	3,0	12
13/11/18	84 <sup>a</sup>	10-12/11/18 (28)	459	5,6	3,6	20
6/12/18	215 <sup>a</sup>	03-05/12/18 (9)	485	15	3,5	9,8
14/01/19	38 <sup>a</sup>	11-13/01/18 (2)	478	5,1	3,4	8,9
06/02/19	324 <sup>a</sup>	01/02/19 (16)	489	48	5,5	5,8
18/03/19	340 <sup>a</sup>	15-16/03/19 (5)	458	25	2,6	7,1
05/04/19	191 <sup>a</sup>	02/04/19 (5)	434	8,9	2,4	6,2
<b>Seine à Conflans-Sainte-Honorine</b>						
14/03/18	762 <sup>b</sup>	10/03/18 (17)	-	20	-	-
18/04/18	321 <sup>b</sup>	12/04/18 (5)	543	10	2,6	0,79
19/06/18	318 <sup>b</sup>	11/06/18 (78)	564	15	3,7	0,98
17/07/18	171 <sup>b</sup>	11/06/18 (78)	372	5,1	2,6	0,71
11/09/18	150 <sup>b</sup>	28-29/08/19 (18)	575	7,3	3,5	0,82
16/10/18	174 <sup>b</sup>	11/10/18 (2)	539	6,7	3,6	13
13/11/18	160 <sup>b</sup>	10-12/11/18 (28)	520	3,9	5,6	25
06/12/18	289 <sup>b</sup>	03-05/12/18 (9)	573	5,9	4,3	12
15/01/19	210 <sup>b</sup>	11-13/01/18 (2)	567	5,3	4,4	14
06/02/19	552 <sup>b</sup>	01/02/19 (16)	545	72	3,3	5,0

<sup>a</sup> « Banque Hydro »

<sup>b</sup> calculé à partir de la « Banque Hydro » et de données SIAAP

Tableau A 4 : Informations sur les 18 biocides

Biocides	Abréviat ion	Numé ro CAS	Formule	Masse molécul aire (g/mol)	Lo g Ko w	pK a	log D*	PNE C (µg/ L)	DT50 <sup>a</sup> eaux de surfa ce (jour)
Diuron		330-54-1	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	233,1	2,85		0,13	0,02	113-2190
Isoproturon		34123-59-6	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	206,3	2,5		2,45	0,021	30-1560
Méthylisothiazolinone	MIT	2682-20-4	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NOS	115,2	0,49		0,23	3,9	18-30
Benzisothiazolinone	BIT	2634-33-5	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NOS	151,2	0,64		1,41		>50
Chloro-méthylisothiazolinone	CMIT	26172-55-4	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ClNO S	149,6	0,4		1,12	0,049	3-6,6
Octylisothiazolinone	OIT	26530-20-1	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NO S	213,3	2,45		2,99	0,013	>30
Dichloro-octylisothiazolinone	DCOIT	64359-81-5	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> NOS	282,2	3,59		4,43	0,008	<1
Chlorure de benzyldiméthyl-décyl ammonium	BZK C12	139-07-1	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> ClN	304,5	1,7			0,04	30
Chlorure de benzyldiméthyl-tétradécyl ammonium	BZK C14	139-08-2	C <sub>23</sub> H <sub>42</sub> ClN	346,6	2,5				30
Chlorure de benzyldiméthyl-hexadécyl ammonium	BZK C16	122-18-9	C <sub>25</sub> H <sub>47</sub> ClN	388,7	3,2				30
Terbutryne		886-50-0	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S	241,4	3,7	4,3	1,38	0,034	354
Cybutryne		28159-98-0	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S	253,4	3,7	4,1	3,21	0,001	30
Terbuthylazine		5915-41-3	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub>	229,7	3,0	2	2,99	0,06	77
Carbendazime		10605-21-7	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	191,2	1,5	4,2	1,61	0,034	42-350
Iodopropynyl butylcarbamate	IPBC	55406-53-6	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> I NO <sub>2</sub>	281,1	2,8		3,2	0,026	7-139
Thiabendazole		148-79-8	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S	201,2	2,4	4,7 & 12	2,39	1,2	203
Tébuconazole		10753-4-96-3	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> Cl N <sub>3</sub> O	307,8	3,7	5	3,74	1	28
Mécoprop		93-65-2	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> Cl O	214,6	0,1	3,7	0,65	44	31

PNEC: concentrations prédites sans effet ; \*Chemspider ; <sup>a</sup> DT50 : Temps de demi-vie dans les eaux de surface d'après PAIJENS et al. [2020b]

**Tableau A 5 : Limites de détection dissous et particulaire (LD<sub>d</sub> et LD<sub>p</sub>) et de quantification (LQ<sub>d</sub> et LQ<sub>p</sub>) de la méthode d'analyse des biocides dans les eaux**

Biocides	Effluent STEU		Eaux usées brutes et DO		Rivière	
	LD <sub>d</sub> (ng/L)	LQ <sub>d</sub> (ng/L)	LD <sub>d</sub> (ng/L)	LQ <sub>d</sub> (ng/L)	LD <sub>d</sub> (ng/L)	LQ <sub>d</sub> (ng/L)
Diuron	0,5	1,3	1,3	3,2	0,27	0,66
Isoproturon	0,21	2,1	0,56	0,56	0,11	0,11
MIT	9,2	18	9,7	19	5	9,9
BIT	0,58	4,3	1,4	10	0,28	2,1
CMIT	3,1	16	7,6	38	1,6	8
OIT	0,49	1,2	1,3	3,3	0,21	0,52
DCOIT	0,11	1,1	0,27	2,7	0,04	0,45
BZK C12	8,1	27	22	73	5	17
BZK C14	11	37	25	84	4,7	16
BZK C16	7,5	25	110	360	3,6	12
Terbutryne	0,23	0,23	0,63	0,63	0,13	0,13
Cybutryne	0,27	0,27	0,67	0,67	0,14	0,14
Terbuthylazine	0,23	0,23	0,67	0,67	0,11	0,11
Carbendazime	0,31	0,31	0,72	0,72	0,17	0,17
IPBC	2,2	4,3	5,1	10	1,2	2,4
Thiabendazole	0,27	0,27	0,69	0,69	0,15	0,15
Tébuconazole	0,18	0,18	0,55	0,55	0,08	0,08
Mécoprop	3,1	4,1	7	9,3	1,5	2

	Effluent STEU		Eaux usées brutes et DO		Rivière	
	LD <sub>p</sub> (ng/g)	LQ <sub>p</sub> (ng/g)	LD <sub>p</sub> (ng/g)	LQ <sub>p</sub> (ng/g)	LD <sub>p</sub> (ng/g)	LQ <sub>p</sub> (ng/g)
Masse de particules (min-max in mg)	4.3-11		27-130		8.5 - 103	
Diuron	9,0-23	23-58	0,8-3,7	1,9-9,2	1,0-1,2	2,4-30
Isoproturon	5,0-12	5,0-12	0,4-1,8	0,4-1,8	0,5-5,9	0,5-5,9
MIT	23-58	45-117	1,9-9,2	3,9-18	2,4-30	4,9-59
BIT	9,0-23	68-175	0,8-3,7	5,8-27	1,0-12	7,3-89
CMIT	45-120	225-583	3,9-18	19-92	4,9-59	24-296
OIT	9,0-23	23-58	0,8-3,7	1,9-9,2	1,0-12	2,4-30
DCOIT	5,0-12	45-117	0,4-1,8	3,9-18	0,5-5,9	4,9-59
BZK C12	68-180	225-583	5,8-28	19-92	7,3-89	24-296
BZK C14	68-180	225-583	5,8-28	19-92	7,3-89	24-296
BZK C16	68-180	225-583	5,8-28	19-92	7,3-89	24-296
Terbutryne	10-24	5,0-12	0,8-3,6	0,4-18	1,0-12	0,5-5,9
Cybutryne	5,0-12	5,0-12	0,4-1,8	0,4-18	0,5-5,9	0,5-5,9
Terbuthylazine	5,0-12	5,0-12	0,4-1,8	0,4-18	0,5 5,9	0,5-5,9
Carbendazim	5,0-12	5,0-12	0,4-1,8	0,4-18	0,5-5,9	0,5-5,9
IPBC	45-120	90-233	3,9-18	7,7-37	4,9-59	9,7-118
Thiabendazole	5,0-12	5,0-12	0,4-1,8	0,4-18	0,5-5,9	0,5-5,9
Tébuconazole	10-24	5,0-12	0,8-3,6	0,4-18	1,0-12	0,5-5,9
Mécoprop	68-180	90-233	3,9-18	7,7-37	7,3-89	0,6-119

**Tableau A 6 : Gestion des données <LD ou LQ lors du prétraitement des données**

<b>Pré-traitement des données</b>	
Cas 1 : une fraction (dissoute ou particulaire) était $\geq$ LQ et l'autre était $>$ LD et $<$ LQ, c'est-à-dire que la concentration totale se situait entre $C_{\text{quantif}} + \text{LD}$ et $C_{\text{quantif}} + \text{LQ}$ .	Le terme indéterminé a été approximé par $\max(\text{LD}, \text{LQ}/2)$ .
Cas 2 : une fraction était $\geq$ LQ et l'autre était $<$ LD, c'est-à-dire que la concentration totale se situait entre $C_{\text{quantif}}$ et $C_{\text{quantif}} + \text{LD}$ .	Le terme indéterminé a été considéré égal à zéro.
Cas 3.1 : les deux fractions étaient $<$ LQ dans un ou plusieurs échantillon(s), et la fréquence de quantification parmi les $n$ (=6 à 10) échantillons de ce point d'échantillonnage était de $\geq 75\%$ .	Le même traitement que celui mentionné dans les cas 1 et 2 a été appliqué aux concentrations $<$ LQ.
Cas 3.2 : les deux fractions étaient $<$ LQ dans un ou plusieurs échantillon(s), et la fréquence de quantification était $< 75\%$ .	Aucun traitement particulier n'a été appliqué aux données (c'est-à-dire que les valeurs $<$ LQ ont été retenues comme telles), et aucune tentative n'a été faite pour effectuer des statistiques sur l'ensemble de données, qui n'a été décrit que par sa médiane et ses valeurs extrêmes.
<b>Calcul de l'abattement en STEU</b>	
Cas 1 : les concentrations dans les eaux brutes et les effluents ont été quantifiées dans au moins une fraction (dissoute ou particulaire).	$E(\%) = \left(1 - \frac{C_{\text{effluent}}}{C_{\text{influent}}}\right) \times 100$
Cas 2 : les concentrations dissoutes et particulières étaient $<$ LQ dans l'effluent, mais quantifiées dans l'échantillon apparié,	Une limite inférieure de l'abattement $E$ a été estimée selon l'équation : $E(\%) > \left(1 - \frac{LQ_{\text{effluent}}}{C_{\text{influent}}}\right) \times 100$
Cas 3 : les concentrations dissoutes et particulières étaient $<$ LQ dans les eaux brutes, mais quantifiées dans l'échantillon apparié	Une limite supérieure de l'abattement $E$ a été estimée selon l'équation : $E(\%) < \left(1 - \frac{C_{\text{effluent}}}{LQ_{\text{influent}}}\right) \times 100$
Cas 4 : lorsque les concentrations dans toutes les fractions étaient $<$ LQ dans les eaux brutes et l'effluent	L'abattement n'est pas calculé
<b>Calcul de la proportion particulaire (<math>f_{\text{part}}</math>)</b>	
Cas 1 : la substance a été quantifiée dans les deux fractions $C_d$ et $C_p$ .	$f_{\text{part}} = \frac{C_p}{C_d + C_p}$
Cas 2 : la concentration dans les particules $C_p$ était inférieure à la limite de quantification $LQ_p$ (resp. $LD_p$ )	Une limite supérieure de la proportion $f_{\text{part}}$ a été estimée en remplaçant la valeur non quantifiée (resp. détectée) par la $LQ_p$ (resp. $LD_p$ ) : $C_p < LQ_p \Rightarrow f_{\text{part}} < \frac{LQ_p}{C_d + LQ_p}$
Cas 3 : la concentration dissoute $C_d$ était inférieure à la limite de quantification $LQ_d$ (resp. de détection $LD_d$ )	Une limite inférieure de la proportion $f_{\text{part}}$ a été estimée en remplaçant la valeur non quantifiée (resp. non détectée) par $LQ_d$ (resp. $LD_d$ ) $C_d < LQ_d \Rightarrow f_{\text{part}} > \frac{C_p}{LQ_d + C_p}$
Cas 4 : la substances n'a été quantifiée dans aucune fraction	$f_{\text{part}}$ n'a pas été calculé

**Tableau A 7 : Flux annuels de biocides rejetés par les STEU et les DO entre les points amont et aval, et flux annuels transitant à nos 3 points d'échantillonnage (Marne, Seine à l'amont, Seine à l'aval) estimés par les simulations Monte-Carlo (moyenne, intervalle de confiance à 95 %)**

Flux annuels (kg/an)	Rejets de STEU (Seine aval + Seine centre)	DO (Clichy + La Briche + DO parisiens)	Marne (Saint-Maurice)	Seine (Alfortville)	Seine (Conflans-Sainte-Honorine)
<b>Diuron</b>	12 (11 – 12)	1,2 (0,95 – 1,6)	37 (29 – 46)	49 (38 – 61)	200 (150 – 270)
<b>Isoproturon</b>	0,99 (0,93 – 1,1)	0,10 (0,08 – 0,12)	7,1 (5,4 – 9,0)	12 (9,2 – 15)	29 (22 – 36)
<b>MIT</b>	107 100 - 110	1,1 (0,72 – 1,9)	140 (100 – 180)	320 (240 – 430)	630 (470 – 820)
<b>BIT</b>	17 (16 – 18)	0,36 (0,26 – 0,51)	NC	NC	99 (78 – 120)
<b>CMIT</b>	NC	NC	NC	NC	NC
<b>OIT</b>	NC	NC	NC	NC	NC
<b>DCOIT</b>	1,4 (1,3 – 1,5)	0,042 (0,031 – 0,058)	NC	NC	NC
<b>BZK C12</b>	530 (480 – 580)	29 (21 – 40)	910 (700 – 1 200)	3 700 (2 700 – 4 800)	5 300 (3 900 – 7 100)
<b>BZK C14</b>	120 (110 – 130)	12 (8,6 – 17)	150 (110 – 180)	450 (340 – 560)	800 (620 – 1 000)
<b>BZK C16</b>	NC	NC	NC	NC	NC
<b>Terbutryne</b>	11 (10 – 12)	0,45 (0,39 – 0,53)	7,9 (6,1 – 9,8)	18 (15 – 22)	55 (43 – 67)
<b>Cybutryne</b>	NC	NC	NC	NC	NC
<b>Terbuthylazine</b>	0,68 (0,63 – 0,73)	0,08 (0,04 – 0,14)	33 (23 – 48)	34 (23 – 51)	49 (35 – 69)
<b>Carbendazime</b>	11 (0 – 12)	1,0 (0,74 – 1,5)	38 (30 – 46)	74 (58 – 91)	120 (94 – 140)
<b>IPBC</b>	NC	NC	NC	NC	13 (10 – 16)
<b>Thiabendazole</b>	8,5 (8,0 – 9,1)	0,13 (0,10 – 0,17)	6,6 (5,1 – 8,3)	11 (8,5 – 13)	51 (40 – 63)
<b>Tébuconazole</b>	5,1 (4,7 – 5,4)	0,40 (0,34 – 0,46)	95 (64 – 140)	78 (54 – 110)	120 (91 – 160)
<b>Mécoprop</b>	20 (19 – 22)	1,7 (1,3 – 2,3)	NC	NC	110 (87 – 140)

NC : non calculé (fréquence de quantification trop faible pour ajuster une distribution statistique)