



## CONTEXTE

Depuis 1955 et le symposium de Princeton « *Man's Role in Changing the Face of the Earth* », puis avec le prix Nobel de Chimie Paul Josef Crutzen, qui a permis sa popularisation, et plus récemment lors du 35<sup>e</sup> congrès géologique international, qui s'est tenu au Cap en 2016, l'anthropocène s'installe progressivement comme une nouvelle « époque géologique ». Eugene F. Stoermer (biologiste américain) et Paul J. Crutzen ont évoqué pour la première fois ce terme d'anthropocène en 2000. L'anthropocène est la reconnaissance de l'empreinte laissée par les activités anthropiques qui changent la planète de façon permanente. Le début de cette nouvelle ère fait encore débat mais il se situerait vers 1950. « *Les scientifiques ont ainsi observé au cours de ces cinquante dernières années le déclin rapide des fonctions et des services de l'écosystème de la planète, en particulier sa capacité à réguler le climat sur le long terme dans les espaces habitables et cultivables* »<sup>1</sup>.

Le cas des micropolluants émergents ou non permet d'illustrer combien les activités anthropiques marquent durablement notre environnement et notre santé depuis une soixantaine d'années. Près de 400 millions de tonnes de produits organiques de synthèse sont fabriquées chaque année ; environ 1500 nouvelles substances sont lancées sur le marché. Il existe une prise de conscience de la dangerosité de ces produits qui remonte à l'ouvrage de Rachel Carson (1962) *Silent Spring* (Printemps silencieux). Cet ouvrage est considéré comme « L'acte de naissance du mouvement écologiste » par Al Gore. Vendu à plus de 2 000 000 d'exemplaires et traduit en 16 langues, il constitue un exemple du combat d'une scientifique contre les lobbies de l'industrie chimique en s'appuyant sur le cas emblématique du DDT. Cet ouvrage a eu un retentissement fort à sa sortie. En effet, comme le rappellent Richer *et al.* (2023) « En 1963, le rapport du *President's Science Advisory Committee*, mandaté par le Président Kennedy à l'été 1962 dans les remous de la publication de *Silent Spring*, était clair : l'élimination de l'usage des pesticides toxiques et persistants devrait être un objectif prioritaire du gouvernement ». L'intention était louable, on sait ce qu'il en est advenu. Par ailleurs, pour rappel, chaque Français a consommé en moyenne 48 boîtes de médicaments en 2012 ; il utilise 4 tubes de dentifrice, 4 flacons de gel douche par an (<https://www.planetoscope.com>). Tous ces produits contiennent des substances chimiques (parabènes, méthylisothiazolinone, phtalates...) auxquelles les populations humaines et le milieu naturel sont exposés. Janssen *et al.* (2004) ont montré l'existence d'un lien entre cette exposition au quotidien et plus de 200 maladies humaines. A travers quelques exemples célèbres (Distilbène®, Diclofenac, PCB, et plus récemment les PFAS), les impacts sanitaires et environnementaux des micropolluants ne sont plus à démontrer. C'est donc la première fois dans l'histoire de la Terre que des produits chimiques synthétiques - créés par l'homme - endommagent la planète et contribuent à une perte importante de la biodiversité (Hayes & Hansen, 2017). Le cas particulier de la controverse des parabènes en France constitue un exemple de la réponse apportée par les industriels aux interrogations des consommateurs sur la présence de substances chimiques dans les produits de consommation courante : la substitution. Les limites de cette réponse ont été démontrées dans le programme Cosmet'eau (2014-2018), projet associé à OPUR. La nécessité d'acquérir plus d'information sur les sources de micropolluants en milieu urbain et sur leur évolution temporelle est renforcée par la mutation que connaît notre société : démarche « zéro phyto », Loi

<sup>1</sup> <https://www.vie-publique.fr/parole-dexpert/271086-terre-climat-quest-ce-que-lanthropocene-ere-geologique>

Labbé (2014)<sup>2</sup>, diagnostic amont<sup>3</sup>, « Villes & Territoires sans perturbateurs endocriniens » - le Département du Val-de-Marne s'est engagé dans cette démarche en signant le 8 décembre 2022 la Charte Villes et Territoires Sans Perturbateurs Endocriniens, portée par le Réseau Environnement Santé<sup>4</sup>- etc. Les retours d'expériences et/ou outils d'évaluation sur ces dispositifs ne sont pas toujours disponibles en raison de leur récente mise en œuvre.

OPUR est un programme qui depuis 1994 a connu des évolutions considérables notamment sur la métrologie des contaminants. Ainsi, dans le cadre de la première phase, les contaminants suivis étaient les hydrocarbures aliphatiques, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et quelques métaux (Pb, Cu, Zn et Cd). A l'occasion de la troisième phase, le panel des contaminants s'est fortement élargi avec la mise en place d'une recherche élargie de 88 substances (appartenant à treize familles différentes) dans les phases dissoute et particulaire pour les eaux usées de temps sec en réseau unitaire comme en réseau séparatif, de même pour les eaux pluviales et, enfin, dans les ouvrages de traitement. Ce suivi a été réalisé en collaboration avec un laboratoire accrédité pour la partie analyse alors que toute la préparation amont des échantillons (prélèvements, filtration, conditionnement, acheminement) était réalisée par le Leesu. Parallèlement, des recherches ciblées sur des familles de contaminants ont été entreprises : alkylphénols, PBDE, parabènes, triclosan, triclocarban, benzalkonium, phtalates, microplastiques, biocides. Cependant, durant toutes ces années, il n'a pas été possible de mettre en œuvre un suivi pérenne de la qualité des eaux usées urbaines malgré tous les efforts consentis conjointement par les chercheurs impliqués dans le programme et les partenaires institutionnels. De fait, le suivi de la qualité des eaux usées urbaines en continu sur des sites de référence aurait permis de mieux cerner différents aspects comme : l'évolution de la qualité des eaux urbaines, l'impact effectif de la réglementation sur leur qualité (à l'instar de ce qui a pu être observé pour les métaux dans les boues de STEP par les chercheurs du PIREN-Seine), les changements de formulation (comme cela a été mis en évidence dans le cadre de Cosmet'eau), les changements de pratique des usagers (comme dans le cadre du projet ANR EGOUT (*Extended Geochemical Observation of Urban Trajectories* / Observations Géochimiques des Trajectoires Urbaines (2021-2025)).

Lors de la quatrième phase du programme, une réflexion a été initiée avec les partenaires opérationnels d'OPUR sur la mise place d'un « *observatoire des micropolluants* » en milieu urbain. Si, en réponse à un questionnaire qui leur a été transmis, l'ensemble des partenaires a exprimé un vif intérêt pour un tel dispositif, les raisons de cet intérêt se sont avérées très différentes d'un partenaire à l'autre :

- Synthèse des réglementations en vigueur et des actions de réduction menées sur les autres territoires
- Évaluation de l'incidence de la réglementation sur la qualité des eaux rejetées par les industriels
- Réalisation d'un état zéro sur le territoire en vue d'une priorisation des actions à mener  
Accéder à la variabilité temporelle des concentrations et flux au regard de l'évolution des pratiques et des compositions des produits de consommation...

De même, les objets d'investigation ne sont pas toujours identiques : eaux résiduaires urbaines, eaux pluviales, dépôts de chambres à sable. Il apparaît cependant pertinent de s'appuyer sur le suivi des eaux usées pour mieux comprendre l'évolution de la ville. En effet, l'intérêt de suivre la qualité des eaux usées a été mise en évidence par Choi *et al.* (2018) en s'appuyant sur une démarche dite d'épidémiologie basée sur les eaux usées (ou *Water-based epidemiology* – WBE). L'épidémiologie basée sur les eaux usées est l'analyse des eaux usées en vue d'identifier la présence de substances biologiques ou chimiques dans le but de contrôler la santé publique. Choi *et al.* (2018) rappellent ainsi que « *les eaux usées sont une matrice complexe contenant un large éventail de marqueurs*

<sup>2</sup> Loi n° 2014-110 du 6 février 2014 visant à mieux encadrer l'utilisation des produits phytosanitaires sur le territoire national

<sup>3</sup> Note technique du 12 août 2016 relative à la recherche de micropolluants dans les eaux brutes et dans les eaux usées traitées de stations de traitement des eaux usées et à leur réduction.

<sup>4</sup> <https://www.reseau-environnement-sante.fr/vtspe/>

chimiques et biologiques de l'activité humaine. La mise en relation des concentrations de ces "déchets" dans les flux d'eaux usées avec l'utilisation, la consommation ou les taux d'exposition à l'échelle de la population peut fournir d'importantes informations qualitatives ou quantitatives sur l'activité des habitants d'un bassin hydrographique donné. » Les premières publications se sont concentrées sur l'utilisation de produits pharmaceutiques, de drogues illicites, du tabac ou de l'alcool. Désormais de nouvelles approches se développent pour fournir des informations inédites sur la santé humaine, l'exposition aux produits chimiques industriels, les maladies infectieuses ou les agents pathogènes et la résistance aux antibiotiques comme l'illustre la Figure 1. C'est ce genre d'approche qui a prévalu à la mise en place du Groupement d'intérêt scientifique de l'observatoire épidémiologique dans les eaux usées (GIS OBEPINE)<sup>5</sup>. OBEPINE a abouti à la création d'un réseau national de suivi de 200 stations d'épuration (STEP) fédérant 12 laboratoires pour évaluer les risques infectieux du SARS-CoV-2 dans les selles, les eaux usées, les eaux de surface, les mollusques...

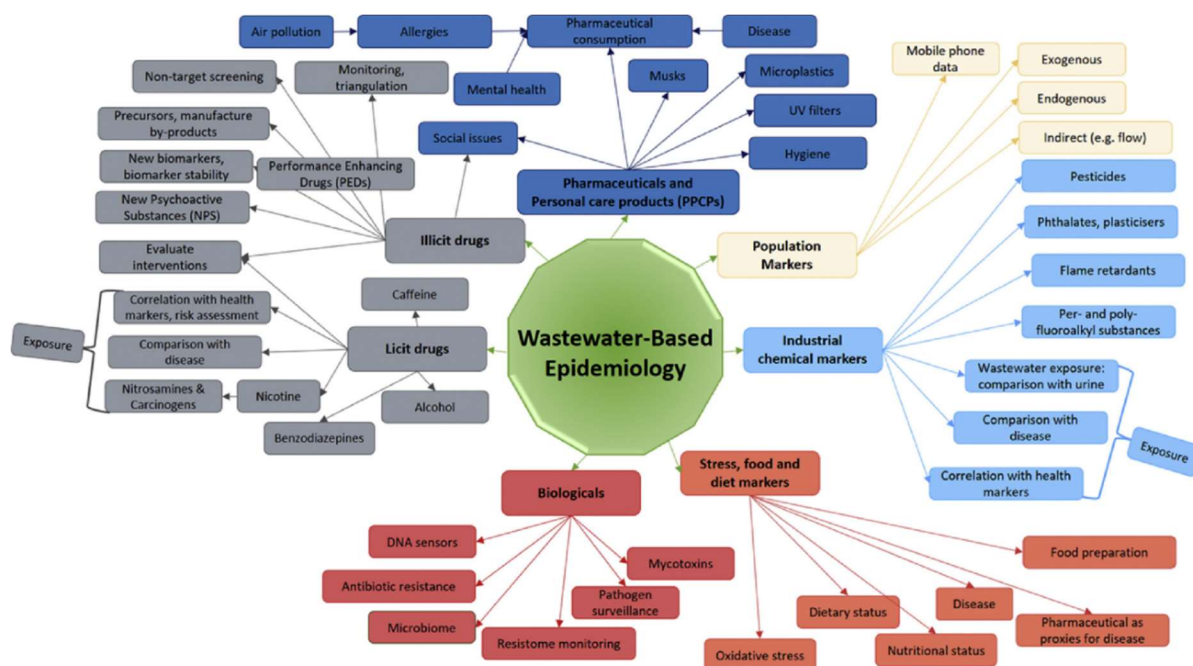


Figure 1. Champs des possibilités actuelles et futures offertes par l'épidémiologie basée sur les eaux usées (Choi et al., 2018)

## RAPPEL DES OBJECTIFS

Le thème O2 « **Observatoire des micropolluants dans les eaux urbaines** » avait deux objectifs :

- Réaliser un état zéro de référence à l'échelle de l'agglomération parisienne ;
- Accéder à la variabilité temporelle des concentrations et flux au regard de l'évolution des pratiques et des compositions des produits de consommation.

Afin d'atteindre ces objectifs, le thème a été initialement structuré en trois volets :

- **Volet 1. Définition de la stratégie de l'Observatoire.** Le but était de construire un observatoire pérenne, qui dépasserait le cadre d'une phase du programme OPUR pour s'installer durablement dans le paysage francilien. Le caractère unique de cet observatoire viendrait du fait qu'il s'intéresserait à la qualité des eaux usées urbaines et potentiellement des boues.
- **Volet 2. Screening des eaux résiduaires : premières investigations.** Les eaux résiduaires ont été suivies à la fois pour les paramètres globaux à l'échelle de l'agglomération parisienne mais aussi plus spécifiquement pour les micropolluants. L'évènement majeur qu'a constitué la crise sanitaire a été l'objet d'un suivi spécifique. Par ailleurs, une étude bibliographique (Clerc et

<sup>5</sup> <https://www.reseau-obepine.fr/>

*al.*, 2022), préalable au diagnostic amont de la zone couverte par le SIAAP, a été réalisée dans le cadre du bloc *diffusion des connaissances, thème D3 : Transfert vers les acteurs opérationnels*. Elle a porté sur 49 substances individuelles, ayant été identifiées comme significatives au titre de la note technique du 12 août 2016<sup>3</sup>, dans les 6 STEP de la zone SIAAP : éléments traces métalliques (x9), HAP (x8), PBDE (x8), PCB (x4), alkylphénols (x5), biocides (x3), pesticides (x3), COHV (x3), BTEX (x2), organoétains (x1), autres (x3).

- **Volet 3. Rétro-observation.** Les eaux usées ne sont pas les seuls vecteurs d'information du métabolisme urbain, les dépôts s'accumulant dans les chambres à sable présentent également un potentiel à investiguer (Perez, 2004 ; Moilleron *et al.*, 2005). Les deux premières actions concernent la mise en place d'un observatoire des micropolluants, en d'autres termes l'établissement d'un monitoring des niveaux de contamination des eaux usées et de leur évolution. Le suivi de la qualité des dépôts des chambres à sable permet d'accéder à des phénomènes se produisant à des échelles de temps plus longues. Il fournit une information intégrative sur une période de temps plus longue, d'autant plus longue que la fréquence de maintenance est grande. Les actions liées à ce volet se sont déroulées dans le cadre du projet ANR EGOUT<sup>6</sup> (*Extended Geochemical Observation of Urban Trajectories* / Observations Géochimiques des Trajectoires Urbaines), elles sont toujours en cours ; les résultats seront présentés dans les livrables du projet EGOUT. L'objectif du projet EGOUT est d'établir les bases d'un observatoire des pratiques urbaines par l'analyse des traceurs géochimiques dans les eaux et sédiments des réseaux d'assainissement de la Ville de Paris. Le postulat est que la dynamique temporelle de ces traceurs renseigne sur l'évolution de la santé, de l'alimentation, du transport, de l'énergie... et peut donc être utilisée pour définir des systèmes d'alerte et des outils d'évaluation des politiques publiques.

Le projet ANR JCJC *WaterOmics* (Traquer les micropolluants organiques dans les eaux urbaines par spectrométrie de masse haute résolution : approches omiques, empreintes et indices - ANR-17-CE34-0009), piloté par Julien Le Roux (Leesu) est un projet associé au thème O2. Des collaborations se sont nouées avec le projet ANR EGOUT (*Extended Geochemical Observation of Urban Trajectories* / Observations Géochimiques des Trajectoires Urbaines - ANR-21-CE03-0005), piloté par JérémY Jacob (LSCE), notamment au travers de la thèse Gauthier Bernier-Turpin et dans le cadre du volet Rétro-observation.

## ***PRINCIPAUX RESULTATS***

### ***Volet 1. Définition de la stratégie de l'Observatoire***

#### ***Création de l'Observatoire de la ville***

Des réunions régulières spécifiques sur le contour d'un observatoire ont été organisées avec la Direction Innovation du SIAAP pour réfléchir à sa mise en œuvre opérationnelle. Elles ont porté sur l'échantillonnage (volumes, flacons ?), les matrices à suivre (eaux, boues, MES, etc. ?), sur la constitution d'une échantillothèque... L'Observatoire de la ville est né de ces différents et les campagnes ont débuté en 2021. OPUR a pleinement joué son rôle de catalyseur dans la genèse de cet observatoire, dit Observatoire de la ville, opéré par le SIAAP<sup>7</sup>. En effet, suite aux différentes présentations sur l'importance de la création d'un observatoire à l'échelle de l'agglomération parisienne, la Direction Innovation du SIAAP, a décidé de doter le SIAAP d'un Observatoire de la ville, ayant pour objectifs de :

- Suivre sur le long terme les dynamiques des polluants connues et/ou potentielles vis-à-vis de la réglementation ;
- Contribuer aux études visant à une meilleure compréhension des activités anthropiques ;
- Structurer et centraliser les données et les échantillons de deux matrices (eaux usées et boues) matrices SIAAP et garantir leur stockage pour une durée de 10 ans ;

<sup>6</sup> <https://egout.cnrs.fr/>

<sup>7</sup> <https://inneauvation.fr/decouvrir-inneauvation/observatoires-environnementaux/observatoire-ville-1>



- Constituer une veille technique et scientifique en mettant à disposition les informations générées pour le SIAAP et ses partenaires.

Cet observatoire s'attache à structurer les données dans le but d'avoir une vision globale de la dynamique du métabolisme urbain à l'échelle de l'agglomération parisienne. Il permettra d'assurer la mémoire sur l'évolution de la qualité des effluents du système d'assainissement, à travers le suivi, la documentation et le stockage des échantillons et des données pour une période *a minima* de 10 ans. Un comité de pilotage a été mis en place pour atteindre ces objectifs et décider des orientations futures intégrant des représentants d'OPUR et de l'Institut des sciences analytiques (UMR 5280). L'observatoire est entré dans sa première phase qui couvre la période 2021-2023. Il a commencé à collecter et stocker des échantillons issus du réseau d'assainissement fin 2021. Deux bases de données, issues de suivis sur le long terme réalisés par le SIAAP, ont été déposées sur la plateforme *Zenodo* :

- L'une est constituée de la chronique de suivi de la qualité physico-chimique des eaux résiduaires urbaines, sur une période de 15 à 20 ans, pour un déversoir d'orage et une entrée STEP, intégrant de 46 à 62 paramètres suivis ([Lopez Viveros et al., 2022a](#)) ;
- L'autre porte sur le suivi des teneurs en micropolluants dans les boues de fin de filière de la STEP Seine aval, portant sur 40 ans, et incluant le suivi de 42 paramètres ([Lopez Viveros et al., 2022b](#)).

### ***Les caractéristiques de l'Observatoire de la ville***

L'ensemble des informations présentées ici sont tirées d'un article qui présente l'observatoire en détail ([Lopez Viveros et al., 2023](#)).

#### Les sites

L'observatoire s'appuie sur deux sites ([Figure 2](#)) : l'usine de prétraitement de Clichy pour les eaux usées brutes, en amont des canaux de répartition des effluents envoyés vers les STEP Seine centre, Seine Grésillons et Seine aval, et la STEP Seine aval pour les boues (les « cakes » en sortie de la filière de traitement des boues). La fréquence d'échantillonnage est mensuelle pour les deux matrices. L'observatoire permet donc de collecter (pour le suivi mis en place) mais aussi de stocker des échantillons (pour permettre des analyses futures sur ces échantillons au gré de l'évolution des connaissances ou des techniques analytiques) et des données avec la volonté de partager ces données sur la plateforme *Zenodo* tous les deux ou trois ans. Une chaîne analytique robuste du prélèvement à l'archivage des échantillons, en passant par l'analyse, a été développée.

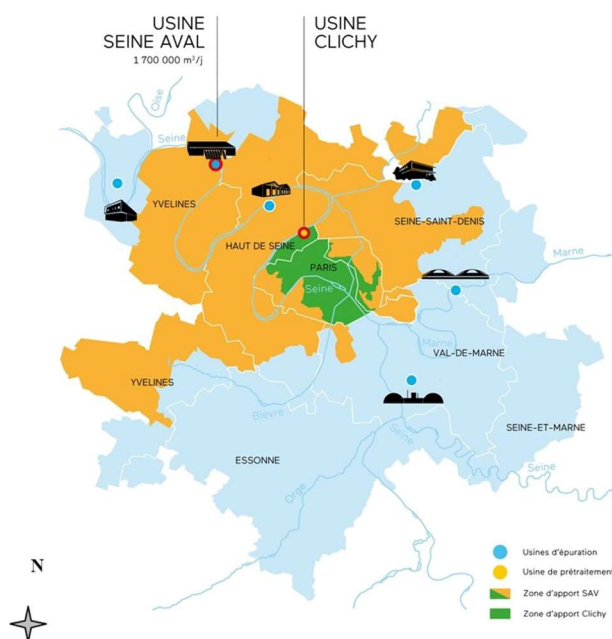


Figure 2. Sites suivis dans le cadre de l'observatoire de la ville : Seine Aval pour les boues et l'usine de Clichy pour les eaux usées

## La chaîne analytique

Tout le matériel utilisé lors des campagnes de prélèvement ainsi que lors du conditionnement respecte les étapes préalables de nettoyage spécifiques à l'analyse de micropolluants. Suite aux prélèvements, comme évoqué précédemment, une partie des échantillons est directement analysée et une autre partie est conditionnée pour un stockage sur le long terme. Cette partie est constituée d'un volume qui sera filtré (GFF 0,7 µm) le plus rapidement possible après prélèvement, puis stocké sans adjuvant dans des flacons en verre. Chaque mois, un volume de 5 L est ainsi stocké : 4 L répartis sur dix flacons en verre sont stockés à -20 °C (pour de futures analyses chimiques), 1 L réparti sur cinq flacons en verre est stocké à -80 °C (pour de futures analyses microbiologiques).

Deux stratégies de suivi sont déployées : un suivi ciblé, c'est-à-dire portant sur une liste de contaminants chimiques et microbiologiques sélectionnés en amont, et un suivi non-ciblé, l'échantillon est analysé, sans *a priori*, dans sa totalité pour acquérir une empreinte chimique « globale » des échantillons. La sélection des paramètres chimiques et microbiologiques s'est basée sur des aspects réglementaires (note technique du 12 août 2016, arrêté du 28 juillet 2022 sur la réutilisation des eaux usées traitées), sociétaux et scientifiques (issus des programmes Mocopée, MeSeine Innovation, PIREN-Seine et OPUR, notamment). A titre d'exemple, la sélection pour la matrice « eau » comprend une soixantaine de contaminants chimiques, sept paramètres microbiologiques et treize cibles virales. Le suivi non-ciblé intègre des analyses par chromatographie liquide (LC-HRMS, réalisées sur la plateforme PRAMMICS (plateforme régionale d'analyse multi-milieux des micro-contaminants) de l'Observatoire des Sciences de l'Univers *Enveloppes fluides : de la ville à l'exobiologie* à Créteil) et chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (GC-HRMS, réalisées par l'Institut des sciences analytiques à Lyon).

Les coûts de fonctionnement associés à l'ensemble d'analyses (ciblées et non ciblées) sont de l'ordre de 4 000 € HT par campagne.

## Premiers résultats

Depuis le début de la surveillance en 2021, 25 échantillons d'eaux usées ont été prélevés. Sur les contaminants suivis : 11 n'ont jamais été observés (dont le sucralose, l'heptachlore ou l'estron, par exemple, 10 ont un taux de détection compris entre 0 et 20 % (parmi eux l'isoproturon, le 4n-nonyphénol, les octylphénols), 15 un taux de détection compris entre 20 et 80 % (diuron, Hg, BDE209, Benzo[a]Pyrène, 17b-oestradiol...) et 27 présentaient un taux de détection supérieur à 80 % (parmi lesquels la cyperméthrine, le Zn, le Cu, le Pb, le DEHP, le furosémide ou le diclofénac). Pour les cibles virales suivies, sept ont été détectées au moins une fois alors que tous les pathogènes ont été observés à des niveaux compris entre 10<sup>4</sup> et 10<sup>10</sup> UFC/100 ml.

## ***Perspectives***

Les prochaines étapes sont l'intégration des résultats dans la base de données de l'Observatoire et la production de deux *data papers* en *open access* à l'horizon 2023-2024 ainsi qu'un premier article de synthèse et de retour d'expérience sur la démarche.

## **Volet 2. Screening des eaux résiduaires : premières investigations**

### ***Etude des paramètres globaux des STEP de l'agglomération parisienne***

Une étude, menée à Paris entre le 5 mars et le 23 avril 2020 par [Wurtzer et al. \(2020\)](#), à savoir durant le premier confinement, a montré (i) que la charge virale dans les eaux usées augmentait avec le nombre de personnes contaminées au SARS-CoV-2 et (ii) une diminution de cette charge virale dans les eaux usées à la suite du confinement instauré le 17 mars 2020. De plus, les analyses ont mis en évidence une augmentation de la charge virale avant que l'épidémie ne se développe massivement dans tout le territoire. Il était donc possible de se baser sur l'analyse des eaux usées pour, dans un premier temps prédire la circulation du virus et instaurer, suite aux résultats obtenus, des mesures pour limiter sa propagation (confinement, couvre-feu, télétravail). Le potentiel que présentait le suivi de la qualité des eaux usées a donc été étendu aux paramètres physicochimiques. Les paramètres

globaux de la qualité des eaux résiduaires en entrée des six STEP du SIAAP (sur la période 2011-2021) ont donc été étudiés. Cette démarche visait à l'échelle de l'agglomération parisienne d'identifier s'il existait ou non des différences significatives :

- D'une année à l'autre pour une station de traitement des eaux usées (STEP) donnée,
- Entre les jours de semaines (pris comme référence) et les jours de week-end,
- Entre le temps sec et le temps de pluie,
- Entre les périodes hors vacances scolaires et les périodes de vacances scolaires
- Enfin si la crise sanitaire et les mesures mises en place par le gouvernement ont eu une influence visible sur la qualité de l'eau en entrée de STEP en 2020 par rapport aux années précédentes.

### Démarche suivie et sites d'observations

Dans cette optique, le SIAAP nous a fourni une base de données d'une dizaine de paramètres (débit, MES, DCO, DBO<sub>5</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NTK, Phosphore Total, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) mesurés dans les eaux usées en entrée des STEP Seine aval, Seine centre, Seine amont (ou Seine Valenton), Marne aval, Seine Morée, Seine Grésillons (Figure 3). Ces données sont issues de mesures quotidiennes réalisées sur la période 2011-2021. Des métadonnées complémentaires sociétales (taux de chômage partiel, pourcentage de télétravail...) ont également été recherchées pour compléter ce jeu de données. Pour chaque STEP, une approche différente de traitement des données (utilisation des tests statistiques : Shapiro-Wilk, Wilcoxon, Spearman...) a été mise en œuvre dont une qui s'est appuyée sur les travaux réalisés pour les STEP de Metz et Nancy par [Pons et al. \(2020\)](#). Ce choix s'explique par la volonté de déterminer si l'une d'entre elles s'avère plus robuste que les autres. Enfin, pour étudier le jeu de données, il a été décidé de le découper en trois périodes : pré-confinement (référence), confinement et déconfinement.

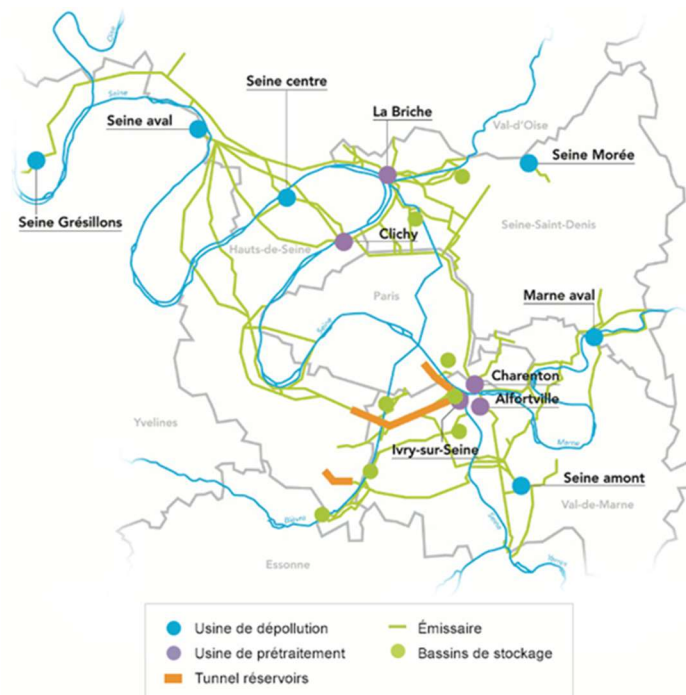


Figure 3. Localisation des six STEP étudiées

### Principaux résultats

**Seine Grésillons** ([Daghrir & Attmani, 2021](#)). Le suivi des paramètres physicochimiques de la station de Seine Grésillons, en s'appuyant sur la démarche de [Pons et al. \(2020\)](#), n'a pas permis de mettre en évidence l'impact de la crise sanitaire. En effet, les débits et flux moyens mensuels de Seine Grésillons ne montrent aucune différence entre les périodes de pré-confinement, de confinement et de déconfinement. L'approche basée sur la comparaison de l'année 2020 avec les années de référence (2017-2019) a montré que les paramètres physico-chimiques de Seine Grésillons étaient significativement différents d'une année sur l'autre, rendant difficile la notion d'année de référence.

**Seine Morée** (Benatmane & Hamachi, 2021). Nous avons relevé des différences significatives entre 2020 et les autres années de référence (2015-2019), dont une différence très remarquable pendant le premier confinement, pour NTK qui reflète l'impact des restrictions sur les déplacements pendant cette période. Comme pour Seine Grésillons, nous avons remarqué qu'il existait des différences significatives d'une année sur l'autre. Les paramètres physicochimiques ont reflété partiellement un impact de la pandémie, cependant nous ne pouvons pas les qualifier de très bons indicateurs pour la surveillance de la qualité de l'eau pendant la durée de la crise sanitaire.

**Seine amont** (Ananga & Placid Jogaraj, 2021). Pour cette station des tendances identiques à celles de Seine Grésillons et Seine Morée ont été relevées : il a été mis en évidence des différences entre les années de référence et l'année 2020 impactée par la crise sanitaire. Cependant, ces différences statistiques demeurent difficiles à interpréter et il n'a pas été possible de les attribuer sans équivoque à la crise sanitaire. La relation entre SARS-CoV-2 et les paramètres physicochimiques a mis en avant un lien probable avec la DBO, la DCO, le débit, les MES et le Phosphore total (test de corrélation de Spearman,  $p < 0,05$ ).

**Seine centre** (Lupo & Roux-Nectoux, 2021). L'analyse des données a mis en avant que, même s'il existe des différences entre les paramètres des années de référence et l'année 2020, il apparaît également des différences significatives des paramètres entre les années de référence comme cela a été déjà mentionné pour d'autres STEP. Ainsi, l'étude réalisée ne permet pas de dire si la crise sanitaire a eu un impact sur la qualité de l'eau en entrée de Seine centre. Cependant, en analysant les différentes périodes de 2020, il en ressort que la période du premier confinement du 17 mars au 10 mai 2020 a pu être mise en évidence au regard de l'évolution des paramètres physico-chimiques. A l'inverse, il ne semble pas y avoir de différence significative observable du reconfinement (30 octobre 2020 au 11 décembre 2020).

**Seine aval** (Mbaki & Berte, 2021). L'analyse des paramètres physicochimiques en entrée de la STEP Seine Aval a permis de mettre en évidence la dynamique de la population Parisienne grâce au suivi des équivalents-habitants raccordés. Les calculs de variabilité (rapport d90/d10) démontrent que les paramètres physicochimiques ne sont pas assez variables pour être pris en compte dans l'interprétation. Sur les données couvrant la période 2011-2020, deux périodes ont été distinguées : 2011-2016 et 2017-2020 qui correspondent à la mise en œuvre de Seine Grésillons. Concernant l'année 2020 nous cherchions à voir si les décisions gouvernementales (confinement, couvre-feu, etc.) pouvaient être visibles au travers des paramètres physicochimiques. Ainsi certaines d'entre elles le sont. La première période de confinement est caractérisée par un exode des Parisiens, la seconde malheureusement est plus difficilement identifiable, peut-être à cause de sa plus grande flexibilité. Pour ce qui est de la période du couvre-feu bien les résultats ne sont pas significatifs. Les résultats pourraient être affinés par la prise en compte uniquement des périodes sèches, permettant ainsi de minimiser l'impact de la pluviométrie sur les débits et donc les flux associés.

**Marne aval** (Jude Rajan Francis & Kandiah, 2021). Pour quatre paramètres (DCO, DBO, NTK et Phosphore Total), il a été possible de mettre en évidence l'impact de la crise sanitaire sur la qualité des eaux usées. Ces paramètres présentaient des évolutions marquées en 2020 en lien avec le confinement. Il a été observé sur cette STEP que la DBO était anti-corrélée au SARS-CoV-2, de façon plus significative que pour Marne aval, lorsque la DBO était faible, on a retrouvé une forte présence du virus dans les eaux usées et réciproquement.

### Conclusion

Aucune tendance ne s'est vraiment dégagée lors de l'étude de ces six STEP. Le suivi des paramètres physicochimiques n'a pas permis de mettre en évidence pour l'ensemble des STEP l'influence du premier confinement. Quelques tendances sont à noter : un lien entre SARS-CoV-2 et certains paramètres physicochimiques : DBO, DCO, débit, MES et le Phosphore total, la dynamique de la population Parisienne en accord avec les observations de l'INSEE. En effet, 20 % de la population parisienne a quitté la capitale au moment du premier confinement. Ces chiffres ont pu être déterminés grâce à l'opérateur mobile Orange<sup>8</sup> : « [...] Lors du confinement, en plus du départ des visiteurs

<sup>8</sup> <https://www.insee.fr/fr/statistiques/4635407#titre-bloc-7>



étrangers et des DOM, Paris a vu sa population présente diminuer de 450 000 personnes (soit – 20 %). La moitié de cette baisse de population est le fait de non-résidents de la capitale qui ont pu retourner chez eux, l'autre moitié provenant de Parisiens quittant leur ville. Plus modérée dans la petite couronne, la baisse de population présente atteint quand même 4 % dans les Hauts-de-Seine. » Au final, les paramètres physico-chimiques reflètent un impact de la pandémie, cependant nous ne pouvons pas les considérer comme de bons indicateurs de la crise sanitaire.

Au regard de ces premiers résultats, cette approche a été complétée par une étude spécifique de la variabilité spatio-temporelle des paramètres physicochimiques des eaux usées sur les six STEP entre 2011 et 2021 (Saad & Chebbo, 2022). Le nombre d'observations journalières était compris entre 2557 et 4018 suivant la STEP considérée (Tableau 1). Il a été ainsi possible de caractériser les eaux usées urbaines générées par l'agglomération parisienne en comparant les flux générés par temps sec et par temps de pluie, puis ceux générés les jours de semaine à ceux des week-ends et des jours fériés, de confirmer l'existence de variabilité d'une année sur l'autre pour chaque station, et enfin d'étudier si les caractéristiques des eaux usées ont changé pendant la crise sanitaire (Figure 4).

Tableau 1. Nombre d'observations, valeurs manquantes et débits journaliers nuls tirés de la base de données SIAAP (2011-2021)

STEP	Nombre d'observations	Valeurs manquantes (jours de débit journalier nul inclus)										Débit journalier nul
		DBO	DCO	MES	NGL	NH <sub>4</sub>	NTK	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ptot	
SEM	2557	83	71	70	73	70	73	70	70	104	73	43
MAV	4018	5	5	66	5	5	5	5	5	2599	5	3
SEC	4018	212	212	214	212	213	212	213	213		212	206
SEG	4018	0	59	0	0	0	0	0	0	3385	0	0
SEV	4018	0	0	0	0	0	0	0	0	397	0	0
SAV	4017	0	0	0	0	0	0			0	0	0

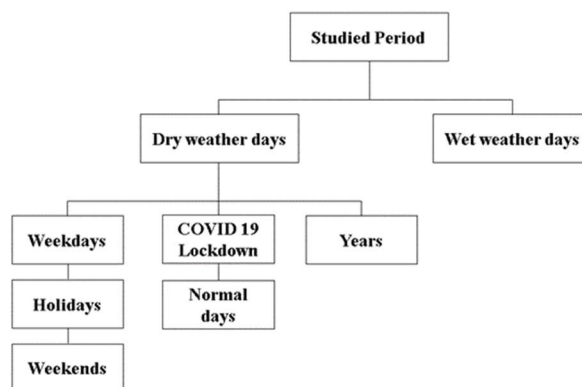


Figure 4. Stratégie retenue pour l'étude de la variabilité des paramètres physicochimiques (Saad & Chebbo, 2021)

Pour une meilleure estimation des flux, les mobilités pendulaires ont été considérées. En effet, considérer la seule population résidentielle pour calculer les flux peut fausser les résultats car la zone de collecte du SIAAP comprend un grand nombre d'emplois nécessitant des navettes quotidiennes. Le nombre d'employés non-résidents contribuant aux effluents urbains peut alors s'avérer important. Aussi nous avons normalisé ces flux au nombre d'équivalents habitants (EH) calculé sur la base du NTK (1EH = 15 gNTK/capita/jour) (Tableau 2).

Tableau 2. Nombre d'équivalent-habitants par STEP

STEP	Equivalent-habitants					
	Nombre d'observations	Min	Max	Moyenne	Écart-type	CV (%)
SEM	2,481	802	185297	74659	24918	33
MAV	4,013	61957	357801	215170	44826	21
SEG	4,018	7820	1773651	572127	352024	62
SEC	3,804	1787	1504038	635205	170843	27
SEV	4,018	599587	2928987	1757415	338748	19
SAV	4,017	1781633	8991560	4722442	964982	20

De cette approche, plusieurs enseignements ont été tirés :

- Seine Grésillons se démarque systématiquement de toutes les autres STEP pour tous les paramètres ;
- Le traitement statistique de l'ensemble des données de la base fournit des ordres de grandeur pour les différents paramètres physicochimiques (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) ;

Tableau 3. Concentrations et flux moyens journaliers pour les différents paramètres physicochimiques

Paramètres	Concentration moyenne (mg/l)	Flux moyens journaliers (g/PE)
MES	210 - 330	67 - 86
DBO	176 - 298	55 - 67
DCO	431 - 694	139 - 156
NTK	42 - 68	15,0
NGL	44 - 69	15,0 - 15,5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	36 - 63	13 - 14
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,31 - 1,69	0,11 - 0,61
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,83 - 3,53	0,30 - 1,28
P <sub>tot</sub>	4,7 - 7,6	1,6 - 1,8
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,8 - 3,9	2,4 - 2,8
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /TKN	0,83 - 0,93	
DCO/DBO	2,35 - 2,55	

- Les débits journaliers moyens par EH sont relativement constants dans le temps et d'une STEP à l'autre (220 - 360 l/j/EH) ;
- Les effluents entrant dans les 6 stations sont biodégradables, le rapport DCO/DBO est compris entre 2,35 et 2,55 ;
- Aucune migration significative n'a été détectée en fin de semaine en provenance ou à destination de la zone de collecte ;
- Les habitants des zones de collecte quittent l'agglomération parisienne pendant les vacances, et le nombre de touristes ne compense pas cette baisse de population ;
- À l'exception de Seine Morée, les autres STEP affichent une tendance à la baisse des MES pendant les jours non ouvrables ;
- À l'exception des NO<sub>2</sub><sup>-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> :
  - Les concentrations des différents paramètres diminuent par temps de pluie par dilution des effluents de temps sec ;
  - Les concentrations des polluants et les flux par EH présentent des valeurs proches pendant les jours de semaine et les jours non travaillés ;
  - Les concentrations des polluants ont diminué dans toutes les stations, à l'exception des MES à Seine aval, pendant le confinement ;
  - Pendant le confinement, les flux par EH ont diminué à Seine Morée, Seine centre et Seine aval mais ont augmenté à Marne aval, confirmant les tendances observées durant les résultats de l'analyse des données à l'échelle de chaque STEP ;
- Pendant le 1<sup>er</sup> confinement, le débit moyen journalier par EH a diminué dans toutes les STEP, (à l'exception de Marne aval certainement en raison de la fermeture des activités industrielles au sens large) ;
- Le nombre d'EH alimentant Seine Morée, Seine centre et Seine aval a diminué pendant le confinement, deux hypothèses à cela : soit ces zones sont sous l'influence d'un grand nombre de déplacements pendulaires ou une grande partie de la population raccordée a quitté la région parisienne.

### Perspectives

Il serait intéressant (i) d'étendre la démarche de [Pons et al. \(2020\)](#) à l'ensemble des STEP étudiées pour déterminer si cette méthode est site-dépendant comme cela avait été observé entre les deux stations étudiées ([Pons et al., 2020](#)) et (ii) de se concentrer plus spécifiquement sur l'année 2020 en particulier comme pour Seine Centre.

## Suivi des eaux résiduaires durant et après la crise sanitaire de la COVID-19

Comme évoqué dans l'Action R2.6 : *Nouvelles méthodes de caractérisation des micropolluants : Analyse par screening non-ciblé et écotoxicologie*), un suivi des eaux usées brutes en entrée des usines de Seine centre et Seine amont a été réalisé entre mai 2020 à mai 2021 (Figure 5). Les objectifs étaient de regarder l'influence sur la qualité des eaux usées générées par l'agglomération parisienne :

- (i) Du confinement (les premiers prélèvements ont été mis en œuvre juste avant la fin du confinement) ;
- (ii) De la reprise progressive des activités post-confinement ;
- (iii) De déterminer, le cas échéant, la période à partir de laquelle il serait possible de constater un retour à l'état pré-crise sanitaire.

Il s'agissait de compléter le suivi des eaux usées en l'étendant aux micropolluants.

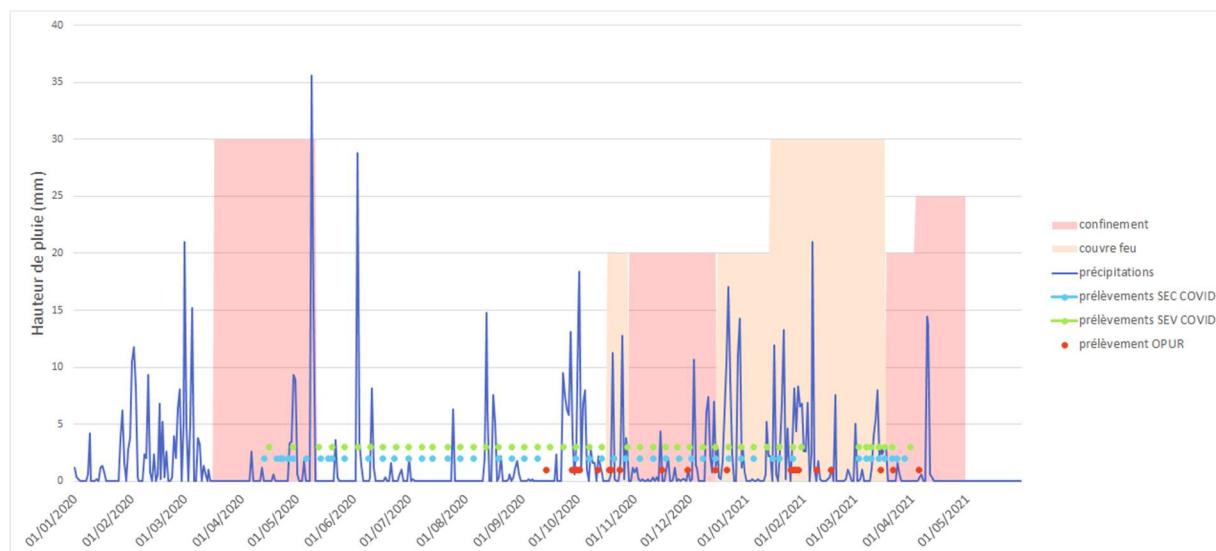


Figure 5. Période de suivi des eaux résiduaires dans le cadre de la crise sanitaire intégrant différents dispositifs de restriction : confinement total, partiel, couvre-feu (auteur Nina Huynh)

### Échantillonnage et paramètres suivis

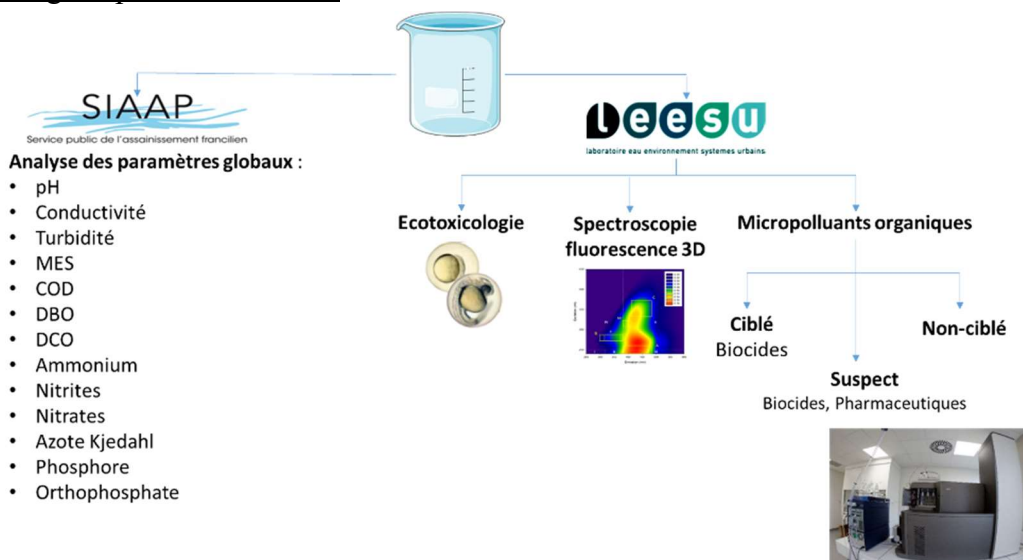


Figure 6. Analyses réalisées dans le cadre du screening des eaux résiduaires

Dans le cadre du projet WaterOmics, une stratégie d'échantillonnage en lien avec le volet 2 sur le *Screening des eaux résiduaires : premières investigations* a été développée avec le SIAAP (Figure 6). Des analyses non-ciblées par spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) ont été réalisées, ainsi que des analyses ciblées de biocides, des empreintes de matière organique par Fluo 3D et pour certains échantillons des tests écotoxicologiques sur larves de poissons zèbres (*cf.* Action R2.6).

L'approche par HRMS a été complétée par des analyses de type *suspect screening*, c'est-à-dire la recherche d'une liste de molécules prédéfinies de composés pharmaceutiques, biocides, drogues illicites, etc. (ce qui représente près de 375 molécules investiguées). Pour le *screening* non ciblé, l'ensemble des analyses a été réalisé sur les équipements de la plateforme PRAMMICS (Plateforme Régionale d'Analyse Multi-Milieux des Micro-ContaminantS) de l'Observatoire des sciences de l'univers enveloppes fluides : de la ville à l'exobiologie (OSU EFLUVE).

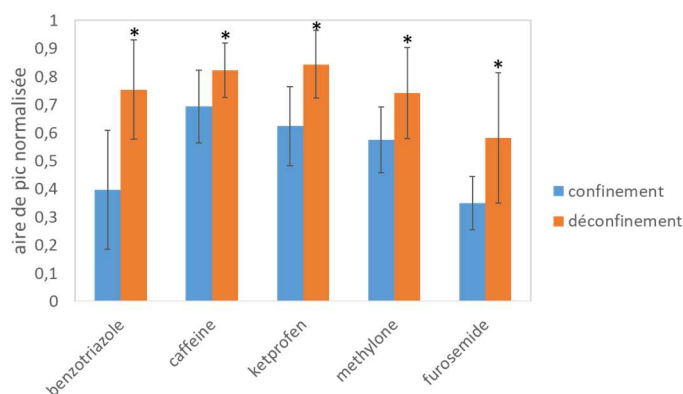
En plus de la cinquantaine d'échantillons prévus initialement sur 1 an dans le cadre de cette action, des échantillons supplémentaires ont été récupérés et analysés pour suivre la qualité des eaux en période de confinement et déconfinement (une cinquantaine issue de l'usine Seine centre et une cinquantaine issue de l'usine Seine amont). Les différentes fréquences de prélèvement définies initialement ont été suivies :

- 1 échantillon tous les 2 mois sur l'usine de Seine amont
- 1 échantillon toutes les 2 semaines de septembre à mai à Seine centre
- 1 échantillon/jour pendant une semaine à Seine centre
- 1 échantillon toutes les 2 heures pendant une journée en temps sec, à Seine Centre

A ces échantillons se sont ajoutés des échantillons hebdomadaires en période « COVID » (avril 2020 à avril 2021). La période étudiée est présentée Figure 5.

### Résultats

L'étude de la variation des empreintes HRMS de micropolluants organiques à différentes échelles de temps (mensuelles, hebdomadaires, journalière) s'est avérée plus complexe qu'imaginée en raison de la quantité de données générées et est toujours en cours d'exploitation. La Figure 7 illustre le type de résultats obtenus le suivi par *suspect screening* de certains micropolluants a permis d'aboutir. Des différences significatives entre les niveaux observés pendant le confinement et après (déconfinement) ont été mises en évidence pour plusieurs molécules : benzotriazole (additif anticorrosif utilisé dans les liquides de refroidissement industriels), la caféine, le Kétoprofène (un anti-inflammatoire non stéroïdien utilisé pour lutter contre l'inflammation et la douleur, entres autres), la méthylone (un psychotrope) et le furosémide (un diurétique). Cependant les interprétations qui découlent de ce suivi nécessitent d'être consolidées par une confrontation à d'autres données de types métadonnées.



\* différence significative entre les deux périodes

Figure 7. Comparaison des niveaux observés pour certaines molécules suivies en *suspect screening* durant le confinement et après le confinement.

### Suivi hebdomadaire des eaux résiduaires

Dans le cadre de la thèse de Gauthier Bernier-Turpin (intégrée au projet ANR EGOUT), une autre approche a été développée, il s'agit cette fois de suivre à l'échelle hebdomadaire plusieurs contaminants dans une approche de type WBE. La mesure à l'état de traces de ces contaminants permet de calculer des flux transitant dans le réseau d'assainissement et donc de faire un lien quantitatif représentatif de l'usage/exposition des contaminants ciblés à l'échelle de la population concernée. Toutefois, dans l'optique de conforter l'outil WBE comme une source d'information fiable (notamment en vue d'une utilisation par les pouvoirs publics), il est nécessaire de l'ouvrir à des



domaines plus génériques, davantage susceptibles d'intéresser et de favoriser l'acceptation de cette méthode par le grand public. C'est ce qui a prévalu à la sélection des contaminants suivis.

Bien qu'étant une approche jugée comme fiable et amenant des résultats robustes, la WBE repose sur une méthodologie qui comporte un certain nombre d'approximations menant à des incertitudes parfois non négligeables. Ainsi, le terme de traceurs peut être scindé en 2 catégories, d'un côté les composés qualifiés d'endogène (produits naturellement par le corps humain), rarement utilisés en tant que marqueurs, et de l'autre, par antagonisme, les composés exogènes. Ces derniers sont de façon générale des métabolites urinaires issus de la consommation d'une substance. Pour qu'un composé soit jugé compatible avec l'approche WBE, il faut que ce dernier soit en adéquation avec un certain nombre de critères (Daughton 2012, Gracia-Lor *et al.*, 2017) et notamment :

- Une excrétion majoritairement à travers la voie urinaire, le tout dans des concentrations suffisamment importantes pour favoriser la détection (de l'ordre du µg/L) ;
- Une certaine stabilité dans les eaux usées afin de limiter la dégradation (microbienne, chimique, etc.) dans le réseau d'assainissement du point d'entrée au lieu d'échantillonnage ;
- Une spécificité à la fois de la source d'excrétion (métabolisme humain) mais aussi de l'usage étudié, il est à noter que si le composé mesuré (excrété) est différent de celui d'origine (consommé), un ratio molaire doit être appliqué ;
- La partition solide/liquide des composés étudiés (possibilité d'adsorption sur les MES) ;

Le lien entre quantité mesurée et consommation se fait selon la formule suivante :

$$Q_{cons.} = \frac{Concentration \times Débit}{n_{EH}} \times \frac{Ratio \text{ Molaire}}{\% \text{ Excrétion}} \times \frac{100}{(100 - Adsorption)} \times \frac{100}{(100 + Stabilité)}$$

Le facteur d'excrétion (% du composé éliminé via les urines après ingestion) compte pour une bonne partie des incertitudes liées aux valeurs calculées. Pour la plupart du temps issu d'études en pharmacocinétique et donc influencé par la physiologie des sujets testés, il peut exister plusieurs valeurs de ce type pour un même composé. Une bonne pratique envisagée consiste à uniformiser les valeurs utilisées (Gracia-Lor *et al.*, 2016). D'autres paramètres contribuant à ce facteur de correction (adsorption, stabilité) nécessitent par ailleurs une évaluation plus poussée afin d'affiner les valeurs employées (Zheng *et al.*, 2019, Gao *et al.*, 2023). Une autre source d'incertitudes réside dans la normalisation à l'échelle du nombre d'habitant lors de l'estimation d'une consommation (Lai *et al.*, 2011). En effet le nombre réel d'individus « contribuant » activement aux flux journaliers est soumis à une forte variabilité. Plusieurs variables visant à servir d'indicateur démographique « en temps réel » ont vu le jour notamment avec l'utilisation des paramètres globaux (DBO, COD, NTK...), ainsi que via des données concernant les produits pharmaceutiques. Ces derniers peuvent toutefois manquer de représentativité du fait de l'absence de caractère systématique dans leur utilisation (consommation uniquement par une frange de la population, celle qui se traite). Ainsi, de nouveaux marqueurs (édulcorants, métabolites de la sérotonine) visant à quantifier cette démographie fluctuante ont émergés et semble apporter des résultats prometteurs en termes de corrélation entre les concentrations mesurées et la population raccordée au réseau (Chen *et al.*, 2014, Rico *et al.*, 2017).

#### Échantillonnage et paramètres suivis

Le SIAAP met à notre disposition un volume d'approximativement 1 L (prélèvement effectué par un passeur automatique asservi au temps) d'eaux usées de la STEP Seine centre à une fréquence bi-hebdomadaire. Les jours concernés par le suivi permettent d'intégrer un signal jugé représentatif à la fois du week-end ainsi que de la semaine. Le suivi a débuté le 1<sup>er</sup> mars 2023 pour une durée de 2 ans (Figure 8). Le SIAAP fournit un accès aux données issues de son suivi réglementaire (débit, paramètres globaux, etc.).

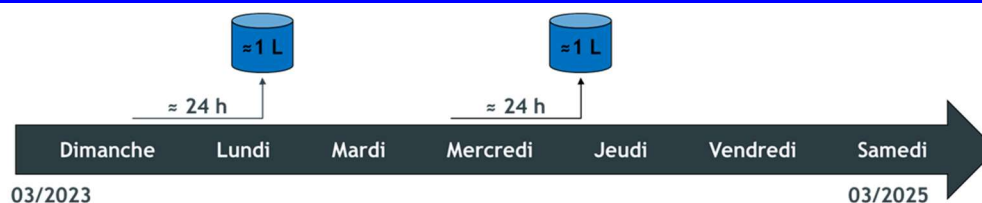


Figure 8. Fréquence d'échantillonnage (auteur Gauthier Bernier-Turpin).

La liste complète des composés suivis ainsi que l'usage qui leur est associé est renseignée dans le Tableau 4.

Tableau 4. Liste des composés étudiés dans le cadre du suivi ciblé, usage associé, propriétés physico-chimiques, paramètres MS et étalon interne de quantification associé

Catégorie	Sous-catégorie	Traceur	M (g/mol)	Log Kow	m/z quanti	m/z quali	Etalon Interne (EI)
Produits pharmaceutiques	Antibiotiques	Triméthoprim	290,32	0,91	230.0	123.0	Triméthoprim D3
		Erythromycine	733,93	3,06	157.9	116.0	Erythromycine 13C
		Clarithromycine	749	3,2	83.0	157.8	Acide oxolinique éthyl D5
		Ofloxacin	361,37	-2	318.0	344.1	Acide oxolinique éthyl D5
		Sulfaméthoxazole	253,28	0,89	70.0	98.0	Sulfaméthoxazole 13C
	Anti-inflammatoires/analgésiques	Amoxicilline	365,4	0,87	113.9	159.8	Acide oxolinique éthyl D5
		Ibuprofène	206,29	3,97	161.1	119.1	Ibuprofène D3
		Acétaminophène (Paracétamol)	151,17	0,46	110.1	93.1	Paracétamol D4
		Diclofénac	296,15	4,51	215.0	251.1	Diclofénac D4
	Bêta-bloquants	Kétoprofène	254,28	3,12	105.0	51.0	Ibuprofène D3
		Metoprolol	267,37	1,88	72.1	56.1	Propanolol D7
		Propanolol	259,34	3,48	56.0	115.9	Propanolol D7
	Anti-convulsant	Aténolol	266,3	0,16	145.0	74.0	Propanolol D7
		Carbamazépine	236,27	2,77	194.0	165.1	Carbamazépine 13C
		Lamotrigine	256,09	2,45	179.0	134.9	Metformine D6
	Antidépresseurs	Gabapentin	171,24	-1,1	154.0	55.0	Carbamazépine 13C
		Fluoxétine	309,33	4,05	43.9	148.2	Fluoxétine D6
		Citalopram	324,39	3,76	108.9	83.0	Fluoxétine D6
	Antidiabétique type 2	Venlafaxine	277,41	3,2	58.0	260.1	Fluoxétine D6
		Metformine	129,16	-2,6	60.0	71.1	Metformine D6
		Glibendamide	494	4,79	370.1	169.0	Carbamazépine 13C
Drogues licites et illicites	Anti-histaminique	Fexofénadine	501,68	2,81	467.3	171.0	Fexofénadine 13C
		Cétirizine	388,89	1,7	166.0	201.0	Fexofénadine 13C
	Stimulants	Desloratadine	310,82	3,2	260.0	295.0	Fexofénadine 13C
		MIAA	176,6	0,04	94.9	68.0	Metformine D6
		Cocaïne	303,35	2,3	182.1	82.0	Metformine D6
	Hallucinogènes	Benzoylécgonine	289,33	-1,32	168.0	76.9	Carbamazépine 13C
		MDMA	193,24	2,15	163.0	105.1	Fexofénadine 13C
	Opioides, morphine et dérivés	Benzoylécgonine D3	327	1,55	165.1	211.0	Benzoylécgonine D3
		6-Acetylmorphine	299,36	1,19	127.9	215.1	Benzoylécgonine D3
		Codéine	285,34	0,89	151.9	128.1	Tramadol 13C
		Morphine	309,45	3,93	265.0	104.9	Tramadol 13C
		Méthadone	377,86	4,94	234.1	249.1	Tramadol 13C
		EDDP	263,38	2,6	57.9	41.9	Tramadol 13C
	Drogues psychiatriques	Tramadol	287,7	2,2	242.1	104.0	Oxazepam D5
		Oxazepam	284,7	2,82	194.2	233.2	Oxazepam D5
	Café	Diazepam	180,16	-0,39	123.8	-	Oxazepam D5
		Paraxanthine (Diméthylxanthine 1,7)	194	-0,07	137.9	110.0	Caféine 13C
	Tabac	Caféine	176,22	0,07	79.9	98.1	Cotinine D3
		Cotinine	162,23	1,17	130.1	116.9	Cotinine D3
	Alcool	Nicotine	164,16	-2,49	97.1	80.0	Acesulfame D4
		Ethyle-sulfate	201,24	-1,33	81.9	77.9	Acesulfame D4
Alimentation, démographie, consommations diverses	Educorants	Acesulfame	397,64	-1	397	-	Acesulfame D4
		Sucralose	183,18	0,91	105.9	41.8	Acesulfame D4
		Saccharine	152,15	-1,73	107.9	109.9	Acesulfame D4
	Vitamines	B3 - 2PY (1-méthyl-2-pyridone-5-carboxamide)	278,34	4,78	233.2	162.9	Metformine D6
		E - αCEHC (alpha-carboxyethyl hydrochroman)	300	3,07	253.2	271.1	Ibuprofène D3
		Lignan - Enterodiol	298,33	2,73	253.1	106.9	Ibuprofène D3
		Lignan - Enterolactone	254,23	2,55	131.9	91.0	Ibuprofène D3
	Alimentation végétale	Soja - Daidzéine	117,15	-4,9	58.2	84.1	Metformine D6
		Fruit - Proline betaine	354,5	4,39	193.0	247.2	Ibuprofène D3
		8-iso-prostaglandin F <sub>2α</sub>	326,4	3,52	237.0	42.8	Ibuprofène D3
		dinor-11β-Prostaglandin F <sub>2α</sub>	352,47	2,82	333.1	271.2	Ibuprofène D3
	Stress oxydatif	Prostaglandin E2	75,11	-3,02	57.9	59.0	Metformine D6
		TMAO (triméthylamine N-oxide)	240,26	-1,26	126.0	109.1	Metformine D6
	Alimentation animale	Ansérine	226,23	-1,81	110.0	54.9	Metformine D6
		Carnosine	191,2	1,01	146.0	91.0	Caféine 13C
Autres	Indicateurs démographique	5-HIAA	296,3	-0,71	249.0	77.1	Propanolol D7
		Biologique	Déoxynivalénol				

Ces composés sont analysés en chromatographie liquide couplée à spectromètre de masse triple quadripôle (QQQ, Ultivo, Agilent), avec une source d'ionisation *electrospray* opérant à la fois en polarité positive (ESI<sup>+</sup>) et négative (ESI<sup>-</sup>). L'acquisition se fait en mode dynamique MRM (*multiple reaction monitoring*). Préalablement, l'échantillon est filtré sur GF/F) dans son intégralité (750 mL)

puis acidifié jusqu'à pH 7 à l'aide d'acide phosphorique à 1 %. Les MES sont séchées à 60°C pendant 72 h avant conservation au congélateur pour des analyses ultérieures. En parallèle, un faible volume (20 mL) de chaque échantillon a été lyophilisé et conservé à -18°C afin de garder à disposition un reliquat pour d'éventuelles futures analyses. L'extraction en phase solide (SPE) des échantillons a été réalisée à l'aide d'une Visiprep SPE Manifold 24 ports (Supelco) relié à un système à vide pour les étapes de conditionnement, de chargement et d'élution. Quatre cartouches SPE ont été étudiées : Oasis HLB (Waters, Guyancourt,), Strata X-AW et X-CW (Phenomenex, Le Pecq,) et Isolute ENV+, (Biotage, Glamorgan). Un montage multiphasique conduit à une meilleure récupération des composés les plus polaires et a donc été retenu.

### Résultats

Les données acquises sur les premiers mois de suivi ont permis d'identifier des tendances temporelles (Figure 9). Certaines, à l'instar de la consommation de MDMA, sont concordantes avec les précédentes études menées sur le sujet. En effet, on retrouve des valeurs de MDMA plus élevées les weekends mettant en avant l'usage récréatif de cette molécule. Toutefois, les concentrations de certains composés ne permettent pas d'expliquer leurs dynamiques temporelles comme illustré ici avec les mesures de la Fexofénadine (antihistaminique). Dans ce cas, d'autres facteurs tels que la qualité de l'air seront investigués et pourraient permettre d'expliquer les tendances observées.

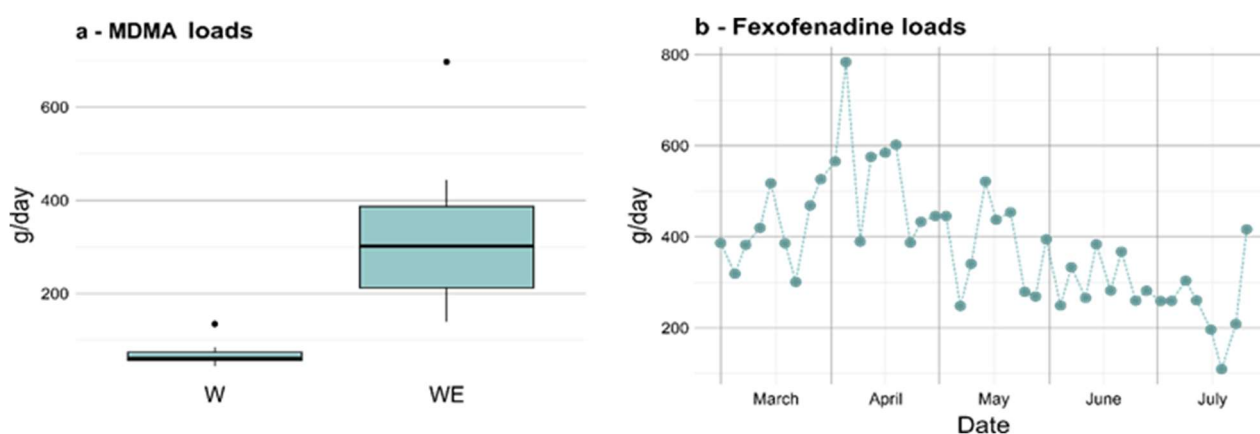


Figure 9. (a) boxplot des flux de MDMA en jour de semaine (W) et en week-end (WE), (b) flux journaliers de Fexofénadine de mars à juillet 2023

### Conclusion

Les actions réalisées dans le cadre du Suivi *hebdomadaire des eaux résiduaires* ont permis la mise en place d'un protocole permettant l'analyse par spectrométrie de masse couplée à la chromatographie liquide, d'une liste de composés ciblés faisant office de marqueurs. Le protocole développé est adapté pour répondre aux besoins de la spectrométrie de masse haute résolution (HRMS), développée par Huynh (2022), permettant ainsi d'ajouter une dimension supplémentaire au site d'observation à travers un suivi non-ciblé. Le suivi des eaux usées de Seine centre a débuté en mars 2023 et il se poursuivra jusqu'en mars 2025.

## COMMUNICATIONS EN LIEN AVEC LE THEME 02

### Doctorant.e.s

HUYNH Nina (2022) Caractérisation des eaux résiduaires urbaines par spectrométrie de masse haute résolution : influence de la stratégie analytique, limitations et perspectives. Thèse de doctorat de l'Université Paris-Est Créteil. 359 p. Co-encadrement Julien Le Roux & Régis Moilleron (en lien avec l'ANR WaterOmics)

BERNIER-TURPIN Gauthier (2022-...) Suivi des contaminants organiques présents dans les eaux usées brutes de l'agglomération parisienne par analyse ciblée et non-ciblée : de la mesure des concentrations aux usages par des populations contrastées, Thèse de doctorat de l'Université Paris-Est Créteil. Co-encadrement Thomas Thiébault & Régis Moilleron (en lien avec l'ANR EGOUT)

## Articles dans des journaux à comité de lecture

- Lopez Viveros M., Azimi S., Vulliet E., Le Roux J., Moilleron R., Rocher V. (2023) Observer la ville par le prisme des eaux usées. Présentation de l'Observatoire mis en œuvre par le SIAAP en Ile de France. *Techniques Sciences et Méthodes*, 4, 13-19.
- Moilleron R, Bergé A, Deshayes S, Rocher V, Eudes V, Bressy A. (2019). Importance des émissions d'origine domestique dans les réseaux d'assainissement urbains : cas des alkylphénols, phtalates et parabènes dans l'agglomération parisienne. *Techniques Sciences Méthodes*. Vol. 5, 75–88.

## Communications en colloques

- Moilleron R., Bergé A., Rocher V., Eudes V., Bressy A. (2019). Importance des rejets domestiques dans le diagnostic des réseaux d'assainissement : cas de l'agglomération parisienne. *Colloque Fonctionnement des systèmes d'assainissement : l'arrêté du 21 juillet 2015, esprit et pratiques*, séminaire conjoint ASTEE - SHF, 5-6 février 2019, Colombes, France – communication orale
- Lopez Viveros M., Rocher V., Azimi S., Moilleron R., Le Roux J., Vulliet E. (2022) Suivi de l'évolution des infrastructures urbaines et des pratiques de consommation et de l'état de santé de la population : observation de la qualité des eaux usées franciliennes., *25e Journées Information Eaux*, Octobre 2022, Poitiers, France (Orale).
- Bernier-Turpin G., Thiebault T., Alliot F., Azimi S., Rocher V., Caupos E., Le Roux J., Moilleron R. (2023) Monitoring of organic contaminants in raw wastewater by targeted and non-targeted screening: an effective tool for assessing urban metabolism. *Goldschmidt*, July 2023, Lyon, France (Affiche).

## Base de données

- LOPEZ VIVEROS M., AZIMI S., VULLIET E., LE-ROUX J., MOILLERON R., & ROCHER V. (2022a). Long-term observation of the wastewater from the Parisian conurbation [Data set]. Zenodo. <https://doi.org/10.5281/zenodo.6725353>
- LOPEZ VIVEROS M., AZIMI S., VULLIET E., LE-ROUX J., MOILLERON R., & ROCHER V. (2022b). Long-term observation of the end-of- treatment sludge quality from a Parisian WWTP treating wastewater from 6.5 M inhabitants [Data set]. Zenodo. <https://doi.org/10.5281/zenodo.6724911>

## Rapports

- ANANGA Marie-Amelie & PLACID JOGARAJ Santina (2021) Étude de l'influence de la crise sanitaire sur la qualité de l'eau en entrée de station de traitement des eaux usées. Cas de la station Seine Amont, Rapport de stage Licence Chimie Sciences de la vie parcours Chimie biologie
- BENATMANE Amal & HAMACHI Fadila (2021) Étude de l'influence de la crise sanitaire sur la qualité de l'eau en entrée de station de traitement des eaux usées. Cas de la station Seine Morée, Rapport de stage Licence Chimie
- CLERCIN Nicolas, OMRANI Mehrazin, MOILLERON Régis, GROMAIRE Marie-Christine & CHEBBO Ghassan (2022) Diagnostic amont : état de l'art sur les sources, concentrations et flux de micropolluants, OPUR 5, Bloc « Diffusion des connaissances », 67 p.
- DAGHRIR Salman & ATTMANI Ahlam (2021) Étude de l'influence de la crise sanitaire sur la qualité de l'eau en entrée de station de traitement des eaux usées. Cas de la station Seine Grésillons, Rapport de stage Licence Chimie Sciences de la vie parcours Chimie biologie
- JUDE RAJAN FRANCIS Flavie & KANDIAH Vaithika (2021) Étude de l'influence de la crise sanitaire sur la qualité de l'eau en entrée de station de traitement des eaux usées. Cas de la station Marne Aval, Rapport de stage Licence Chimie Sciences de la vie parcours Chimie biologie
- LUPO Zoé & ROUX-NECTOUX Millian (2021) Étude de l'influence de la crise sanitaire sur la qualité de l'eau en entrée de station de traitement des eaux usées. Cas de la station Seine Centre, Rapport de stage Licence Chimie Sciences de la vie parcours Chimie biologie
- MBAKI Ambre & BERTÉ Gaelle (2021) Étude de l'influence de la crise sanitaire sur la qualité de l'eau en entrée de station de traitement des eaux usées. Cas de la station Seine Aval, Rapport de stage Licence Chimie Sciences de la vie parcours Chimie biologie
- SAAD Rim & CHEBBO Samih (2022) Characterization of water flows and pollutants in the urban wastewater of Paris, M2 Université Libanaise



## CONTACTS

---

Régis Moilleron : moilleron@u-pec.fr  
Jérémy Jacob : Jeremy.jacob@lsce.ipsl.fr

## PARTICIPANTS

---

Chercheurs impliqués : Jérémy Jacob, Régis Moilleron, Thomas Thiébault, Julien Le Roux, Adèle Bressy  
Personnels techniques : Émilie Caupos, Chandirane Partibane et Lila Boudahmane  
Doctorants : Nina Huynh, Gauthier Bernier-Turpin  
Projets associés : ANR WaterOmics  
SIAAP et Ville de Paris  
12 stagiaires de Licence Chimie Sciences de la vie parcours Chimie biologie et Licence Chimie de l'Université Paris-Est Créteil (Créteil)  
2 stagiaires de M2 de l'Université Libanaise (Beyrouth, Liban)

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Carlson R. (1962). Silent spring, édité par Houghton Mifflin Company.
- Chen C., Kostakis C., Gerber J. P., Tschärke B. J., Irvine R. J., White J. M. (2014) Towards Finding a Population Biomarker for Wastewater Epidemiology Studies. *Sci. Total Environ.*, 487, 621–628. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.075>
- Choi P. M., Tschärke B. J., Donner E., O'Brien J. W., Grant S. C., Kaserzon S. L., Mackie R., O'Malley E., Crosbie N. D., Thomas K. V. & Mueller J. F. (2018). Wastewater-based epidemiology biomarkers: past, present and future. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 105, 453-469. <https://doi-org.ezproxy.u-pec.fr/10.1016/j.trac.2018.06.004>
- Daughton C. G. (2012) Using Biomarkers in Sewage to Monitor Community-Wide Human Health: Isoprostanes as Conceptual Prototype. *Sci. Total Environ.*, 424, 16–38. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.038>
- Gao Z., Li P., Lin H., Lin W., Ren Y. (2023) Biomarker Selection Strategies Based on Compound Stability in Wastewater-Based Epidemiology. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2023, 30 (3), 5516–5529. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24268-y>.
- Gracia-Lor E., Castiglioni S., Bade R., Been F., Castrignanò E., Covaci A., González-Mariño I., Hapeshi E., Kasprzyk-Hordern B., Kinyua J., Lai F. Y., Letzel T., Lopardo L., Meyer M. R., O'Brien J., Ramin P., Rousis N. I., Rydevik A., Ryu Y., Santos M. M., Senta I., Thomaidis N. S., Veloutsou S., Yang Z., Zuccato E., Bijlsma L. (2017) Measuring Biomarkers in Wastewater as a New Source of Epidemiological Information: Current State and Future Perspectives. *Environ. Int.*, 99, 131–150. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.016>
- Gracia-Lor E., Zuccato E., Castiglioni S. (2016) Refining Correction Factors for Back-Calculation of Illicit Drug Use. *Sci. Total Environ.*, 2016, 573, 1648–1659. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.179>.
- Hayes T. B., & Hansen M. (2017). From silent spring to silent night: Agrochemicals and the anthropocene. *Elem Sci Anth*, 5, 57.
- Janssen S., Solomon G. & Schettler T. (2004). Chemical Contaminants and Human Disease: A Summary of Evidence, 28 P., [https://www.healthandenvironment.org/docs/CHE\\_Toxicants\\_and\\_Disease\\_Database.pdf](https://www.healthandenvironment.org/docs/CHE_Toxicants_and_Disease_Database.pdf).
- Lai F. Y., Ort C., Gartner C., Carter S., Prichard J., Kirkbride P., Bruno R., Hall W., Eaglesham G., Mueller J. F. (2021) Refining the Estimation of Illicit Drug Consumptions from Wastewater Analysis: Co-Analysis of Prescription Pharmaceuticals and Uncertainty Assessment. *Water Res.*, 45 (15), 4437–4448. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.042>

- Lopez Viveros M., Azimi S., Vulliet E., Le Roux J., Moilleron R., Rocher V. (2023) Observer la ville par le prisme des eaux usées. Présentation de l'Observatoire mis en œuvre par le SIAAP en Ile de France. *Techniques Sciences et Méthodes*, 4, 13-19.
- Moilleron R, Bergé A, Deshayes S, Rocher V, Eudes V, Bressy A. (2019). Importance des émissions d'origine domestique dans les réseaux d'assainissement urbains : cas des alkylphénols, phtalates et parabènes dans l'agglomération parisienne. *Techniques Sciences Méthodes*. Vol. 5, 75–88.
- Moilleron R., Perez J., Garnaud S. (2005). Grain size distribution of metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in silt trap sediments from the combined sewer network of Paris (France). *Water Science and Technology* 52, 111–118. <https://doi.org/10.2166/wst.2005.0067>
- Perez J. (2004) Gestion environnementale des boues de chambres à sable du réseau d'assainissement de la Ville de Paris : cas des éléments métalliques, *Rapport DEA Sciences et Techniques de l'Environnement*, 55 p. + annexes
- Pons M. N., Louis P., Vignati D. (2020). Effect of lockdown on wastewater characteristics: a comparison of two large urban areas. *Water Science and Technology*, 82(12), 2813-2822. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.520>
- Richer F., Kisfalvi V. & Maguire S. (2023) « Imaginez un printemps silencieux... » Rachel Carson, biologiste, pionnière du courant environnementaliste. *Revue internationale de cas en gestion*, 1(3), 58 p.
- Rico M., Andrés-Costa M. J., Picó Y. (2017) Estimating Population Size in Wastewater-Based Epidemiology. Valencia Metropolitan Area as a Case Study. *J. Hazard. Mater.*, 323, 156–165. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.079>
- Wurtzer S, Marechal V, Mouchel J.-M., Maday Y, Teyssou R, Richard E, Almayrac J.-L., Moulin L. (2020) Evaluation of lockdown effect on SARS-CoV-2 dynamics through viral genome quantification in waste water, Greater Paris, France, 5 March to 23 April 2020. *Euro Surveill.*, 25(50):pii=2000776. <https://doi.org/10.2807/1560-7917.ES.2020.25.50.2000776>
- Zheng Q., Tschärke B., O'Brien J., Gerber C., Mackie R., Gao J., Thai P. (2019) Uncertainties in Estimating Alcohol and Tobacco Consumption by Wastewater-Based Epidemiology. *Curr. Opin. Environ. Sci. Health*, 9, 13–18. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2019.03.004>.