



ODYSSI

REGIE COMMUNAUTAIRE
EAU ET ASSAINISSEMENT

Tel. 05 96 71 20 10 – Fax. 05 96 71 20 15



Stupéfiants dans le réseau d'EpuratioN
de l'Aire Urbaine de Fort-de-France

Juillet 2013



BIOSPHERES
EA 929 AIHP-GEODE
Université des Antilles et de la Guyane
Campus de Schoelcher
B.P. 7209
97275 Schoelcher cedex



1. Introduction.....	1
1.1 Les différentes molécules impliquées.....	3
1.2. Les différentes stations d'épuration et filières suivies.....	4
2. Matériel et Méthodes.....	8
2.1. Prélèvement.....	8
2.2. Produits et équipements.....	8
2.3. Protocole expérimental.....	9
2.4. Protocole analytique.....	10
3. Résultats.....	12
3.1. Concentration par site.....	12
3.1.1. Dillon 1.....	12
3.1.2. Dillon 2.....	13
3.1.3. Pointe des Nègres.....	14
3.1.4. Godissard.....	16
3.2. Concentration par groupe de stupéfiants.....	17
3.2.1. Morphine.....	17
3.2.2. Cocaïne et métabolites.....	17
3.2.3. THC-COOH.....	19
3.3. Quantité par station.....	20
3.3.1 Dillon 1 et Dillon 2.....	22
3.3.2 Pointe des Nègres.....	23
3.3.3 Godissard.....	24
4. Discussion.....	26
4.1 Comparaison des résultats avec ceux de la littérature.....	26
4.1.1. Les stupéfiants quantifiés.....	26
4.1.2. Les molécules non détectables.....	31
4.2 Consommation festive, consommation courante.....	33
5. Perspectives.....	37
6. Référence bibliographiques.....	40

Figure 1 : Formules topologique de la cocaïne et de ses métabolites	4
Figure 2 : Distribution simplifiée des réseaux d'eau résiduaire par station ou filière. L. : Lycée. C. : Clinique	7
Figure 3 : Dispositif de boîte à vide	9
Figure 4 : LC-MS/MS Quantum Access Max équipée	11
Figure 5 : Concentrations journalières (ng/L) des stupéfiants quantifiables dans les eaux brutes de la filière 1 de la station de Dillon	12
Figure 6 : Concentrations journalières (ng/L) des stupéfiants quantifiables dans les eaux brutes de la filière 2 de la station de Dillon	14
Figure 7 : Concentrations journalières (ng/L) des stupéfiants quantifiables dans les eaux brutes de la station de Pointe des Nègres	15
Figure 8 : Concentrations journalières (ng/L) des stupéfiants quantifiables dans les eaux brutes de la station de Godissard	16
Figure 9 : Concentrations journalière (ng/L) en morphine sur les quatre filières ou stations suivies	17
Figure 10 : Concentration (ng/L) en cocaïne et métabolites sur les quatre stations ou filières	18
Figure 11 : Concentrations journalières (ng/L) en cocaïne, benzoylecgonine et ecgonine methyl ester sur les quatre filières ou stations suivies	19
Figure 12 : Concentrations journalières (ng/L) en THC-COOH sur les quatre les filières ou stations suivies	20
Figure 13 : Quantités journalières (g) des stupéfiants quantifiables dans les eaux brutes de la filière 1 de la station de Dillon	22
Figure 14 : Quantités journalières (g) des stupéfiants quantifiables dans les eaux brutes de la filière 2 de la station de Dillon	23
Figure 15 : Quantités journalières (g) des stupéfiants quantifiables dans les eaux brutes de la filière 2 de la station de Pointe des Nègres	24
Figure 16 : Quantités journalières (g) des stupéfiants quantifiables dans les eaux brutes de la filière 2 de la station de Godissard	24
Figure 17 : Boites à moustache des quantités journalières (g) de stupéfiants dans les eaux brutes des quatre stations et filières	25
Figure 18 : Diagramme en boite à moustache des concentrations en stupéfiants dans les eaux usées brutes de Fort-de-France et rapportées dans Pal et al. (2012)	27

<i>Figure 19 : Diagramme en boîte à moustache de la concentration en stupéfiants dans les eaux brutes de 25 stations d'épuration de France</i>	30
<i>Figure 20 : Quantités moyennes d'intrants (g) avec écart-type en molécules quantifiées (BZE : benzoylecgonine et EME : ecgonine methyl ester) en fonction de l'activité des jours impliqués pour la station de Dillon 1</i>	33
<i>Figure 21 : Quantités moyennes d'intrants (g) avec écart-type en molécules quantifiées (BZE : benzoylecgonine et EME : ecgonine methyl ester) en fonction de l'activité des jours impliqués pour la station de Dillon 2</i>	34
<i>Figure 22 : Quantités moyennes d'intrants (g) avec écart-type en molécules quantifiées (BZE : benzoylecgonine et EME : ecgonine methyl ester) en fonction de l'activité des jours impliqués pour la station de Pointe des Nègres</i>	34
<i>Figure 23 : Quantités moyennes d'intrants (g) avec écart-type en molécules quantifiées (BZE : benzoylecgonine et EME : ecgonine methyl ester) en fonction de l'activité des jours impliqués pour la station de Godissard</i>	35
<i>Equation 1 : Estimation de la consommation</i>	28
<i>Tableau 1 : Molécules suivies avec l'étalon analytique, le sigle et la limite de quantification (LQ) correspondants</i>	10
<i>Tableau 2 : quantité approchée (g/j) de stupéfiant acheminée durant chaque jour de l'étude dans chaque station ou filière</i>	21
<i>Tableau 3 : Concentrations comparées de stupéfiants dans les eaux usées de Fort-de-France et dans les eaux usées compilées par Pal et al. (2012)</i>	27

1. Introduction

Les stupéfiants et leurs métabolites sont la plus récente famille de polluants émergents à être recherchée. Ils contaminent l'environnement au travers des rejets urinaires, fécaux et capillaires (van Nuijs *et al.*, 2011) des consommateurs. Ils sont collectés par les réseaux d'assainissement qui peuvent aussi recevoir des apports accidentels ou intentionnels (élimination de preuves). Dans les zones de transformation (laboratoires clandestins), la contamination des eaux peut se faire par lessivage et ruissellement des sols contaminés sur les sites de raffinage (Pal *et al.*, 2011).

La détermination de leur concentration dans les eaux usées est un outil d'évaluation de l'impact écotoxicologique de ces molécules sur le milieu aquatique (colonne d'eau, sédiment, biotes). Les stupéfiants dans l'environnement n'ont été à ce jour recherchés qu'en Europe continentale et en Amérique du Nord, pour des pays et territoires membres de l'OCDE, et avec une intensité proportionnelle au niveau de vie moyen : suivre les eaux usées implique aussi un niveau de raccordement significatif. Le jeu de données est relativement lacunaire et ne permet que d'esquisser essentiellement la contamination des agglomérations urbaines aisées d'Europe de l'Ouest, des USA et du Canada.

L'intérêt du suivi des stupéfiants y a démontré son utilité pour :

- Comprendre le devenir de ces molécules dans l'environnement (sorption, dégradation, ruissellement, lessivage...),
- La détermination du stress écotoxicique imposé aux biotes exposés et ses manifestations (altération du génome, immunodépression, activité enzymatique...),
- L'estimation indirecte de la consommation d'une population par le procédé dit de « l'épidémiologie des égouts »,
- L'évaluation de l'efficacité des techniques d'épuration des usines d'eau potable (du fait de la contamination des eaux de surface) et des stations de traitement des eaux usées, tant pour cette famille de molécules que pour des parentes d'intérêt.

Depuis trois ans, l'Observatoire Européen des Drogues et Toxicomanies (*European Monitoring Centre for Drugs and Drug Addictions*, EMCDDA) propose aux organismes

compétents de se joindre, sur la base du volontariat, à une initiative permettant de suivre la contamination des eaux usées brutes dans l'Union Européenne grâce à un protocole similaire et une expérience synchronisée validant l'inter-comparaison.

Ce suivi, effectué en continu sur une semaine, doit permettre de déterminer la typologie de la consommation des stupéfiants en fonction des diversités culturelles et sociologiques de l'Europe. Le protocole vise notamment à ségréguer la consommation régulière de la consommation de loisir en discriminant des périodes chômées (jours fériés, fin de semaine) des jours travaillés : en effet, le suivi des eaux usées permet un suivi de la consommation différé de 8 heures.

Dans l'objectif de déterminer la quantité de stupéfiants transitant par ses installations et les modalités des apports, ODYSSI a souhaité que le groupe de recherches BIOSPHERES de l'EA929 (AIHP-GEODE) de l'Université des Antilles et de la Guyane prenne en charge l'étude SENAU sur la base du protocole proposé par l'EMCDDA.

1.1 Les différentes molécules impliquées

Les stupéfiants sont de quatre catégories, en fonction de leur origine végétale ou chimique :

-Les dérivés cannabiques : Le Δ-9-tétrahydrocannabinol ou THC est obtenu des diverses variétés de chanvre *Cannabis sativa*, *C. indica* et *C. afghanica* ou par synthèse (« marinol » à visée thérapeutique). Il se dégrade par oxydation en cannabinol (CBN), aux propriétés sédatives. Le cannabidiol (CBD) est un co-produit du THC et présente également des propriétés sédatives : son statut va diverger entre un usage psychiatrique (traitement de la schizophrénie...) et une inscription aux annexes des produits stupéfiants (Canada).

De cette catégorie, seul le THC sera suivi dans le cadre de l'étude SENAU par le truchement du 11-nor-Δ-9-hydroxytétrahydrocannabinol (THC-COOH), son principal métabolite.

-Les dérivés opiacés : Ils dérivent du latex du *Papaver somniferum* et plus précisément de la morphine qu'il contient. Excepté l'opiomanie directe mais également l'usage de la morphine, notamment comme antalgique en usage thérapeutique encadré, les dérivés opiacés sont relatifs à l'héroïne. L'un de ses synonymes, diacétylmorphine, illustre sa nature semi-synthétique : il s'agit de morphine deux fois acétylée. L'héroïne se dégrade donc en monoacétylmorphine : la perte de l'acétylation induit donc deux molécules chirales, toutes deux ayant des effets psychotropes -mais plus marqués pour la 6-monoacétylmorphine (Guéniat & Esseiva, 2005).

Dans le cadre l'étude SENAU, l'héroïne, la morphine et la 6-monoacétylmorphine seront suivies.

-Cocaïne et métabolites : La feuille de coca *Erythroxylum coca* contient plusieurs alcaloïdes aux effets variables. La cocaïne est le plus puissant d'entre eux. Raffinée, elle peut être consommée sous cette forme ou celle du crack (sel hydrochloré de cocaïne contenant de la cocaïne vraie, fut-elle sous sa forme « base libre »). La cocaïne se métabolise dans le foie en benzoylecgonine (BZE) mais l'hydrolyse de la cocaïne mène aussi à cette même molécule (Cone *et al.*, 1995). Norcocaïne et ecgonine methyl ester sont d'autres métabolites directs de la cocaïne quoique moins fréquents que la BZE. Le cocaéthylène, quant à lui, est produit en cas de consommation croisée d'alcool et de cocaïne.

Cocaïne, BZE, norcocaïne, ecgonine methyl ester et cocaéthylène sont suivis (Figure 1).

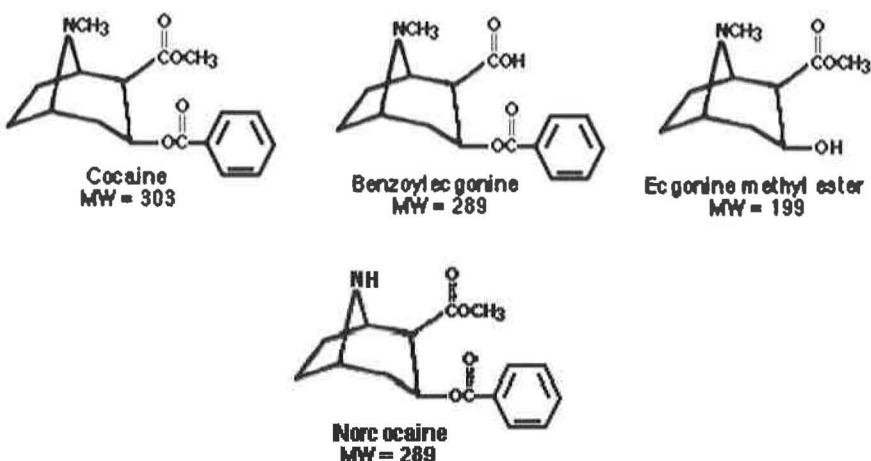


Figure 1 : Formules topologique de la cocaïne et de ses métabolites. MW : masse molaire (g).

-Amphétamines : Dérivées des usages pharmaceutiques ou psychostimulants, l' α -méthyl-phényléthanamine ou « *speed* » et la 3,4-méthylène-dioxy-N-méthylamphétamine (MDMA) ou « *ecstasy* » sont reconnues comme stupéfiants depuis 1971 tandis que la méthamphétamine *N*-methyl-1-phenylpropan-2-amine ou « *crystal* » n'a qu'un usage stupéfiant. Le 3,4-methylenedioxyamphetamine (MDA) est également présent dans l'*ecstasy* tandis que le 3,4-methylenedioxy-N-ethylamphetamine (MDEA, ou « *Eve* ») est d'usage indépendant et plus confidentiel.

Amphétamine, méthamphétamine, MDMA, MDA et MDEA sont suivies dans le cadre de l'étude SENAU.

-Traitements de substitution : Utilisées pour le sevrage de l'héroïne, la buprénorphine (*Subutex*) et la méthadone (ainsi que son métabolite primaire, le 2-éthylidène-1,5-diméthyl-3,3-diphénylpyrrolidine ou EDDP) sont suivies.

1.2. Les différentes stations d'épuration et filières suivies

Dans le cadre de cette étude, seules les eaux brutes sont analysées. Elles sont issues de trois stations d'épuration dont une comporte deux filières (Figure 2). Le niveau de charge des quatre sites a été estimé à partir du rapport annuel 2010 d'Odyssi. Entretemps, la population résidente du secteur CACEM a plutôt décrue mais il semble légitime de considérer la population desservie et assainie par l'ensemble du réseau Odyssi comme stable.

Il s'agit de :

- ***La station de Dillon, filière 1***, collecte les eaux usées du quartier Dillon et de son stade, de la partie basse du quartier de Volga, du complexe portuaire, des abords du canal Alaric, de la partie basse du quartier de Sainte Thérèse, de la route de Chateaubœuf, de la moitié des effluents du complexe hospitalier de la Meynard, du foyer de l'Espérance et du quartier de Voie de Ville.

Cette filière sera dénommée « Dillon 1 » dans la présente étude.

La capacité totale de la station est de 25 000 équivalents habitants (EH) et son bassin d'usage est d'environ 20 000 EH, sous réserve de la densification sur le secteur depuis 2007 (date de l'étude). En considérant les données du rapport annuel 2010 qui indiquent pour Dillon 1 une DBO5 de 510Kg/J et 60g/J par EH, la charge de la filière serait de 8 500 EH. La station de Dillon 1 ne semble pas menacée de saturation dans l'immédiat.

- ***La station Dillon, filière 2***, collecte le cœur de ville de Fort-de-France soit un triangle partant de la partie haute du quartier Texaco au quartier Citron et au début de la montée vers Balata puis aboutissant au quartier Volga. Le secteur considéré inclue donc le cœur historique de Fort-de-France, les quartiers Trenelle, Almadi et Sainte Thérèse, la partie récente (résiduairement la plus conséquente) de la clinique Saint Paul et le Lycée Schoelcher. La moitié des eaux du complexe hospitalier de la Meynard est aussi dirigée vers la filière 2 de Dillon, de même que ceux de Rivière Roche, Etang Zabricot et Jambette.

Cette filière sera dénommée « Dillon 2 » dans la présente étude.

La station d'épuration est la plus importante du dispositif, avec 60 000. En considérant les données du rapport annuel 2010 d'Odyssi qui indiquent pour Dillon 2 une DBO5 de 992Kg/J et 60g/J par EH, la charge de la filière serait de 16 533 EH.

- ***La station de Pointe des Nègres*** réceptionne les eaux usées de l'ensemble de la ville de Schoelcher sauf le quartier Fond Lahaye. Elle traite le secteur foyalais situé à droite en descendant la route de Didier jusqu'aux confins de Schoelcher, incluant la clinique Sainte Marie, le complexe éducatif de Cluny et le campus universitaire de Schoelcher. Le périmètre allant du quartier foyalais de Clairière jusqu'à la côte (partie basse du

quartier de Texaco) d'une part, et jusqu'aux frontières communales avec la ville de Schoelcher d'autre part, est aussi tributaire de la station de Pointe des Nègres –ce qui comprend notamment la partie ancienne de la clinique Saint Paul et le lycée Bellevue. En considérant les données du rapport annuel 2010 qui indiquent pour la station de Pointe des Nègres une DBO5 de 1144Kg/J et 60g/J par EH, la charge du site serait de 19 066 EH, ce qui correspond davantage à la démographie et au taux de raccordement du secteur concerné.

- ***La station de Godissard*** est dévolue au quartier Godissard et à ses alentours immédiats : Berges de Briant, Ravine Blanche, Morne Venté, Précard et Fond Sinistré. En considérant les données du rapport annuel 2010 qui indiquent pour la station de Godissard une DBO5 de 191,6Kg/J et 60g/J par EH, soit une charge moyenne de 3 193 EH.

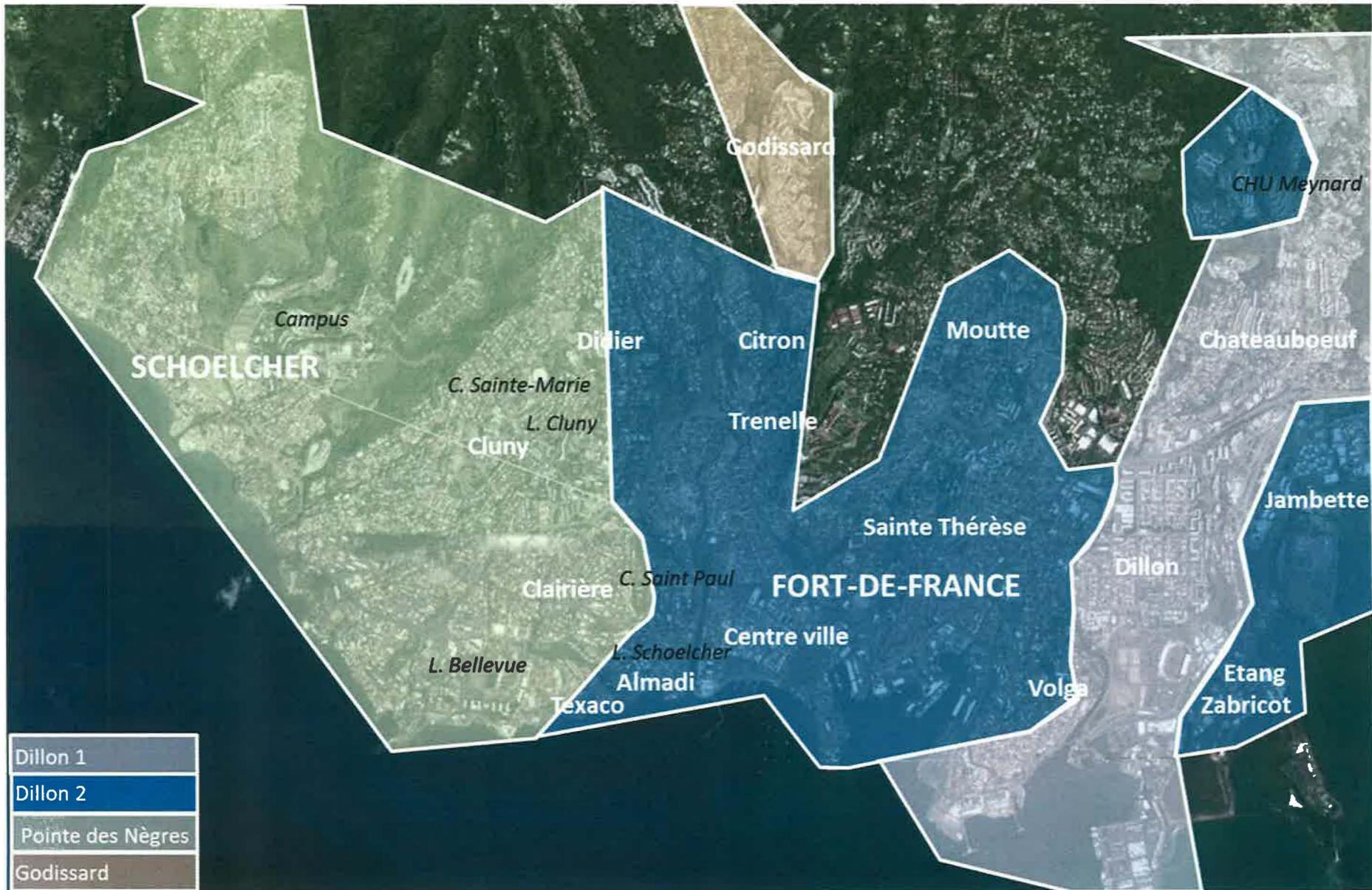


Figure 2 : Distribution simplifiée des réseaux d'eau résiduaire par station ou filière. L. : Lycée. C. : Clinique.

2. Matériel et Méthodes

Le protocole de prélèvement a été réalisé conjointement avec les équipes d'ODYSSI tandis que l'acheminement, l'extraction, la purification et l'analyse l'ont été en concertation ou avec le groupe de recherche « Santé Publique - Environnement » de l'Université Paris Sud/UMR CNRS 8079.

Brièvement, le protocole consiste en un prélèvement journalier d'eau brute par automate réfrigéré (4°C) asservi au débit. L'échantillon journalier est congelé en attendant d'être filtré puis extrait sur cartouche, évaporé à sec sous flux d'azote, repris avec un solvant d'injection et analysé.

2.1. Prélèvement

Les prélèvements ont été réalisés du 18 au 24 mai 2013, correspondant aux prélèvements automatisés dans les eaux résiduaires brutes à partir du 17 mai 14h00. Les heures de récupération des prélèvements ont été de 10h00 à 11h00 du 18 au 20 mai. Les prélèvements ont ensuite été effectués de 14h00 à 15h00 jusqu'au 22 mai inclus. Le 23 et 24 mai, ils ont été de nouveau réalisés de 10h00 à 11h00.

Les jours chômés (fin de semaine et fériés) inclus dans l'expérience correspondaient au samedi 18, dimanche 19, lundi 20 (Pentecôte) et mercredi 22 mai (abolition de l'esclavage en Martinique).

La station d'épuration de la Pointe des Nègres n'a pu être exploitée les 18 et 19 mai (samedi et dimanche). Le conditionnement non conforme des échantillons de Dillon 1 et 2 pour le premier jour de prélèvement induisent leur retrait de la présente analyse.

2.2. Produits et équipements

Les prélèvements asservis au débit ont été réalisés grâce à des préleveurs automatiques Endress & Hauser ASP2000 (Huningue, France).

Les échantillons journaliers étaient de 750mL d'eau brute, conditionnés dans des flacons de polyéthylène (1L) fournis par Bioblock (Illkirch, France).

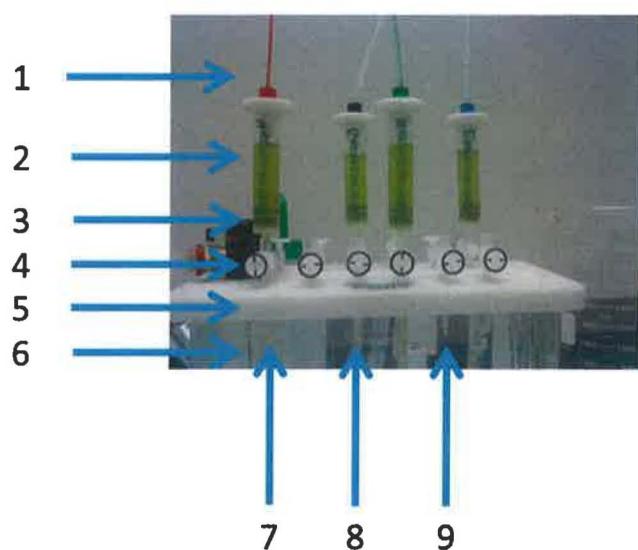
Les étalons analytiques (Tableau 1) ont été fournis par LGC Standards (Molsheim, France). Méthanol et acétonitrile, tous deux de qualité HPLC (« Hypersolv Chromanorm »), l'acide formique et le formate d'ammonium (« Normapur ») furent fournies par VWR (Fontenay-sous-Bois, France). L'eau ultra-pure était filtrée par osmose inverse (Milli-RO) puis purifiée avec système de purification Milli-Q Plus (Millipore SAS, Molsheim, France).

2.3. Protocole expérimental

L'échantillon, après avoir été épuré des particules et des colloïdes les plus gros sur un filtre en fibre de verre de porosité 1mm (GF/B Whatman), est scindé en trois volumes de 200mL, chacun dopé avec 250µL d'étalons internes deutérés et l'un d'entre eux dopé doublement pour compléter la sécurité analytique par la méthode de l'ajout dosé. Après avoir conditionné les cartouches d'extraction en phase solide Oasis HLB (500mg/6mL) avec deux fois 5mL de méthanol pour HPLC puis deux fois 5mL d'eau ultra-pure, l'échantillon est extrait puis les cartouches sont séchées 30 minutes et congelées. Elles sont éluées à l'aide de 2 fois 5 mL de méthanol pour HPLC contenant 2% d'acide formique (Figure 3) puis l'éluat est séché à sec sous flux d'azote et repris avec 500mL de méthanol.

Tous les extraits sont conservés à -20°C et dans l'obscurité jusqu'à analyse.

Figure 3 : Dispositif de boîte à vide. (1) tuyau pourvoyeur de solvant, le cas échéant, (2) échantillon liquide, (3) résine d'extraction conditionnée d'usine dans chaque cartouche, (4) vanne de réglage du débit d'extraction, (5) couvercle-portoir de la boîte à vide, (6) écoulement de l'éluant (ici, 2mL/min), (7) tube à essai de récupération, (8) pointe-guide souple le cas échéant, (9) écoulement du support de cartouche.



Molécules suivies	Etalons internes deutérés	Sigle	LQ (ng/L)
Héroïne	Héroïne-d9	HER	40
6-monoacétylmorphine	6-monoacétylmorphine-d3	6-MAM	40
Morphine	Morphine-d6	MOR	40
Amphétamine	Amphétamine-d6	AMP	10
Méthamphétamine	Méthamphétamine-d5	META	40
MDMA	MDMA-d5	MDMA	20
MDA	MDA-d5	MDA	20
MDEA	MDEA-d5	MDEA	20
Cocaïne	Cocaïne-d3	COC	20
Benzoylécgonine	Benzoylécgonine-d3	BZE	10
Ecgonine methyl ester	Ecgonine methyl ester-d3	EME	40
Norcocaïne		NOR	20
Cocaéthylène	Cocaéthylène-d8	CET	5
Buprénorphine	Buprénorphine-d4	BUP	40
EDDP	EDDP-d3	EDDP	5
Méthadone	Méthadone-d3	MET	10
THC-COOH	THC-COOH-d3	THC-COOH	5

Tableau 1 : Molécules suivies avec l'étalon analytique, le sigle et la limite de quantification (LQ) correspondants. Le jeu de couleur rassemble les opiacés et métabolites (couleur pavot), les amphétamines (gris pâle), les dérivés de coca (vert), les traitements de substitution (saumon) et le métabolite cannabique (kaki). Les limites de quantification (LQ) sont indiquées en ng/L. A défaut d'un étalon deutéré pour la norcocaïne, sa LQ est extrapolée de celle de la cocaïne.

2.4. Protocole analytique.

L'analyse chromatographique a été réalisée sur LC-MS/MS Quantum Access Max (triple quadrupôle) équipé du logiciel Xcalibur, du jeu de pompes Thermo Accela, du passeur d'échantillons Accela (ensemble fourni par ThermoFisher Scientific, Courtaboeuf, France) et d'une colonne HPLC Xbridge Phenyl 3.5mm (3mm x 150mm) fournie par Waters (Guyancourt, France) (Figure 4). 5µL de chaque extrait a été élué au débit de 0,4mL/min par un mélange d'acétonitrile et de tampon d'acide formique 5mM (pH 4) au programme suivant

(pourcentage d'acétonitrile) : 0-3 minutes, 2% ; 3-22 minutes, rampe croissante jusqu'à 90% ; 22-24 minutes, 90% ; 24-24.5 minutes, rampe décroissante jusqu'à 2% ; 24.5-30 minutes, 2%. La spectrométrie a été réalisée suivant le mode d'ionisation positive de l'electrospray (voltage capillaire : 2,5kV, température de la source : 300°C, température d'élimination des solvants : 300°C, débit des gaz d'élimination des solvants : 800L/h) pour tous les composés sauf le THC-COOH où le mode d'ionisation a été négatif (-2,5kV, autres paramètres inchangés).



Figure 4 : LC-MS/MS Quantum Access Max équipée

3. Résultats

Les concentrations en dérivés et métabolites opiacés (morphine exceptée), en amphétamines, en métabolites de la cocaïne norcocaine et cocaéthylène et en traitements de substitution se sont avérées inférieures aux limites de détection. Dans les tableaux qui suivront, ces molécules seront exclues pour faciliter la lecture des données. Néanmoins, l'absence de ces stupéfiants ou assimilés sera discuté ci-après

3.1. Concentration par site

3.1.1. Dillon 1

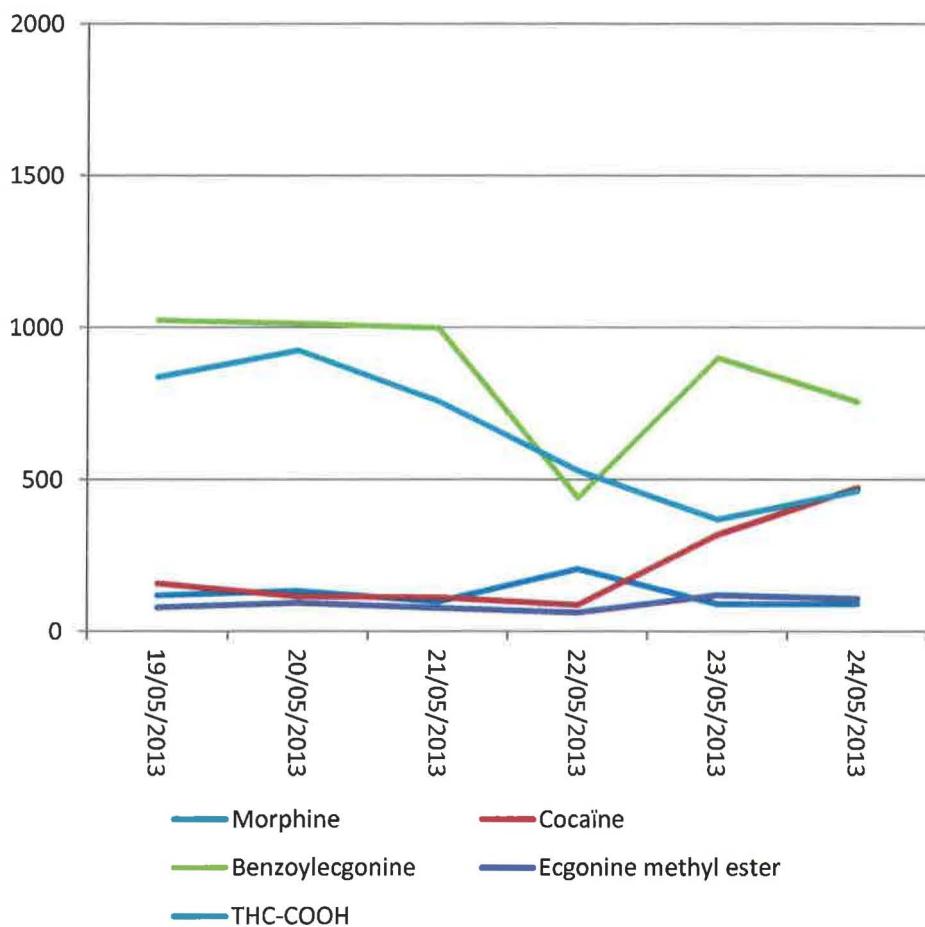


Figure 5 : Concentrations journalières (ng/L) des stupéfiants quantifiables dans les eaux brutes de la filière 1 de la station de Dillon

Les eaux résiduaires présentent une concentration moyenne en **morpheine** de 123 ± 44 ng/L. La concentration journalière évolue entre 90 et 135ng/L sauf le 22 mai (206ng/L).

La concentration en **cocaïne** fluctue peu mais toujours à la baisse du 19 au 22 mai : la concentration journalière est divisée par deux (158 à 88ng/L). Le 23 et 24 mai, la concentration croît ensuite régulièrement et significativement jusqu'à 473,5ng/L. Ces évolutions limitent la représentativité de la concentration moyenne de cocaïne (211 ± 153 ng/L). Les concentrations du métabolite principal de la cocaïne, la **benzoylecgonine**, ont été très stables jusqu'au 22 mai (proximes de 1 µg/L) où la concentration est divisée par deux (434ng/L). La concentration augmente ensuite jusqu'à des niveaux intermédiaires (entre 750 et 900ng/L).

La concentration journalière d'**ecgonine methyl ester** évolue en parallèle de la benzoylecgonine entre 63 et 121ng/L (Figure 5). Sa concentration moyenne sur la période considérée est de 91 ± 21 ng/L.

Le **THC-COOH** présente une diminution pour l'ensemble de l'expérience, passant d'un plateau d'environ 900ng/L (857ng/L le 19 puis 925ng/L le lendemain) à un plateau autour de 400ng/L (369ng/L le 23 mai et 462ng/L le 24 mai).

3.1.2. Dillon 2

Les concentrations journalières des eaux résiduaires de Dillon 2 évoluent entre 56 et 212ng/L, pour une concentration moyenne en **morpheine** de 111 ± 57 ng/L.

La concentration en **cocaïne** varie beaucoup, passant de 693ng/L à 1750ng/L (maximum de l'ensemble de l'étude) en deux jours mais baisse jusqu'à 322ng/L en autant de temps (Figure 6). La concentration moyenne de cocaïne (930.69 ± 580 ng/L) en est donc peu utile.

Le métabolite principal de la cocaïne, la **benzoylecgonine**, a été quantifié à des concentrations irrégulières mais fortes : culminant à 2713ng/L, elles avoisinent 1500ng/L. La concentration moyenne est de 1887 ± 602 ng/L. Paradoxalement, l'évolution de la BZE elle précède celle de la cocaïne, qui est pourtant sa molécule-mère.

La concentration journalière d'**ecgonine methyl ester** évolue en parallèle de la benzoylecgonine entre 120 et 302ng/L pour une concentration moyenne de 242 ± 85 ng/L.

Les concentrations en **THC-COOH** diminuent sur l'ensemble de l'expérience jusqu'à des concentrations en fin d'étude divisées par deux par rapport à celles du début : de 621ng/L le 19 mai à 268ng/L le 23. En conséquence, la concentration moyenne a été de 398 ± 124 ng/L.

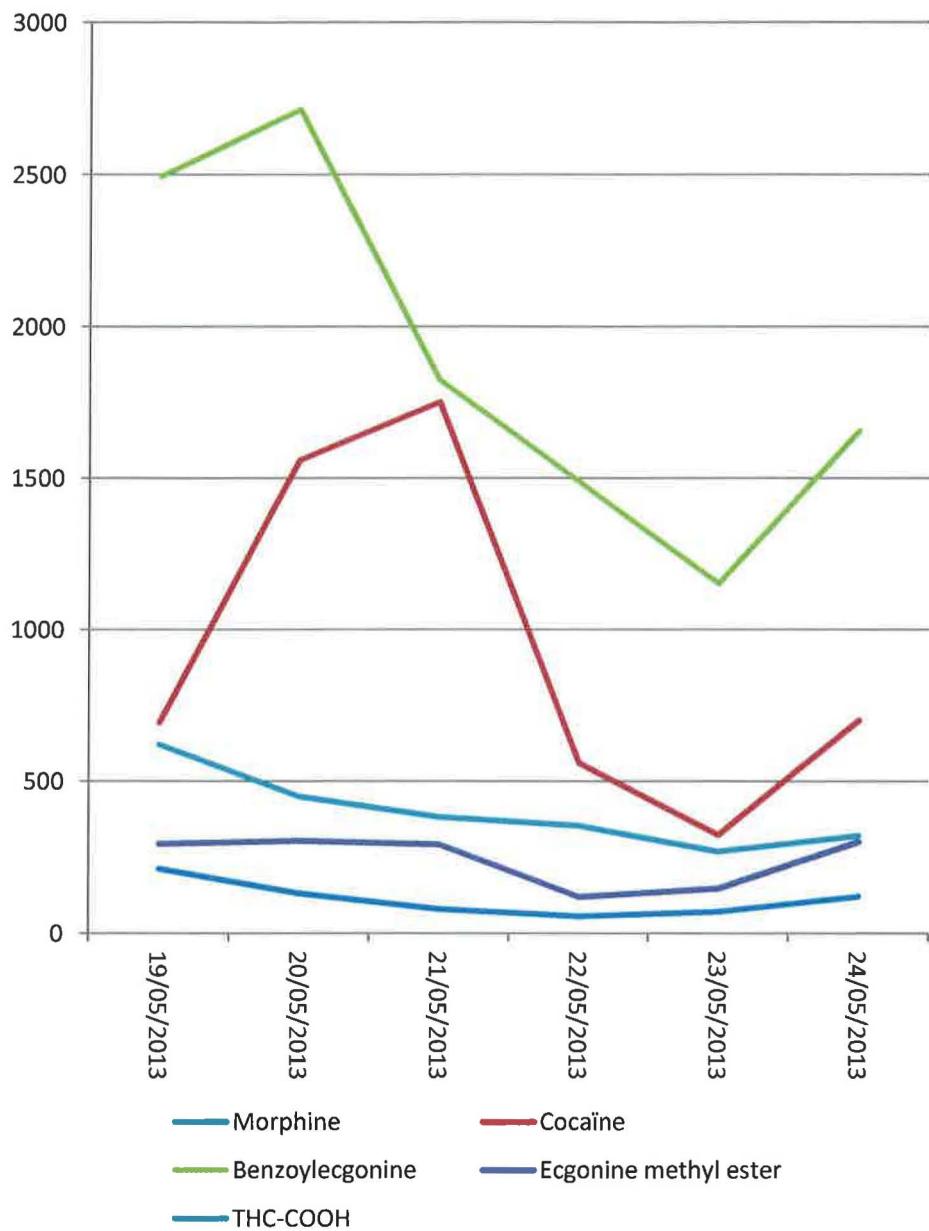


Figure 6 : Concentrations journalières (ng/L) des stupéfiants quantifiables dans les eaux brutes de la filière 2 de la station de Dillon

3.1.3. Pointe des Nègres

En préambule, il convient de noter la relative brièveté de l'expérience (pour Pointe des Nègres, 5 jours au lieu de 7) qui peut renforcer une impression trompeuse de pertinence.

Les eaux résiduaires présentent une concentration moyenne en **morphine** de 439 ± 137 ng/L.

La concentration journalière évolue entre 253 ng/L et 80 ng/L sans montrer de tendance.

La concentration en **cocaïne** évolue de même, de 554 ng/L le 20 mai à 208 ng/L. La concentration moyenne présente donc une variabilité importante (439 ± 137 ng/L).

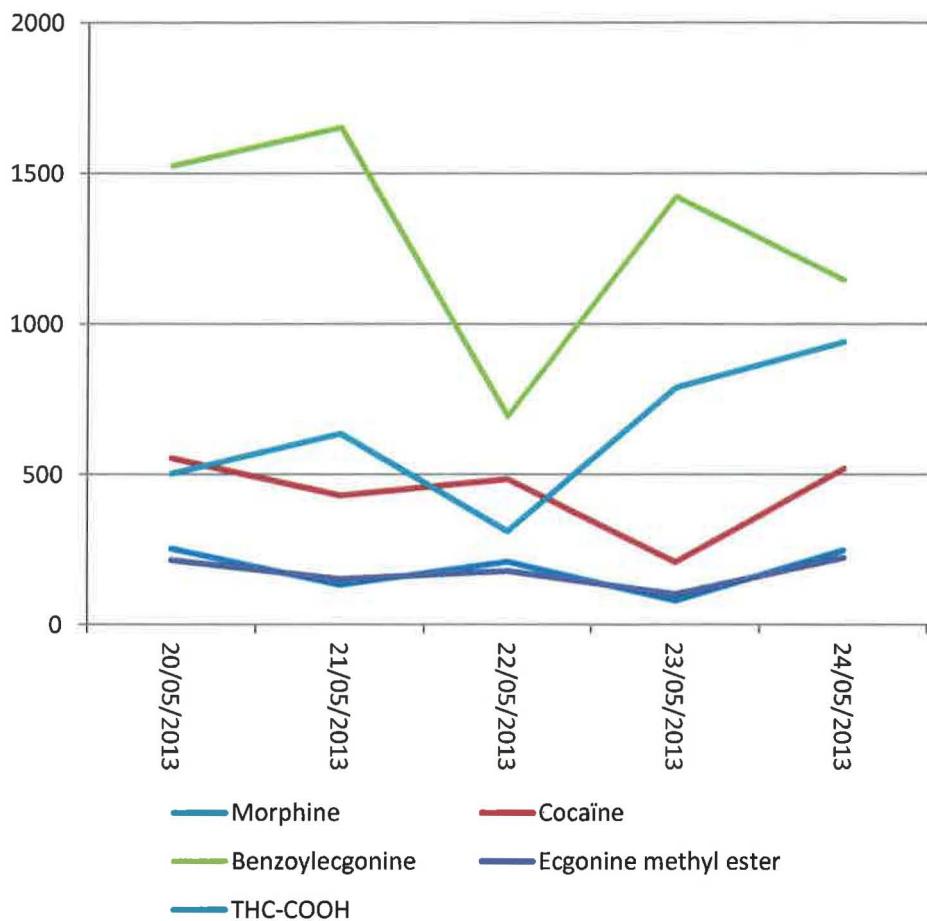


Figure 7 : Concentrations journalières (ng/L) des stupéfiants quantifiables dans les eaux brutes de la station de Pointe des Nègres

Le métabolite principal de la cocaïne, la **benzoylecgonine**, présente un plateau autour de 1600ng/L (20 et 21 mai) puis un autre autour de 1200ng/L (Figure 7) séparés par une nette baisse le 22 mai (692 ng/L).

La concentration journalière d'**ecgonine methyl ester** évolue entre 101 et 223ng/L pour une concentration moyenne de 174 ± 50 ng/L.

L'évolution de la concentration en **THC-COOH** est proche de la tendance de la benzoylecgonine : le 22 mai s'observe une baisse forte, à 310ng/L alors que les autres valeurs sont comprises entre 503 et 940ng/L pour une concentration moyenne de 635 ± 245 ng/L.

3.1.4. Godissard

Les eaux résiduaires présentent une concentration moyenne en **morphine** de 150 ± 57 ng/L. La concentration journalière évolue entre 224ng/L et 57 dans une tendance qui sera observée pour toutes les molécules : une décroissance progressive des concentrations journalières jusqu'au quart de celles-ci pour les stupéfiants jusqu'au 23 mai, puis une amorce de remontée.

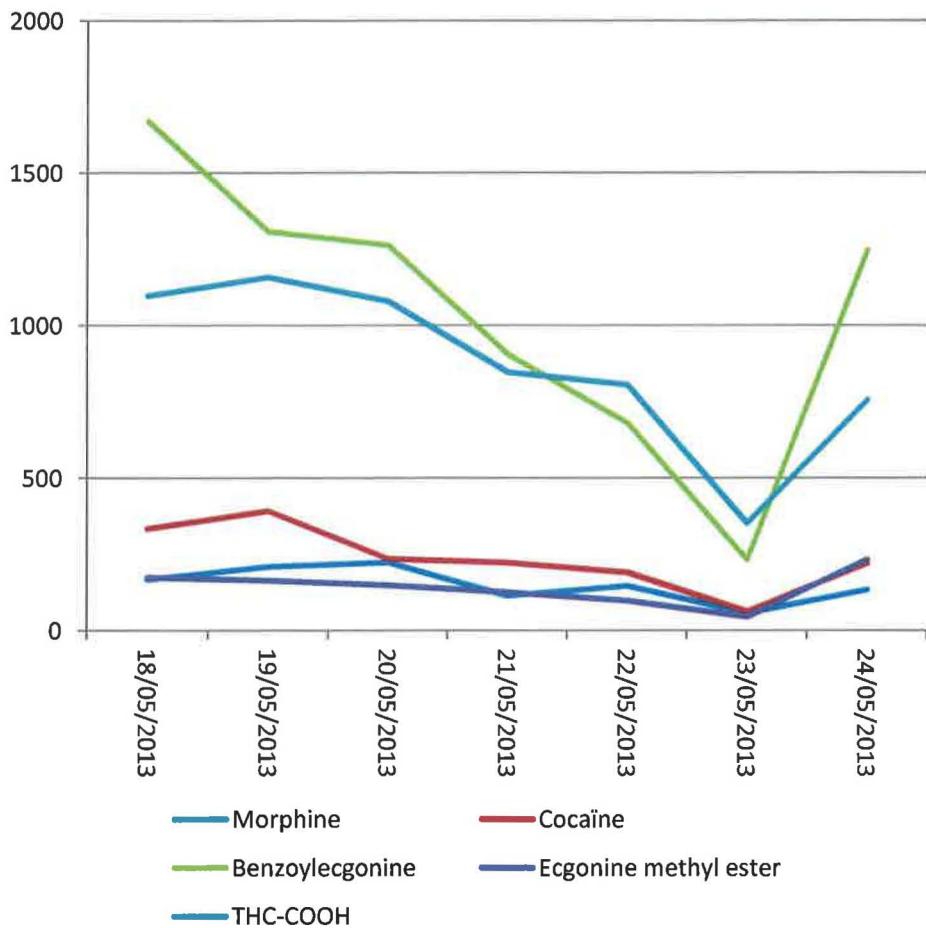


Figure 8 : Concentrations journalières (ng/L) des stupéfiants quantifiables dans les eaux brutes de la station de Godissard

La concentration en **cocaïne** suit cette logique, passant de 392ng/L le 19 mai à 64ng/L. La concentration moyenne présente donc une variabilité importante (237 ± 105 ng/L). La **benzoylegonine** de même : de 1669ng/L à 233ng/L (concentration moyenne 1043 ± 476 ng/L). La concentration journalière d'**ecgonine methyl ester** évolue en parallèle de la benzoylegonine entre 174 et 46ng/L pour une concentration moyenne de 141 ± 60 ng/L. L'évolution de la concentration en **THC-COOH** est conforme à la tendance générale (Figure 8) : de 1158 à 352ng/L (concentration moyenne de 870 ± 278 ng/L).

3.2. Concentration par groupe de stupéfiants

3.2.1. Morphine

Les concentrations en morphine évoluent entre 57 et 253ng/L. Il n'est pas possible de distinguer une tendance spécifique de la consommation de morphine qui serait esquissée sur plusieurs stations (Figure 9). Godissard ne présente pas des concentrations inférieures aux trois autres stations. Il s'agit pourtant de la seule à ne pas présenter de structure hospitalière sur son bassin d'usage (cf. page 28).

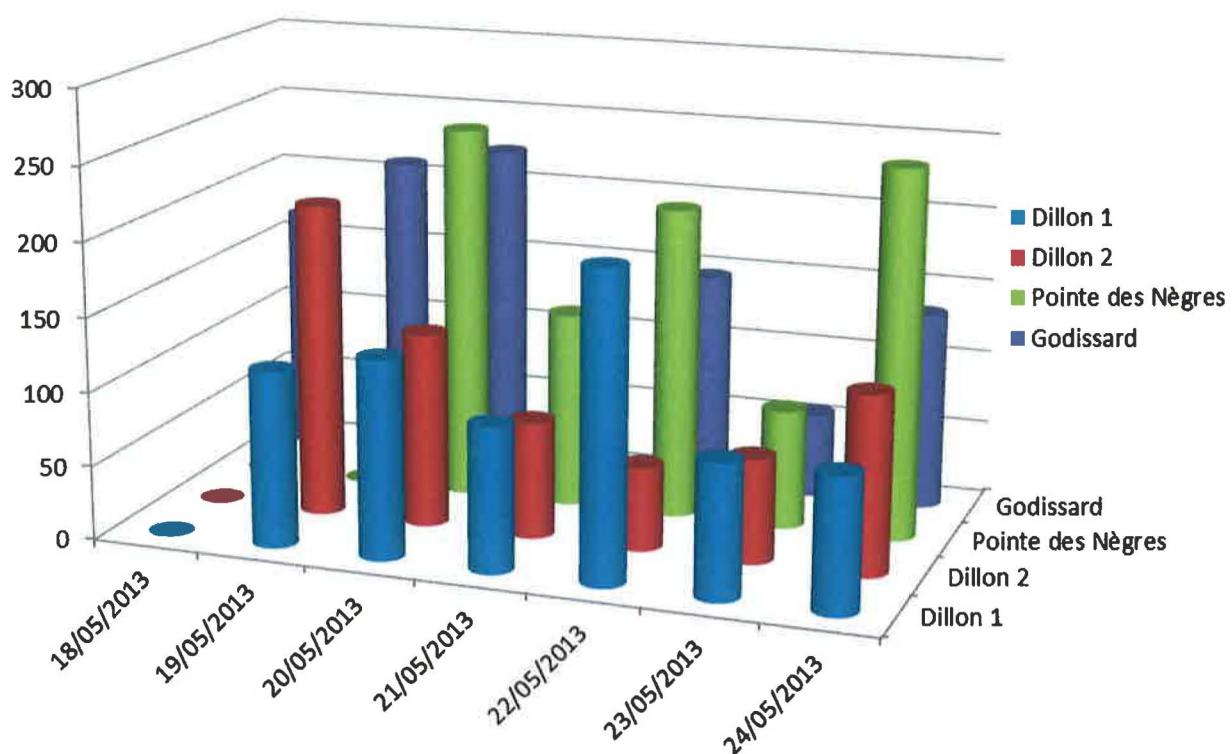


Figure 9 : Concentrations journalière (ng/L) en morphine sur les quatre filières ou stations suivies.

3.2.2. Cocaïne et métabolites

La filière la plus contaminée, environ deux fois plus que les autres (trois fois pour la cocaïne), est la filière 2 de Dillon.

Indifféremment des stations ou des filières, la concentration en benzoylecgonine est toujours supérieure à la somme des deux autres molécules quantifiées (cocaïne et EME) (Figure 10).

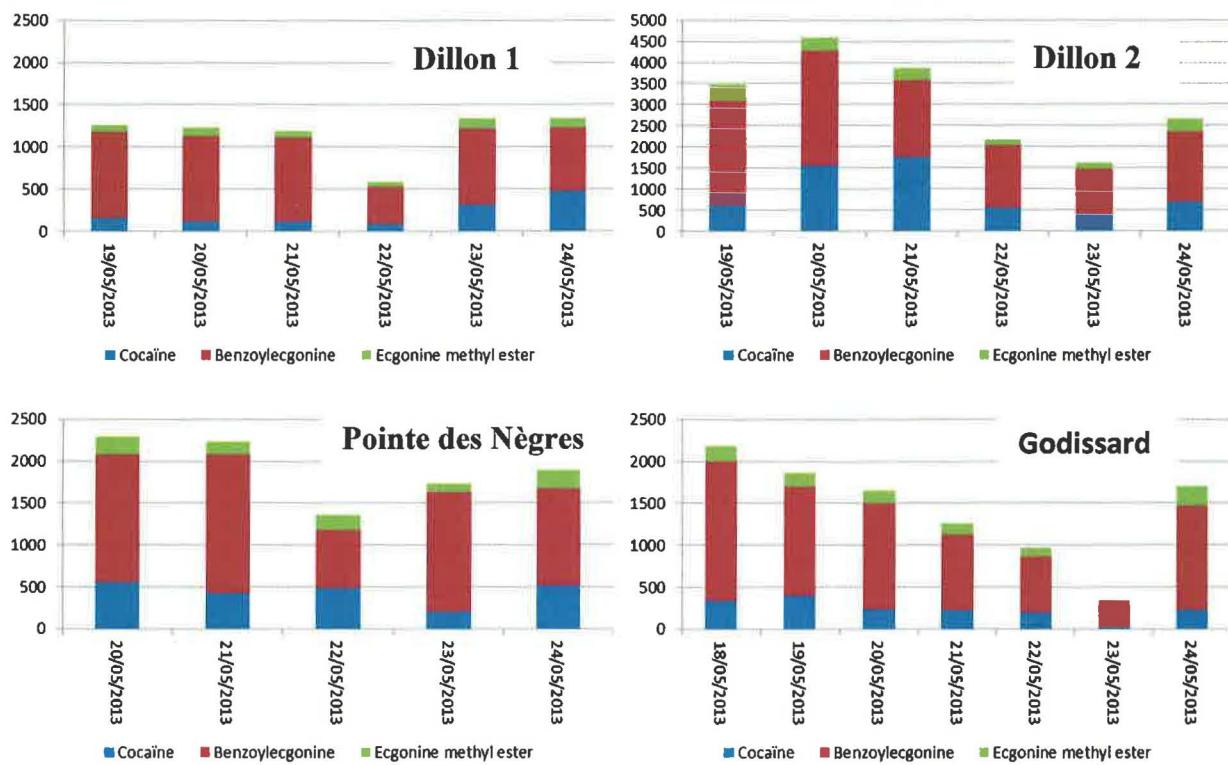


Figure 10 : Concentration (ng/L) en cocaïne et métabolites sur les quatre stations ou filières.

La cocaïne, la benzoylecgonine et l'ecgonine methyl ester ne présentent pas de tendance commune à plusieurs stations ou filière tout comme elles n'ont pas de tendance conjointe plus marquée entre elles qu'avec les autres molécules dans les résultats par station (Figure 11).

Il est néanmoins possible, en utilisant la corrélation de rang de Spearman pour $\alpha=0.05$, de constater que la variation de concentration en cocaïne et benzoylecgonine sont modérément affines ($\rho=0.71$) à Dillon 2 et très affines ($\rho=0.93$) à Godissard. Cocaïne et ecgonine methyl ester sont globalement plus affines car une corrélation de rang est toujours trouvée, de faible (Godissard, $\rho=0.6$ ou Dillon 2, $\rho=0.66$) à très forte ($\rho=0.89$ à Dillon 1 et $\rho=0.9$ à Pointe des Nègres). Mais les deux métabolites quantifiés ne sont entre eux que modérément affins à Dillon 2 ($\rho=0.77$) et Godissard ($\rho=0.79$).

Ce constat peut être étendu à l'échelle moléculaire en comparant les jeux de données entre stations pour une même molécule. Ainsi ne peut-on trouver qu'une corrélation faible dans l'évolution des concentrations journalières en cocaïne de Godissard avec Pointe des Nègres et modérée avec Dillon 2 (respectivement $r=0.6$ et $r=0.7$), les autres comparaisons traduisant des séries non corrélées.

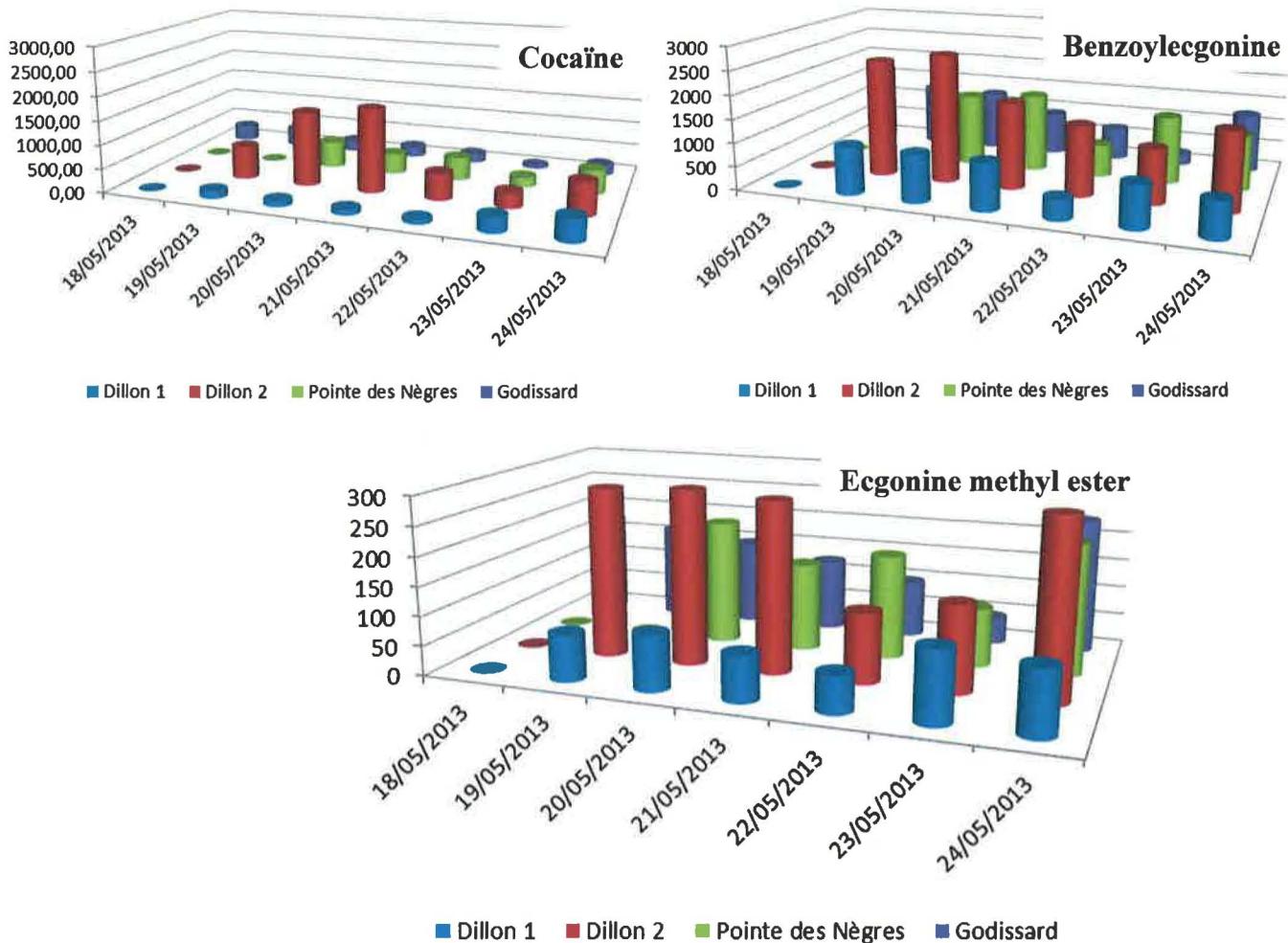


Figure 11 : Concentrations journalières (ng/L) en cocaïne, benzoylecgonine et ecgonine methyl ester sur les quatre filières ou stations suivies

3.2.3. THC-COOH

Les variations de concentrations journalières de THC-COOH présentent des affinités très élevées (corrélation de rang de Spearman, $\alpha=0.05$) entre Dillon et Dillon 2 mais également avec Godissard (dans les deux cas $r=0.94$). Entre Godissard et Dillon 2, la corrélation est parfaite ($r=1$). Néanmoins, les concentrations sont sensiblement dans la même enveloppe, entre 500 et 1000ng/L : Dillon 2, qui présente des concentrations doubles à triples en cocaïne et métabolites, ne présente pas cette singularité pour le THC (Figure 12).

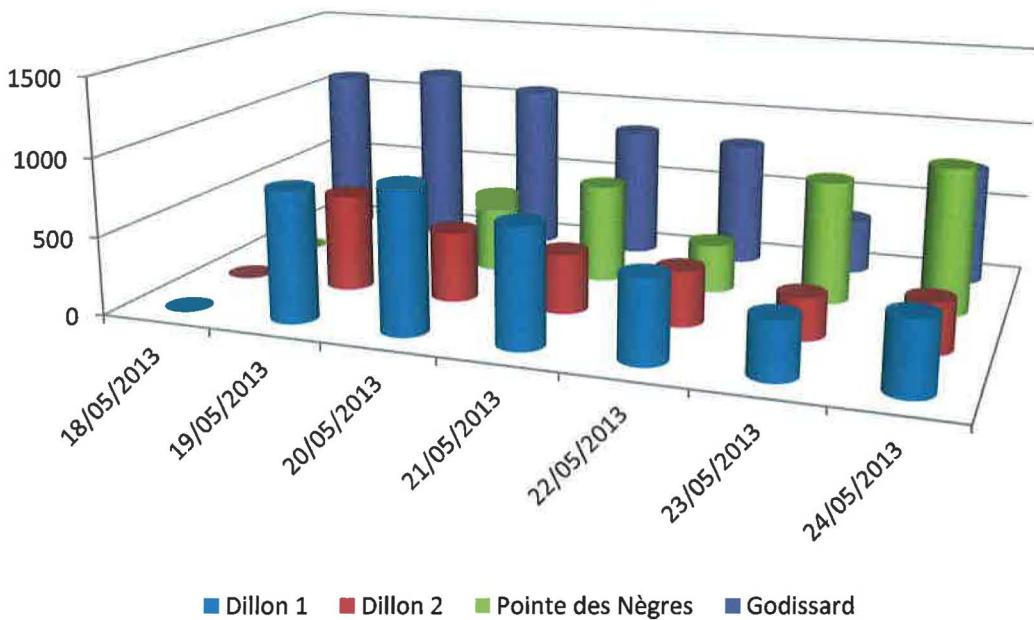


Figure 12 : Concentrations journalières (ng/L) en THC-COOH sur les quatre les filières ou stations suivies

3.3. Quantité par station

Remarques liminaires :

- Les volumes d'eau brute incidente par station ont été fournis par Odyssi pour l'ensemble de l'étude sur la base du suivi journalier. Les volumes correspondent donc à des valeurs sur 24 heures mais acquis pour 7H du jour J à 7H du jour J+1, ce qui ne correspond pas aux horaires de prélèvement. Ainsi, les quantités fournies ne seront-elles que des valeurs approchées.
- Il est possible, à partir des données qui suivront, de penser pouvoir établir une consommation par nombre d'habitants suite au calcul de l'EH de chaque station. Tout d'abord, tel n'est pas l'objet de la présente étude car Odyssi n'a pas vocation à générer de tels résultats. Ensuite, il faut se garder d'une telle simplification : la consommation par habitant implique de connaître d'autres paramètres comme le taux d'excrétion des molécules.

	g/j	Volume (m³)	Morphine	Cocaïne	BZE	EME	THC
							COOH
Dillon 1	19 mai	4392	0,52	0,69	4,50	0,35	3,68
	20 mai	4392	0,59	0,51	4,45	0,42	4,06
	21 mai	3720	0,36	0,42	3,71	0,29	2,82
	22 mai	3946	0,81	0,35	1,74	0,25	2,09
	23 mai	3610	0,33	1,15	3,25	0,44	1,33
	24 mai	3819	0,34	1,81	2,88	0,41	1,77
Dillon 2	19 mai	9013	1,91	6,24	22,47	2,64	5,59
	20 mai	9013	1,18	14,05	24,46	2,72	4,05
	21 mai	8540	0,67	14,95	15,57	2,49	3,25
	22 mai	9512	0,54	5,32	14,14	1,14	3,36
	23 mai	9318	0,66	3,01	10,73	1,37	2,49
	24 mai	9248	1,11	6,48	15,31	2,77	2,96
Pointe des Nègres	20 mai	4251	1,08	2,35	6,48	0,91	2,14
	21 mai	3412	0,45	1,47	5,64	0,52	2,17
	22 mai	6464	1,36	3,13	4,47	1,16	2,01
	23 mai	3657	0,29	0,76	5,20	0,37	2,88
	24 mai	3038	0,76	1,58	3,48	0,68	2,85
Godissard	18 mai	790	0,13	0,26	1,32	0,14	0,87
	19 mai	1190	0,25	0,47	1,55	0,20	1,38
	20 mai	932	0,21	0,22	1,18	0,14	1,01
	21 mai	2041	0,23	0,45	1,85	0,26	1,73
	22 mai	969	0,14	0,19	0,66	0,10	0,78
	23 mai	916	0,05	0,06	0,21	0,04	0,32
	24 mai	941	0,13	0,21	1,17	0,22	0,71

Tableau 2 : quantité approchée (g/j) de stupéfiant acheminée durant chaque jour de l'étude dans chaque station ou filière.

Les quantités de stupéfiants à traiter par les stations sont résumées dans le tableau ci-dessus (Tableau 2). Cette donnée, incluant dans son calcul les volumes d'eaux brutes aux entrées des stations et filières permettent de pondérer les concentrations qui peuvent être affectées par des problèmes généraux d'étanchéité et particulièrement des raccordements interdits de pluviaux au réseau d'égout.

La différence entre chaque site apparaît plus nettement que par la seule concentration. Dillon 1 et Dillon 2 sont marqués par des débits réguliers, indifféremment des épisodes pluvieux : leurs volumes incidents journaliers moyens ont été respectivement de 3980 ± 358 et $9107 \pm 337 \text{ m}^3$. Cette stabilité est à rapprocher du volume moyen et du nombre d'EH de chaque filière : Le rapport volume journalier moyen/nombre EH y est deux fois plus important qu'à

Pointe des Nègres ($4164 \pm 359 \text{ m}^3$) qui a approximativement le volume journalier moyen de Dillon 1 pour un nombre d'EH supérieur à celui de Dillon 2. Ainsi, Godissard, dont le volume entrant journalier moyen est de $1111 \pm 427 \text{ m}^3$, et Pointe des Nègres connaissent-ils un volume traité respectivement les 21 et 22 mai doublé par rapport aux volumes moyens, respectivement d'environ 3500 et 900 m^3 sans que cet accroissement puisse être attribué à une sollicitation double de la part des abonnés.

Par contre, des précipitations sont signalées sur Godissard en fin d'expérience (23mm sur trois jours à la station). La station de Dillon est construite au niveau de la mer et ses canalisations sont donc dans un milieu toujours saturé en eau, indifféremment de la pluviométrie.

Les comparaisons entre les molécules pour une même station restent identiques si l'on passe de l'évaluation par la concentration à celle par le volume général. Par contre, l'évolution temporelle et la comparaison entre station gagne en pertinence.

3.3.1 Dillon 1 et Dillon 2

Les quantités de stupéfiants incidentes dans *les deux filières de Dillon*, du fait de la stabilité des volumes entrants, évoluent de façon statistiquement très affine ($\alpha=0.05$; $\rho>0.9$) avec les concentrations (Figures 13 et 14). Les conclusions indiquées en §3.1.1. et §3.1.2. sont donc directement applicables à la quantité de stupéfiants apportée à la station de Dillon.

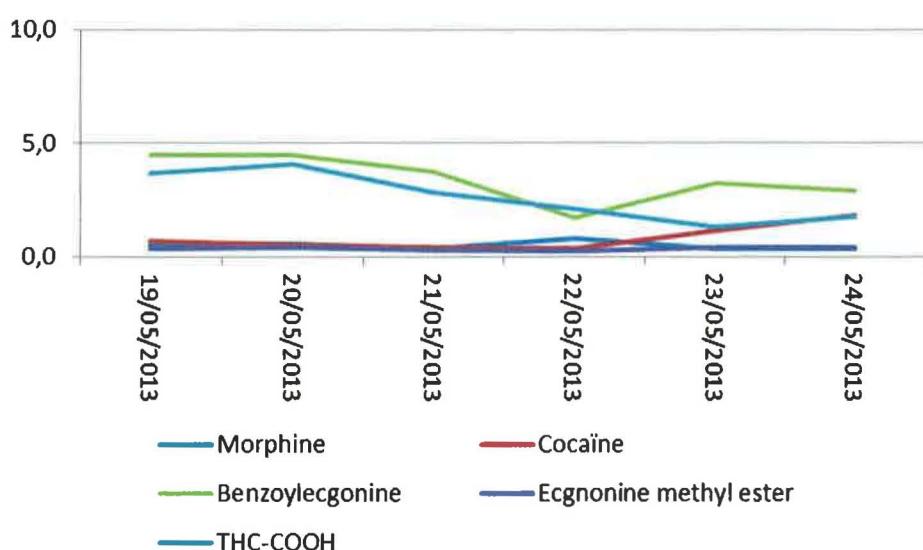


Figure 13 : Quantités journalières (g) des stupéfiants quantifiables dans les eaux brutes de la filière 1 de la station de Dillon

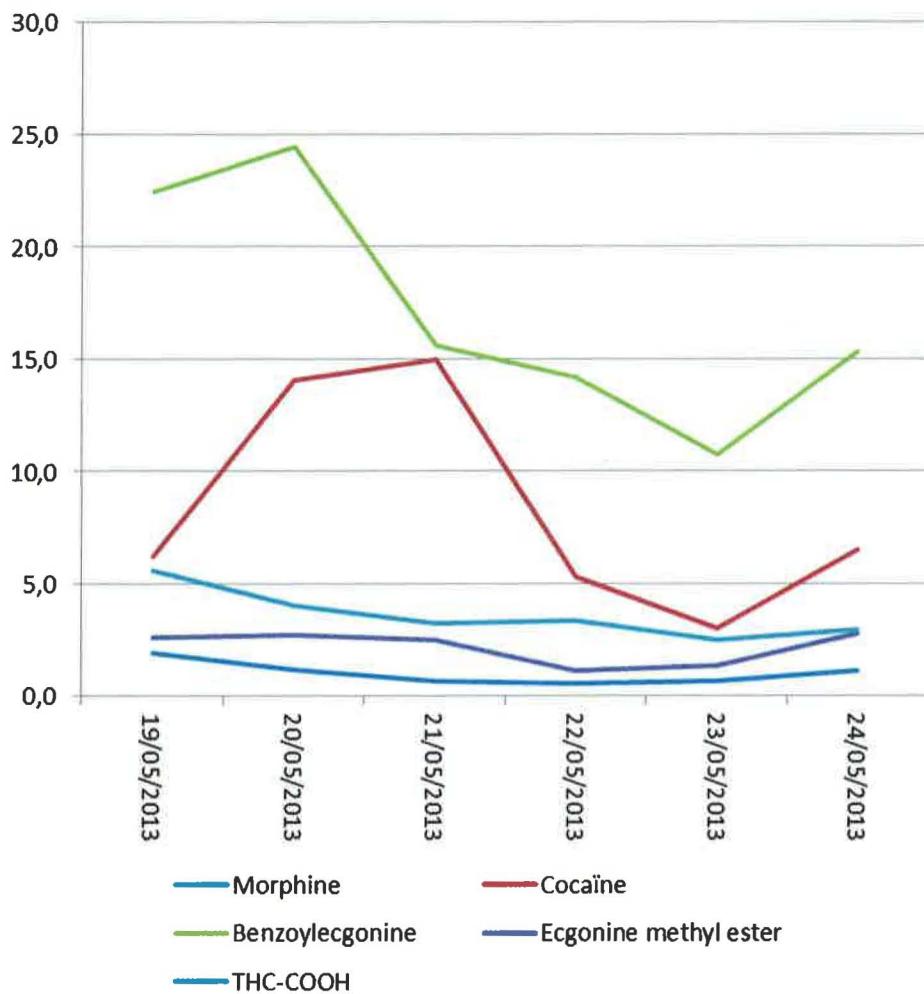


Figure 14 : Quantités journalières (g) des stupéfiants quantifiables dans les eaux brutes de la filière 2 de la station de Dillon

3.3.2 Pointe des Nègres

A Pointe des Nègres (et il en sera de même pour Godissard), la quantification des volumes permet de lisser des épisodes qui apparaissent donc essentiellement dus à la dilution par des eaux d'infiltration dans le réseau. Ainsi, l'évolution hebdomadaire pour Pointe des Nègres (Figure 15) n'est-il plus marqué par une forte baisse le 22 mai pour la benzoylecgonine et la morphine, même si l'évolution opposée de la cocaïne reste remarquable.

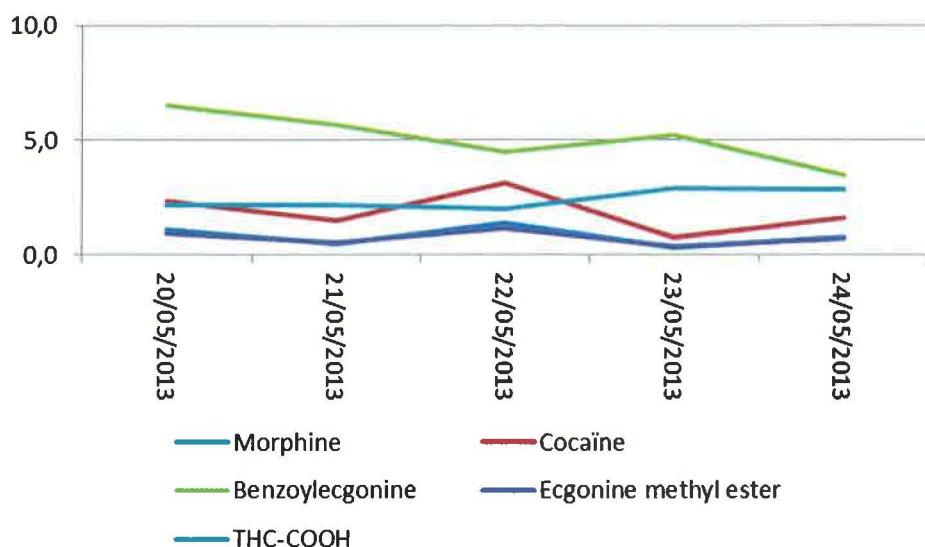


Figure 15 : Quantités journalières (g) des stupéfiants quantifiables dans les eaux brutes de la filière 2 de la station de Pointe des Nègres

3.3.3 Godissard

Les concentrations dans les eaux brutes de **Godissard** sont également fortement corrigées par le volume : leur tendance à la baisse continue n'est ainsi plus sensible une fois le volume entrant pris en compte (Figure 16). Si Godissard est la station présentant les plus faibles intrants (9 fois plus moins d'eau et de stupéfiants que Dillon 2), c'est aussi elle où les écarts entre quantités journalières sont les plus fortes : d'un rapport 1 à 5 (voire 1 pour 8 en BZE) alors qu'un rapport de 1 à 3 est la norme pour les autres stations.

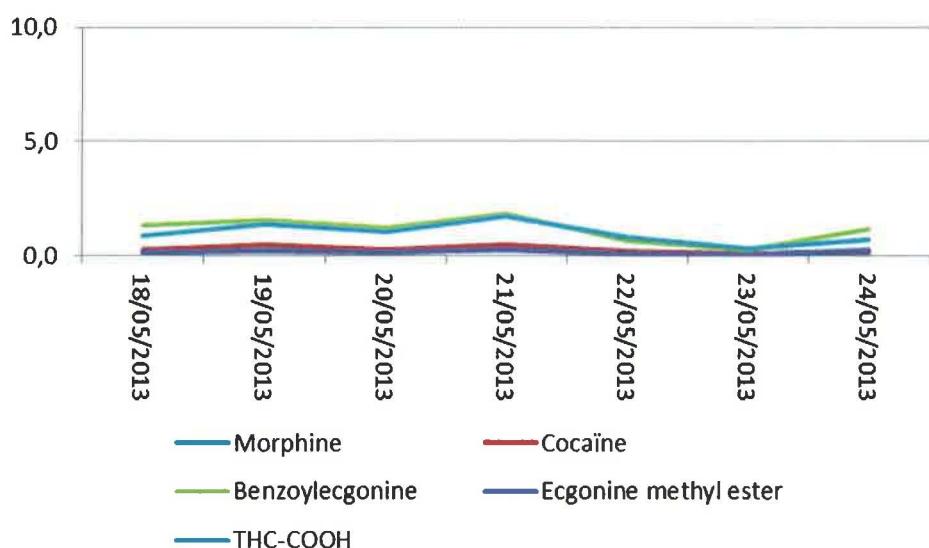


Figure 16 : Quantités journalières (g) des stupéfiants quantifiables dans les eaux brutes de la filière 2 de la station de Godissard

La comparaison des stations entre elles montre une quantité journalière moyenne plus forte entre les sites (Figure 17). Il entre ainsi dans Dillon 2 près de 10 fois plus de stupéfiants que dans Godissard, tandis que les quantités journalières entrantes dans Dillon 1 et Pointe des Nègres sont comparables.

La prévalence de la benzoylecgonine est confirmée : il y a autant de BZE parmi les intrants que du reste des stupéfiants et métabolites quantifiés (156,4g pour la BZE contre 156,5g pour la somme des autres molécules). La cocaïne est la seconde molécule la plus retrouvée (21% des quantités d'intrants) devant le THC-COOH (18%). Morphine et ecgonine methyl ester ne représentent qu'environ 5% des intrants.

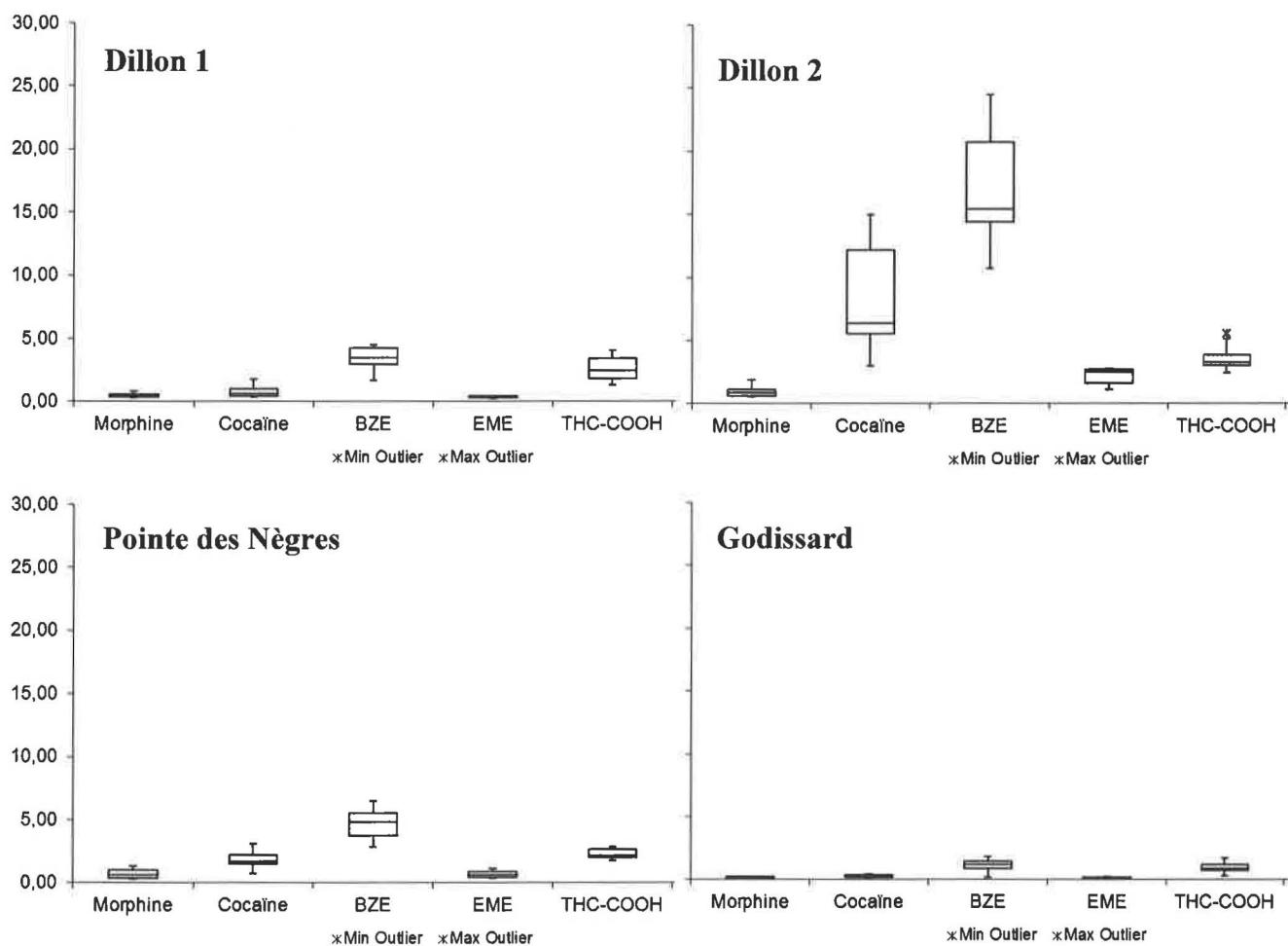


Figure 17 : Boites à moustache des quantités journalières (g) de stupéfiants dans les eaux brutes des quatre stations et filières

4. Discussion

4.1 Comparaison des résultats avec ceux de la littérature

Les données sur les stupéfiants dans l'environnement sont encore rares quoi que la prise en compte de ces molécules soit croissante.

L'ensemble des concentrations en stupéfiants observées dans les eaux brutes des stations d'épuration jusqu'à 2012 a été collationnée par Pal *et al.* (2012) et, dans le cadre de la thèse de Thomas Nefau, le laboratoire « Santé Publique - Environnement » de l'Université Paris Sud/UMR CNRS 8079 achève, en collaboration avec Veolia, une campagne sur 24 stations d'épuration de l'Hexagone et une sur l'île de la Réunion. Ces deux jeux de données vont permettre de mettre en perspective les résultats du programme SENAU.

4.1.1. Les stupéfiants quantifiés

Par rapport aux données mondiales. Si les concentrations de SENAU sont comparées à la compilation de Pal *et al.* (2012), il est tout d'abord évident que SENAU présente des concentrations globalement supérieures (Tableau 3, Figure 18). La comparaison des médianes molécule par molécule montre :

- des concentrations de **morphine** inférieures (132ng/L contre 178ng/L) dans les eaux résiduaires de Martinique par rapport à celle des 42 études rassemblées par Pal *et al.* (2012). Néanmoins, la morphine n'est pas qu'un stupéfiant : il s'agit aussi d'un analgésique utilisé contre la douleur.
- La médiane des concentrations de **cocaïne** des eaux foyales suivies est près de deux fois plus élevée que les valeurs à l'échelle mondiale (156 sites). De plus, l'écart interquartile (IQR) y montre une consommation plus consistante, en rapport avec une concentration maximale pour SENAU (1751ng/L) qui n'est dépassée que dans le cadre du suivi, très spécifique, du milieu carcéral. Concernant des eaux brutes standard, il s'agit d'une (sinon la) des plus fortes concentrations jamais observées dans le monde.
- La **benzoylecgonine** est habituellement présente en plus forte concentration dans les eaux brutes que sa molécule-mère. SENAU ne déroge pas à cette logique –en conséquence de quoi, la concentration médiane de benzoylecgonine est deux fois supérieure à la concentration médiane mondiale (167 sites). Sa concentration

maximale (2713ng/L) est donc la concentration non carcérale la plus forte jamais observée.

- La comparaison entre les résultats « mondiaux » *d'ecgonine methyl ester* n'est pas pertinente : cette molécule n'est que très peu suivie et Pal *et al.* n'ont retrouvé qu'une seule mesure. Il n'est donc pas permis de conclure.
- Les valeurs en **THC-COOH**, qui traduisent l'usage cannabique, sont particulièrement fortes dans les eaux usées de Fort-de-France, établissant là encore un amer « record » mondial (1158ng/L). La médiane de SENAU est près de 35 fois supérieure à celle rapportée (sur 13 sites) par Pal *et al.* (2012).

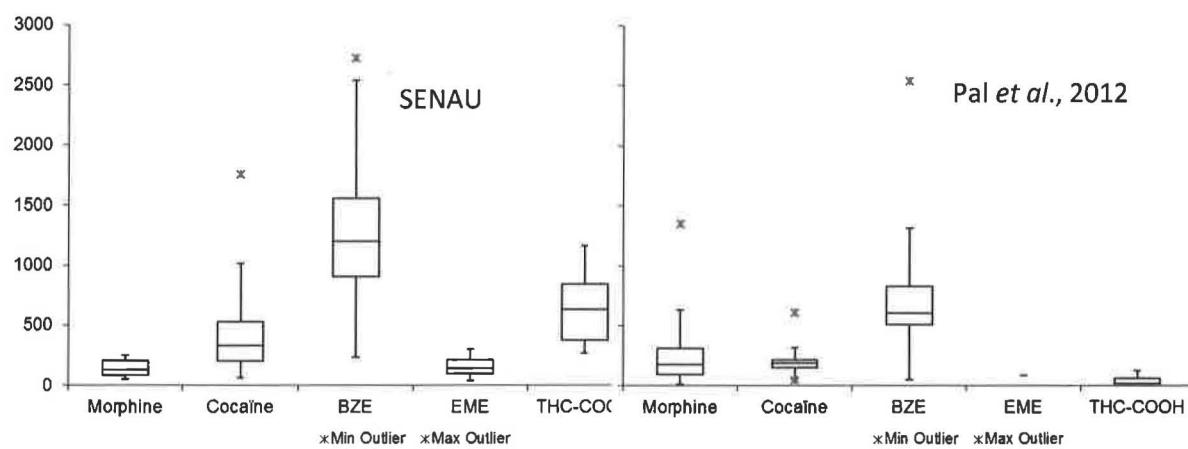


Figure 18 : Diagramme en boîte à moustache des concentrations en stupéfiants dans les eaux usées brutes de Fort-de-France et rapportées dans Pal *et al.* (2012).

	Morphine	Cocaïne	BZE	EME	THC-COOH
SENAU	Min	56	64	233	46
	Q ₁	90	204	904	100
	Médiane	132	328	1198	148
	Q ₃	207	528	1557	217
	Max	253	1751	2713	302
Pal et al., 2012	IQR	117	324	653	461
	Min	12,3	50	52	18
	Q ₁	94,4	153	510	89
	Médiane	178	189	603	89
	Q ₃	310	218	831	89
	Max	1346	608	2541	126
	IQR	215,6	65	321	0
					45,8

Tableau 3 : Concentrations comparées de stupéfiants dans les eaux usées de Fort-de-France et dans les eaux usées compilées par Pal *et al.* (2012).

Par rapport aux données nationales. Ces données sont issues des travaux du et avec le groupe de recherche « Santé Publique - Environnement » de l'Université Paris Sud/UMR CNRS 8079 : Karolak *et al.* (2010), Thomas *et al.* (2012) et des travaux de thèse de T. Nefau. L'article de Thomas *et al.* (2012), qui divulguait les résultats de la première étude hebdomadaire synchronisée par l'EMCDDA impliquant la France, exprimait des résultats en consommation par millier de personnes et par jour. Cette estimation s'obtient en appliquant l'équation suivante :

Equation 1 :

$$Q = Q_{jour}/U_{ex} \times M_{ratio} \times 1000/N_{hab}$$

avec Q la consommation en mg par jour et pour 1000 habitants, Q_{jour} la concentration journalière des métabolites d'intérêt, U_{ex} le pourcentage d'excrétion urinaire desdites molécules, M_{ratio} le rapport entre la drogue mère et le métabolite suivi et N_{hab} l'équivalent habitant du site suivi. Le seul site suivi pour la France dans Thomas *et al.* (2012) était Paris (intramuros), nantie d'une unique station d'épuration pour l'ensemble de la ville. La consommation moyenne était d'environ 600mg/jour/1000 habitants en cocaïne, environ 20mg/jour/1000 habitants en ecstasy, aucune concentration quantifiable en amphétamine et environ 120 mg/jour/1000 habitants en cannabis. Ces valeurs corroborent plus ou moins celles publiées par Karolak *et al.*, 2010.

Si Paris s'avère être, à l'instar de Bruxelles, Saint-Jacques de Compostelle ou Milan, une ville peu consommatrice de cocaïne (la consommation à Londres, Barcelone, Valence, Utrecht ou Eindhoven y est le double et à Amsterdam et à Anvers de plus du triple), d'amphétamine (toxicomanie peu constatée hors des Pays Bas) et d'ecstasy (pour laquelle les Néerlandais et les Scandinaves partagent une appétence spécifique), la consommation de cannabis est forte à Paris, seulement dépassée dans cet usage par Amsterdam sur les 19 villes suivies.

Les résultats de la thèse de T. Nefau (qui compilent 25 sites dans l'Hexagone et sur la Réunion, Figure 19) corroborent ceux observés par son équipe dans Thomas *et al.* (2012) : THC-COOH et cocaïne sont les stupéfiants présentant les plus fortes concentrations aux entrées de stations d'épuration. Néanmoins, plusieurs différences sont évidentes :

- Les concentrations en entrée n'y sont pas plus fortes que celles observées pour notre étude que pour la morphine. Paradoxalement, ce n'est pas bon signe car la morphine est justifiée moins par de la toxicomanie que par l'usage d'antalgiques (soins

antidouleur) sous encadrement médical. Ainsi, même si la France dans son ensemble est en retard pour ce qui est du traitement de la douleur, la Martinique est en retard par rapport à l'Hexagone. Considérant le paradoxe de la concentration moyenne de morphine à Godissard, comparable à celles des autres sites recueillant des effluents hospitaliers, la question n'est donc pas tant celle de l'origine de la morphine à Godissard que celle de la faiblesse des concentrations sur ses homologues. La pondération par les volumes n'y répond que marginalement.

- Les médianes des concentrations en cocaïne et en benzoylecgonine sont ainsi cinq fois plus fortes que celles observées dans l'Hexagone et sur la Réunion. Ce ratio rend d'autant plus intéressant le fait que l'ecgonine methyl ester est proportionnellement davantage retrouvée dans les analyses hexago-réunionnaises. S'il est impossible de conclure sur cette donnée, le temps de résidence des eaux usées dans le réseau Odyssi est peut-être plus court que l'essentiel des sites suivis par Nefau *et al.*, limitant peut-être leur dégradation dans le réseau. Nefau *et al.* ont également quantifié à plusieurs reprises le cocaéthylène quoi qu'à des concentrations faibles alors que celui-ci ne l'a jamais été dans la présente étude : son absence est donc significative.
- Les concentrations en THC-COOH quantifiées pour SENAU présentent une valeur médiane environ 1,5 fois plus forte qu'ailleurs en France : comparativement au ratio en cocaïne et en ses métabolites, il semble donc que la cocaïnomanie est plus critique sur le secteur Odyssi que la consommation cannabique.
- L'ensemble des médianes non-martiniquaises sont pourtant tirées vers le haut par un site du Nord-Pas de Calais qui présente des concentrations similaires à celles de la présente étude, à la réserve près que, sur ce site nordiste, les traces d'un usage important de traitements de substitution sont aussi retrouvées. S'il y a un usage de ces traitements dans le secteur Odyssi, SENAU n'en montre pas l'évidence.
- La Martinique présente une population plus jeune que l'Europe continentale mais des sites étudiantins métropolitains démographiquement dominés par des jeunes classes d'âge ne traduisent pas une toxicomanie aussi prégnante que celle visualisée au travers de la présente étude. Ils sont néanmoins très marqués par l'usage d'amphétamines.

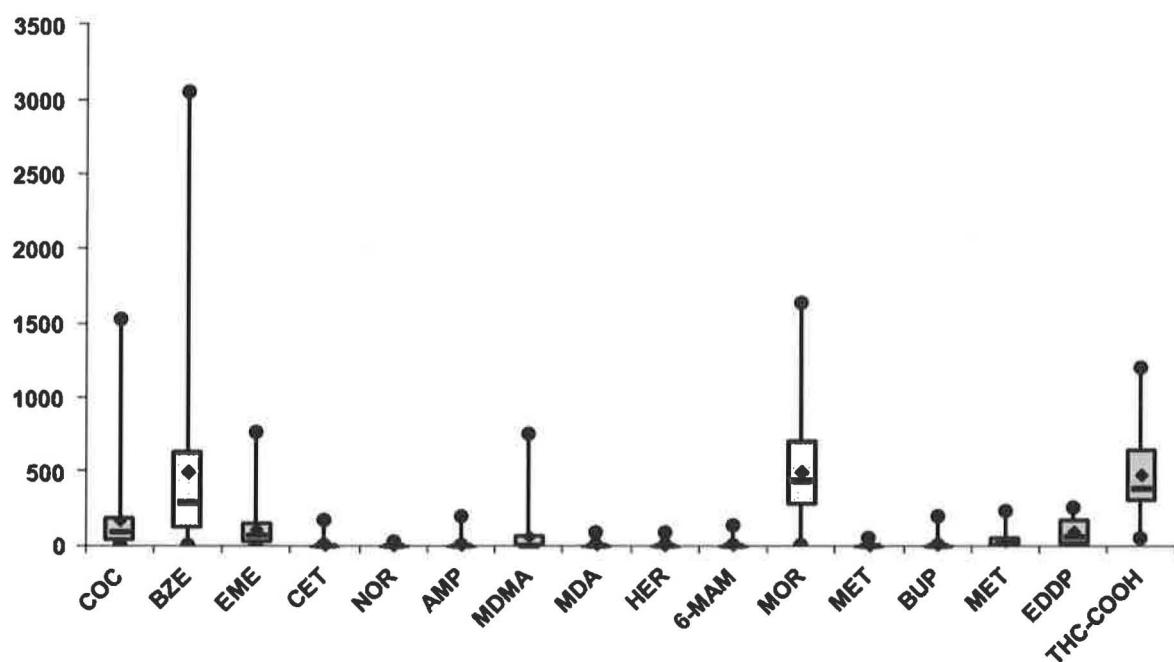


Figure 19 : Diagramme en boîte à moustache de la concentration en stupéfiants dans les eaux brutes de 25 stations d'épuration de France.

Les données françaises hors Martinique discriminent aussi les usages festifs, occasionnels et récréatifs du « bruit de fond » des usages continual. Ainsi, les usages de cocaïne sont les seuls à être discriminants entre les jours chômés et ceux qui ne le sont pas. Les résultats antérieurs (Karolak *et al.*, 2010) tendaient par ailleurs à une distinction plus franche de ces périodes, donc tendaient à des consommations festives plus fortes (parfois d'un facteur 2) en fin de semaine. Cela implique notamment un usage cannabique banalisé qui signe plutôt les pays latins, classification qui est renforcée par l'absence d'amphétamines dans les eaux résiduaires.

Dans le cas de l'étude SENAU, il n'y a pas de différence statistique entre jours chômés (correspondant aux prélèvements du lendemain) et jours travaillés (Student, $p > 5\%$). S'il faut noter l'importance relative des jours chômés (4 jours sur 7) dans la présente étude, il faut aussi souligner combien la population à risque peut ne pas être sensible à ce critère qui implique que les consommateurs travaillent. Le chômage massif en Martinique (21% de la population active, INSEE 2013) et particulièrement chez les jeunes peut favoriser une consommation temporellement indépendante de l'activité économique (voir § 4.2.2).

4.1.2. Les molécules non détectables

En remarque liminaire, la validation des performances analytiques pour les molécules ayant toujours été indétectables est assurée par les spectres d'étalons internes parents et les résultats de la campagne réalisée dans le cadre de la thèse de T. Nefau. Il ne s'agit donc pas de molécules pour lesquelles les équipes de recherches impliquées auraient été prises en défaut. Il s'agit bel et bien d'échantillons exempts des molécules considérées.

Plusieurs molécules n'ont pas présenté de concentrations quantifiables. La non-détection dans les eaux brutes complète le profil d'une toxicomanie foyaleise à la typologie très singulière :

- ***Les dérivés opiacés***, hormis la morphine, n'ont jamais été détectés. Parmi ces dérivés opiacés se compte l'héroïne. Elle est très peu quantifiée dans les eaux usées, tant à l'échelle mondiale qu'à l'échelle nationale. Néanmoins, les concentrations élevées de l'ensemble des autres stupéfiants significatifs (cocaïne, THC) laissent à penser que la consommation de l'héroïne est faible en Martinique.
- ***Cocaïne et métabolites*** sont certes représentés mais ceux-ci ne sont pas tous observés, et particulièrement le cocaéthylène. En effet, celui-ci est métabolisé lors de la consommation croisée de cocaïne et d'alcool. L'absence de ce cocaéthylène est d'autant plus surprenante que (1) ces deux conduites à risques pourraient apparaître parentes, surtout en Martinique, terre de rhum, et (2) parce que la limite de quantification du cocaéthylène est parmi la plus faible (5ng/L). De plus, le cocaéthylène peut implicitement signer une consommation festive de la cocaïne, ce qui n'est à l'évidence pas le cas pour le secteur considéré. Sur la base des résultats de Castiglioni *et al.* (2006) à Milan en février 2006 et Lugano en mars 2006 répétés en 2007 mais aussi Postigo *et al.* (2008, 2009 et 2011), les concentrations en cocaéthylène devraient être entre 10 et 100 fois inférieures à celles de benzoylecgonine, soit une médiane entre 15 et 150ng/L –bien au-dessus de la limite de quantification. La médiane des concentrations dans les eaux brutes compilées par Pal *et al.* (2012) sur 11 sites était de 34ng/L.

La non-détection de la norcocaïne n'est inversement pas surprenante car elle n'est que rarement quantifiée et toujours à des concentrations très basses (quantifiée sur 3 sites seulement rapportés par Pal *et al.*, 2012, pour une médiane de 12.5ng/L, inférieure à la

limite de détection de 20ng/L). De plus, l'absence d'un étalon analytique dédié aurait entaché de doute les concentrations retrouvées.

- ***Les amphétamines*** n'ont jamais été détectées. Les concentrations des eaux usées en ces molécules sont certes très volatiles mais elles sont retrouvées à des concentrations proches de celles de la cocaïne. Il est même rapporté des concentrations très supérieures à celles de la cocaïne : Kasprzyk-Hordern *et al.* (2009) mentionnent ainsi deux concentrations autour de 4 800ng/L en amphétamine dans les eaux usées de Cilfynydd (Pays de Galles) et Bijlsma *et al.* (2009) ont quantifié le MDMA (ecstasy) dans des eaux brutes espagnoles à 15 380ng/L. Dans un contexte foyalais marqué par des concentrations extrêmes en cocaïne et en THC signant des consommations importantes, la non-représentation des amphétamines est donc une originalité du jeu de données.

Nefau *et al.* les ont surtout observées en période chômée avec un faible déterminisme géographique (villes étudiantes ou non, villes moyennes ou métropoles). La non-détection des amphétamines apparaît donc comme significative d'une différence d'usage entre Fort-de-France et d'autres sites nationaux comparables.

- ***Les traitements de substitution*** sont eux aussi totalement absents des chromatogrammes. Ils sont retrouvés ailleurs en France à des concentrations relativement faibles dans les eaux usées mais retrouvés malgré tout : il a ainsi été possible de déterminer la consommation en méthadone des usagers en amont de 19 stations d'épuration sur les 25 stations suivies par Nefau *et al.* La station d'épuration qui présente la plus forte consommation de cocaïne se trouve être celle qui présente la plus forte consommation de ce traitement de substitution. Dès lors, il aurait été fondé de présager de fortes concentrations sur le secteur foyalais. Si la méthadone est distribuée au toxicomane notamment au centre hospitalier universitaire de la Meynard, sa consommation par ces derniers n'est pas corroborée sur site ni sur le reste du secteur Odyssi.

4.2 Consommation festive, consommation courante

L'équipe BIOSPHERES reste disponible pour compléter la présente étude sur la base de données de volumes d'eaux brutes corrigées des apports liés aux défauts d'étanchéités : Le carême 2010, exceptionnellement sec, pourrait fournir des estimations fondant une telle correction discriminant les eaux usées des apports liés au défaut d'étanchéité.

La comparaison des quantités moyennes d'entrants journaliers (Figures 20 à 23) ne montre pas de différence significative entre jours chômés et jours travaillés sauf pour la benzoylecgonine à Pointe des Nègres (mais sur 5 jours d'expérience seulement) et un résultat tangent pour Dillon 1. Dans ces deux cas seulement, la benzoylecgonine serait significativement plus quantifiée dans des prélèvements traçant des jours chômés que des jours travaillés. Néanmoins, cette évaluation n'est pas corroborée par la molécule-mère (la cocaïne) ni par le métabolite parallèle (ecgonine méthyl ester).

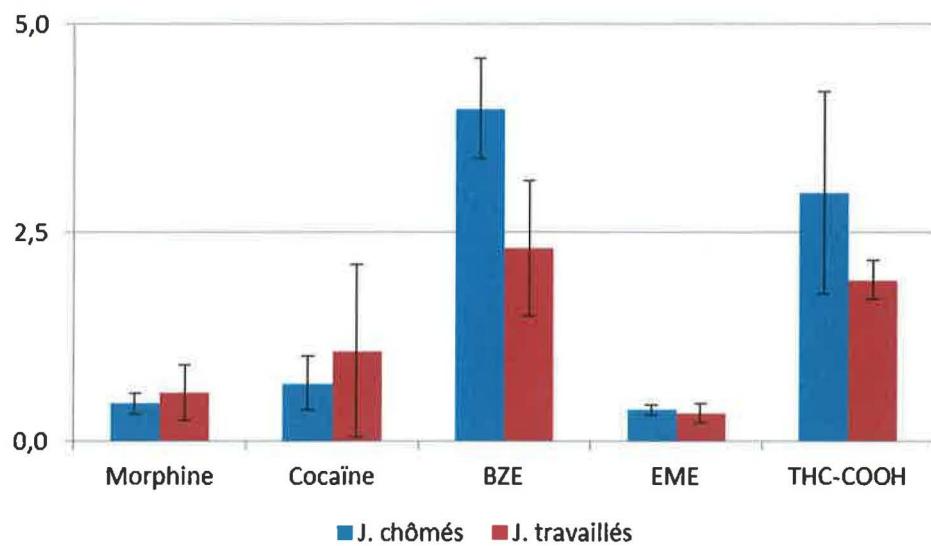


Figure 20 : Quantités moyennes d'intrants (g) avec écart-type en molécules quantifiées (BZE : benzoylecgonine et EME : ecgonine methyl ester) en fonction de l'activité des jours impliqués pour la station de Dillon 1

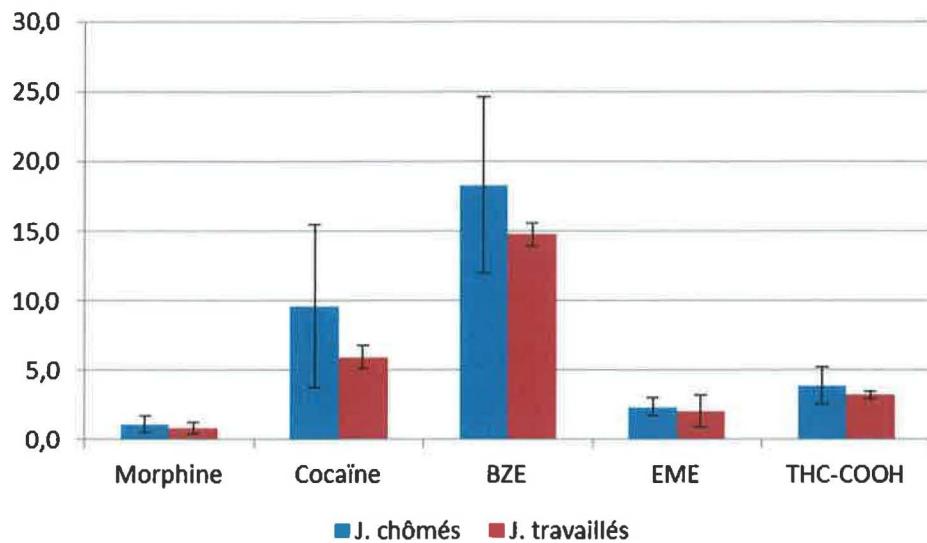


Figure 21 : Quantités moyennes d'intrants (g) avec écart-type en molécules quantifiées (BZE : benzoylecgonine et EME : ecgonine methyl ester) en fonction de l'activité des jours impliqués pour la station de Dillon 2

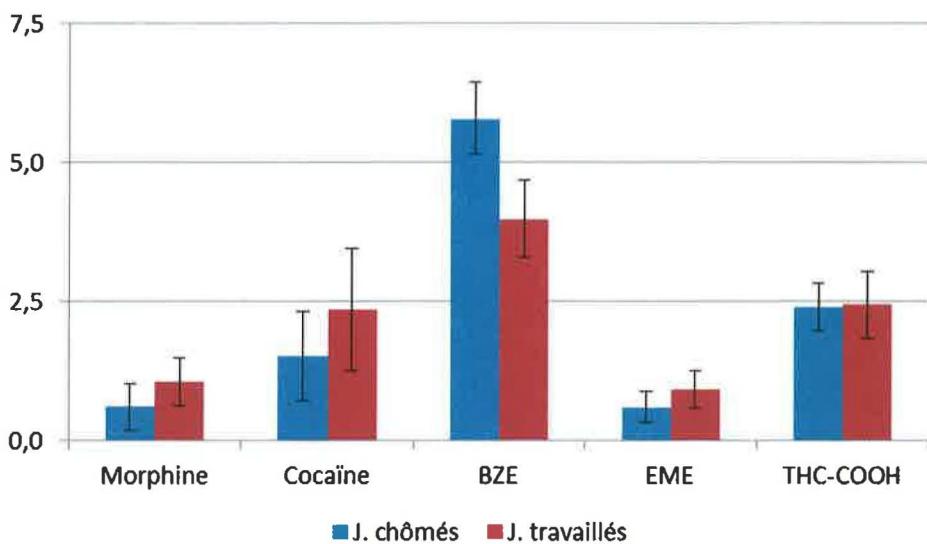


Figure 22 : Quantités moyennes d'intrants (g) avec écart-type en molécules quantifiées (BZE : benzoylecgonine et EME : ecgonine methyl ester) en fonction de l'activité des jours impliqués pour la station de Pointe des Nègres

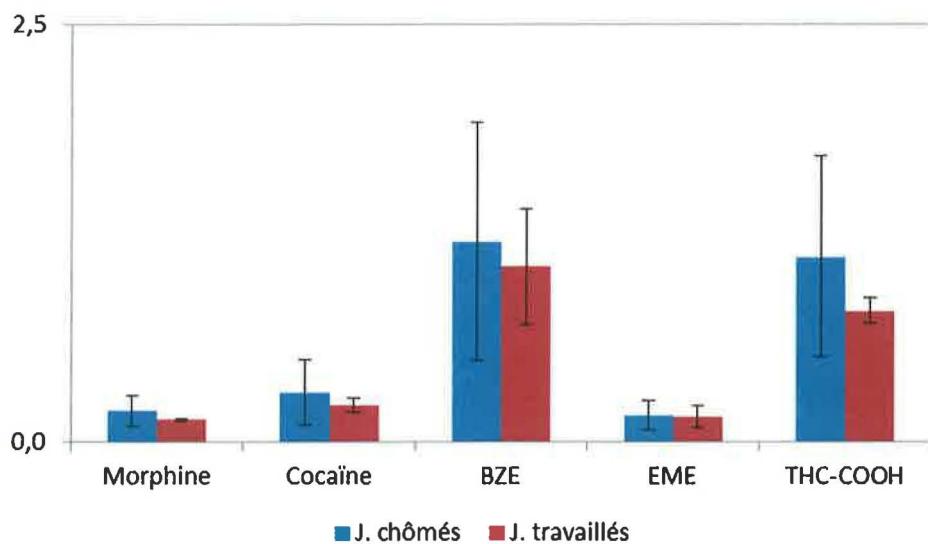


Figure 23 : Quantités moyennes d'intrants (g) avec écart-type en molécules quantifiées (BZE : benzoylecgonine et EME : ecgonine methyl ester) en fonction de l'activité des jours impliqués pour la station de Godissard

Il convient en effet de pondérer l'impact potentiel du degré d'activité des jours considérés : 56,4% des actifs de moins de 25 ans sont sans emploi en Martinique. Le taux d'activité de cette population n'est que de 21% et le chômage touche 47% des actifs de moins de 30 ans (données INSEE 2013). Le désœuvrement et le travail non-déclaré d'opportunité (« djob ») rythme probablement davantage la semaine que les jours ouvrés et les jours chômés. La consommation de stupéfiants dans le secteur assaini par Odyssi est donc une consommation courante et non festive, donc ancrée dans des pratiques considérées comme acquises.

La distribution de cette consommation (approchée par la seule concentration) ne fait par ailleurs pas de distinction entre des secteurs considérés comme « sensibles » et des quartiers historiquement plus aisés. Si effectivement Dillon 2, qui rassemble des endroits défavorablement connus des services de police (Royer, comm. pers.), présente des concentrations plus importantes d'un facteur 2 que les autres sites de l'étude, il n'en demeure pas moins que les trois autres sites présentent des concentrations globalement similaires alors que les chiffres de la délinquance auraient pu laisser présager une station de Pointe des Nègres moins exposée à de fortes concentrations et, qui plus est, des concentrations plus contrastées entre les jours chômés et ceux qui ne le sont pas.

Le nombre de jours chômés a été proportionnellement dominant dans les jours suivis. Cette absence de distinction est-elle due à des usages récréatifs distribués sur les jours chômés ? Si

tel avait été le cas, les concentrations de stupéfiants dans les eaux résiduaires auraient dû être plus réduites que la réalité d'une semaine standard durant laquelle des concentrations de pointe auraient donc dû être encore plus importantes que celles observées, alors qu'elles sont souvent les plus fortes jamais rapportées en dehors de suivis carcéraux.

Les résultats du secteur Odyssi corroborent ceux observés dans le reste de la France (Réunion comprise). Une nouvelle participation à la campagne synchronisée proposée par l'ECMDA pourrait être l'occasion de conforter les présents résultats.

L'étude SENAU permet néanmoins de valider l'intérêt du développement d'outils innovants pour le suivi des stupéfiants et de leurs métabolites. En effet, les variations constatées molécule par molécule restent dans des gammes de variations proches de celles que l'on peut observer en rivière. Des écarts importants, particulièrement en relation avec la consommation récréative et festive de fin de semaine, auraient pu fortement diminuer le bien fondé du développement d'échantilleurs passifs.

5. Perspectives

L'étude SENAU porte une première lumière sur la présence massive de stupéfiants dans les eaux usées brutes de l'agglomération foyalaise. Ces résultats distinguent le secteur investigué du reste des autres études malgré un protocole identique.

La prise en considération de l'ampleur de cette contamination devrait aider à gestion du problème général de la toxicomanie aux Antilles Françaises et pourrait permettre d'être une base pour les îles voisines confrontées aux mêmes difficultés. Forte de leur expérience nouvelle, les institutions martiniquaises idoines en général et Odyssi en particulier pourraient accompagner des démarches d'échelle internationale dans ce sens.

Cette étude illustre aussi combien les eaux usées peuvent être le support d'une valorisation au service des territoires. Outre les stupéfiants, les résidus médicamenteux au sens large mais aussi les pesticides peuvent être suivis dans les eaux usées. Le développement d'échantilleurs passifs, capables de suivre en parallèle stupéfiants et résidus médicamenteux, rendrait les suivis moins onéreux et permettrait de les mettre à l'abri d'aléas instrumentaux qui ont handicapé la réalisation de SENAU. Jones-Lepp *et al.* (2004) ont en effet réussi à échantillonner passivement les stupéfiants en utilisant des POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) prévus pour les résidus pharmaceutiques mais n'ont jamais été imités. Qui plus est, ils comportent des composés de performance (Performance Reference Compounds, ou PRC) qui permettraient de connaître les volumes échantillonnés sans avoir recours à une approche par le débit d'entrée des installations. Un tel développement permettrait de coupler le suivi des stupéfiants et des résidus pharmaceutiques.

Car s'il est maintenant connu que les stupéfiants entrants dans les stations d'épuration sont présents en quantité remarquable, la détermination du rendement d'abattement des stations d'épuration d'Odyssi mais aussi, dans une moindre mesure, des usines de potabilisation d'eau devient un enjeu immédiat. Assurer ses abonnés d'une eau potable et une eau rejetée post-traitement dans le milieu naturel le plus possible exempte de stupéfiants et de résidus pharmaceutiques est l'objectif initial d'Odyssi qui motiva la présente étude. Certains sites pourraient être suivis plus spécifiquement de façon à limiter leur impact sur l'ensemble du réseau : institutions hospitalières, éducatives et carcérales peuvent être des entrées privilégiées de stupéfiants et de résidus médicamenteux (Postigo *et al.*, 2011). De même, l'usage des eaux

usées à des fins d'irrigation implique que ce qu'elles contiennent soit bien connu –et si possible traité (Fatta-Kassinos et al., 2011).

Néanmoins, le réseau d'assainissement collectif d'Odyssi est doublé de la gestion de l'assainissement non-collectif sur l'agglomération foyalaise. Or les études menées auprès des Martiniquais montrent des installations non raccordées massivement hors-normes et un nombre significatif de rejets directs dans les eaux de surface. Au regard de ce que le réseau collectif reçoit, il semble improbable que lesdites installations ne reçoivent pas de stupéfiants. Si la présence de laboratoires clandestins semble peu probable en Martinique, limitant donc un risque d'apport de stupéfiants aux eaux de surface par ruissèlement, le non-raccordement pourrait apporter des stupéfiants à la ressource en eau.

Or les effets écotoxiques de ceux-ci sont encore plus mal connus que les niveaux d'exposition, et uniquement sur des espèces de milieu tempérés utilisés en tests standardisés. Le potentiel écotoxicité pour les biotes des Antilles est donc à déterminer, sur la base de premières informations relativement inquiétantes sur les espèces de référence. Ainsi, les hépatocytes de Truites arc-en-ciel *Onchorhynchus mikis* et de Daphnies *Daphna magna* se sont révélées vulnérables au sulfate d'amphétamine (« relativement très toxique » d'après Lilius et al., 1994). La cocaïne a été signalée comme mutagène sur *Danio rerio* par Draland & Dowling (2001) quoi que des résultats plus récents n'aient pas confirmé cette observation sur la mutation induite de gènes spécifiques des récepteurs dopaminergiques dans la rétine et le cerveau. L'effet cytotoxique de la cocaïne sur la Moule zébrée *Dreissena polymorpha* est rapporté par Binelli et al., 2012, qui observèrent des dommages significatifs à l'ADN avec induction de micronoyaux voire d'apoptose. Gagné et al., (2006) démontrent l'effet immunotoxique de la morphine chez une moule d'eau douce (*Elliptio complanata*) : réduction de l'activité des phagocytes et de estérases intracellulaires, et plus généralement de l'adhérence cellulaire et de la peroxydation des lipides. Sur le Flet et la Truite arc-en-ciel (respectivement *Pseudopleuronectes americanus* et *Onchorhynchus mykis*, Newby et al. (2006) la métabolisation de la morphine sur les Poissons se sont avérées être inférieur d'un ordre de grandeur par rapport à ce qui est observé chez les Mammifères. La flore des sols contaminés ne semble pas perturbée sauf par la méthamphétamine (Scott et al., 2003) malgré des doses très fortes (1000µg/g).

De l'impact écotoxicité des stupéfiants découle aussi une meilleure connaissance de contaminants potentiels des sols, boues et sédiments. En effet, comme il fut le cas pour les

pesticides dits « hydrophiles » et les résidus pharmaceutiques en leur temps, les stupéfiants étaient jusqu'à peu et à dire d'expert peu rémanents dans l'environnement. Or Lavrieux *et al.* (2013) ont réussi à tracer le cannabinoïde cannabidiol dans un sédiment lacustre métropolitain jusqu'au IX^e siècle, et avec un profil géochimiquement exploitable jusqu'au XII^e siècle. Ainsi, la durée de vie de ces molécules peut s'avérer bien plus longue qu'attendu. Qui plus est, les métabolites des stupéfiants sont plus rémanents que les molécules-mères, contrairement à ce qui s'observe sur les autres polluants organiques (Pal *et al.*, 2011).

Ce faisant, les boues de station d'épuration sont très probablement contaminées par ces molécules qui restent d'une solubilité relativement élevée. Leur capacité de contamination est donc à évaluer dans la perspective du réemploi des boues de station d'épuration pour la restauration des sols : transfert sol-eau (ruissellement, lessivage) et transfert sol-plante devront donc d'abord être étudiés, de même que la dégradation *in situ* desdites molécules (stupéfiants et métabolites) tant sous l'action de la flore du sol que des conditions pédoclimatiques. Ce point semble particulièrement critique pour l'emploi des boues pour des cultures légumineuses ou la canne à sucre, dont la partie utile est proche du sol. L'effet de cocktail qui pourrait être induit par la présence de stupéfiants en mélange mais aussi de résidus pharmaceutiques reste à évaluer pour les plantes tropicales.

Références bibliographiques

- Bijlsma L. Sancho J.V., Pitrac E. Ibanez M., Hernadez F. 2009. Simultaneous ultra high pressure liquid chromatography-mass spectrometry determination of amphetamine like stimulants, cocaine and its metabolites, and a cannabis metabolite in surface water and urban wastewater. *J. Chromatogr A* 1216, 3078-89.
- Binelli A., Pedriali A., Riva C., Parolini M. 2012. Illicit drugs as new environmental pollutants: cytogenotoxic effects of cocaine on the biological model *Dreissena polymorpha*. *Chemosphere* 86, 906-911.
- Castiglioni S. Zuccato E., Crisci E., Chiabrandi C. Fanelli R., Bagnati R. Identification and measurement of illicit drugs and their metabolites in urban wastewater by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal. Chem.* 78, 8421-9.
- Castiglioni S. Zuccato E., Chiabrandi C. Fanelli R., Bagnati R. Detecting illicit drugs and metabolites in wastewater using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Spectroscopy Europe* 2007 19, 7-9.
- Cone E.J., Welch M.J., Grigson Babecki, M.B. 1995. Hair Testing for Drugs of Abuse: International Research on Standards and Technology. p. 91-120. NIH Publication No. 95-3727.
- Darland T., Dowling J.E. 2001. Behavioral screening for cocaine sensitivity in mutagenized zebrafish. *PNAS* 98, 2-38.
- Fatta-Kassinios, D., Kalavrouziotis, I.K., Koukoulakis, P.H., Vasquez, M.I. 2011. The risks associated with wastewater reuse and xenobiotics in the agroecological environment. *Sci. Tot. Env.* 409, 19, 3555-63.
- Gagné F., Blaise C., Fournier M. Hansen P.D. 2006. Effects of selected pharmaceutical products on phagocytic activity in *Elliptio complanata* mussels. *Comp. Biochem. Physiol. C* 143, 179-86.
- Guéniat O., Esseiva P. 2005. Le profilage de l'héroïne et de la cocaïne: Une méthodologie moderne de lutte contre le trafic illicite. Collection Sciences forensiques. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne. 394pp.
- Jones-Lepp T.L., Alvarez D.A., Petty J.D., Huckins J.N. 2004. Polar Organic Chemical Integrative Sampling (POCIS) and LC-ES/ITMS for assessing selected prescription and illicit drugs in treated sewage effluents. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 47, 427-39.

- Karolak S., Nefau T., Bailly E., Solgadi A. Levi Y. 2010. Estimation of illicit drugs consumption by wastewater analysis in Paris area (France). *Forensic Sci. Int.* 200, 153-60.
- Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R.M., Guwy A.J. 2009. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Res.* 43, 363-80.
- Lavrieux M., Jacob J., Disnar J.-R., Bréheret J.G., Le Mibeau C., Miras Y., Andrieu-Ponet V. 2013. Sedimentary cannabinol tracks the history of hemp retting. *Geology.* DOI 10.1130/G34073.1
- Lilius H., Isoma B. Holmström T. 1994. A comparison of the toxicity of 50 reference chemicals to freshly isolated rainbow trout hepatocytes and *Daphnia magna*. *Aquat. Toxicol.* 30, 46-60.
- Newby N.C., Mendonça Gamperl K., Stevens E.D. 2006. Pharmacokinetics of morphine in fish: winter flounder (*Pseudopleuronectes americanus*) and seawater-acclimated rainbow trout (*Onchrorhynchus mikis*). *Comp. Biochem. Physiol. C.* 143, 275-283.
- Pal, R., Megharaj, M., Kirkbride, K.P., Heinrich, T., Naidu, R. 2011. Biotic and abiotic degradation of illicit drugs, their precursor, and by-products in soil. *Chemosphere* 85, 6, 1002-9.
- Pal R., Megharaj M., Kirkbride K.P., Naidu R. 2012. Illicit drugs and the environment – A review. *Sci. Tot. Env. In press.*
- Postigo C., de Alda M.J.L., Barcelo D. 2008. Analysis of drugs of abuse and their human metabolites in water by LC-MS²: a non-intrusive tool for drug abuse estimation at the community level. *Trends Anal. Chem.* 27, 1053-69.
- Postigo C., de Alda M.J.L., Barcelo D. 2010. Drugs of abuse and their metabolites in the Ebro river basin: occurrence in sewage and surface water, sewage treatment plants removal efficiency, and collective drug usage estimation. *Environ. Int.* 36, 75-84.
- Postigo C., de Alda M.J.L., Barcelo D. 2011. Evaluation of drugs of abuse and trends in a prison through wastewater analysis. *Environ. Int.* 37, 49-55.
- Thomas K.V., Bijlsma I., Castiglioni S. Covaci A., Emke E., Grbic R. *et al.* Comparing illicit drug use in 19 European cities through sewage analysis. *Sci. Tot. Env.* 432-9.
- Van Nuijs A.L.N., Castiglioni S., Tarcomnicu I., Postigo C., de Alda M.L., Neels H., Zuccato E. Barcelo D., Covaci A. 2011. Illicit drug consumption estimations derived from wastewater analysis: a critical review. *Sci. Tot. Env.* 409 3564-77.