Impact de l'étape d'échantillonnage sur la qualité de la mesure des surfactants dans les eaux de surface

C. Ferret et B. Lepot

Juin 2024

Document final

Avec le soutien de

MINISTÈRE
DE LA TRANSITION
ÉCOLOGIQUE
ET DE LA COHÉSION
DES TERRITOIRES
Liberté
Égalité

OFB

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF 2022-2023, au titre de l'action « C1a » « Veille et acquisition de connaissances concernant les risques de contamination des échantillons lors des opérations d'échantillonnage ».

Auteur (s) :

Céline Ferret
Ineris
Celine.ferret@ineris.fr

Bénédicte Lepot
Ineris
Benedicte.lepot@ineris.fr

Vérification du document :

Jean Philippe Ghestem
BRGM
jp.ghestem@brgm.fr

Les correspondants

OFB : Nicolas Gaury, nicolas.gaury@ofb.gouv.fr

Etablissement Ineris : Bénédicte Lepot, benedicte.lepot@ineris.fr

Référence du document : Céline Ferret et Bénédicte Lepot – Impact de l'étape d'échantillonnage sur la qualité de la mesure des surfactants (LAS) dans les eaux – Rapport AQUAREF 2023 – 41 p

Droits d'usage :	*Accès libre*
Couverture géographique :	*International*
Niveau géographique :	*National*
Niveau de lecture :	*Professionnels, experts*
Nature de la ressource :	*Document*

SOMMAIRE

1. CONTEXTE 7

2. ENQUETE AUPRES DES ORGANISMES DE PRELEVEMENT 7

3. ETUDE EXPERIMENTALE 9

3.1 Partie commune 9

3.1.1 Substances recherchées 9

3.1.2 Laboratoire sélectionné et protocole d'analyse 10

3.1.3 Référentiels pour l'échantillonnage 11

3.1.4 Matériels et consommables mis en œuvre 11

3.1.5 Contrôles qualité 12

4. ESSAIS REALISES EN LABORATOIRE - PROTOCOLES 13

4.1.1 Impact des gants nitriles 13

4.1.2 Impact du nettoyage des mains 13

4.1.3 Impact du nettoyage du matériel 14

4.1.3.1 Seaux 14

4.1.3.2 flacons cannes 14

5. ESSAIS REALISES SUR LE TERRAIN 14

5.1.1 Sites sélectionnés et caractéristiques 15

5.1.2 Protocole d'échantillonnage en surface 16

5.1.3 Protocole d'échantillonnage A mi-colonne d'eau 16

6. RESULTATS DES ESSAIS EN LABORATOIRE 17

6.1 Blancs de flacons 17

6.2 Essais réalisés sur les gants nitriles 18

6.3 Impact du nettoyage des mains 18

6.4 Impact du nettoyage des matériels 19

6.4.1 Seaux 19

6.4.2 flacons cannes 20

7. RESULTATS DES ESSAIS SUR LE TERRAIN 21

7.1 Blancs de systèmes de prélèvement 21

7.1.1 Blancs de flacons canne 21

7.1.2 Blancs de bouteille horizontale 21

7.2 Echantillonnages sur site 22

8. CONCLUSION 26

9. BIBLIOGRAPHIE 28

Liste des annexes :

Annexe 1 Formulaire d'enquête envoyé aux organismes de prélèvement

Annexe 2 Données brutes résultats des essais réalisés au laboratoire - campagne 1

Annexe 3 Données brutes résultats des essais réalisés sur le terrain - campagne 2

IMPACT DE L'ETAPE D'ECHANTILLONNAGE SUR LA QUALITE DE LA MESURE DES SURFACTANTS DANS LES EAUX DE SURFACE

Céline Ferret, Bénédicte Lepot

RESUME

Les opérations d'échantillonnage d'eau, notamment dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), impliquent un contact plus ou moins prolongé entre l'échantillon d'eau et différents matériels intermédiaires (ex : seau). Les risques de contamination lors de l'étape d'échantillonnage peuvent être multiples (ex : matériel non suffisamment nettoyé, non inerte vis-à-vis des substances recherchées, substance apportée par l'opérateur) et impacter la fiabilité des données. Le travail présenté dans ce document complète les études déjà réalisées dans le cadre des programmes d'AQUAREF sur les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux de rejets. L'objectif du présent travail est de déterminer l'impact de l'utilisation de produits d'hygiène et de nettoyage du matériel par les opérateurs, lorsque qu'ils réalisent des échantillonnages en eaux de surface (cours d'eau), sur les surfactants. L'étude a porté sur les surfactants suivants : 2-laureth sulfate (SLES2), 1-laureth sulfate (SLES1), lauryl sulfate (SDS), acide benzène décyl sulfonique (LAS C10), acide benzène undécyl sulfonique (LAS C11), acide benzène dodécyl sulfonique (LAS C12) et acide benzène tridécyl sulfonique (LAS C13). Ces molécules ont été récemment intégrées à l'arrêté « surveillance » du 26 avril 2022 [1] en tant que Substances Pertinentes A Surveiller (SPAS).

Les surfactants sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, qui leur permettent de solubiliser deux phases non miscibles. Ils entrent dans la composition de nombreux produits d'hygiène et de nettoyage en tant qu'agents détergents, moussants, solubilisants, etc...

Deux campagnes d'essais ont été réalisées dans le cadre de cette étude. Une première a été réalisée au laboratoire, afin d'évaluer : l'impact de l'utilisation de gants nitriles, l'impact du nettoyage des mains et l'impact du nettoyage des matériels sur les concentrations de surfactants. Les produits testés, ont été sélectionnés sur la base d'un retour d'enquête menée auprès des préleveurs réalisant des opérations d'échantillonnage d'eaux en cours d'eau, en plan d'eau et en eau souterraine, sur leurs pratiques en matière de nettoyage. Les essais ont porté pour le nettoyage des mains sur le Palmolive® et le savon de Marseille et pour le nettoyage des matériels sur le Teepol® et le TFD4®. La seconde campagne a été réalisée sur trois sites de mesure afin d'étudier l'impact de la hauteur d'échantillonnage (surface ou mi-colonne d'eau) sur les résultats de surfactants. L'ensemble des essais a été réalisé conformément aux bonnes pratiques d'échantillonnage.

Les résultats obtenus montrent que l'impact potentiel des gants nitriles sur les concentrations mesurées est confirmé et rejoint les conclusions de l'étude menée par Wen-long *et al* [2].

Concernant le nettoyage des mains, les résultats mettent en évidence une contamination systématique en surfactant quel que soit le produit utilisé. Un simple rinçage des mains suivi d'un essuyage après application du produit n'est pas suffisant. Pour le nettoyage des matériels, le TFD4® semble plus approprié.

L'échantillonnage à différentes hauteurs (surface ou mi-colonne d'eau) montre que les concentrations retrouvées ne sont pas significativement différentes pour les quatre substances SLES2, SDS, LAS C10 et LAS C11. Les pratiques actuelles d'échantillonnage (mi-colonne d'eau) peuvent être maintenues pour ces quatre substances.
Quant aux substances SLES1, LAS C12 et LAS C13, étant donné qu'elles n'ont pas été quantifiées sur l'ensemble des 3 sites, il n'est pas possible de conclure pour ces substances.

Mots clés (thématique et géographique) :

Eau de surface, échantillonnage, surfactant, contamination, recommandations

IMPACT OF SAMPLING ON THE MONITORING OF SURFACTANTS

Céline Ferret, Bénédicte Lepot

ABSTRACT

Water sampling within the Water Framework Directive requires operations that involve contact between water sample and various materials such as intermediate bucket. Risks of contamination during water sampling can be varied (due to material or to the operator himself) from and impact data reliability. This report complements the studies already carried out within the framework of AQUAREF on groundwater, surface water and waste water. The objective of this work is to determine the impact of the use of hygiene and equipment cleaning products by operators, when they carry out sampling in surface water (streams), on the surfactants. The study focused on the following surfactants: 2-laureth sulphate (SLES2), 1-laureth sulphate (SLES1), lauryl sulphate (SDS), benzene decyl sulfonic acid (LAS C10), benzene undecyl sulfonic acid (LAS C11), benzene dodecyl sulfonic acid (LAS C12) and benzene tridecyl sulfonic acid (LAS C13). These molecules were recently included in the decree of April 26, 2022 [1] as Relevant Substances to Monitor (SPAS), in category B or C.

Surfactants are amphiphilic molecules. They have two parts of different polarity, which allow them to solubilize two immiscible phases. They are used in the composition of many hygiene and cleaning products as detergents, foaming agents, solubilizers, etc.

Two test campaigns were conducted in this study. A first was carried out in the laboratory, in order to evaluate: the impact of the use of nitrile gloves, the impact of hand cleaning and the impact of equipment cleaning on surfactant concentrations. For hand cleaning, the products tested were selected on the basis of feedback from samplers, on their cleaning practices. The products used for hand cleaning were Palmolive® and Marseille soap. For cleaning equipment, Teepol® and TFD4® were selected.
The second campaign was carried out on site to study the impact of the location of the sampling height (surface or mid-water column) on the surfactant results. All tests were carried out in accordance with good sampling practices.

The results obtained show that the potential impact of nitrile gloves on the measured concentrations is confirmed and is consistent with the conclusions of the study carried out by Wen-long et al [2].

Concerning hand cleaning, the results highlight systematic contamination by surfactant regardless of the product used. A single rinsing of the hands followed by wiping after application of the product is not sufficient. For cleaning equipment, TFD4® seems more appropriate.

Sampling at different heights (surface or mid-water column) on the same site shows that the concentrations found are not significantly different for the four substances: SLES2, SDS, LAS C10 and LAS C11. Current sampling practices (mid-water column) can be maintained for these four substances.
As for the substances SLES1, LAS C12 and LAS C13, given that they were not quantified on all 3 sites, it is not possible to conclude.

Key words (thematic and geographical area):
Surface water, sampling, surfactant, contamination, recommendations

1. CONTEXTE

Les résultats de la campagne « Emergents Nationaux 2018 [3] » (EMNAT), ont mis en évidence la présence de surfactants (dont des acides benzène alkyl sulfoniques ou LAS), dans les blancs de terrain réalisés par les organismes de prélèvement.

Les surfactants sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, qui leurs permettent de solubiliser deux phases non miscibles. Ainsi, ils entrent dans la composition de nombreux produits d'hygiène et de nettoyage en tant qu'agents détergents, moussants, solubilisants, etc...

Des surfactants tels que les LAS, le 1-laureth sulfate, le 2-laureth sulfate et le lauryl sulfate ont été intégrés à l'arrêté du 26 avril 2022 [1] en tant que Substances Pertinentes A Surveiller (SPAS).

Le fait que ces substances aient été retrouvées dans les blancs de terrain lors de la campagne EMNAT laisse à supposer que des produits contenant des surfactants peuvent être utilisés par les préleveurs pour le nettoyage de leurs mains ou de leurs matériels d'échantillonnage.

D'autre part, un article publié par Wen-Long Li, al [2] fait mention de gants nitriles comme source de contamination en LAS lors de la validation de techniques d'échantillonnage.

Afin de fiabiliser les données de mesures sur cette famille, il a été proposé de mener une étude dont les objectifs étaient :

- de recenser auprès des préleveurs leurs pratiques en matière de nettoyage et d'identifier les produits utilisés,
- de tester certains de ces produits afin d'évaluer les sources de contamination des surfactants lors des opérations d'échantillonnage,
- et d'étudier l'impact de la hauteur d'échantillonnage sur la colonne d'eau en réalisant des prélèvements en surface et à mi-hauteur de la colonne d'eau, les surfactants ayant tendance, étant donné leurs propriétés physico-chimiques, à se retrouver en surface.

2. ENQUETE AUPRES DES ORGANISMES DE PRELEVEMENT

Une enquête en ligne a été réalisée auprès des préleveurs réalisant des opérations d'échantillonnage d'eaux en cours d'eau, en plan d'eau et en eau souterraine. Le formulaire d'enquête est présenté en annexe 1. L'enquête a porté sur les pratiques de nettoyage mises en œuvre par chaque équipe de préleveurs. L'objectif était de recueillir des informations sur les produits utilisés (type, marque) pour le nettoyage des mains, des équipements de protection individuelle ainsi que des matériels de prélèvement (flacon, seau, bouteille à clapet, etc…) en vue d'étudier si ces produits peuvent avoir un impact sur les données de surveillance des eaux.

Les organismes de prélèvement ont été sollicités via les Agences de l'eau, via la normalisation, et les associations de laboratoires. Les préleveurs avec lesquels Aquaref a travaillé par le passé ont été sollicités directement.

35 préleveurs ont répondu à l'enquête, 74% des organismes dont ils dépendent sont accrédités selon le référentiel LAB GTA 29 « [4] ». La Figure 1 présente la répartition des matrices sur lesquelles les préleveurs ayant répondu à l'enquête réalisent des opérations d'échantillonnage.

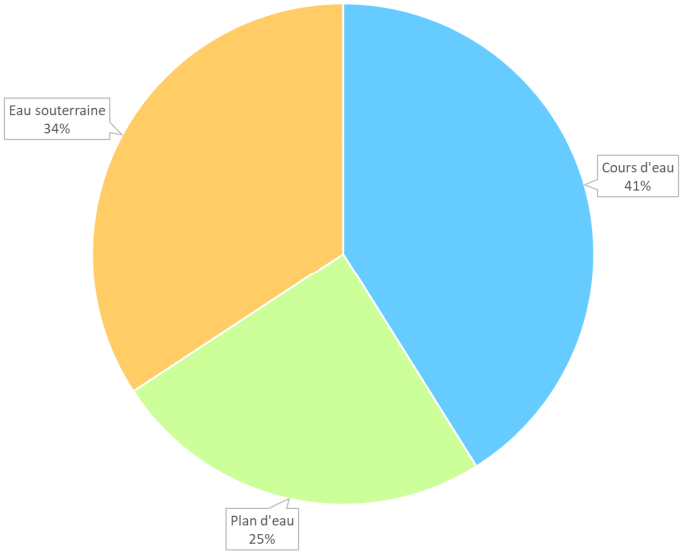

Figure 1 : Répartition des matrices sur lesquelles les préleveurs interrogés réalisent des opérations d'échantillonnage

77% des préleveurs annoncent se laver les mains sur le terrain. Les produits utilisés sont variés : gel hydroalcoolique, savon solide ou liquide de toutes marques, lingettes, ...

89% des préleveurs déclarent porter des gants (94% en nitrile) et 29% des préleveurs annoncent nettoyer leurs équipements de protection individuelle (waders, bottes) avec des produits nettoyants (désinfectant liquide vaisselle, savon liquide, produit industriel), sans toujours préciser la marque et le nom commercial du produit utilisé.

32 préleveurs déclarent réaliser des échantillonnages indirects. 41% des 32 préleveurs annoncent que les échantillonnages indirects représentent plus de 75% des échantillonnages qu'ils réalisent annuellement. 53% des préleveurs sur les 32 nettoient leurs matériels avec des produits nettoyants (savon, acide, détergent liquide alcalin, lingettes, ...) sans toujours préciser la marque et le nom commercial du produit utilisé.

Sur la base de ces retours, une recherche sur les constituants de chaque produit nettoyant cité a été menée afin de sélectionner pour l'étude expérimentale des produits utilisés par les préleveurs et contenant des surfactants (LAS). Les résultats de ces recherches sont synthétisés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Constituants entrant dans la composition des produits cités par les préleveurs

Produits cités par les préleveurs	Combien de fois ?	Contient des surfactants lesquels ?	Commentaires
Palmolive®	1	Sodium C12-C13 pareth sulfate Sodium laureth sulfate	- Produit accessible facilement par les préleveurs
Savon de Marseille	25	Pas d'informations	- Produit le plus cité - Produit accessible facilement par les préleveurs
Teepol®	6	Alkylbenzène sulfonate de sodium	- Produit contenant des surfactants, - Produit accessible facilement par les préleveurs
TFD4®	3	Agents tensioactifs non ioniques et anioniques Agents séquestrant	- Produit contenant des surfactants - Produit accessible facilement par les préleveurs

D'autres produits ont été cités par les préleveurs, par exemple le gel hydroalcoolique, les lingettes, le liquide vaisselle. Ces produits n'ont pas été retenus dans le cadre de cette étude, car ils ne contiennent pas de surfactants ou la marque utilisée par les préleveurs n'a pas été précisée.

3. ETUDE EXPERIMENTALE

L'étude expérimentale a été réalisée en deux campagnes sur la base des retours de l'enquête :

- Une première campagne d'essais menés au laboratoire en testant les produits retenus afin d'évaluer les sources de contamination des surfactants lors des opérations d'échantillonnage, (§4) ;
- Une seconde campagne d'essais menés sur le terrain pour évaluer l'impact de la hauteur d'échantillonnage sur la colonne d'eau (surface ou mi-colonne d'eau) (§5)

Les éléments communs à ces deux campagnes sont présentés au préalable dans le § 3.1.

3.1 PARTIE COMMUNE

3.1.1 SUBSTANCES RECHERCHEES

Les résultats de la campagne « Emergents Nationaux 2018 [3] » ont montré que :

- en matière d'imprégnation des substances dans les milieux, les LAS C10 à C13 ont été les surfactants les plus fréquemment quantifiés dans les eaux et aux concentrations les plus élevées, en métropole comme dans les DROM. Les fréquences de quantification dans l'eau étaient comprises entre 82 et 98%. Les concentrations médianes dans l'eau étaient comprises entre 0,13 et 2,1 µg/L.
- dans les blancs terrain, les LAS ont été les plus fréquemment quantifiés, dans toutes les Agences de l'Eau. En revanche, les laureth sulfate ont été retrouvés aux plus fortes concentrations.

La comparaison des types d'échantillonnage a montré que l'échantillonnage effectué depuis un pont a plus fréquemment induit une quantification des LAS C10 à C13 (entre 67 et 83 %) et des 1- et 2-laureth sulfates (33 %). En effet, cette stratégie implique l'utilisation d'un intermédiaire pour l'échantillonnage, et augmente les risques de contamination.

Sur la base de ces constats, les substances recherchées lors de cette étude sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Substances recherchées lors de l'étude

Substances		Code sandre	N° CAS
LAS C10	Acide benzène décyl sulfonique	8316	CAS non défini, mélange
LAS C11	Acide benzène undécyl sulfonique	8317	
LAS C12	Acide benzène dodécyl sulfonique	8318	
LAS C13	Acide benzène tridécyl sulfonique	8319	
SLES1	1-laureth sulfate	8323	15826-16-1
SLES2	2-laureth sulfate	8324	3088-31-1
SDS	lauryl sulfate	5282	151-41-7

Les surfactants, SLES1 et SLES2 ont été nouvellement introduits dans la liste des substances pertinentes à surveiller de l'arrêté du 26 avril 2022 [1] en catégorie C. La surveillance débutera à partir du milieu du cycle, soit à partir de 2025.
La substance SDS, également nouvellement introduite dans la liste des substances pertinentes à surveiller de l'arrêté du 26 avril 2022 [1], est quant à elle classée en catégorie B. La surveillance est effective dès le début de cycle, soit avant 2025.
A l'heure actuelle, pour ces substances, aucune limite de quantification (LQ) n'est imposée réglementairement.

3.1.2 LABORATOIRE SELECTIONNE ET PROTOCOLE D'ANALYSE

Le laboratoire a été sélectionné en concertation avec le laboratoire de l'étude EMNAT qui ne pouvait pas prendre en charge les analyses des échantillons de cette étude.

Le laboratoire de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour a donc pris en charge l'analyse des échantillons.

Les critères techniques exigés étaient de mettre en œuvre la méthode analytique développée lors de la campagne « Emergents Nationaux 2018 [3] par Wiest et al. [5], à savoir une extraction en phase solide (SPE), sur un sorbant de type HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balanced) ; suivie d'une préconcentration. L'extrait est ensuite analysé par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS).

En absence de LQ réglementaire et au regard des contaminations fréquentes sur cette famille, il a été demandé au laboratoire de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour de fournir en plus des LQ, les limites de détection (LD). Ces limites sont indiquées dans le Tableau 3 et le Tableau 4.

Tableau 3 : Limites de détection et de quantification de la campagne 1

	SLES2	SLES1	SDS	LAS C10	LAS C11	LAS C12	LAS C13
LD (µg/L)	1,1	0,3	0,5	0,3	2,1	5,3	2,3
LQ (µg/L)	3,6	0,8	1,7	1,0	7,0	17,8	7,5

Tableau 4 : Limites de détection et de quantification de la campagne 2

	SLES2	SLES1	SDS	LAS C10	LAS C11	LAS C12	LAS C13
LD (µg/L)	1,1	0,3	0,5	0,1	1,8	2,8	1,8
LQ (µg/L)	3,5	0,9	1,7	0,5	6,1	9,3	5,8

Tous les essais ont été réalisés en triplicats, c'est-à-dire que l'ensemble des opérations a été répété 3 fois et 3 flacons distincts ont été confectionnés et fournis au laboratoire d'analyse. Au minimum, 2 analyses ont été réalisées par flacon. Les données brutes des essais réalisés au laboratoire sont présentées dans l'annexe 2. Les données brutes des essais réalisés sur le terrain sont présentées dans l'annexe 3.

Les échantillons ont été expédiés par l'Ineris en appliquant les recommandations de la norme NF EN ISO 5567-3, à savoir dans une enceinte réfrigérée ayant la capacité de maintenir une température interne de 5±3°C jusqu'à la réception au laboratoire.

3.1.3 REFERENTIELS POUR L'ECHANTILLONNAGE

Les opérations réalisées dans le cadre de cette étude sont conformes et en adéquation aux recommandations AQUAREF [6]. Les contrôles qualité, notamment des blancs de flaconnage et des blancs de systèmes de prélèvement, ont été mis en œuvre conformément aux protocoles décrits dans le FD T90-524 [7].

3.1.4 MATERIELS ET CONSOMMABLES MIS EN ŒUVRE

Les gants nitriles testés lors de l'étude étaient des gants nitriles à usage unique, non poudrés et à longues manchettes.

L'eau de blanc utilisée comme témoin (elle remplace l'eau à échantillonner) pour les contrôles qualité était de l'eau d'Evian® conditionnée en bouteille en verre.

Dans le cadre de cette étude, les systèmes de prélèvement mis en œuvre étaient des seaux, des flacons de canne de prélèvement et une bouteille horizontale. Le Tableau 5 décrit les usages habituels de ces matériels dans le cadre des opérations d'échantillonnage d'eau ainsi que les parties de l'étude pour lesquelles ils ont été mis en œuvre.

Tableau 5 : Matériels utilisés lors de l'étude

Matériels	Usages habituels	Parties de l'étude	Mise en œuvre	Nombre de matériels mis en œuvre
Seaux (plastique alimentaire)	Echantillonnage indirect (avec intermédiaire)	Impact nettoyage avec détergent	Au laboratoire	2
Canne de prélèvement (équipée d'un collecteur en plastique)				2
Canne de prélèvement (équipée d'un collecteur en plastique)		Impact endroit d'échantillonnage	Sur le terrain	3, 1 par site
Bouteille Horizontale				1

Les flacons en verre ambré utilisés pour conserver les échantillons destinés à l'analyse ont été conditionnés au laboratoire. Ils ont été préalablement calcinés à 500°C pendant 8 heures.

3.1.5 CONTROLES QUALITE

Plusieurs types de blancs ont été réalisés afin de vérifier l'absence de surfactants avant utilisation des matériels. Ils ont été réalisés sur différents matériels, selon les modes opératoires décrits dans la Figure 2.

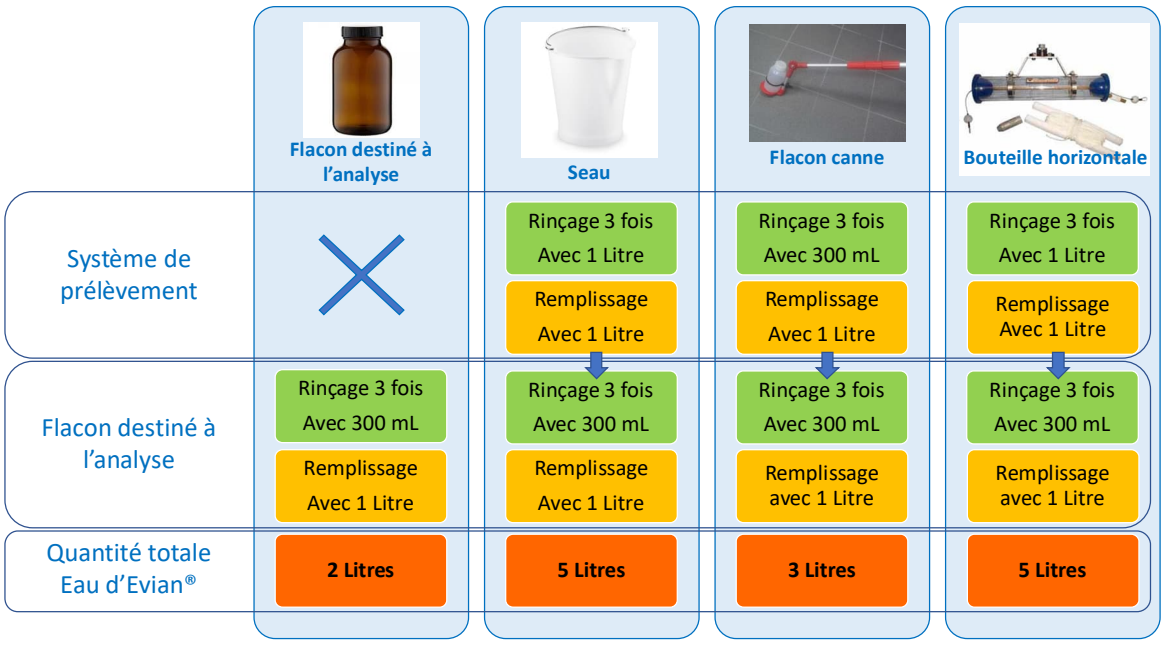

Figure 2 : Protocoles mis en œuvre en fonction du type de blanc réalisé

4. ESSAIS REALISES EN LABORATOIRE - PROTOCOLES

Cette partie décrit les tests réalisés avec certains produits identifiés lors de l'enquête afin d'évaluer les sources de contamination des surfactants lors des opérations d'échantillonnage. Les essais ont porté sur les gants nitriles, le nettoyage des mains et du matériel.

4.1.1 IMPACT DES GANTS NITRILES

Ces essais avaient pour but de déterminer si les gants nitriles peuvent avoir un impact sur les résultats de surveillance des surfactants. Ce test, réalisé en laboratoire constitue le « pire cas » qui pourrait être rencontré : un contact continu pendant 1 heure avec le milieu à échantillonner.

L'ensemble des étapes ci-dessous a été réalisé par un unique opérateur.
Dans un flacon en verre ambré conditionné, une paire de gants nitriles a été mise en contact avec 1 litre d'eau d'Evian® pendant une heure. Trois réplicats ont été réalisés.

4.1.2 IMPACT DU NETTOYAGE DES MAINS

Ces essais avaient pour but de déterminer si le nettoyage des mains peut avoir un impact sur les résultats de surveillance des surfactants. Ce test, réalisé en laboratoire constitue le « pire cas » qui pourrait être rencontré : un lessivage des mains lavées sans gants en contact avec le milieu à échantillonner.

Deux produits, le Palmolive® et le savon de Marseille (Tableau 1) ont été testés, par deux opérateurs qui ont chacun mis en œuvre 1 produit.

Le protocole suivant a été mis en œuvre pour tester chaque détergent :

- L'opérateur 1 s'est lavé les mains avec le détergent 1, a rincé ses mains à l'eau du robinet et les a essuyées.
- Puis, l'opérateur 2 a versé de l'eau d'Evian sur les mains nettoyées de l'opérateur 1. Les eaux de rinçage ont été collectées dans un flacon en verre ambré conditionné (calciné et rincé 3 fois avec 300 mL d'eau d'Evian®).

Trois réplicats ont été réalisés.

Pour tester le détergent 2, le même protocole a été mis en œuvre mais les rôles des opérateurs ont été inversés.

4.1.3 IMPACT DU NETTOYAGE DU MATERIEL

Les matériels testés lors de ces essais sont décrits dans le Tableau 5. Les deux produits sélectionnés sont le Teepol® et le TFD4®.

4.1.3.1 SEAUX

Les deux produits identifiés ont été testés par deux opérateurs qui ont chacun mis en œuvre 1 produit, sur 1 seau.

Le protocole suivant a été mis en œuvre pour tester chaque détergent :

- Le seau a été nettoyé avec le détergent appliqué au moyen d'une éponge.
- Trois rinçages avec 1 litre d'eau d'Evian® ont été réalisés. A chaque rinçage, les eaux de rinçages ont été jetées.
- Le seau a été rempli avec 1 litre d'eau d'Evian®, qui a été récupéré dans un flacon en verre ambré conditionné (calciné et rincé 3 fois avec 300 mL d'eau d'Evian®).

Trois réplicats ont été réalisés.

Le même protocole a été mis en œuvre pour tester le détergent 2, avec un seau différent afin d'éviter d'éventuelles contaminations.

4.1.3.2 FLACONS CANNES

Les deux produits identifiés ont été testés par deux opérateurs qui ont chacun mis en œuvre 1 produit, sur 1 flacon canne.

Le protocole suivant a été mis en œuvre pour tester chaque détergent :

- Le flacon canne a été nettoyé avec le détergent appliqué au moyen d'une éponge.
- Trois rinçages avec 300 mL d'eau d'Evian® ont été réalisés. A chaque rinçage, les eaux de rinçages ont été jetées.
- Le flacon canne a été rempli avec 1 litre d'eau d'Evian®, qui a été récupéré dans un flacon en verre ambré conditionné (calciné et rincé 3 fois avec 300 mL d'eau d'Evian®).

Trois réplicats ont été réalisés.

Le même protocole a été mis en œuvre pour tester le détergent 2, avec un flacon canne différent afin d'éviter d'éventuelles contaminations croisées.

5. ESSAIS REALISES SUR LE TERRAIN

L'objectif était de s'assurer que les normes en vigueur sur l'échantillonnage des eaux de surface (cours d'eau, plan d'eau) est adapté à la recherche des surfactants étant donné que leurs propriétés intrinsèques font que ceux-ci pourraient avoir tendance à se retrouver à la surface de l'eau.

Pour cela, des opérations d'échantillonnage ont été réalisées sur chaque site, au niveau de la surface et à mi-colonne d'eau.

5.1.1 SITES SELECTIONNES ET CARACTERISTIQUES

Le critère de sélection des sites a porté sur :

- des rivières proches de l'Ineris,
- des points de prélèvement sur les rivières en aval des villes et/ou des stations d'épuration, endroits potentiellement chargés, contaminés en surfactants du fait de la pression urbaine sur le milieu (lessive, vaisselle, etc, …),
- la connaissance de données historiques sur cette famille,
- des sites avec un pont, adaptés au prélèvement à l'aide d'un intermédiaire pour réaliser un prélèvement en surface (canne) et à mi-hauteur de la colonne d'eau (bouteille horizontale),
- la vérification de la teneur approximative en surfactants dans les cours d'eau le jour des essais à l'aide d'un SECOMAM® (spectrophotomètre de terrain).

Trois sites ont été retenus pour l'étude, chacun permettant de réaliser un prélèvement depuis un pont et depuis la berge (Figure 3).

Figure 3 : Exemple de site retenu pour l'étude (Photos du site n°2)

Les caractéristiques physico-chimiques des sites sont présentées dans le Tableau 6. Les résultats montrent que 2 sites sur 3 présentent des teneurs en surfactants, ce qui a confirmé l'intérêt de les retenir pour les essais. A noter toutefois que ces valeurs sont indicatives.

Tableau 6 : Caractéristiques physico-chimiques des sites sélectionnés

Paramètres	Site 1 : La Brèche, en aval de Villers Saint Paul	Site 2 : Le Thérain, centre bourg de Montataire	Site 3 : La Brèche, en aval de Clermont de l'Oise, au niveau de la zone artisanale de Rantigny
MES (mg/L)	6,0	<5,0	10,0
DCO (mg/L)	5,2	8,9	6,8
DBO (mg/L)	2,7	1,4	3,8
COT (mg/L)	2,1	2,7	2,7
NO3 (mg/L)	25,0	22,2	26,4
SUR (mg/L)	1,1	<1,0	1,3

SUR = surfactants

5.1.2 PROTOCOLE D'ECHANTILLONNAGE EN SURFACE

Un contrôle qualité sur le flacon canne a été réalisé selon les modalités décrites (§ 3.1.5). L'eau de la surface a été prélevée à l'aide d'une canne de prélèvement, conformément à la Figure 4. C'est-à-dire que l'on positionne le flacon canne en surface du milieu à échantillonner. Puis on prélève l'eau à échantillonner en déplaçant la canne à la surface de l'eau. Cette opération a été réalisée 3 fois.

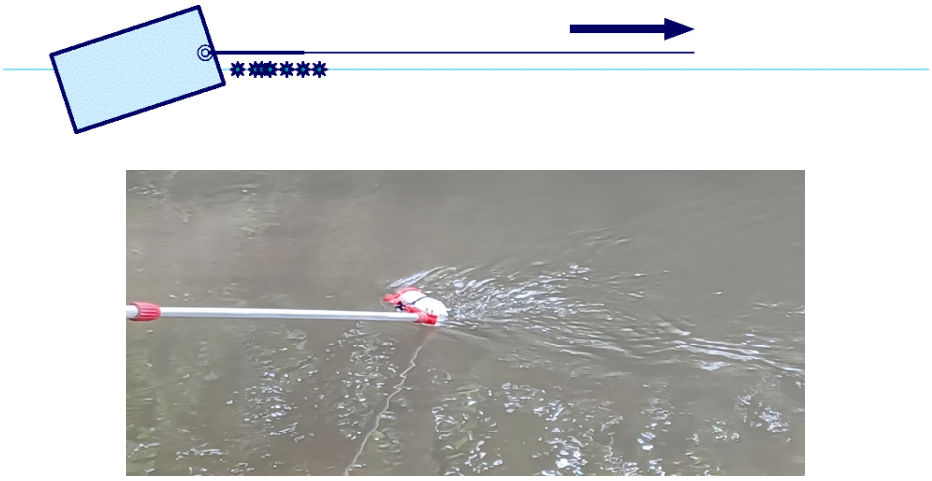

Figure 4 : Echantillonnage en surface réalisé avec une canne de prélèvement

5.1.3 PROTOCOLE D'ECHANTILLONNAGE A MI-COLONNE D'EAU

Un contrôle qualité sur la bouteille horizontale a été réalisé selon les modalités décrites (§ 3.1.5). La bouteille horizontale est descendue ouverte à la hauteur désirée (mi-hauteur de la colonne d'eau). Une fois la hauteur atteinte, le messager est envoyé pour fermer la bouteille et collecter le volume d'eau, voir Figure 5. Cette opération a été réalisée 3 fois.

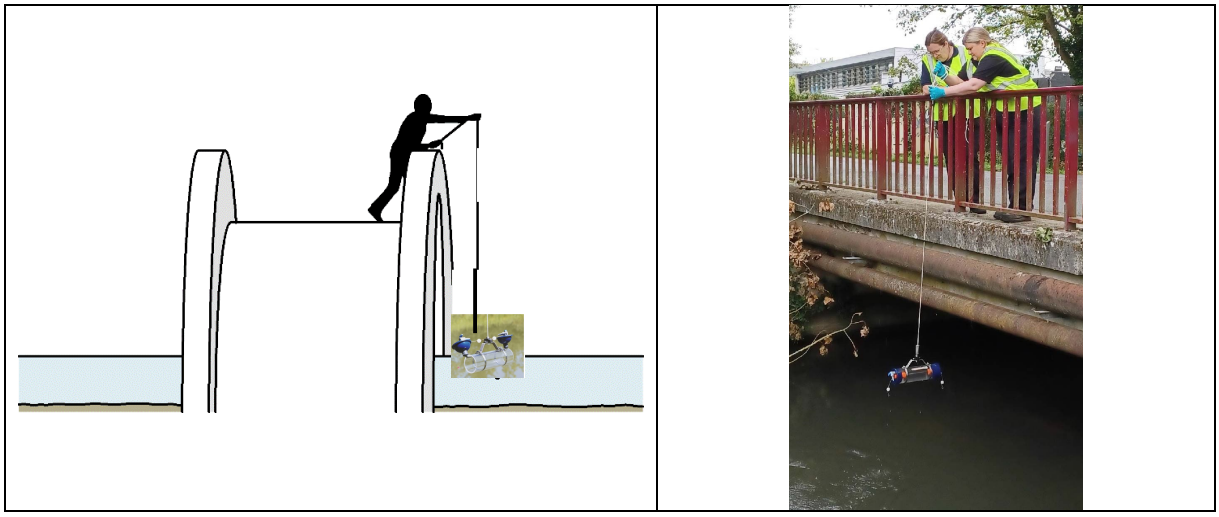

Figure 5 : Echantillonnage à mi-colonne d'eau réalisé avec une bouteille horizontale

6. RESULTATS DES ESSAIS EN LABORATOIRE

Avertissement : cette étude a porté sur un nombre limité de produits (2 produits de nettoyage des mains et 2 produits de nettoyage du matériel) testés sur un nombre limité d'essais impliquant un unique opérateur d'échantillonnage. Dans ces conditions et en absence de LQ réglementaire sur ces substances, les résultats obtenus sont à interpréter avec précaution.

Malgré tout le soin apporté à la confection des glacières, 2 flacons de la campagne 1 sont arrivés cassés au laboratoire. Il s'agit d'un flacon du test « gants nitriles » et d'un flacon du test « impact nettoyage matériel seau détergent 1 ». Seuls deux résultats au lieu de trois sont donc rendus pour ces tests.

6.1 BLANCS DE FLACONS

Un blanc a été réalisé sur les flacons verre ambré conditionnés destinés à l'analyse, selon le protocole décrit au §3.1.5. Les résultats sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Résultats obtenus pour les blancs de flacons

Substances	LD (µg/L)	LQ (µg/L)	Echantillon 1 Concentration moyenne (µg/L)	Echantillon 2 Concentration moyenne (µg/L)	Echantillon 3 Concentration moyenne (µg/L)
SLES2	1,1	3,6	<LD	<LD	<LQ
SLES1	0,3	0,8	<LD	<LD	<LD
SDS	0,5	1,7	<LD	<LD	<LD
LAS C10	0,3	1,0	<LD	<LD	<LD
LAS C11	2,1	7,0	<LD	<LD	<LD
LAS C12	5,3	17,8	<LD	<LD	<LD
LAS C13	2,3	7,5	<LD	<LD	<LD

Sur les 3 flacons testés, aucune substance étudiée n'a été quantifiée. Les résultats obtenus sont systématiquement inférieurs à la limite de détection (sauf pour la substance SLES2 (échantillon 3) où la valeur retrouvée est <LQ).

Les flacons en verre ambré conditionnés mis en œuvre dans le cadre de cette étude n'apportent pas de contamination en surfactants au regard des LQ définies par le laboratoire.

6.2 ESSAIS REALISES SUR LES GANTS NITRILES

Les essais sur les gants nitriles ont été réalisés selon le protocole décrit au §4.1.1. Les résultats sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Résultats obtenus pour les essais réalisés avec les gants

Substances	Limite de Détection (µg/L)	Echantillon 1 Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type	Echantillon 2 Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type
SLES2	1,1	<LD	-	<LD	-
SLES1	0,3	<LD	-	<LD	-
SDS	0,5	<LD	-	<LD	-
LAS C10	0,3	1,9	0,04	2,2	0,1
LAS C11	2,1	58,8	1,0	64,9	0,1
LAS C12	5,3	20,3	0,6	21,8	1,1
LAS C13	2,3	<LD	-	<LD	-

Les résultats montrent que les gants nitriles relarguent des LAS (LAS C10, LAS C11 et LAS C12).

Ces résultats rejoignent ceux de l'étude menée par Wen-long *et al* [2] et confirment l'impact potentiel des gants nitriles sur les résultats.

6.3 IMPACT DU NETTOYAGE DES MAINS

Les essais d'impact du nettoyage des mains ont été réalisés selon le protocole décrit au §4.1.2. Les détergents testés étaient le Palmolive® (détergent 1) et le savon de Marseille (détergent 2). Les résultats sont présentés dans le Tableau 9 et le Tableau 10.

Tableau 9 : Résultats obtenus pour les essais réalisés avec Palmolive® (détergent 1)

Substances	LD (µg/L)	Echantillon 1 Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type	Echantillon 2 Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type	Echantillon 3 Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type
SLES2	1,1	355	2,0	394	3,9	407	4,3
SLES1	0,3	102	0,8	107	0,9	124	0,5
SDS	0,5	306	1,2	336	1,0	295	0,5
LAS C10	0,3	<LD	-	<LD	-	<LD	-
LAS C11	2,1	<LD	-	<LD	-	<LD	-
LAS C12	5,3	<LD	-	<LD	-	<LD	-
LAS C13	2,3	<LD	-	<LD	-	9,3	1,8

Lors des essais avec le détergent 1, les LAS C10, LAS C11 et LAS C12 n'ont pas été détectés sauf le LAS C13 dans l'échantillon 3. Néanmoins, la valeur quantifiée (9,3 µg/L) est voisine de la LQ du laboratoire (7,5µg/L).

Les substances SLES2, SLES1 et SDS ont été retrouvés respectivement à des teneurs moyennes de 385 µg/L, 111 µg/L et 312 µg/L. On observe également que les concentrations en substances retrouvées dans les 3 échantillons sont répétables (coefficient de variation de la répétabilité compris entre 7 et 11%).

Il n'est pas étonnant de retrouver ces substances étant donné qu'elles sont mentionnées dans la liste des ingrédients figurant sur le flacon, voir Tableau 1. Cela montre que le lavage des mains au détergent suivi d'un rinçage et d'un essuyage n'est pas suffisant pour éviter une contamination de l'échantillon.

Tableau 10 : Résultats obtenus pour les essais réalisés avec le Savon de Marseille (détergent 2)

Substances	LD (µg/L)	LQ (µg/L)	Echantillon 1 Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type	Echantillon 2 Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type	Echantillon 3 Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type
SLES2	1,1	3,6	172	0,6	172	0,8	105	1,5
SLES1	0,3	0,8	61,6	0,9	50,9	0,5	35,0	0,2
SDS	0,5	1,7	60,8	0,2	51,6	1,2	101,6	0,4
LAS C10	0,3	1,0	<LD	-	<LD	-	<LD	-
LAS C11	2,1	7,0	<LQ	-	<LD	-	<LD	-
LAS C12	5,3	17,8	<LD	-	<LD	-	<LD	-
LAS C13	2,3	7,5	<LD	-	<LD	-	<LD	-

Le savon de Marseille est le produit le plus cité et utilisé par les préleveurs (§2). Nous n'avions pas d'informations sur la composition du savon de Marseille

Lors des essais avec ce détergent, les LAS C10, LAS C11, LAS C12 et LAS C13 n'ont pas été détectés (sauf pour la substance LAS C11 (échantillon 1) où la valeur retrouvée est <LQ).

Les substances SLES2, SLES1 et SDS ont été quantifiées respectivement à des teneurs moyennes de 149 µg/L, 49,2 µg/L et 71,3 µg/L. On observe également que les concentrations en substances retrouvées dans les 3 échantillons sont moins répétables (coefficient de variation de la répétabilité compris entre 27 et 37%) que celles obtenues avec le Palmolive® (détergent 1).

Ainsi, les produits testés pour le lavage des mains à savoir, le Palmolive® et le savon de Marseille, contiennent des surfactants, notamment des SLES2, SLES1 et SDS, à des teneurs non négligeables. Un simple rinçage des mains jusqu'à la disparition de la mousse suivi d'un essuyage ne sont donc pas suffisants pour les éliminer complètement. Une attention particulière lors du lavage/rinçage des mains est recommandée. Un rinçage des mains abondant est recommandé.

6.4 IMPACT DU NETTOYAGE DES MATERIELS

6.4.1 SEAUX

Les essais d'impact du nettoyage des seaux ont été réalisés selon le protocole décrit au §4.1.3.1. Les détergents testés étaient le Teepol® (détergent 1) et le TFD4® (détergent 2).

Tableau 11 : Résultats obtenus pour les essais réalisés avec le Seau et le Teepol (détergent 1)

Substances	LD (µg/L)	LQ (µg/L)	Echantillon 1 Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type	Echantillon 2 Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type
SLES2	1,1	3,6	<LD	-	5,0	0,8
SLES1	0,3	0,8	<LD	-	2,1	0,05
SDS	0,5	1,7	<LD	-	<LD	-
LAS C10	0,3	1,0	<LD	-	<LD	-
LAS C11	2,1	7,0	<LD	-	17,3	0,6
LAS C12	5,3	17,8	<LD	-	<LD	-
LAS C13	2,3	7,5	<LD	-	15,7	2,3

Des surfactants (LASC11, LAS C13, SLES2 et SLES1) ont été quantifiés dans l'échantillon 2 après nettoyage des seaux mais non détectés dans l'échantillon 1.

Au regard du nombre de résultats (1 échantillon cassé) et de l'absence de répétabilité entre l'échantillon 1 et l'échantillon 2, il est difficile de conclure sur l'impact de ce détergent.

Tableau 12 : Résultats obtenus pour les essais réalisés avec le Seau et le TFD4® (détergent 2)

Substances	LD (µg/L)	LQ (µg/L)	Echantillon 1 Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type	Echantillon 2 Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type	Echantillon 3 Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type
SLES2	1,1	3,6	<LD	-	<LD	-	<LD	-
SLES1	0,3	0,8	<LQ	-	<LQ	-	<LD	-
SDS	0,5	1,7	<LD	-	<LD	-	<LD	-
LAS C10	0,3	1,0	<LD	-	<LD	-	<LD	-
LAS C11	2,1	7,0	<LD	-	<LD	-	<LD	-
LAS C12	5,3	17,8	<LD	-	<LD	-	<LD	-
LAS C13	2,3	7,5	<LD	-	<LD	-	<LD	-

Les résultats obtenus pour les essais réalisés avec le seau et le détergent 2 sont inférieurs à la limite de détection sauf pour le SLES1 (échantillon 1, échantillon 2) où les valeurs retrouvées sont <LQ).

Ces premiers résultats montrent que ce détergent pourrait être adapté pour le nettoyage des matériels au regard des LQ définies par le laboratoire.

6.4.2 FLACONS CANNES

Les essais d'impact du nettoyage des flacons canne ont été réalisés selon le protocole décrit au §4.1.3.2. Les détergents testés étaient le Teepol® (détergent 1) et le TFD4® (détergent 2).

Tableau 13 : Résultats obtenus pour les essais réalisés avec le Flacon canne et le Teepol® (détergent 1)

Substances	LD (µg/L)	Echantillon 1 Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type	Echantillon 2 Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type	Echantillon 3 Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type
SLES2	1,1	<LD	-	<LD	-	<LD	-
SLES1	0,3	<LD	-	<LD	-	<LD	-
SDS	0,5	<LD	-	<LD	-	<LD	-
LAS C10	0,3	<LD	-	<LD	-	<LD	-
LAS C11	2,1	<LD	-	<LD	-	<LD	-
LAS C12	5,3	<LD	-	<LD	-	<LD	-
LAS C13	2,3	<LD	-	<LD	-	<LD	-

Les résultats obtenus pour les essais réalisés avec le flacon canne et le détergent 1 sont inférieurs à la limite de détection.

Tableau 14 : Résultats obtenus pour les essais réalisés avec le Flacon canne et le TFD4® (détergent 2)

Substances	LD (µg/L)	LQ (µg/L)	Echantillon 1 Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type	Echantillon 2 Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type	Echantillon 3 Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type
SLES2	1,1	3,6	<LD	-	<LQ	-	<LQ	-
SLES1	0,3	0,8	<LD	-	1,4	0,3	1,3	0,02
SDS	0,5	1,7	<LD	-	<LD	-	<LD	-
LAS C10	0,3	1,0	<LD	-	<LD	-	<LD	-
LAS C11	2,1	7,0	<LD	-	<LD	-	<LD	-
LAS C12	5,3	17,8	<LD	-	<LD	-	<LD	-
LAS C13	2,3	7,5	<LD	-	<LD	-	<LD	-

Les résultats du flacon canne nettoyés avec le détergent 2 montrent que seul le SLES1 est quantifié à une teneur voisine de la LQ. L'ensemble des autres substances n'est pas détecté sauf le SLES2 dont la valeur est <LQ du laboratoire.

Sur la base de ces quelques essais mis en œuvre pour évaluer l'impact du nettoyage des matériels, le TFD4® (détergent 2) semblerait plus approprié pour le nettoyage des matériels. Quant au Teepol®, des essais supplémentaires devraient être réalisés pour statuer sur son impact.

7. RESULTATS DES ESSAIS SUR LE TERRAIN

Avertissement : cette étude a porté sur un nombre limité de sites (3 sites de l'Oise) avec un nombre limité d'essais réalisés le même jour, impliquant un unique opérateur d'échantillonnage. Seuls les résultats récurrents (fréquence de quantification dans les 3 sites) seront pris en considération. Dans ces conditions, les résultats obtenus sont à interpréter avec prudence.

7.1 BLANCS DE SYSTEMES DE PRELEVEMENT

7.1.1 BLANCS DE FLACONS CANNE

Les blancs de flacons cannes ont été réalisés au laboratoire, selon le protocole décrit au §3.1.5. Ensuite, les flacons cannes ont été emballés individuellement, chaque sachet étant dédié à un site de prélèvement, pour être ensuite utilisés directement sur le terrain. Les résultats des blancs de flacons cannes sont présentés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Résultats obtenus pour les blancs de flacons canne

Substances	LD (µg/L)	LQ (µg/L)	Echantillon 1		Echantillon 2		Echantillon 3	
			Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type	Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type	Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type
SLES2	1,06	3,53	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
SLES1	0,26	0,86	<LQ	-	<LD	-	<LQ	-
SDS	0,51	1,71	<LQ	-	<LQ	-	1,82	0,35
LAS C10	0,14	0,47	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
LAS C11	1,82	6,07	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
LAS C12	2,78	9,27	<LQ	-	<LQ	-	<LD	-
LAS C13	1,75	5,83	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-

Les résultats sont systématiquement inférieurs à la LQ. Sauf pour la substance SDS du flacon canne 3, qui a été quantifié à 1,82µg/L avec un écart-type de 0,35µg/L. Néanmoins, ce résultat n'est pas significatif, au regard de la valeur de la LQ (1,71 µg/L).

Le contrôle qualité réalisé en amont des opérations d'échantillonnage sur site montre que les flacons canne n'apportent pas de contamination en surfactants au regard des LQ définies par le laboratoire.

7.1.2 BLANCS DE BOUTEILLE HORIZONTALE

Le premier blanc de bouteille horizontale a été réalisé au laboratoire, selon le protocole décrit au §3.1.5. La bouteille a été rangée dans sa valise, pour être ensuite utilisée directement sur le site 1. Les blancs de bouteille horizontale 2 et 3 ont été réalisés sur le terrain, un sur chacun des sites avant de réaliser les prélèvements. Les résultats des blancs de bouteille horizontale sont présentés dans le **Tableau 16.**

Tableau 16 : Résultats obtenus pour les blancs de bouteille horizontale

Substances	LD (µg/L)	LQ (µg/L)	Echantillon 1		Echantillon 2		Echantillon 3	
			Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type	Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type	Concentration moyenne (µg/L)	Ecart-type
SLES2	1,06	3,53	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
SLES1	0,26	0,86	<LQ	-	<LD	-	<LD	-
SDS	0,51	1,71	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
LAS C10	0,14	0,47	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
LAS C11	1,82	6,07	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
LAS C12	2,78	9,27	<LQ	-	<LQ	-	<LD	-
LAS C13	1,75	5,83	<LD	-	<LQ	-	<LQ	-

Aucune substance recherchée n'a été quantifiée sur les 3 blancs de bouteille horizontale. L'ensemble des résultats est inférieur à la limite de quantification du laboratoire.

Les contrôles qualité réalisés en amont de la première opération d'échantillonnage et entre chaque site montrent que la bouteille horizontale n'apporte pas de contamination en surfactants au regard des LQ définies par le laboratoire.

7.2 ECHANTILLONNAGES SUR SITE

Sur chaque site, les protocoles d'échantillonnage présentés au § 5.1.2 et au § 5.1.3 ont été mis en œuvre. Pour chaque protocole, trois réplicats ont été réalisés.

Les calculs suivants ont été réalisés :

- la fréquence de quantification ;
- les concentrations en surfactants (moyenne des trois réplicats, et écart-type associé).

Pour le calcul des concentrations en surfactants, la méthodologie suivante a été appliquée :

- Si un ou deux résultat(s) des 3 réplicats était(ent) <LQ, il(s) a(ont) été pris égal à LQ/2 ;
- Si les 3 résultats des 3 réplicats étaient <LQ, les résultats ont été pris égal à 0.

L'exploitation a consisté à comparer :

- les fréquences de quantification des surfactants sur chaque hauteur d'échantillonnage (surface, mi-colonne d'eau) et pour chaque site. Seuls les résultats récurrents (FQ dans les 3 sites) ont été pris en considération, voir Tableau 17.
- les moyennes associées à leurs écarts-types de chaque lieu d'échantillonnage (surface, mi-colonne d'eau). Si les moyennes et leurs écarts-types se recoupent, cela signifie que les valeurs ne sont pas significativement différentes. Dans ce cas, cela indique que la hauteur d'échantillonnage n'influe pas sur les résultats, voir Figure 6, Figure 7 et Figure 8.

Les données brutes des essais réalisés sur le terrain sont présentées dans l'annexe 3.

Tableau 17 : Fréquences de quantification des surfactants sur chaque site

Site	Lieu d'échantillonnage	SLES2	SLES1	SDS	LAS C10	LAS C11	LAS C12	LAS C13
Site 1	surface (canne)	**100%**	**100%**	**100%**	**100%**	**100%**	33%	33%
	mi-colonne (bouteille horizontale)	33%	33%	**100%**	**100%**	33%	0%	0%
Site 2	surface (canne)	**100%**	33%	**100%**	**100%**	**100%**	0%	66%
	mi-colonne (bouteille horizontale)	**100%**	**100%**	**100%**	**100%**	**100%**	0%	**100%**
Site 3	surface (canne)	**100%**	66%	**100%**	**100%**	**100%**	33%	66%
	mi-colonne (bouteille horizontale)	**100%**	0%	**100%**	**100%**	**100%**	0%	0%

Les substances SDS, SLES2, LAS C10 et LAS C11 ont systématiquement été quantifiées, pour chaque hauteur d'échantillonnage et sur chaque site. Une comparaison des moyennes et des écart-types de ces substances pour chaque hauteur d'échantillonnage (surface et mi-colonne d'eau) et sur chaque site a donc pu être menée. Quant au SLES1, les résultats ne sont pas reproductibles d'un site à l'autre, il n'a pas été possible d'émettre d'avis pour cette substance. Pour le LAS C12 et le LAS C13, aucune conclusion n'est possible pour ces deux substances car le LAS C12 n'est pas quantifié et le LAS C13 est quantifié seulement sur le site 2.

Pour chaque site, un graphique a été tracé (Figure 6, Figure 7 et Figure 8), qui représente les résultats (moyenne et écart-type) obtenus pour chaque type d'échantillonnage :

- Echantillonnage en surface (canne), en bleu ;
- Echantillonnage à mi-colonne d'eau (bouteille horizontale), en orange ;
- LQ laboratoire (trait rouge).

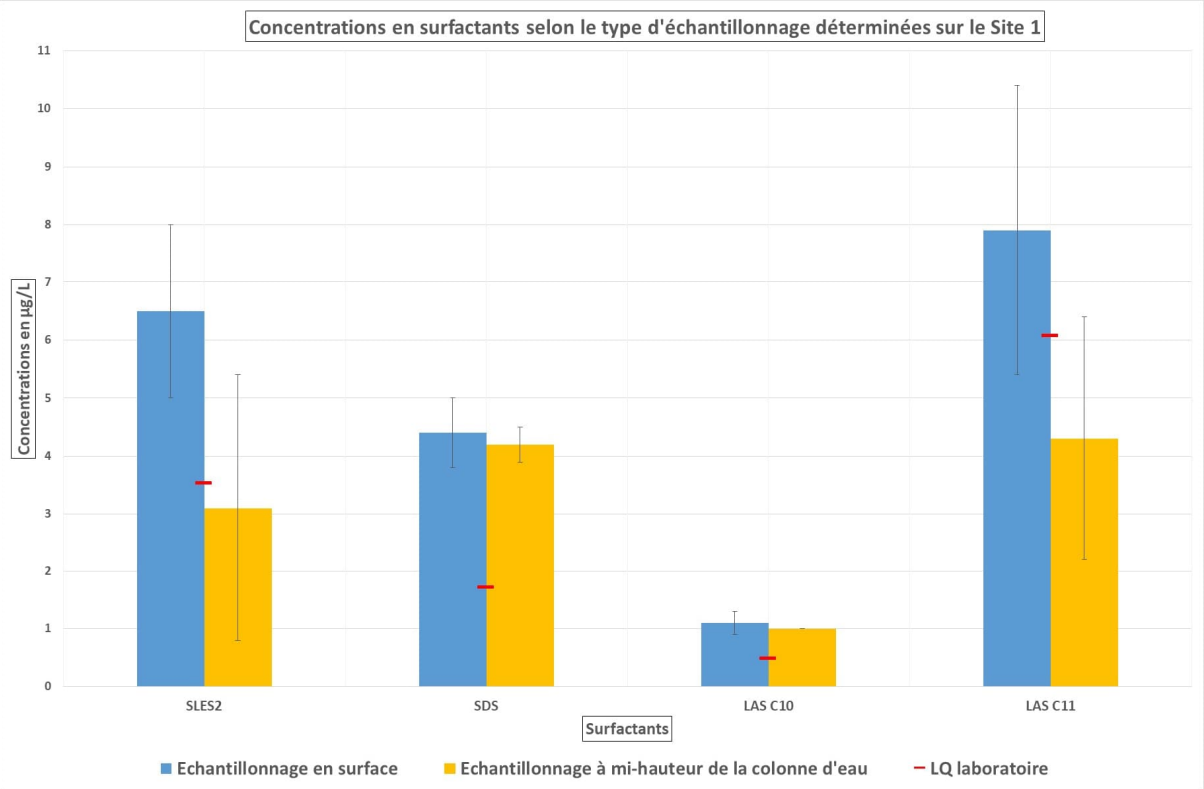

Figure 6 : Concentrations en surfactants déterminées sur le site 1

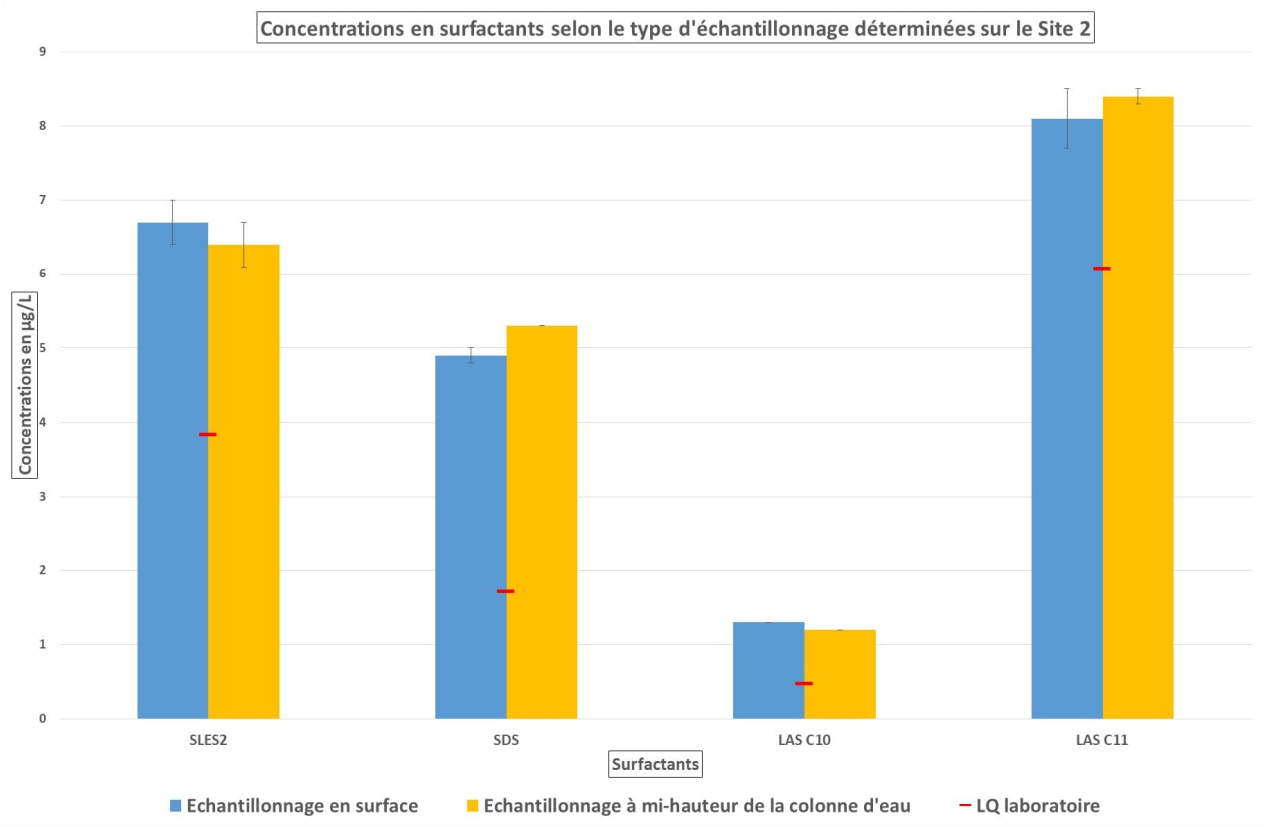

Figure 7 : Concentrations en surfactants déterminées sur le site 2

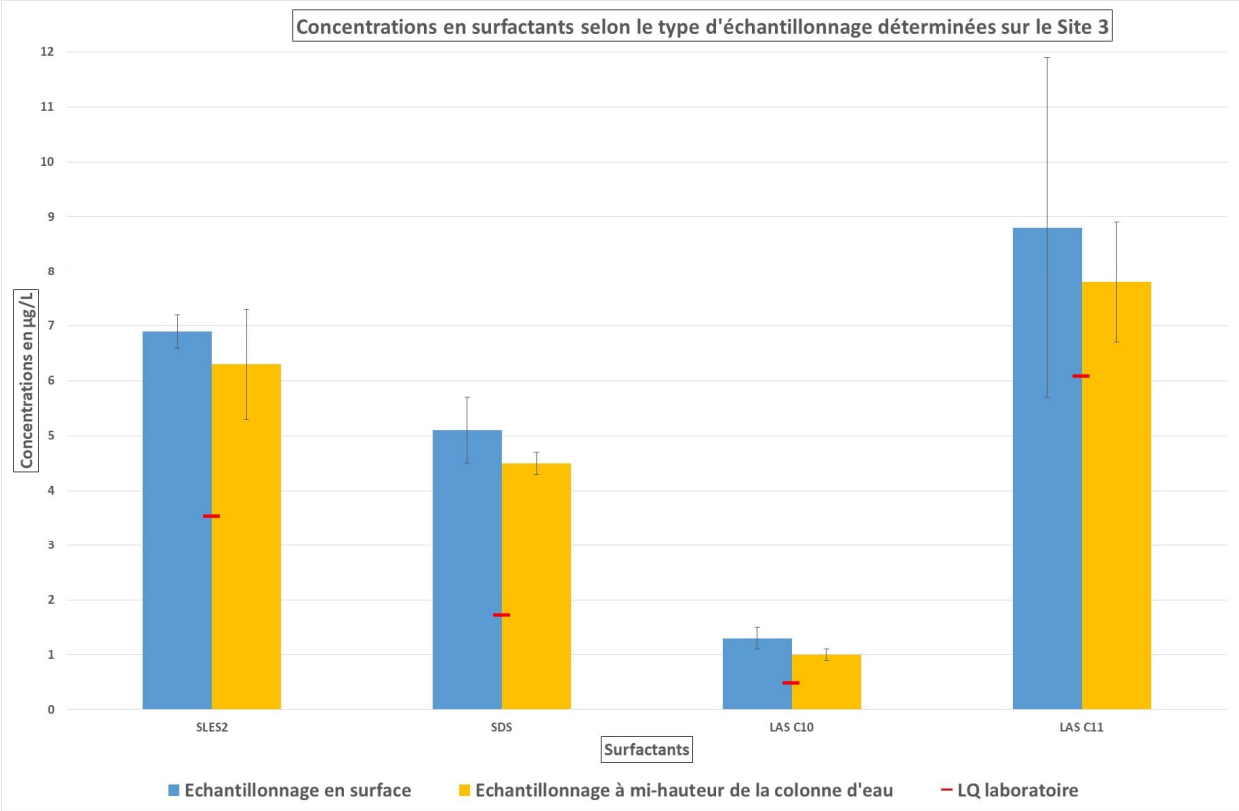

Figure 8 : Concentrations en surfactants déterminées sur le site 3

Toutes les substances ont été quantifiées à des concentrations équivalentes. Les moyennes retrouvées pour chaque site et pour chaque hauteur d'échantillonnage associées à leurs écarts-types sont équivalentes. C'est-à-dire que les concentrations retrouvées ne sont pas significativement différentes. Toutefois, pour le site 2, pour les substances SDS et LAS C10, il n'y a pas de recouvrement entre les moyennes et leurs écart-types associés. Cependant, les moyennes en surface et à mi-colonne d'eau sont proches (respectivement 4,9 et 5,3 µg/L pour SDS et respectivement 1,3 et 1,2 µg/L pour le LAS C10). Les trois réplicats sont répétables (écart-types calculés à partir des concentrations moyennes très faibles).

Ces quelques résultats semblent indiquer, pour ces quatre substances SLES2, SDS, LAS C10 et LAS C11, que les résultats obtenus sont identiques. L'échantillonnage peut être réalisé aussi bien en surface qu'à mi-colonne d'eau.

8. CONCLUSION

L'étude a porté sur les surfactants suivants : 2-laureth sulfate (SLES2), 1-laureth sulfate (SLES1), lauryl sulfate (SDS), acide benzène décyl sulfonique (LAS C10), acide benzène undécyl sulfonique (LAS C11), acide benzène dodécyl sulfonique (LAS C12) et acide benzène tridécyl sulfonique (LAS C13). Cette liste a été définie sur la base de l'étude EMNAT [3].

Les objectifs de ces essais étaient :

- de recenser auprès des préleveurs leurs pratiques en matière de nettoyage et d'identifier les produits utilisés,
- de tester certains de ces produits afin d'évaluer les sources de contamination des surfactants lors des opérations d'échantillonnage,
- et d'étudier l'impact du lieu d'échantillonnage sur la colonne d'eau en réalisant des prélèvements en surface et à mi-hauteur de la colonne d'eau.

Les essais ont été conduits par AQUAREF et les analyses ont été sous-traitées à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

L'enquête sur les pratiques en matière de nettoyage a été envoyée aux organismes de prélèvement (responsables et opérateurs de terrain). 35 préleveurs ont répondu à l'enquête, qui a mis en évidence que :

- 77% des préleveurs interrogés annoncent se laver les mains sur le terrain,
- 89% des préleveurs interrogés déclarent porter des gants (94% en nitrile)
- 29% des préleveurs annoncent nettoyer leurs équipements de protection individuelle (waders, bottes) avec des produits nettoyants,
- 32 préleveurs déclarent réaliser des échantillonnages indirects. 41% des 32 préleveurs annoncent que les échantillonnages indirects représentent plus de 75% des échantillonnages qu'ils réalisent annuellement. 53% des préleveurs sur les 32 nettoient leurs matériels avec des produits nettoyants.

Sur la base de ces retours, 2 produits d'hygiène des mains (Palmolive® et savon de Marseille) et 2 produits pour le nettoyage du matériel (Teepol® et TFD4®) ont été retenus.

Compte-tenu du faible nombre d'essais (trois échantillons par condition d'essai), du faible nombre de produits testés pour l'hygiène (Palmolive®, savon de Marseille) et pour le nettoyage du matériel (Teepol® et TFD4®) et de l'absence de LQ réglementaire sur les surfactants testés, seules les observations suivantes sont à considérer :

- L'impact potentiel des gants nitriles sur les résultats est confirmé, notamment pour les substances LAS C10, LAS C11 et LAS C12 et rejoint les conclusions de l'étude menée par Wen-long *et al* [2]. ;
- **Les produits testés pour le lavage des mains à savoir, le Palmolive® et le savon de Marseille, contiennent des surfactants ; notamment des SLES2, SLES1 et SDS, à des teneurs non négligeables. Un simple rinçage des mains jusqu'à la disparition de la mousse suivi d'un essuyage ne sont pas suffisants pour les éliminer complètement. Une attention particulière lors du lavage/rinçage des mains est recommandée. Un rinçage des mains abondant est recommandé.**

Concernant le nettoyage des matériels, les résultats mériteraient d'être confirmés par des essais complémentaires, en particulier pour statuer sur l'impact potentiel du Teepol®. Toutefois le TFD4® semblerait approprié pour le nettoyage des matériels.

Quant à l'étude mise en œuvre pour évaluer l'impact de la hauteur d'échantillonnage (en surface, à mi-colonne d'eau), elle a été réalisée sur un nombre limité de sites (3 sites de l'Oise), échantillonnés le même jour et impliquant un unique opérateur d'échantillonnage. Dans ces conditions, les résultats obtenus ne sont pas forcément généralisables à toutes les matrices pouvant être étudiées. Ces résultats ne montrent pas de différences significatives en termes de concentration entre les 2 conditions étudiées "en surface" et "mi-colonne d'eau" pour les substances SLES2, SDS, LASC10 et LAS C11. Il est donc recommandé, sur la base de ces premiers résultats, de conserver les pratiques actuelles pour la surveillance des surfactants (échantillonnage à mi-colonne d'eau).

De façon plus générale, il est indispensable de sensibiliser les opérateurs de prélèvement au risque de contamination lors de l'utilisation de produits d'hygiène.

9. BIBLIOGRAPHIE

[1] Arrêté du 26 avril 2022 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement

[2] Wen-Long Li, Zi-Feng Zhang, Chris Sparham, Yi-Fan Li, "Validation of sampling techniques and SPE-UPLC/MS/MS for home and personal care chemicals in the Songhua Catchment, Northeast China, Science of The Total Environment, Volume 707, 2020, 136038, ISSN 0048-9697 - https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136038

[3] Institut national de l'environnement industriel et des risques, Verneuil-en-Halatte : Campagne Emergents Nationaux 2018 (EMNAT 2018) - Résultats de la recherche de contaminants émergents dans les eaux de surface et les rejets de STEU »Ineris - 172894 - 2169068 - v3.0, 144 p 30/11/2020.

[4] COFRAC, LAB GTA 29 « Echantillonnages d'eau et essais physico-chimiques des eaux sur site »

[5] Wiest L, Giroud B, Assoumani A, Lestremau F, Vulliet E. A multi-family offline SPE LC-MS/MS analytical method for anionic, cationic and non-ionic surfactants quantification in surface water. Talanta. 2021 Sep 1;232:122441. doi: 10.1016/j.talanta.2021.122441. Epub 2021 Apr 22. Erratum in: Talanta. 2022 Oct 1;248:123333. PMID: 34074426.

[6] AQUAREF - Opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques – Edition 2022

[7] AFNOR, 2015 FD T90-524 « Contrôle qualité - Contrôle qualité pour l'échantillonnage et la conservation des eaux »

Annexe 1 : Formulaire d'enquête envoyés aux organismes de prélèvement

Enquête destinée aux préleveurs réalisant des opérations d'échantillonnage d'eaux

Cette enquête est uniquement destinée aux préleveurs réalisant des opérations d'échantillonnage d'eaux en cours d'eau, en plan d'eau et en eau souterraine. Elle porte sur les pratiques de nettoyage mises en œuvre par chaque équipe de préleveurs. L'idée est de recueillir les informations sur les produits utilisés (type, marque) pour le nettoyage de vos mains, vos équipements de protection individuelle ainsi que vos matériels de prélèvements (flacon, seau, bouteille à clapets, ...) en vue de l'analyse des détergents dans les eaux continentales.

Organisme de prélèvement *

Nom de l'organisme

Votre organisme est-il accrédité selon le référentiel Lab GTA 29 *

- ◯ Oui
- ◯ Non

Numéro d'accréditation

par exemple X-XXXX

Nom du répondant *

Nom / Prénom

Fonction

Email *

Sur quel(s) type(s) d'eau(x), réalisez-vous des opérations d'échantillonnage ? *

- ☐ Cours d'eau
- ☐ Plan d'eau
- ☐ Eau souterraine

Partie 1 : Opérateur

Hygiène des mains

Lavez-vous vos mains sur le terrain? *

- ◯ Oui
- ◯ Non

A quel moment ? *

- ☐ A l'arrivée sur le site
- ☐ Avant la pause déjeuner
- ☐ Avant de prélever sur chaque site
- ☐ Autre

Avec quel produit ? (par exemple, eau savonneuse, gel hydroalcoolique, etc) *

Nom commercial du produit

Marque du produit

Commentaires éventuels sur l'hygiène des mains

Ecrivez ici...

Partie 1 : Opérateur

EPI : les gants

Utilisez-vous des gants pour les opérations d'échantillonnage ? Cette question ne concerne pas les gants de manutention. *

- ◯ Oui
- ◯ Non

Nature des gants utilisés pour les opérations d'échantillonnage? *

- ◯ Nitrile
- ◯ Vinyle
- ◯ Autre

Type de gants utilisés pour les opérations d'échantillonnage? *

- ◯ A usage unique
- ◯ Réutilisable

Précautions prises pour éviter les contaminations liées à l'usage des gants réutilisables *

- ◯ Rinçage (eau distillée, eau du site, eau de bouteille)
- ◯ Nettoyage (utilisation de produits nettoyants)

A quel moment ? *

- [ ] Après chaque station de mesure
- [ ] A l'issue de la journée
- [ ] A l'issue de la campagne
- [ ] Autre

Nombre de rinçage(s) ? *

ex : 23

Saisir un chiffre

Avec quelle eau ? *

- ◯ Eau du robinet
- ◯ Eau du milieu
- ◯ Eau déminéralisée /distillée
- ◯ Autre

Produits utilisés pour la décontamination des gants *

- ◯ Produit de laboratoire fourni par votre organisme
- ◯ Produit ménager (par exemple : liquide vaisselle, savon, ...)
- ◯ Autre

Avec quel produit ? *

Nom commercial du produit 1

Marque du produit 1

Avec quel produit? (suite)

Nom commercial du produit 2

Marque du produit 2

Le nettoyage est-il suivi d'une opération de rinçage ? *

- ◯ Oui
- ◯ Non

Nombre de rinçage(s) ? *

ex : 23

Saisir un chiffre

Avec quelle eau ? *

- ◯ Eau du robinet
- ◯ Eau déminéralisée /distillée
- ◯ Autre

Commentaires éventuels sur les gants

Ecrivez ici...

Partie 1 : Opérateur

EPI : les bottes et waders

Précautions prises pour éviter les contaminations liées à l'usage des bottes et des waders *

- ◯ Rinçage (eau distillée, eau du site, eau de bouteille)
- ◯ Nettoyage (utilisation de produits nettoyants)

A quel moment ? *

- ☐ Après chaque station de mesure
- ☐ A l'issue de la journée
- ☐ A l'issue de la campagne

Nombre de rinçage(s)? *

ex : 23

Saisir un chiffre

Avec quelle eau ? *

- ◯ Eau du robinet
- ◯ Eau du milieu
- ◯ Eau déminéralisée /distillée
- ◯ Autre :

Produits utilisés pour la décontamination des bottes et waders *

- ◯ Produit de laboratoire fourni par votre organisme
- ◯ Produit ménager (par exemple : liquide vaisselle, savon, ...)
- ◯ Autre

Avec quel produit ? *

Nom commercial du produit 1

Marque du produit 1

Avec quel produit? (suite)

Nom commercial du produit 2

Marque du produit 2

Le nettoyage est-il suivi d'une opération de rinçage ? *

- ◯ Oui
- ◯ Non

Nombre de rinçage(s) ? *

ex : 23

Saisir un chiffre

Avec quelle eau ? *

- ◯ Eau du robinet
- ◯ Eau déminéralisée /distillée
- ◯ Autre

Commentaires éventuels sur les bottes et waders

Ecrivez ici...

Partie 2 : Echantillonnage indirect (avec intermédiaire)

Protocole et matériels mis en oeuvre

Réalisez-vous des échantillonnages indirects? c'est à dire utilisation d'au moins un intermédiaire durant l'étape d'échantillonnage (seau, canne de prélèvement, bouteille à clapets, récipient d'homogénéisation, pale d'agitation, entonnoir, etc) *

- ◯ Oui
- ◯ Non

Pourcentage d'échantillonnages indirects réalisés par an ? *

- ◯ < 25%
- ◯ > 75%
- ◯ Autre

Précautions prises pour éviter les contaminations liées aux matériels ? *

- ☐ Rinçage du matériel
- ☐ Nettoyage du matériel (utilisation de produits nettoyants)

Rinçage matériel : A quel moment? *

- ☐ Avant d'échantillonner
- ☐ Entre chaque site
- ☐ En fin de journée
- ☐ En fin de campagne

Matériel : Nombre de rinçage(s)? *

ex : 23

Saisir un chiffre

Avec quelle eau? *

- [ ] Eau du site
- [ ] Eau du robinet
- [ ] Eau déminéralisée / distillée
- [ ] Autre

Nettoyage matériel : A quel moment? *

- [ ] Avant d'échantillonner
- [ ] En fin de journée d'échantillonnage
- [ ] En fin de campagne d'échantillonnage
- [ ] Autre

Produits utilisés pour la décontamination du matériel *

- ◯ Produit de laboratoire fourni par votre organisme
- ◯ Produit ménager (par exemple : liquide vaisselle, savon, ...)
- ◯ Autre

Avec quel produit ? *

Nom commercial du produit 1	Marque du produit 1

Avec quel produit ? (suite)

Nom commercial du produit 2	Marque du produit 2

Le nettoyage est-il suivi d'une opération de rinçage ? *

- ◯ Oui
- ◯ Non

Nombre de rinçage(s) ? *

ex : 23

Saisir un chiffre

Avec quelle eau ? *

- ◯ Eau du robinet
- ◯ Eau déminéralisée /distillée
- ◯ Eau ultra-pure
- ◯ Autre

Commentaires éventuels sur la partie 2 : échantillonnage indirect

Ecrivez ici...

Merci d'avoir consacré de votre temps pour renseigner cette enquête.

Annexe 2 : Données brutes campagne 1 – au laboratoire

	SLES2		SLES1		SDS		LAS C10		LAS C11		LAS C12		LAS C13	
LD (µg/L)	1,1		0,3		0,5		0,3		2,1		5,3		2,3	
LQ (µg/L)	3,6		0,8		1,7		1,0		7,0		17,8		7,5	
	SLES2		**SLES1**		**SDS**		**LAS C10**		**LAS C11**		**LAS C12**		**LAS C13**	
	Concentration moyenne (µg/L) (n=2)	écart-type (n=2)	Concentration moyenne (µg/L) (n=2)	écart-type (n=2)	Concentration moyenne (µg/L) (n=2)	écart-type (n=2)	Concentration moyenne (µg/L) (n=2)	écart-type (n=2)	Concentration moyenne (µg/L) (n=2)	écart-type (n=2)	Concentration moyenne (µg/L) (n=2)	écart-type (n=2)	Concentration moyenne (µg/L) (n=2)	écart-type (n=2)
23AQ004_C1_Blc Flacon	<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD	
23AQ005_C1_Blc Flacon	<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD	
23AQ006_C1_BlcFlacon	<LQ		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD	
23AQ007_C1_Gants Nitrile	<LD		<LD		<LD		1,9	0,04	58,8	1,0	20,3	0,6	<LD	
23AQ008_C1_Gants Nitrile	<LD		<LD		<LD		2,2	0,1	64,9	0,1	21,8	1,1	<LD	
23AQ010_C1_Mains_d1	354,6	2,0	102,2	0,8	306,1	1,2	<LD		<LD		<LD		<LD	
23AQ011_C1_Mains_d1	393,6	3,9	106,8	0,9	336,4	1,0	<LD		<LD		<LD		<LD	
23AQ012_C1_Mains_d1	406,6	4,3	124,4	0,5	294,8	0,5	<LD		<LD		<LD		9,3	1,8
23AQ013_C1_Mains_d2	172,2	0,6	61,6	0,9	60,8	0,2	<LD		<LQ		<LD		<LD	
23AQ014_C1_Mains_d2	171,6	0,8	50,9	0,5	51,6	1,2	<LD		<LD		<LD		<LD	
23AQ015_C1_Mains_d2	104,6	1,5	35,0	0,2	101,6	0,4	<LD		<LD		<LD		<LD	
23AQ017_C1_Seau_d1	<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD	
23AQ018_C1_Seau_d1	5,0	0,8	2,1	0,05	<LD		<LD		17,3	0,6	<LD		15,7	2,3
23AQ019_C1_Seau_d2	<LD		<LQ		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD	
23AQ020_C1_Seau_d2	<LD		<LQ		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD	
23AQ021_C1_Seau_d2	<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD	
23AQ022_C1_Canne_d1	<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD	
23AQ023_C1_Canne_d1	<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD	
23AQ024_C1_Canne_d1	<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD	
23AQ025_C1_Canne_d2	<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD	
23AQ026_C1_Canne_d2	<LQ		1,4	0,3	<LD		<LD		<LD		<LD		<LD	
23AQ027_C1_Canne_d2	<LQ		1,3	0,02	<LD		<LD		<LD		<LD		<LD	

Annexe 3 : Données brutes campagne 2 – sur le terrain

	SLES2	SLES1	SDS	LAS C10	LAS C11	LAS C12	LAS C13
LD (µg/L)	1,06	0,26	0,51	0,14	1,82	2,78	1,75
LQ (µg/L)	3,53	0,86	1,71	0,47	6,07	9,27	5,83

	SLES2		SLES1		SDS		LAS C10		LAS C11		LAS C12		LAS C13	
	Concentration moyenne (µg/L) (n=3)	écart-type (n=3)	Concentration moyenne (µg/L) (n=3)	écart-type (n=3)	Concentration moyenne (µg/L) (n=3)	écart-type (n=3)	Concentration moyenne (µg/L) (n=3)	écart-type (n=3)	Concentration moyenne (µg/L) (n=3)	écart-type (n=3)	Concentration moyenne (µg/L) (n=3)	écart-type (n=3)	Concentration moyenne (µg/L) (n=3)	écart-type (n=3)
23-AQ-0??_Blc bouteille horizontale	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LD	
23-AQ-028_Blc_canne1	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
23-AQ-029_Blc_canne2	<LQ		<LD		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
23-AQ-030_Blc_canne3	<LQ		<LQ		1,82	0,35	<LQ		<LQ		<LD		<LQ	
23-AQ-032_Site1_Canne1_Flacon1	7,8	0,2	1,1	0,1	5,0	0,4	1,4	0,2	10,7	0,2	11,2	0,9	8,8	0,6
23-AQ-033_Site1_Canne1_Flacon2	6,9	0,7	0,8	0,1	4,3	0,3	1,0	0,2	6,8	1,1	<LQ		<LQ	
23-AQ-034_Site1_Canne1_Flacon3	4,9	0,4	0,8	0,2	3,9	0,3	1,0	0,1	6,2	0,6	<LQ		<LQ	
23-AQ-035_Site1_BH_Flacon1	<LQ		<LQ		3,8	0,2	0,9	0,1	<LQ		<LQ		<LQ	
23-AQ-036_Site1_BH_Flacon2	5,7	0,7	<LQ		4,2	0,9	1,0	0,2	<LQ		<LQ		<LQ	
23-AQ-037_Site1_BH_Flacon3	<LQ		1,1	0,1	4,5	0,5	1,0	0,2	6,7	0,1	<LQ		<LQ	

	SLES2	SLES1	SDS	LAS C10	LAS C11	LAS C12	LAS C13
LD (µg/L)	1,06	0,26	0,51	0,14	1,82	2,78	1,75
LQ (µg/L)	3,53	0,86	1,71	0,47	6,07	9,27	5,83

	SLES2		SLES1		SDS		LAS C10		LAS C11		LAS C12		LAS C13	
	Concentration moyenne (µg/L) (n=3)	écart-type (n=3)	Concentration moyenne (µg/L) (n=3)	écart-type (n=3)	Concentration moyenne (µg/L) (n=3)	écart-type (n=3)	Concentration moyenne (µg/L) (n=3)	écart-type (n=3)	Concentration moyenne (µg/L) (n=3)	écart-type (n=3)	Concentration moyenne (µg/L) (n=3)	écart-type (n=3)	Concentration moyenne (µg/L) (n=3)	écart-type (n=3)
23-AQ-038 _Site2_Canne2_Flacon1	6,3	0,4	<LQ		4,9	0,2	1,2	0,0	7,9	0,0	<LQ		6,3	1,4
23-AQ-039_Site2_Canne2_Flacon2	6,9	0,3	1,1	0,1	5,0	0,6	1,3	0,0	7,8	0,3	<LQ		<LQ	
23-AQ-040_Site2_Canne2_Flacon3	6,8	0,4	<LQ		4,9	0,2	1,3	0,2	8,5	0,6	<LQ		6,4	0,4
23-AQ-041_Site2_Blc_BH	<LQ		<LD		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
23-AQ-042_Site2_BH_Flacon1	6,1	0,0	1,0	0,1	5,2	0,1	1,2	0,0	8,3	0,3	<LQ		6,9	0,6
23-AQ-043_Site2_BH_Flacon2	6,3	0,7	0,9	0,0	5,3	0,3	1,2	0,1	8,4	0,6	<LQ		6,5	0,7
23-AQ-044_Site2_BH_Flacon3	6,7	0,5	0,9	0,2	5,2	0,2	1,2	0,1	8,4	0,9	<LQ		7,2	0,2
23-AQ-045_Site3_Canne3_Flacon1	6,5	0,6	0,9	0,2	5,5	0,5	1,5	0,3	12,0	0,4	11,8	0,2	8,5	0,3
23-AQ-046_Site3_Canne3_Flacon2	7,1	0,6	1,0	0,1	5,4	0,7	1,3	0,2	8,6	0,3	<LQ		6,3	0,5
23-AQ-047_Site3_Canne3_Flacon3	7,0	0,0	<LQ		4,4	0,2	1,1	0,2	5,8	0,1	<LQ		<LQ	
23-AQ-048_Site3_Blc_BH	<LQ		<LD		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
23-AQ-049_Site3_BH_Flacon1	6,7	0,4	<LQ		4,4	0,2	1,0	0,2	8,5	0,2	<LQ		<LQ	
23-AQ-050_Site3_BH_Flacon2	7,1	0,2	<LQ		4,7	0,5	1,1	0,2	8,5	0,3	<LQ		<LQ	
23-AQ-051_Site3_BH_Flacon3	5,2	0,6	<LQ		4,5	0,3	1,0	0,1	6,5	1,0	<LQ		<LQ	