Recueil d'informations en appui à la mise en œuvre opérationnelle de la surveillance des surfactants et biocides dans les eaux de surface

Focus sur les substances pertinentes à surveiller de catégorie B et C nouvellement entrées dans la réglementation

A. Assoumani, P. Moreau, J.-P. Ghestem, B. Bonnaud, B. Lalère

Février 2024

Rapport d'étape

En partenariat avec

Avec le soutien de

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

OFB
OFFICE FRANÇAIS DE LA BIODIVERSITÉ

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2023, au titre de l'action « Appui à la mise en œuvre de la surveillance chimique » du Thème A « Recommandations, aide à la décision ».

Auteur (s) :

Azziz Assoumani
INERIS
azziz.assoumani@ineris.fr

Pauline Moreau
BRGM
p.moreau@brgm.fr

Jean-Philippe Ghestem
BRGM
jp.ghestem@brgm.fr

Bertille Bonnaud
LNE
bertille.bonnaud@lne.fr

Béatrice Lalère
LNE
beatrice.lalere@lne.fr

Vérification du document :

Lauriane Gréaud
INERIS
lauriane.greaud@ineris.fr

Les correspondants

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

INERIS : Azziz Assoumani

Référence du document : Azziz Assoumani, Pauline Moreau, Jean-Philippe Ghestem, Bertille Bonnaud, Béatrice Lalère – Recueil d'informations en appui à la mise en œuvre opérationnelle de la surveillance des surfactants et biocides dans les eaux de surface – Rapport d'étape – Février 2024 – 42 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 ET OBJECTIF 9**

2. **TRITON X-100 ..... 9**

2.1 Molécules 9
2.1.1 Description 9
2.2 Numéros CAS 10
2.2.1 OPnEO individuels 10
2.2.2 Formes génériques et mélanges 11
2.3 SANDRE 12
2.3.1 Formes génériques et mélanges 12
2.3.2 Mélange d'OPnEO 12
2.3.3 Autre 12
2.4 Étalons analytiques 13
2.4.1 Individuel 13
2.4.2 Mélange 13
2.5 Pratiques lors de la campagne EMNAT 14
2.5.1 Étalon utilisé 14
2.5.2 Analyse LC-MS/MS 14
2.5.2.1 Masses recherchées et spectres 14
2.5.2.2 Recommandations analytiques 14
2.5.3 Somme 15
2.6 Suivi/réglementation 15
2.7 Valeur seuil écotoxicologique 15
2.8 Conclusions - Questions 15

3. **STEPANQUAT GA-90 ..... 16**

3.1 Molécules 16
3.1.1 Formules et masses molaires des formes monoesters 17
3.1.1.1 TEAQ-C16 monoester 17
3.1.1.2 TEAQ-C18 monoester saturé 17
3.1.1.3 TEAQ-C18 monoester insaturé 17
3.1.2 Formules et masses molaires des formes diester 18
3.1.2.1 TEAQ-C16 diester 18
3.1.2.2 TEAQ-C18 diester saturé 19
3.2 Bilan des numéros CAS pour les TEAQ 19
3.2.1 Numéros étudiés dans cette note 19
3.2.2 Autres numéros CAS identifiés dans [NICNAS, 2018] 21
3.3 SANDRE 21
3.4 Fournisseurs 22
3.4.1 Fournisseurs d'étalons analytiques 22
3.4.2 Fournisseurs des produits industriels 22
3.5 Pratique analytique lors de la campagne EMNAT 23
3.5.1 Produit utilisé 23

3.5.2 Masses recherchées et spectres de masse....23
3.5.3 Proportions des substances dans les mélanges et étalonnage....23
3.6 PNEC....24
3.7 Conclusions - Questions....24
4. **1-, 2- ET 3-LAURETH SULFATES....25**
4.1 Molécules....25
4.1.1 Description....25
4.2 Numéros CAS....25
4.2.1 Individuel....25
4.2.2 Mélanges....26
4.3 SANDRE....26
4.3.1 Paramètres individuels....26
4.3.2 Mélange....27
4.4 Étalons analytiques....27
4.4.1 Substances individuelles....27
4.5 Mélange....28
4.5.1 Numéro CAS utilisés....28
4.6 Pratiques lors de la campagne EMNAT par l'ISA....28
4.6.1 Étalon utilisé....28
4.6.2 Analyse LC-MS/MS....29
4.6.2.1 Masses recherchées et spectres....29
4.6.2.2 Recommandations analytiques....29
4.7 PNEC....29
4.8 Arrêté surveillance....29
4.9 Conclusions - Questions....30
5. **HEXADECYLBETAINE....30**
5.1 Molécules....30
5.1.1 Description....30
5.2 Numéro CAS....30
5.3 SANDRE....31
5.4 Étalons analytiques....31
5.4.1 Individuel....31
5.5 Pratiques lors de la campagne EMNAT - ISA....32
5.5.1 Étalon utilisé....32
5.5.2 Analyse LC-MS/MS....33
5.5.2.1 Masses recherchées et spectres....33
5.5.2.2 Recommandations analytiques....33
5.6 PNEC....33
5.7 Arrêté surveillance....33
5.8 Conclusions - Questions....33
6. **SURFYNOL 104....33**
6.1 Molécule....33
6.1.1 Description....33

6.2 Numéro CAS 34
6.3 SANDRE 34
6.4 Étalons analytiques 34
6.4.1 Individuel 34
6.5 Pratiques lors de la campagne EMNAT - ISA 34
6.5.1 Étalon utilisé 34
6.5.2 Analyse LC-MS/MS 35
6.5.2.1 Masses recherchées et spectres 35
6.5.2.2 Recommandations analytiques 35
6.6 PNEC 35
6.7 Arrêté surveillance 35
6.8 Conclusions - Questions 36

7. **INCROMINE SD 36**
7.1 Molécule 36
7.1.1 Description 36
7.2 Numéros CAS 36
7.3 SANDRE 37
7.4 Étalons analytiques 37
7.5 Pratiques lors de la campagne EMNAT - ISA 37
7.5.1 Étalon utilisé 37
7.5.2 Analyse LC-MS/MS 38
7.5.2.1 Masses recherchées et spectres 38
7.5.2.2 Recommandations analytiques 38
7.6 PNEC 38
7.7 Arrêté surveillance 38
7.8 Conclusions - Questions 38

8. **COMPERLAN 100 ..... 38**
8.1 Molécule 38
8.1.1 Description 38
8.2 Numéros CAS 39
8.3 SANDRE 39
8.4 Étalons analytiques 40
8.5 Pratiques lors de la campagne EMNAT - ISA 40
8.5.1 Étalon utilisé 40
8.5.2 Analyse LC-MS/MS 40
8.5.2.1 Masses recherchées et spectres 40
8.5.2.2 Recommandations analytiques 41
8.6 PNEC 41
8.7 Arrêté surveillance 41
8.8 Conclusions - Questions 41

9. **BIBLIOGRAPHIE 41**

RECUEIL D'INFORMATIONS EN APPUI A LA MISE EN ŒUVRE OPERATIONNELLE DE LA SURVEILLANCE DES SURFACTANTS ET BIOCIDES DANS LES EAUX DE SURFACE

Azziz Assoumani, Pauline Moreau, Jean-Philippe Ghestem, Bertille Bonnaud, Béatrice Lalère

RESUME

L'arrêté du 26 avril 2022 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux a intégré de nouvelles substances biocides et surfactants parmi les substances pertinentes à surveiller. La majeure partie de ces substances est classée en catégorie C dans cet arrêté, c'est-à-dire que leur surveillance n'est prévue qu'à partir de 2025. Pour les paramètres triton X-100, stepanquat GA-90, 1-, 2- et 3-laureth sulfates, hexadécylbétaine, surfynol 104, incromine SD, et comperlan 100, des questions de fond subsistent concernant les aspects métrologiques. Ce travail a pour but de permettre une surveillance fiable de ces paramètres. Ce rapport, qui est un rapport d'étape, fournit des premières précisions mais il devra, pour certains composés, être complété (contact de fournisseurs d'étalons analytiques, analyses complémentaires en laboratoires...). Pour chaque composé, les avancées et questions restantes sont mentionnées dans une conclusion intermédiaire.

Mots clés (thématique et géographique) :
Surveillance des eaux de surface, substances pertinentes à surveiller, biocides, surfactants

INFORMATION TO SUPPORT OPERATIONAL IMPLEMENTATION OF SURFACTANT AND BIOCIDE MONITORING IN SURFACE WATERS

Azziz Assoumani, Pauline Moreau, Jean-Philippe Ghestem, Bertille Bonnaud, Béatrice Lalère

ABSTRACT

The Order of April 26, 2022 establishing the water monitoring program includes new biocides and surfactants among the relevant substances to monitor. Most of these substances are classified as of category C, i.e., they will be monitored starting 2025. For the parameters triton X-100, stepanquat GA-90, 1-, 2- and 3-laureth sulfates, hexadecylbetaine, surfynol 104, incromine SD, and comperlan 100, fundamental questions remain concerning metrological aspects. The aim of this work is to enable reliable monitoring of these parameters. This report, which is a progress report, provides initial details, but for some compounds it will need to be supplemented (contact with suppliers of analytical standards, additional laboratory analyses, etc.). For each compound, progress and remaining questions are mentioned in an intermediate conclusion.

Key words (thematic and geographical area):
Surface water monitoring, relevant substances to monitor, biocides, surfactants

1. CONTEXTE ET OBJECTIF

L'arrêté du 26 avril 2022 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux a intégré de nouvelles substances biocides et surfactants parmi les substances pertinentes à surveiller dans les eaux de surface. La majeure partie de ces substances est classée en catégorie C dans cet arrêté, c'est-à-dire que leur surveillance n'est prévue qu'à partir de 2025. Ces substances ont été priorisées à l'issue d'une campagne nationale prospective de recherche de contaminants d'intérêt émergent dans les eaux (EMNAT) réalisée en 2018. Pour cette campagne, l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) et L'équipe de Physico- et Toxico-Chimie de l'environnement (LPTC) ont développé et validé les méthodes analytiques, puis les ont mises en œuvre pour analyser les échantillons d'eaux de surface, d'eaux de rejets, de boues liquides d'épuration, de matières en suspension et de sédiments. L'ISA et le LPTC ont rédigé des fiches méthodes fournissant les détails techniques des méthodes d'analyse ainsi que des paramètres de validation de méthode. Afin d'accompagner les développements analytiques dans les laboratoires participant aux programmes de surveillance, Aquaref a mis à disposition, à titre informatif, ces fiches méthodes pour la matrice eau (fraction dissoute autorisée pour ces substances dans l'arrêté surveillance) et la matrice sédiment.
Pour les paramètres triton X-100, stepanquat GA-90, 1-, 2- et 3-laureth sulfates, hexadécylbétaine, surfynol 104, incromine SD, et comperlan 100, des questions de fond subsistent concernant les aspects métrologiques. Notamment, l'identification des substances à analyser peut s'avérer compliquée en raison de confusions entre les appellations commerciales et le nom de la substance, et de confusions ou d'absence de n° CAS. Le travail mené par Aquaref a pour but de fournir les informations et recommandations/précisions nécessaires à l'obtention de données de surveillance fiables et harmonisées de ces paramètres. Ce rapport, qui est un rapport d'étape, fournit des premières précisions mais il devra, pour certains composés, être complété (contact de fournisseurs d'étalons analytiques, analyses complémentaires en laboratoires...). Pour chaque composé, les avancées et questions restantes sont mentionnées dans une conclusion intermédiaire.

2. TRITON X-100

2.1 MOLECULES

2.1.1 Description

Le Triton X-100 est le nom commercial d'une solution contenant un mélange d'octylphénols polyéthoxylés avec différents nombres de groupements éthoxy. Les octylphénols polyéthoxylés (OPnEO) font partie des alkylphénols polyéthoxylés (APnEO), avec les nonylphénols polyéthoxylés (NPnEO) et les dodécylphénols polyéthoxylés (DPnEO). Ils sont produits à partir de l'octylphénol. La structure générale des OPnEO est représentée en Figure 1. Le groupement C8H17 peut être linéaire ou ramifié. Bien qu'il puisse exister des isomères ortho, méta et para, la forme para semble être celle retrouvée majoritairement dans la littérature et dans les étalons.

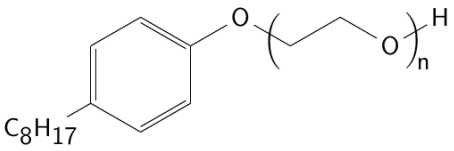


Figure 1 : Structure générale des OPnEO sous la forme para

2.2 NUMEROS CAS

2.2.1 OPnEO individuels

Il existe des numéros CAS pour certains OPnEO sous leur forme para, que ce soit linéaire (voir Figure 2) ou ramifié (voir Figure 3). Aucun numéro CAS n'a été retrouvé pour les formes méta et ortho. Les numéros CAS trouvés et l'identifiant PubChem associé à la molécule sont indiqués dans le Tableau 1.

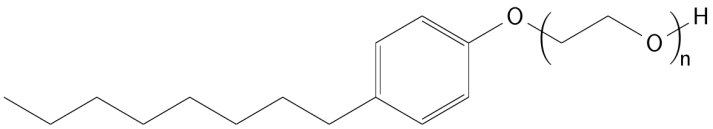


Figure 2 : Structure des OPnEO sous leur forme linéaire

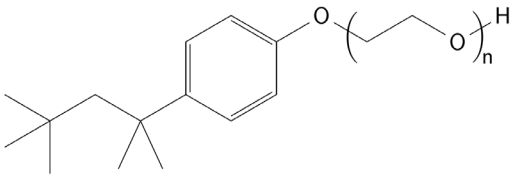


Figure 3 : Structure des OPnEO sous leur forme ramifiée

Tableau 1 : Numéros CAS des OPnEO

OPnEO	Isomère	Struture	Numéro CAS	Pubchem ID
OP1EO	Para	Linéaire	51437-89-9	94543
OP2EO	Para	Linéaire	51437-90-2	14694166
OP3EO	Para	Linéaire	51437-91-3	182666
OP4EO	Para	Linéaire	51437-92-4	182667
OP5EO	Para	Linéaire	51437-93-5	11224081
OP6EO	Para	Linéaire	51437-94-6	14694167
OP1EO	Para	Ramifié	2315-67-5	
OP2EO	Para	Ramifié	2315-61-9	24775
OP3EO	Para	Ramifié	2315-62-0	448876
OP4EO	Para	Ramifié	2315-63-1	
OP5EO	Para	Ramifié	2315-64-2	560774
OP6EO	Para	Ramifié	2497-58-7	17245
OP7EO	Para	Ramifié	2497-59-8	75622
OP12EO	Para	Ramifié	13424-47-0	13275061

2.2.2 Formes génériques et mélanges

Il existe trois numéros CAS associés à des formes génériques d'OPnEO : 9002-93-1, 9036-19-5[1] et 26636-22-8. Les deux premiers sont souvent associés à des mélanges d'OPnEO comprenant différents nombres de groupements éthoxy par les fournisseurs d'étalons (voir partie 2.4).

Les numéros CAS 9002-93-1 et 9036-19-5 correspondent aux OPnEO sous leur forme ramifiée (voir Figure 4 et Figure 5). Le numéro CAS 9036-19-5 correspond aux isomères para, méta et ortho alors que le numéro CAS 9002-93-1 ne correspond qu'à la substitution para.

Le numéro CAS 26636-22-8 correspond à la substitution para des OPnEO sous leur forme linéaire (voir Figure 6). Ce numéro CAS ne semble pas concerner seulement les OPnEO avec n = 1 à n = 3, contrairement à ce qui est indiqué dans la note AQUAREF (Strub, 2010), ni uniquement l'OP1EO, contrairement à ce qui est répertorié sur le portail des substances chimiques de l'INERIS.

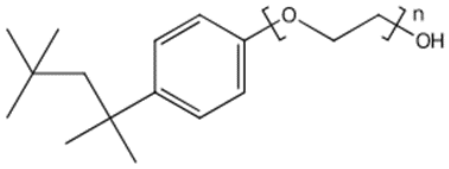


Figure 4 : Structure associée au numéro CAS 9002-93-1

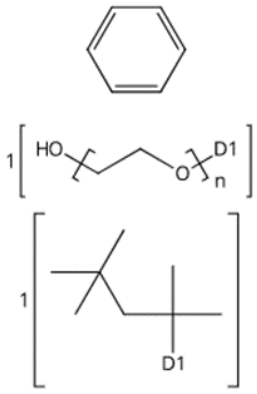


Figure 5 : Structure associée au numéro CAS 9036-19-5

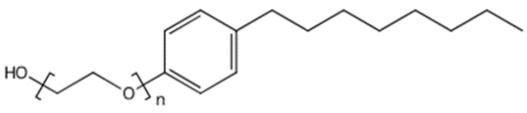


Figure 6 : Structure associée au numéro CAS 26636-22-8

[1] Le numéro CAS 9036-19-5, indiqué dans la note AQUAREF (Strub, 2010) pour le OP5EO, ne semble pas être utilisé par ailleurs pour les OPnEO sous leur forme individuelle.

2.3 SANDRE

2.3.1 Formes génériques et mélanges

Il existe des codes SANDRE associés à l'OP1EO et l'OP2EO sous leurs formes linéaire et ramifiée (voir Tableau 2). Aucun code SANDRE n'a été retrouvé pour les autres OPnEO.

Tableau 2 : Codes SANDRE associés aux OP1EO et OP2EO

OPnEO	Isomère	Structure	Code SANDRE	N° CAS associé	Nom fiche SANDRE
OP1EO	Para	Ramifié	6370	2315-67-5	4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol monoethoxylate
OP2EO	Para	Ramifié	6371	2315-61-9	4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol diethoxylate
OP1EO	Para	Linéaire	7081	51437-89-9	4-n-Octylphenol monoethoxylate
OP2EO	Para	Linéaire	7082	51437-90-2	4-n-Octylphenol diethoxylate

2.3.2 Mélange d'OPnEO

Il existe deux codes SANDRE associés à des mélanges d'OPnEO :

- Le code SANDRE 8322 est associé au paramètre « TritonTM X-100 » qui est décrit comme une « substance chimique utilisée comme surfactant/tensioactif ». Ce code SANDRE est associé au numéro CAS 9002-93-1 et donc à des OPnEO sous leur forme para et ramifiée. Dans la description de la formule brute de ce paramètre, il est indiqué qu'il possède 9 ou 10 groupements éthoxy.
- Le code SANDRE 6233 associé au paramètre « 4-Octylphenol polyethoxylate ». Il est décrit comme « un mélange de différents isomères de l'octyl phenol ethoxylate ». Ce code SANDRE est associé au numéro CAS 26636-32-8 et donc à des OPnEO sous leur forme para et linéaire.

Il n'existe pas de code SANDRE associé au numéro CAS 9036-19-5 correspondant aux OPnEO toutes formes comprises (linéaire ou ramifié, méta, ortho ou para).

Des modifications ou précisions sont à prévoir sur les fiches SANDRE. Dans un premier temps, pour le code SANDRE 8322, le nom du paramètre devra être changé pour supprimer la référence à un produit commercial. Il conviendra également de faire apparaitre la différence entre les codes SANDRE 8322 et 6233 dans le nom du paramètre, en plus du numéro CAS. Une proposition de changement est en cours.

2.3.3 Autre

Il existe un code SANDRE relatif à la somme des octylphénols éthoxylates et du 4-tert-octylphénol (code 8432). Dans la définition de ce paramètre, il est indiqué que ce code SANDRE est un paramètre calculé et correspond à la somme du OP1EO (code SANDRE 6370), du OP2EO (code SANDRE 6371) et du 4-tert-octylphénol (code SANDRE 1959, para ramifié).

2.4 ÉTALONS ANALYTIQUES

2.4.1 Individuel

En effectuant une recherche par numéro CAS, seuls les homologues mono et di-éthoxylés des OPnEO en solutions individuelles sont retrouvés chez LGC et CIL. Techlab propose des solutions étalons des homologues mono, di et tri éthoxylés para, ramifiés et linéaires. Des solutions individuelles des homologues avec 1 à 6 groupements éthoxy que ce soit sous leur forme linéaire ou ramifiée sont retrouvés chez Chiron. Les autres OPnEO ne semblent pas vendus en solutions individuelles.
Les informations sur la pureté de ces standards ne sont pas encore connues. Cependant, une étude AQUAREF, dans le cadre de la programmation 2023-2026, sera effectuée sur la caractérisation des étalons d'OPnEO. Elle permettra d'apporter des réponses supplémentaires quant aux étalons disponibles et à leurs spécificités.

2.4.2 Mélange

Il existe de nombreuses solutions commerciales qui sont des mélanges d'OPnEO avec différents nombres de groupements éthoxy, dont le plus connu, le Triton X-100.
Les numéros CAS 9002-93-1 et 9036-19-5 sont utilisés pour des solutions avec des appellations différentes selon les fournisseurs. Ces derniers peuvent être utilisés pour de nombreux produits chez un seul et même fournisseur, ce qui peut conduire à des confusions. Par exemple, chez Sigma Aldrich, le numéro CAS 9036-19-5 est utilisé pour le Triton X-100, le Triton X-102, le Triton X-114, le Triton X-165, le Triton X-405 et pour l'IGEPAL CA-720. Cela sous-entendrait que les OPnEO présents dans ces mélanges sont tous sous forme ramifiée mais avec les trois substitutions (para, méta et ortho). De la même façon, le numéro CAS 9002-93-1 est associé à l'IGEPAL CA-630 Triton X-305 qui correspondrait donc à des OPnEO sous leur forme ramifiée avec la substitution para.
Les mélanges commerciaux portant l'appellation Triton X-100 sont associés au numéro CAS 9036-19-5 alors dans l'arrêté surveillance du 26 avril 2022 le Triton X-100 est associé au numéro CAS 9002-93-1.
Bien que le numéro CAS donne une indication sur la forme des OPnEO, les fournisseurs d'étalons ne donnent que très peu d'informations sur la composition exacte des mélanges d'OPnEO, que ce soit sur les fiches produit ou sur les exemples de certificats d'analyse auxquels nous avons eu accès. Il serait intéressant de savoir comment les numéros CAS associés aux solutions sont choisis (par exemple, de manière arbitraire ou en ayant connaissance de la forme des OPnEO présents dans le mélange). De même, les homologues présents (nombre de groupements éthoxy) et leur répartition ne sont que rarement indiqués. La distinction entre les différents mélanges n'est pas claire. Cependant, dans le cas du mélange Triton X-100, il souvent indiqué 9-10 groupements éthoxy, ce qui correspondrait à un mélange d'OPnEO centré sur n = 9 à 10. Le fournisseur Thermofisher Scientific fait la distinction entre le Triton X-100 et le Triton X-114 avec un nombre de groupements éthoxy de 9-10 et de 7-8, respectivement.
La répartition des différents homologues dans un mélange Triton X-100 utilisé lors de la campagne EMNAT (voir partie 2.5.1) est présentée dans le Tableau 3. La distribution des OPnEO est centrée sur environ 9-10 groupements éthoxy. Les quantités d'homologues dans le Triton X-100 diminuent fortement au-delà de 12 groupements éthoxy et sous 7 groupements éthoxy. Les homologues avec $n < 4$ et $n > 18$ sont particulièrement peu abondants.

Tableau 3 : Pourcentage massique des homologues OPnEO dans un mélange Triton X-100

Homologues OPnEO	Pourcentage massique
OP7EO	10 %
OP8EO	15 %

OP9EO	15 %
OP10EO	15 %
OP11EO	15 %

Une étude AQUAREF, dans le cadre de la programmation 2023-2026, sera effectuée sur la caractérisation des étalons d'OPnEO. Elle permettra d'apporter des réponses supplémentaires quant aux étalons disponibles et à leurs spécificités.

2.5 PRATIQUES LORS DE LA CAMPAGNE EMNAT

Dans le cas de la campagne EMNAT, l'ISA analysait les homologues OPnEO de n = 7 à n = 11. Ce choix a été fait en fonction de leur abondance dans le mélange utilisé (voir Tableau 3). Ces analyses ont été considérées comme l'analyse du Triton X-100 par la suite lors de la campagne EMNAT du fait de l'appellation de l'étalon analytique utilisé (voir partie 2.5.1).

2.5.1 Étalon utilisé

L'étalon analytique utilisé lors de cette campagne était la référence 108603 de chez MERCK Millipore, appelée Triton X-100 et associé au numéro CAS 9036-19-5. Cet étalon n'a pas été caractérisé spécifiquement lors de la campagne EMNAT (Wiest, 2021), le Triton X-100 ayant déjà été caractérisé par ailleurs (DeArmond and DiGoregorio, 2013) (voir partie 2.4.2).

2.5.2 Analyse LC-MS/MS

2.5.2.1 Masses recherchées et spectres

Les transitions recherchées pendant la campagne EMNAT sont répertoriées ci-dessous pour les différents homologues recherchés (voir Tableau 4).

Tableau 4 : Transitions MRM des homologues OPnEO

	t_R (min)	DP (V)	MRM quantification		MRM confirmation	
			Transition	CE (V)	Transition	CE (V)
OP7EO	3,87	46	532/89	41	532/133	33
OP8EO	3,90	51	576/89	47	576/133	33
OP9EO	3,92	61	620/89	51	620/133	37
OP10EO	3,93	61	664/89	51	664/133	37
OP11EO	3,95	66	708/89	51	708/133	41

DP : Declustering potential, CE : Collision energy

2.5.2.2 Recommandations analytiques

Les contaminations en tensioactifs liées au matériel de laboratoire, aux instruments d'analyse et aux opérateurs sont très fréquentes. Il faut vérifier régulièrement les blancs et établir un protocole de contrôle de contamination adapté (blanc méthode et blanc solvant, réalisés avec de l'eau Evian®, par série). Dans la fiche méthode[2] qui décrit l'analyse de ces composés, des précautions particulières sont mentionnées :

- Le méthanol, l'acétonitrile et l'eau doivent être de qualité LC-MS.
- La verrerie doit être d'abord nettoyée à l'eau, à l'acétone et à l'éthanol. La verrerie, y compris les tubes de récupération des extraits SPE, est ensuite calcinée à 450 °C pendant 15 heures, avant toute utilisation.

[2] https://www.aquaref.fr/system/files/Fiche_Methode_Analytique_ISA_Eaupos.pdf

- Attention particulière sur l'eau Milli-Q : une contamination en Triton X-100 de l'eau issue du système Milli-Q a été observée.

2.5.3 Somme

Lors de la campagne EMNAT, l'ISA a déterminé les concentrations individuelles des homologues n = 7 à 11. Les résultats finaux ont été rendus sous forme de sommes. Lorsqu'aucun homologue n'a été quantifié dans un échantillon, un résultat inférieur à la LQ a été rendu pour la somme des homologues, avec comme valeur de LQ la somme des LQ des homologues. Lorsqu'un des homologues n'était pas quantifié, sa concentration a été considérée nulle pour le calcul de la somme des concentrations des homologues.

2.6 SUIVI/REGLEMENTATION

Les OPnEO font partie des substances pertinentes à surveiller dans les eaux de surface (SPAS de catégorie C) de l'arrêté du 26 avril 2022 qui modifie 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. Ils apparaissent sous le nom « Triton X-100 », associé au code SANDRE 8322 et au numéro CAS 9002-93-1. Ce numéro CAS est différent de celui utilisé dans la campagne EMNAT. Cependant, il semble plus adapté étant donné qu'il correspond aux OPnEO sous leur forme para qui est la plus retrouvée chez les fournisseurs d'étalons. Il est par ailleurs indiqué que les paramètres individuels sont en cours de définition et seront précisés dans la fiche SANDRE correspondante. Comme indiqué précédemment, le Triton X-100 est le nom d'un produit industriel commercial. Ce terme employé dans l'arrêté surveillance devra être remplacé par des dénominations de substances chimiques.

Les substances aux numéros CAS 9002-93-1 et 9036-19-5 sont sur une des listes de perturbateurs endocriniens considérées dans le projet européen Partnership for the Assessment of Risks from Chemicals (PARC) (edlists.org).

2.7 VALEUR SEUIL ECOTOXICOLOGIQUE

La valeur seuil écotoxicologique (PNEC - predicted no effect concentration) utilisée lors de la campagne EMNAT pour la matrice eau était de 0,28 µg/L pour la somme des OPnEO (n = 7 à 11).

2.8 CONCLUSIONS - QUESTIONS

Ce travail a tout d'abord permis d'identifier les numéros CAS associés aux OPnEO, que ce soit aux OPnEO individuels, aux OPnEO génériques ou en mélange. Les numéros CAS associés aux OPnEO individuels correspondent à leur forme para que ce soit avec le groupement C8H17 sous forme linéaire ou ramifiée. Aucun numéro CAS n'a été retrouvé pour les OPnEO individuels sous leur formes méta et ortho.

Les code SANDRE correspondant aux OPnEO ont été répertoriés. Le code SANDRE 8322, utilisé dans l'arrêté surveillance, est associé au Triton X-100. Cependant, le numéro CAS associé au code SANDRE 8322 (9002-93-1) et donc au Triton X-100 n'est pas celui utilisé par les fournisseurs d'étalons ni celui utilisé lors de la campagne EMNAT. Le numéro CAS 9036-19-5, utilisé par les fournisseurs d'étalons et utilisé lors de la campagne EMNAT, n'est associé à aucun code SANDRE. Des modifications des fiches SANDRE existantes et la création de fiche SANDRE pour les OPnEO individuels sont en cours de discussion.

Une étude non exhaustive de la disponibilité des étalons analytiques a été effectuée et sera poursuivie dans le cadre du programme AQUAREF 2023-2026. Il est important de noter que la majorité des étalons individuels disponibles correspondent à des OPnEO avec n = 1 à 3 sous leur forme para. Concernant les mélanges, il est apparu que les numéros CAS associés aux mélanges d'OPEO correspondent à des mélanges d'OPEO sous leur forme ramifiée. Cependant, la composition de ces mélanges reste incertaine et de nombreux noms commerciaux sont attribués sans que la différence ne soit clarifiée. L'appellation Triton X-100 est majoritairement liée au numéro CAS 9036-19-5 et serait donc associé à un mélange d'OPnEO sous leur forme ramifiée que ce soit les substitutions méta, ortho ou para. De même, il semble que le mélange Triton X-100 soit associé à un mélange comprenant différents homologues avec un centre sur n = 9 à 10.

Pour la surveillance réglementaire, AQUAREF préconise de cibler les homologues suivis dans le cadre de la campagne EMNAT, c'est-à-dire les OPnEO avec n= 7 à 11. Afin de vérifier que les homologues présents dans le mélange sont bien ceux attendus (avec un centrage sur n = 9-10), il sera nécessaire de déterminer les proportions des différents homologues. Le rendu des résultats sera effectué sur les OPnEO avec n = 7 à 11 individuellement en plus de la somme.

3. STEPANQUAT GA-90

3.1 MOLECULES

3.1.1 Description

« Stepanquat GA-90 » est le nom d'un produit industriel commercial. Ce dernier est composé de triethanolamine esterquats (TEAQ) qui sont des tensioactifs cationiques, ammoniums quaternaires sous forme de mono-, di- et triester. La formule générale d'un monoester est donnée dans la Figure 7, avec R = C16H33 pour TEAQ-C16 et R = C18H37 pour TEAQ-C18. Il existe également des esters comportant une double liaison, mais la position de cette double liaison n'est pas documentée.

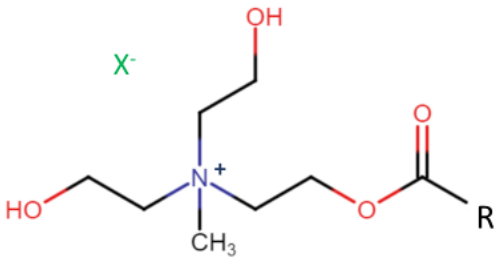
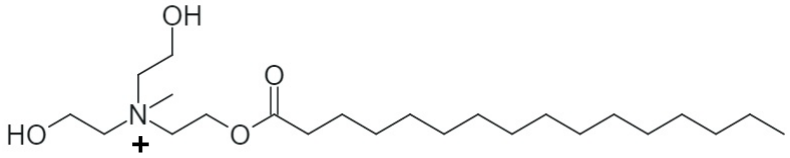


Figure 7 : Formule semi développée des TEAQ avec R = C16H33 pour TEAQ-C16 et R = C18H37 pour TEAQ-C18

Lors de la formation des TEAQ, le principal produit de la réaction est le composé diester, avec de petites quantités de monoester et triester [Thèse Wiest 2022]. Pourtant le diester n'a pas été quantifié dans la thèse de L. Wiest [2022]. Seul le monoester a été quantifié dans les conditions d'analyse utilisées (spectrométrie de masse), ce qui pose des questions sur la quantification de ces composés. D'autres méthodes pourraient être envisagées pour tenter de détecter les di- et triesters (RMN, infra-rouge).

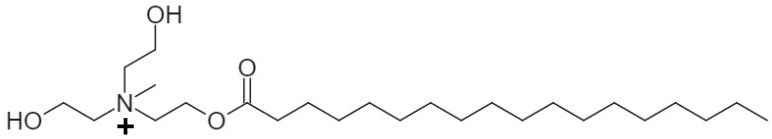
3.1.2 Formules et masses molaires des formes monoesters

3.1.2.1 TEAQ-C16 monoester



- Masse molaire 402 g/mol
- Formule brute $C_{23}H_{48}NO_4$
- Numéro CAS identifié pour cet ion (sans contre-ion) => 66216-68-0
- Produits proposés par les fournisseurs d'étalons analytiques :
    - TEAQ-C_{16} monoester saturé avec contre-ion chlorure (équivalent à l'ion de numéro CAS 66216-68-0 + contre-ion Cl^-), ce qui correspond au numéro CAS 443999-11-9
    - TEAQ-C_{16} monoester saturé avec contre-ion iodure (équivalent à l'ion de numéro CAS 66216-68-0 + contre-ion I^-) – pas de numéro CAS identifié

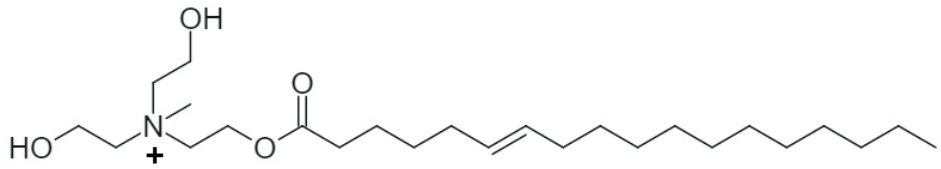
3.1.2.2 TEAQ-C18 monoester saturé



- Masse molaire 430 g/mol
- Formule brute $C_{25}H_{52}NO_4$
- Numéro CAS identifié pour cet ion (sans contre-ion) => 45301-82-4
- Produits proposés par les fournisseurs d'étalons analytiques :
    - TEAQ-C_{18} monoester saturé avec contre-ion chlorure (équivalent à l'ion de numéro CAS 45301-82-4 + contre-ion Cl^-), ce qui correspond au numéro CAS 119214-97-0
    - TEAQ-C_{18} monoester saturé avec contre-ion iodure (équivalent à l'ion de numéro CAS 45301-82-4 + contre-ion I^-) – pas de numéro CAS identifié

3.1.2.3 TEAQ-C18 monoester insaturé

Pour ce travail, la position de la liaison double est arbitraire dans la formule semi-développée du TEAQ-C18 monoester insaturé donnée ci-dessous.

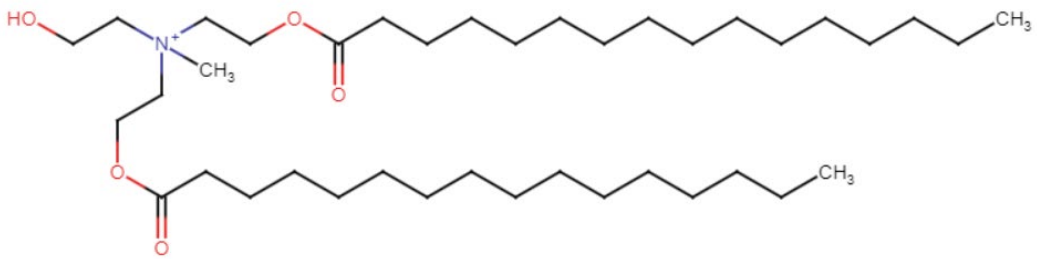


- Masse molaire 428 g/mol
- Formule brute $C_{25}H_{50}NO_4$
- Pas de numéro CAS identifié pour cette molécule seule

- Pas de fournisseur identifié pour cette molécule

3.1.3 Formules et masses molaires des formes diester

3.1.3.1 TEAQ-C16 diester



- Nom fourni par l'application chemicalize : bis[2-(hexadecanoyloxy)ethyl](2-hydroxyethyl)methylazanium
- Masse molaire 641 g/mol
- Formule brute $C_{39}H_{78}NO_5$
- <u>Numéros CAS d'étalons analytiques</u> :
  - 161294-45-7 : sans contre-ion
  - 161294-46-8 : il s'agit du code 161294-45-7 avec le contre-ion méthyl sulfate (1 :1), voir Figure 8

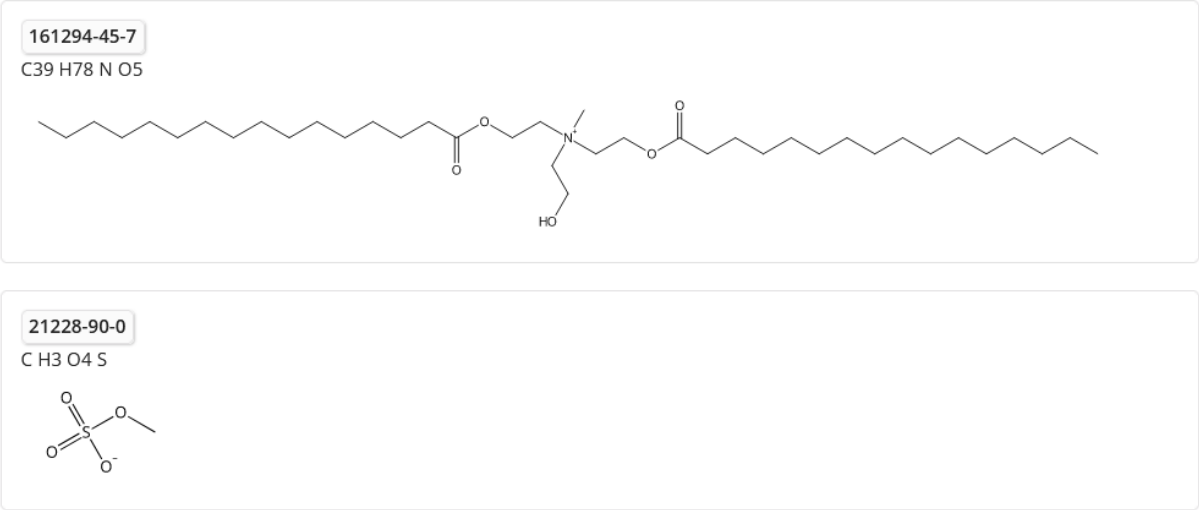


Figure 8: Formules semi-développées fournies dans la fiche du numéro CAS 161294-46-8

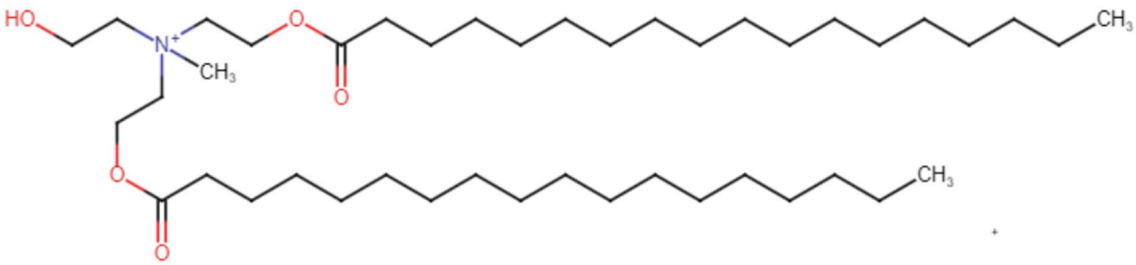
De nombreux noms chimiques sont mentionnés dans la fiche du numéro CAS 161294-46-8 (voir la liste ci-dessous). Cela crée une confusion car des noms de produits commerciaux sont cités, comme « ammonyx » ou « stepanquat ». Pourtant les fiches commerciales de Stepanquat consultées ne mentionnent pas ce numéro CAS.

- Ethanaminium,N-(2-hydroxyethyl)-N-methyl-2-[(1-oxohexadecyl)oxy]-N-[2-[(1-oxohexadecyl)oxy]ethyl]-, methyl sulfate (1:1) (CA INDEX NAME)
- Ethanaminium,N-(2-hydroxyethyl)-N-methyl-2-[(1-oxohexadecyl)oxy]-N-[2-[(1-oxohexadecyl)oxy]ethyl]-, methyl sulfate (salt) (9CI)
- (Hydroxyethyl)methylbis(palmitoyloxyethyl)ammonium methyl sulfate
- Ammonyx GA

- Ammonyx GA 70PG
- Dehyquart AU 56G
- Dehyquart F 30
- Dipalmitoylethyl hydroxyethylammonium methosulfate
- Dipalmitoylethyl hydroxyethylmonium methosulfate
- Fentacare TEP
- Stepanquat GA 90
- TEP 90

- Produits proposés par les fournisseurs d'étalons analytiques :
  - TEAQ-C_{16} diester saturé avec contre-ion chlorure (équivalent à l'ion de numéro CAS 161294-45-7 + contre-ion Cl^-), ce qui correspond au code CAS 443999-14-2
  - TEAQ-C_{16} diester saturé avec contre-ion iodure (équivalent à l'ion de numéro CAS 161294-45-7 + contre-ion I^-). Pas de numéro CAS identifié

3.1.3.2 TEAQ-C18 diester saturé



- Numéro CAS : 45321-40-2 (sans contre-ion)
- Produits proposés par les fournisseurs d'étalons analytiques :
  - TEAQ-C_{18} diester saturé avec contre-ion chlorure (équivalent à l'ion de numéro CAS 45321-40-2 + contre-ion Cl^-), ce qui correspond au numéro CAS 119191-53-6

3.2 BILAN DES NUMEROS CAS POUR LES TEAQ

3.2.1 Numéros étudiés dans cette note

Le Tableau 5 reprend les numéros CAS listés dans les paragraphes 3.1.2 et 3.1.3, et leurs sous-paragraphes.

Tableau 5 : Numéros CAS des différentes formes de TEAQ

Numéro CAS	Description	Commentaires
66216-68-0	TEAQ-C_{16} monoester saturé sans contre-ion	voir 3.1.2.1
45301-82-4	TEAQ-C_{18} monoester saturé sans contre-ion	voir 3.1.2.2
45321-40-2	TEAQ-C_{18} diester saturé sans contre-ion	voir 3.1.3.2
161294-45-7	TEAQ-C_{16} diester saturé sans contre-ion	voir 3.1.3.1
161294-46-8	TEAQ-C_{16} diester saturé avec contre-ion méthyl sulfate	voir 3.1.3.1
443999-11-9	TEAQ-C_{16} monoester saturé avec contre-ion chlorure	Voir 3.1.2.1

Numéro CAS	Description	Commentaires
119214-97-0	TEAQ-C_{18} monoester saturé avec contre-ion chlorure	Voir 3.1.2.2
443999-14-2	TEAQ-C_{16} diester saturé avec contre-ion chlorure	Voir 3.1.3.1
119191-53-6	TEAQ-C_{18} diester saturé avec contre-ion chlorure	Voir 3.1.3.2
157905-74-3	Pas d'information dans la fiche du numéro CAS sauf le nom : **Ethanaminium, 2-hydroxy-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-N-methyl-, esters with C16-18 and C18-unsatd. fatty acids, Me sulfates (salts)** Pas de formule développée, de formule brute, ni de masse molaire dans la fiche du numéro CAS.	Informations complémentaires dans [NICAS, 2018] : *Chemical Abstracts Service Registry Number (CAS RN) 157905-74-3, is a chemical of unknown or variable composition (UVCB). It was assessed by NICNAS under the standard notification category in 2007 (STD/1258) for use in fabric softeners and facial cleansers. It is now listed on the Australian Inventory of Chemical Substances (AICS).* Ce numéro CAS est mentionné dans les documents des produits commerciaux suivants : - BASOCORR E 1005 (étalon utilisé pour la campagne EMNAT) - 1995-81-2 (Alternate 157905-74-3) - STEAPNTEX VT90 - STEPANQUAT GA90 (document fourni par STEPAN en mars 2023, FDS)
91995-81-2	Pas d'information dans la fiche du numéro CAS sauf le nom : **Fatty acids, C10-20 and C16-18-unsatd., reaction products with triethanolamine, di-Me sulfate-quaternized** Contiendrait donc des chaînes carbonées entre C10 et C20, contrairement au numéro CAS 157905-74-3 qui ne contiendrait que des chaînes C16 et C18 (saturées et insaturées).	[NICNAS, 2018]: *Rewoquat WE18: This is a triethanolamine-based esterquat with the main constituents of C16, C18 and C18 unsaturated fatty acids; minor amounts of C10-14 and C20 fatty acids (depending on the source of the raw material); and contains about 10% 2-propanol (CAS No. 67-63-0).* Ce numéro CAS est mentionné dans les documents des produits commerciaux suivants : - CleanTEX liquide 80 (adoucissant liquide) - STEPANQUAT GA90 (product bulletin) - STEPANTEX GE88

3.2.2 Autres numéros CAS identifiés dans [NICNAS, 2018]

D'autres numéros CAS se rapportant à des TEAQ ont été identifiés, mais les fiches correspondantes n'ont pas été consultées car jugées non pertinentes à ce stade :

- Analogue 2 - A preparation consisting of about 84% CAS RN 91995-81-2 and 6% of 1-propanaminium, 3-amino-N,N,N-trimethyl-, N-C12-18 acyl derivatives, and Me sulfates (CAS No. 68514-93-2)
    - Rewoquat WE20, a preparation consisting of about 84% Rewoquat WE18 and 6% of 1-Propanaminium, 3-amino-N,N,N-trimethyl-, N-C12-18 acyl derivatives, and Me sulfates (CAS No. 68514-93-2); and contains 10% 2-propanol
- Analogue 3 - 9-Octadecenoic acid (9Z)-, reaction products with triethanolamine, di-Me sulfate-quaternized (CAS No. 94095-35-9)
- Analogue 4 - Fatty acids, tallow, reaction products with triethanolamine, di-Me sulfate-quaternized (CAS No. 93334-15-7)
- Analogue 5 - Fatty acids, C12-20, reaction products with triethanolamine, di-Me sulfate-quaternized (CAS No. 91032-11-0)
- Analogue 6 - Ethanaminium, 2-hydroxy-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-N-methyl-, diesters with C12-18 fatty acids, Me sulfates (salts) (CAS No. 68921-27-7)

Tous ces numéros CAS semblent plus larges que ceux présentés au paragraphe 3.2.1 sauf le numéro CAS 94095-35-9 (9-Octadecenoic acid (9Z)-, reaction products with triethanolamine, di-Me sulfate-quaternized) puisqu'il s'agirait de la chaîne en C18 avec une insaturation en position 9.

3.3 SANDRE

En janvier 2023, il existe 2 codes SANDRE mentionnant « stepanquat » qui est un produit industriel commercial. Ces codes Sandre correspondent aux composés à surveiller selon l'arrêté surveillance de 2022. Des modifications sont à prévoir sur ces 2 codes SANDRE, à l'issue du travail mené sur ces composés.

- 8328 (nom du paramètre : Stepanquat GA 90(C16))

Ethanaminium, 2-hydroxy-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-N-methyl-, esters with C16. fatty acids, Me sulfates (salts)
Formule brute : $C_{23}H_{48}NO_4$
Il s'agit du TEAQ-C_{16} saturé.

- 8329 (nom du paramètre : Stepanquat GA 90 (C18))

Ethanaminium, 2-hydroxy-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-N-methyl-, esters with C18 and C18-unsatd. fatty acids, Me sulfates (salts)
Formule brute : C25H52NO4 (qui est la formule brute du mono-ester C18 saturé, numéro CAS 45301-82-4)
Substance chimique utilisée comme surfactant/tensioactif. Cette molécule ne dispose pas de numéro CAS pour la forme C18 du Stepanquat GA 90. Cependant, le numéro CAS pour les formes C16-C18 est le suivant : 157905-74-3.
Il s'agit de la somme des TEAQ-C_{18} saturé et insaturé.

3.4 FOURNISSEURS

3.4.1 Fournisseurs d'étalons analytiques

Plusieurs fournisseurs d'étalons analytiques ont été contactés. Nous leur avons demandé s'ils avaient la possibilité de fournir les molécules suivantes : TEAQ-C_{16}, TEAQ-C_{18} saturé et TEAQ-C_{18} insaturé, en mono ou diester, avec ou sans contre-ion (noms et formules semi-développées fournis), ainsi que le TEAQ-C_{16} diester saturé avec contre-ion méthyl sulfate (n° CAS 161294-46-8) et le composé correspondant au numéro CAS 157905-74-3.

Deux fournisseurs ont fourni des devis avec les molécules suivantes :

- TECHLAB (en solution dans l'acétonitrile) :
    1. TEAQ-C_{16} monoester saturé avec contre-ion iodure (691185)
    2. TEAQ-C_{18} monoester saturé avec contre-iodure (691187)
    3. TEAQ-C_{16} diester avec contre-ion iodure (691189)
    4. TEAQ-C_{18} diester avec contre-ion iodure (691562)
- LGC (poudres) :
    1. Requested CAS# 66216-68-0. Offered cas# 443999-11-9 : il s'agit du TEAQ-C_{16} mono-ester saturé avec contre-ion chlorure
    2. Requested CAS# 45301-82-4. Offered cas# 119214-97-0 : il s'agit du TEAQ-C_{18} mono-ester saturé avec contre-ion chlorure
    3. Requested CAS# 45321-40-2. Offered cas# 443999-14-2 : il s'agit du TEAQ-C_{16} diester saturé avec contre-ion chlorure
    4. Requested CAS# 161294-45-7. Offered cas# 119191-53-6 : il s'agit du TEAQ-C_{18} diester saturé avec contre-ion chlorure

Cinq autres fournisseurs ont déclaré ne pas pouvoir fournir les molécules demandées.
Il est important de rappeler que les disponibilités des étalons analytiques sont celles recueillies à une date donnée et peuvent avoir évolué depuis que les recherches ont été menées.

3.4.2 Fournisseurs des produits industriels

Deux fournisseurs de produits industriels contenant ces molécules (STEPAN et BASF) ont également été contactés afin d'avoir des informations complémentaires sur les produits qu'ils commercialisent, respectivement STEPANQUAT GA90 et BASOCORR E1005, faisant tous deux référence au numéro CAS 157905-74-3.

Concernant le STEPANQUAT GA90 (STEPAN), le tableau de composition (Tableau 6) est fourni dans la fiche de données sécurité du produit. Un complément a été demandé concernant la proportion des TEAQ-C_{16} saturé, TEAQ-C_{18} saturé et TEAQ-C_{18} insaturé dans le mélange et sur la forme des composés : mono, di ou triester. Le fournisseur a répondu que ces éléments sont confidentiels.

Tableau 6 : Composition du STEPANQUAT GA90 dans la fiche de données sécurité du produit

Chemical name	Common name and synonyms	CAS number	%
Quaternary TEA esters, C16-18 and C18 unsat, methosulfate		157905-74-3	90
Isopropanol		67-63-0	10

BASF n'a pas répondu à notre sollicitation concernant le BASOCORR E1005.

3.5 PRATIQUE ANALYTIQUE LORS DE LA CAMPAGNE EMNAT

3.5.1 Produit utilisé

Le produit utilisé pendant la campagne EMNAT était référencé BASOCORR E1005 (fournisseur BASF), avec une mention du numéro CAS 157905-74-3 et une pureté de 85 % (produit sous forme de pâte).

La fiche de données sécurité du BASOCORR E1005 a été consultée et une pureté de 82 à 86 % est mentionnée. La dénomination chimique est "Ethanamium, 2-hydroxy-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-N-methyl-,ester with C16-C18 and C18-unsatd. Fatty acids, Me sulfates (salts)".
L'ISA, l'un des laboratoires en charge des analyses lors de la campagne EMNAT, avait utilisé par le passé le produit STEPANQUAT GA 90 en tant qu'étalon. Il n'y a pas eu de comparaison entre le STEPANQUAT GA 90 et le BASOCORR E1005, notamment en ce qui concerne les proportions de TEAQ-C_{16}, TEAQ -C_{18} saturé et TEAQ -C_{18} insaturé, mais pour les 2 produits, les formes di et triester n'ont pas été identifiées.

3.5.2 Masses recherchées et spectres de masse

Les composés TEAQ-C_{16}, TEAQ-C_{18} saturé et TEAQ-C_{18} insaturé ont été recherchés. Trois pics (3 temps de rétention différents) ont été identifiés avec des transitions différentes pour les 3 composés (Tableau 7 , spectres de masse disponibles dans la thèse de L. Wiest [2022]).

Tableau 7 : Paramètres d'analyse des TEAQ (issus de la thèse de L. Wiest, 2022)

Analytes	t_r (min)	DP (V)	MRM quantification	CE (V)	MRM confirmation	CE (V)
TEAQ-C_{16}	3,82	56	402/283	31	402/57	65
TEAQ-C_{18} insaturé	3,93	36	428/309	29	428/55	65
TEAQ-C_{18} saturé	4,23	46	430/311	35	430/57	73

DP : Declustering potential, CE : Collision energy

Étant données les différences de masses (ions moléculaires) entre TEAQ-C_{18} saturé et TEAQ -C_{18} insaturé, il y aurait une seule double liaison dans le produit TEAQ-C_{18} insaturé. Pour chaque molécule, la première transition correspond à la coupure au niveau de l'ester. La deuxième transition, qui correspond aux fragments de masses 55 et 57, n'est pas très spécifique.

3.5.3 Proportions des substances dans les mélanges et étalonnage

Les informations ci-dessous sont reprises de la thèse de L. Wiest (2022) :

- « *A partir des aires de chacun des pics, des pourcentages relatifs de chaque substance dans les étalons ont été calculés, en faisant l'approximation que tous les homologues ou oligomères ont des facteurs de réponse identiques.* »
- Étalonnage en gamme extraite dans l'eau d'Evian
- Les pourcentages massiques de chaque molécule sont mentionnés dans le Tableau 8.

Tableau 8: pourcentages massiques des TEAQ dans le produit BASOCORR E 1005 de BASF en considérant que les 3 produits ont des facteurs de réponse identiques (thèse L. Wiest, 2022)

Substance	Pourcentage massique dans le mélange Basocorr E1005 (%)
TEAQ-C_{16}	57
TEAQ-C_{18} insaturé	31
TEAQ-C_{18} saturé	12

3.6 PNEC

Les valeurs de PNEC utilisées lors de la campagne EMNAT pour la matrice eau était de 1 µg/L pour TEAQ-C_{16} et 1 µg/L pour la somme des TEAQ-C_{18} saturé et TEAQ-C_{18} insaturé. Faute de données expérimentales ou modélisées au moment de la campagne, ces valeurs ont été établies par défaut.

3.7 CONCLUSIONS – QUESTIONS

A l'issue de ce travail sur ces composés, certaines questions générales restent à compléter :

- Finaliser la question des aspects écotoxicologiques : Existe-il des valeurs seuil expérimentales ou modélisées, pour les formes monoester des TEAQ-C_{16}, TEAQ-C18 saturé et TEAQ-C18 insaturé, et les formes di et triester.
- Reconfirmer les transitions à suivre pour l'analyse de ces composés, en particulier en ce qui concerne la deuxième transition vers les masses 55 et 57, qui ne semble pas très sensible ni spécifique.

De façon opérationnelle, ce travail a permis d'identifier des numéros CAS et des étalons analytiques pour les monoesters saturés et diesters saturés (c'est à dire pour les composés « TEAQ-C_{16} monoesters », « TEAQ-C_{18} monoesters », « TEAQ-C_{16} diester » et « TEAQ-C_{18} diester »).

Mais les points suivants restent à étudier ou compléter :

- Nécessité d'analyser les étalons identifiés et vérifier les aspects analytiques (mono et diester)
- Conclure sur les recommandations analytiques incluant une position sur la surveillance des formes di/triesters non détectées à ce jour.
- Concernant le TEAQ-C_{18} insaturé pour lequel il n'y a pas de numéro CAS identifié ni de fournisseur de cet étalon analytique identifié à ce jour : question des éventuels isomères de position de l'insaturation (problème sans doute mineur).
- Revoir le référencement SANDRE et de l'arrêté ministériel
    - Supprimer la référence à « stepanquat » (dans l'arrêté et la fiche SANDRE) et remplacer par les références « TEAQ-C_{16} », « TEAQ-C_{18} saturé » et « TEAQ-C_{18} insaturé » en précisant le cas échéant la prise en compte des formes monoester et/ou diester et/ou triester
    - Réflexion à mener sur le code SANDRE 8329 afin de déterminer s'il faut conserver ce code SANDRE en tant que somme des 2 paramètres (TEAQ-C_{18} saturé et TEAQ-C_{18} insaturé) ou bien créer 2 codes différents, d'autant qu'il n'y a pas d'étalon analytique identifié à ce jour pour le TEAQ-C_{18} insaturé

4. 1-, 2- ET 3-LAURETH SULFATES

4.1 MOLECULES

4.1.1 Description

Les alkyléthersulfates ou alkyléthoxysulfates (AES) sont des tensioactifs anioniques. Ils sont constitués (voir Figure 9) d'un groupement alkyl (R) $C_{12}H_{25}$ ou $C_{14}H_{29}$, d'un motif éthoxy qui peut être simple à sextuple (n = 1 à 6) et d'un groupe sulfate. Plus spécifiquement, les 1, 2 et 3-laureth sulfates sont composés d'un groupe alkyl $C_{12}H_{25}$, d'un motif éthoxy qui peut être simple à triple et d'un groupe sulfate. Le Tableau 9 présente les formules brutes, masses molaires des 1, 2 et 3-laureth sulfates.

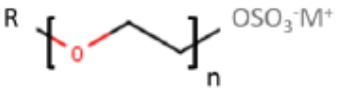


Figure 9 : Structure générale des alkyléthersulfates (Wiest, 2022)

Tableau 9 : Formules brutes et masses molaires des 1, 2 et 3-laureth sulfates

	Formule brute	Masse molaire (g/mol)
1-laureth sulfate	$C_{14}H_{29}O_5S$	309,44
2-laureth sulfate	$C_{16}H_{33}O_6S$	353,49
3-laureth sulfate	$C_{18}H_{37}O_7S$	397,55

4.2 NUMEROS CAS

4.2.1 Individuel

Les 1-, 2- et 3-laureth sulfates ont été recherchés sur les sites de l'ECHA, de PubChem et du National Center for Advancing Translational Sciences. Les formes salines (sels de sodiums) des trois molécules ont été retrouvées, mais également la forme acide du 1-laureth sulfate. Des numéros CAS sont associés aux substances sur les trois sites. Le Tableau 10 présente les informations trouvées.

Tableau 10 : Numéros CAS des 1-, 2- et 3-laureth sulfates

	Numéros CAS	Sources
Sodium 1-laureth sulfate	9004-82-4	ECHA
	9004-82-4, 15826-16-1	PubChem
Acide 1-laureth sulfurique	48073-44-5, 50602-06-7, 9004-82-4	PubChem
Sodium 2-laureth sulfate	3088-31-1	ECHA, PubChem
Sodium 3-laureth sulfate	13150-00-0	National Center for Advancing Translational Sciences, ECHA, PubChem

Deux numéros CAS ont été associés au sodium 1-laureth sulfate. Après interrogation de la base CAS, le n° 9004-82-4 inclut tous les éthoxymères sous forme sel de sodium, alors

que le n° 15826-16-1 fait référence au 1-laureth sulfate sous forme sodique. Trois numéros CAS, dont le n° 9004-82-4, ont été associés à l'acide 1-laureth sulfurique. Selon l'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis, le n° 48073-44-5 correspond bien à l'acide 1-laureth sulfurique, alors que le n° 50602-06-7 correspond au 1-laureth sulfate sous forme de sel de potassium. Enfin, le n° 3088-31-1 fait effectivement référence au 2-laureth sulfate sous forme sodique.

4.2.2 Mélanges

Quelques mélanges apparaissent sur les sites de l'ECHA et de PubChem, avec des numéros CAS différents de ceux associés aux substances individuelles. Les mélanges contiennent :

- Des homologues de différentes longueurs de chaine alkyle, par exemple, C_{12} à C_{14}
- Des isomères avec la chaine alkyle sous forme linéaire ou sous forme ramifiée
- Des éthoxymères avec un nombre variable de motifs éthoxy

Le Tableau 11 présente les détails et les numéros CAS de quelques mélanges d'alkyléthoxysulfates.

Tableau 11 : Détails et numéros CAS de mélanges d'alkyléthoxysulfates

Nom	Mélange de	Numéros CAS	Sources
Sodium C12-14 Alketh-3 Sulfate	Homologues de différentes longueurs de chaîne	68891-38-3	PubChem
Poly(oxy-1,2-ethanediyl), alpha-sulfo-omega-hydroxy-, C10-16-alkyl ethers, sodium salts	Ethoxymères Homologues de différentes longueurs de chaîne	68585-34-2	PubChem
Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-, 2-((C12-15-branched and linear alkyl)oxy) derivs., hydrogen sulfates, sodium salts	Homologues de différentes longueurs de chaîne Formes linéaires et ramifiées de la chaîne alkyl	91648-56-5	PubChem, ECHA

4.3 SANDRE

4.3.1 Paramètres individuels

Les paramètres 1-laureth sulfate et 2-laureth sulfate sont des SPAS de catégorie C et disposent d'un code SANDRE (voir détail plus bas). En revanche, le 3-laureth sulfate n'est pas une SPAS et ne dispose pas de code SANDRE. Le Tableau 12 présente les codes SANDRE et les détails des laureth sulfates. Il est à noter que les numéros CAS se réfèrent aux sels de sodium, alors que les paramètres à surveiller sont les ions sans contre-ion.
Une inversion des informations sur les fiches SANDRE des 1-laureth sulfate et 2-laureth sulfate a été repérée. Au jour de la rédaction de ce rapport, le code 8323, qui correspond au 1-laureth sulfate, se rapporte à la formule brute ($C_{16}H_{34}O_6S$) et au n° CAS (3088-31-1) du 2-laureth sulfate. De même, le code SANDRE 8324, qui correspond au 2-laureth sulfate, se rapporte à la formule brute ($C_{14}H_{30}O_5S$) du 1-laureth sulfate. Il est nécessaire d'inverser les informations de ces deux fiches. Il faut également inverser et corriger (i.e., enlever la mention « sodium ») des noms IUPAC. Enfin, pour le 1-laureth sulfate, le n° CAS 15826-16-1 est plus indiqué car plus spécifique que le n° 9004-82-4 qui correspond à tous les éthoxymères sous forme sel de sodium.

Tableau 12 : Codes SANDRE et détails des 1- et 2-laureth sulfates affichés sur les fiches SANDRE au moment de la rédaction du rapport

	Code SANDRE	Formule brute	Nom IUPAC	N° CAS
1-laureth sulfate	8323	$C_{16}H_{34}O_6S$	Sodium 2-[2-(dodecyloxy)ethoxy]ethyl sulfate	3088-31-1
2-laureth sulfate	8324	$C_{14}H_{30}O_5S$	Sodium 2-dodecoxyethyl sulfate	9004-82-4

Le Tableau 13 propose une correction des informations disponibles sur les fiches SANDRE.

Tableau 13 : Proposition de correction des fiches SANDRE des laureth sulfates

	Code SANDRE	Formule brute	Nom IUPAC	N° CAS
1-laureth sulfate	8323	$C_{14}H_{30}O_5S$	2-dodecoxyethyl sulfate	15826-16-1
2-laureth sulfate	8324	$C_{16}H_{34}O_6S$	2-[2-(dodecyloxy)ethoxy]ethyl sulfate	3088-31-1

4.3.2 Mélange

Les 1-laureth sulfate et 2-laureth sulfate sont des SPAS de catégorie C à suivre dans les milieux aquatiques en tant que paramètres individuels. Pour l'heure, il n'y existe pas de code SANDRE pour le mélange de ces paramètres.

4.4 ÉTALONS ANALYTIQUES

4.4.1 Substances individuelles

Des étalons analytiques pour les laureth sulfates individuels sont disponibles chez certains fournisseurs. Le Tableau 14 présente les informations sur ces étalons. Le 1-laureth sulfate est disponible sous forme de sel de sodium et d'acide sulfurique. Sous forme de sel, Cymit Quimica propose un étalon dont la fiche produit indique la formule brute du sodium 1-laureth sulfate. Cependant, le nom et le numéro CAS indiquent qu'il s'agirait plutôt d'un mélange d'éthoxymères de sodium laureth sulfate. Le fournisseur n'a pas été contacté pour vérifier ces informations. A contrario, BOC Sciences et Chemical Book proposent des étalons qui, au vu du numéro CAS et du nom indiqués sur la fiche produit, semblent être le sodium 1-laureth sulfate. En revanche, Chemical Book affiche une formule brute qui comporte deux atomes d'hydrogène supplémentaires ($C_{14}H_{31}NaO_5S$), et une masse molaire majorée de deux unités (334,45 g/mol). Le fournisseur n'a pas été contacté pour vérifier ces informations.

Tableau 14 : Informations sur les étalons analytiques des laureth sulfates individuels

Nom du paramètre	Numéros CAS	Fournisseurs et catalogues en ligne
Sodium 1-laureth sulfate	9004-82-4	Cymit Quimica
	15826-16-1	BOC Sciences, Chemical Book
Acide 1-laureth sulfurique	48073-44-5	Chemical Book
Sodium 2-laureth sulfate	3088-31-1	Cymit Quimica, Alfa Chemistry, Sigma Aldrich, Chemical Book, BOC Sciences
	1335-72-4	Chemical Book

Sodium 3-laureth sulfate	13150-00-0	BOC Sciences, Chemical Book

Le 2-laureth sulfate est disponible sous forme de sel de sodium chez plusieurs fournisseurs. La grande majorité affiche sur leurs fiches produits le numéro CAS correct. Sur Chemical Book, il est possible de trouver des étalons du sodium 2-laureth sulfate avec deux numéros CAS sur leurs fiches produits. L'un (3088-31-1) correspond au 2-laureth sulfate, tandis que l'autre (1335-72-4) est annulé, d'après le CAS, et correspondait au sodium dodécyl sulfate (SDS), qui possède le numéro CAS 151-21-3.
Le 3-laureth sulfate est disponible sous forme de sel de sodium chez BOC Sciences et Chemical Book, avec le bon numéro CAS (13150-00-0).

4.5 MELANGE

4.5.1 Numéro CAS utilisés

Des étalons analytiques pour des mélanges de laureth sulfates sont également disponibles chez certains fournisseurs. Le Tableau 15 présente les informations sur ces étalons.

Tableau 15 : informations sur les étalons analytiques de mélanges de laureth sulfates

	Numéros CAS	**Fournisseurs et catalogues en ligne**
$(C_2H_4O)_nC_{12}H_{26}O_4SNa$	9004-82-4	BOC Sciences, LGC
$(C_2H_4O)_nC_{12}H_{26}O_4SK$	50602-06-7	Chemical Book

BOC Sciences et LGC proposent un mélange d'éthoxymères de laureth sulfates sous forme sodique, associé au n° CAS 9004-82-4, qui est correct. Le n° CAS 50602-06-7 est associé au mélange d'éthoxymères sel de potassium proposé par Chemical Book, alors qu'il est selon PubChem associé à l'acide 1-laureth sulfurique.

4.6 PRATIQUES LORS DE LA CAMPAGNE EMNAT PAR L'ISA

4.6.1 Étalon utilisé

L'ISA a utilisé un mélange de 1-, 2- et 3-laureth sulfates et de sodium dodécyl sulfate (SDS) pour l'analyse des 1- et 2- laureth sulfates. Le Tableau 16 présente les caractéristiques de l'étalon utilisé. L'étalon provenait de BOC Sciences et était associé au numéro CAS 9004-82-4.

Tableau 16 : informations sur les étalons analytiques de mélanges de laureth sulfates

Substance	**Fournisseur**	**Référence**	**N° CAS**	**Pureté (%)**
$C_{12}EO_{0\text{-}3}S$	BOC Science	BCH8921-1	9004-82-4	70

Les pourcentages massiques des quatre composés ont été déterminés par LC-MS et sont présentés dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Pourcentages massiques des 1-, 2-, 3- laureth sulfates et du SDS dans le mélange étalon

Standard	Substance	Pourcentage massique déterminé par LC-MS (%)
BCH8921-1	$C_{12}EO_0S$ (SDS)	30
	$C_{12}EO_1S$	30
	$C_{12}EO_2S$	25
	$C_{12}EO_3S$	15

4.6.2 Analyse LC-MS/MS

4.6.2.1 Masses recherchées et spectres

Pour l'analyse des 1- et 2-laureth sulfates, le Tableau 18 présente les paramètres chromatographiques et spectrométriques. Les détails sur la méthode d'analyse sont disponibles dans les travaux de L. Wiest (2022).

Tableau 18 : Paramètres d'analyse LC-MS/MS de 1- et 2-laureth sulfates

Nom	Formule	t_R (min)	Ion Parent (m/z)	Type d'ion	DP (V)	Ion Fragment 1 (m/z)	CE (V)	Ion Fragment 2 (m/z)	CE (V)	Ratio MRM
$C_{12}EO_1S$	$C_{14}H_{29}O_5S$	3,49	309	[M]-	-60	97	-44	80	-78	0,97
$C_{12}EO_2S$	$C_{16}H_{33}O_6S$	3,58	353	[M]-	-65	97	-48	80	-88	3,34

DP : Declustering potential, CE : Collision energy

4.6.2.2 Recommandations analytiques

A la suite de ses travaux de développement de méthode, L. Wiest (2022) a émis des recommandations vis-à-vis de l'analyse des 1- et 2-laureth sulfates, du fait de la présence de SDS dans certains étalons analytiques puisque c'est un produit de dégradation et une impureté des laureth sulfates (contamination lors des étapes de nettoyage).

4.7 PNEC

Lors de la priorisation des substances de la campagne EMNAT de 2018, aucune valeur seuil écotoxicologique expérimentale ou modélisée n'était disponible pour les 1- et 2-laureth sulfates. Des valeurs de 1 µg/L ont été établies par défaut pour l'eau. Il conviendrait de collecter d'éventuelles nouvelles informations disponibles sur les PNEC de ces substances, et notamment s'il est possible ou pas de déterminer des PNEC pour les substances individuelles.

4.8 ARRETE SURVEILLANCE

Les 1- et 2-laureth sulfates apparaissent dans l'arrêté du 26 avril 2022 en tant que SPAS de catégorie C. Ils sont à suivre de façon individuelle à partir de 2025. L'inversion observée sur les fiches SANDRE des deux substances apparaît également sur l'arrêté. Le 1-laureth sulfate, de code SANDRE 8323, est associé au n° CAS 3088-31-1, et le 2-laureth sulfate, de code SANDRE 8324, est associé au n° CAS 9004-82-4. Les numéros CAS devraient être inversés.

4.9 CONCLUSIONS - QUESTIONS

De façon opérationnelle, ce travail a permis d'identifier des numéros CAS et des étalons analytiques pour les substances individuelles et en mélange, ainsi que les conditions d'analyse.
Mais les points suivants restent à étudier ou compléter :

- Finaliser la question des aspects écotoxicologiques : Existe-il des valeurs seuil expérimentales ou modélisées pour les trois substances ?
- Conclure sur la surveillance des substances :
    - La surveillance du 3-laureth sulfate est-elle nécessaire ?
    - Faut-il surveiller les 1-, 2-, voire 3-laureth sulfate sous forme de somme ou sous forme individuelle ?
    - Mettre à jour l'arrêté surveillance en fonction des réponses aux questions ci-dessus et créer un code et une fiche SANDRE pour le 3-laureth sulfate si nécessaire.
- Corriger l'inversion paramètre-numéro CAS sur les fiches SANDRE et dans l'arrêté surveillance

5. HEXADECYLBETAINE

5.1 MOLECULES

5.1.1 Description

L'hexadécylbétaine est un tensioactif amphotérique de type ammonium quaternaire. Elle en est vendue entre 10 et 100 t/an. Elle est constituée d'un atome d'azote, chargé positivement, lié à un groupement alkyl $C_{16}H_{33}$, deux groupements méthyl et un méthylcarboxylate chargé négativement. La Figure 1 montre la structure générale de l'alkylbétaine (Wiest, 2022), où, dans le cas de l'hexadécylbétaine, R = $C_{16}H_{33}$ et n = 1. Le Tableau 19 présente la formule brute et la masse molaire de l'hexadécylbétaine.

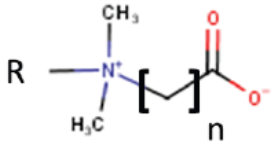


Figure 10 : Structure de l'alkylbétaine

Tableau 19 : Formule brute et masse molaire de l'hexadécylbétaine

	Formule brute	Masse molaire (g/mol)
Hexadécylbétaine	$C_{20}H_{41}NO_2$	327,54

5.2 NUMERO CAS

Sur les sites de l'ECHA, PubChem et NCATS, l'hexadécylbétaine est associée au même numéro CAS, le 693-33-4 (Tableau 20). La consultation de la base CAS indique bien cette molécule (même formule développée).

Il existe un composé nommé la cétylbétaine, qui parfois peut être confondu avec l'hexadécylbétaine ou utilisé comme synonyme. Ce composé possède un autre numéro CAS (96-56-0) et une formule brute différente ($C_{21}H_{43}NO_2$) de l'hexadécylbétaine.

Tableau 20 : Numéro CAS de l'hexadécylbétaine et sources d'information

	Numéros CAS	Sources
Hexadécylbétaine	693-33-4	ECHA, PubChem, National Center for Advancing Translational Sciences

5.3 SANDRE

Le Tableau 21 présente le code SANDRE et les détails indiqués sur la fiche SANDRE de l'hexadécylbétaine. Les informations affichées sur la fiche SANDRE sont correctes.

Tableau 21 : Codes SANDRE et détails de l'hexadécylbétaine affichés sur les fiches SANDRE

	Code SANDRE	Formule brute	Nom IUPAC	N° CAS
Hexadécylbétaine	8331	$C_{20}H_{41}NO_2$	[Hexadecyl(dimethyl) azaniumyl]acetate	693-33-4

5.4 ÉTALONS ANALYTIQUES

5.4.1 Individuel

La référence BOC Sciences semble correcte (Tableau 22). En revanche, les références Chemical book et Guide Chem propose l'hexadécylbétaine avec le n° CAS 693-33-4, mais la formule brute ($C_{21}H_{43}NO_2$), la formule développée (Figure 11 à gauche) et la masse molaire (341,57 g/mol) ne correspondent pas au surfactant amphotérique mais à un surfactant cationique.

Tableau 22 : Informations sur les étalons analytiques de l'hexadécylbétaine

	Numéro CAS	Formule brute	Fournisseurs et catalogues en ligne
Hexadécylbétaine	693-33-4	C20H41NO2	BOC Sciences
		C21H43NO2	Chemical book, Guide Chem

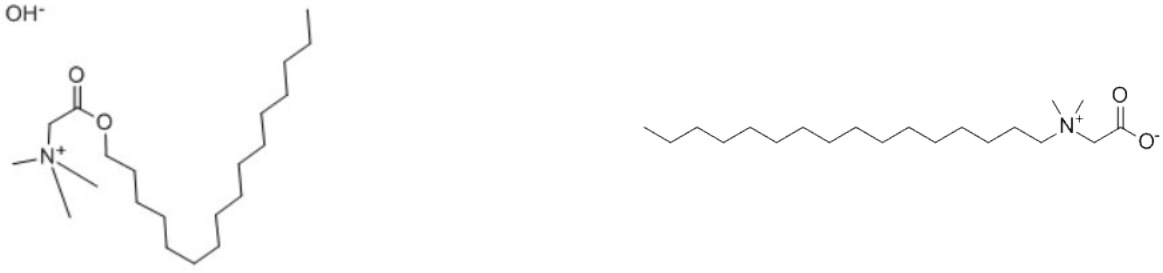


Figure 11 : Hexadécylbétaine sur le site Chemical book et Guide Chem (à gauche) et Hexadécylbétaine sur le site BOC Sciences (à droite)

D'autres fournisseurs proposent la cétylbétaine avec un n° CAS (96-56-0), une formule brute ($C_{21}H_{43}NO_2$), une formule développée (Figure 12) et une masse molaire (341,57 g/mol) différents de l'hexadécylbétaine : Sigma Aldrich (non disponible à la date de rédaction de cette note), Chemsrc, Chemservice et Echemi. Cette substance n'est pas l'hexadécylbétaine, et bien qu'elle ait la même masse molaire, elle est également différente de la cétylbétaine présentée à la Figure 11 à gauche. Les fournisseurs n'ont pas été contactés pour vérifier ces informations.

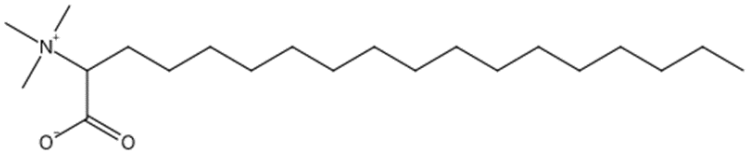


Figure 12 : Formule développée de la cétylbétaine au n°CAS 96-56-0

En résumé, il semble que des erreurs sur le choix de l'étalon pour cette substance pourraient venir de l'existence de (les informations en gras sont celles correspondant à la bonne substance) :
- deux noms (**hexadécylbétaine** et cétylbétaine),
- deux numéros CAS (**693-33-4** et 96-56-0),
- deux formules brutes (**$C_{20}H_{41}NO_2$** et $C_{21}H_{43}NO_2$),
- et trois formules développées (**une pour $C_{20}H_{41}NO_2$** (Figure 11 **à droite**) et deux pour $C_{21}H_{43}NO_2$)

5.5 PRATIQUES LORS DE LA CAMPAGNE EMNAT - ISA

5.5.1 Étalon utilisé

L'ISA a utilisé un étalon fourni par Sigma-Aldrich pour l'analyse de l'hexadécylbétaine durant la campagne EMNAT en 2018 (Tableau 23). Les informations relatives à cet étalon sont fournies dans le tableau ci-dessous.

Tableau 23 : informations sur l'étalon analytique de l'hexadécylbétaine utilisé lors de la campagne EMNAT

Substance	Fournisseur	Référence	N° CAS	Pureté (%)
Hexadécylbétaine	SIGMA-ALDRICH	CDS003288-500MG	693-33-4	90

En consultant le site Sigma-Aldrich, au moment de la rédaction de cette note, la référence CDS003288-500MG est à présent associée au nom cétylbétaine, au n° CAS 96-56-0, à la formule brute $C_{21}H_{43}NO_2$ et la masse molaire 341,57 g/mol. Les résultats d'analyse de l'ISA durant la campagne EMNAT (voir section 5.5.2 Analyse LC-MS/MS) indiquent que le laboratoire avait bien obtenu et utilisé l'hexadécylbetaine. Il est possible que le fournisseur ait récemment changé de produit et le vende sous la même référence qu'auparavant.

5.5.2 Analyse LC-MS/MS

5.5.2.1 Masses recherchées et spectres

Pour l'analyse de l'hexadécylbétaine, le Tableau 24 présente les paramètres chromatographiques et spectrométriques. Les détails sur la méthode d'analyse sont disponibles dans les travaux de L. Wiest (2022). La formule brute, le ratio m/z et le type de l'ion parent sont cohérents avec l'utilisation par l'ISA de la substance de n° CAS 693-33-4.

Tableau 24 : Paramètres d'analyse LC-MS/MS de l'hexadécylbétaine

Nom	Formule brute	t_R (min)	Ion Parent (m/z)	Type d'ion	DP (V)	Ion Fragment 1 (m/z)	CE (V)	Ion Fragment 2 (m/z)	CE (V)	Ratio MRM
Hexadécyl bétaine	$C_{20}H_{41}NO_2$	4,21	328	$[M+H]^+$	66	104	31	85	35	11,8

DP : Declustering potential, CE : Collision energy

5.5.2.2 Recommandations analytiques

Dans ses travaux de développement de méthode, L. Wiest (2022) a indiqué un blanc méthode correct, de niveau inférieur à la LQ pour l'analyse de l'hexadécylbétaine.

5.6 PNEC

Lors de la priorisation des substances de la campagne EMNAT de 2018, aucune valeur seuil écotoxicologique expérimentale ou modélisée n'était disponible pour l'hexadécylbétaine. Une valeur de 1 µg/L a été établie par défaut pour l'eau. Il conviendrait de collecter d'éventuelles nouvelles informations disponibles sur la PNEC de cette substance.

5.7 ARRETE SURVEILLANCE

L'hexadécylbétaine apparaît dans l'arrêté du 26 avril 2022 en tant que SPAS de catégorie C, à suivre dans les milieux aquatiques à partir de 2025. Le numéro CAS associé est correct (693-33-4).

5.8 CONCLUSIONS - QUESTIONS

De façon opérationnelle, ce travail a permis clarifier le nom, le numéro CAS et la formule brute de l'hexadécylbétaine, notamment par rapport à la cétylbétaine. Les conditions d'analyse ont également été présentées. Il reste à finaliser la question des aspects écotoxicologiques : existe-il des valeurs seuil expérimentales ou modélisées ?

6. SURFYNOL 104

6.1 MOLECULE

6.1.1 Description

Le surfynol 104® est le nom commercial du 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyne-4,7-diol (TMDD). Lui et ses dérivés éthoxylés sont des tensioactifs diols acétyléniques appartenant au groupe des tensioactifs appelés Gemini (Wiest, 2022). La Figure 13

présente la structure générale des tensio-actifs Gemini. Dans le cas du surfynol 104®, n + m = 0, la formule brute est $C_{14}H_{26}O_2$ et la masse molaire est 226,35 g/mol.

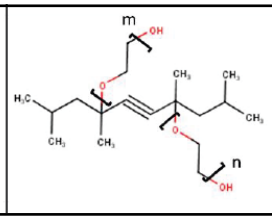
Gemini Tetramethyl-decyne polyethoxylé		Surfynol	n+m = 0 Surfynol 104® n+m = 1,3 Surfynol 420®

Figure 13 : Structure des tensio-actifs Gemini (thèse L. Wiest, 2022)

6.2 NUMERO CAS

Sur les sites de l'ECHA, PubChem et NCATS, le TMDD est associé au même numéro CAS, le 126-86-3 (Tableau 25).

Tableau 25 : Numéro CAS du TMDD et sources d'information

	Numéros CAS	Sources
TMDD	126-86-3	ECHA, PubChem, National Center for Advancing Translational Sciences

6.3 SANDRE

Le Tableau 26 présente le code SANDRE et les détails indiqués sur la fiche SANDRE du TMDD. Les informations affichées sur la fiche SANDRE sont correctes.

Tableau 26 : Codes SANDRE et détails du TMDD affichés sur la fiche SANDRE

	Code SANDRE	Formule brute	Nom IUPAC	N° CAS
TMDD	6649	$C_{14}H_{26}O_2$	2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyne-4,7-diol	126-86-3

6.4 ÉTALONS ANALYTIQUES

6.4.1 Individuel

Tableau 27 : Informations sur les étalons analytiques du TMDD

	Numéros CAS	Fournisseurs et catalogues en ligne
TMDD	126-86-3	Cymit Quimica, BOC Sciences, Chem Book, LGC, Sigma Aldrich

Plusieurs fournisseurs proposent le TMDD. La molécule possède 2 carbones asymétriques (Tableau 27). Il est vendu sous forme de mélange de stéréoisomères (formes DL et méso).

6.5 PRATIQUES LORS DE LA CAMPAGNE EMNAT - ISA

6.5.1 Étalon utilisé

L'ISA a utilisé un étalon fourni par Sigma-Aldrich pour l'analyse du TMDD durant la campagne EMNAT en 2018. Les informations relatives à cet étalon sont fournies dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Informations sur l'étalon analytique du TMDD utilisé durant la campagne EMNAT

Substance	Fournisseur	Référence	N° CAS	Pureté (%)
TMDD	Sigma-Aldrich	278386-100G	126-86-3	98

L'ISA a noté la présence de deux pics chromatographiques pour le TMDD, correspondant aux isomères DL et méso. Les deux pics ont été intégrés et quantifiés pour la campagne EMNAT. La question de la pertinence de suivre les deux formes vis-à-vis du risque écotoxicologique se pose.

6.5.2 Analyse LC-MS/MS

6.5.2.1 Masses recherchées et spectres

Pour l'analyse du TMDD, le Tableau 29 présente les paramètres chromatographiques et spectrométriques. Les détails sur la méthode d'analyse sont disponibles dans les travaux de L. Wiest (2022).

Tableau 29 : Paramètres d'analyse LC-MS/MS du TMDD

Nom	Formule brute	t_R (min)	Ion Parent (m/z)	Type d'ion	DP (V)	Ion Fragment 1 (m/z)	CE (V)	Ion Fragment 2 (m/z)	CE (V)	Ratio MRM
TMDD	$C_{14}H_{26}O_2$	2,58	244	$[M + NH4]^+$	11	191	11	153	11	2,99

6.5.2.2 Recommandations analytiques

Dans ses travaux de développement de méthode, L. Wiest (2022) a indiqué une contamination de l'ordre de 10 ng/L, réduite à moins de 5 ng/L après rinçage à l'eau minérale et calcination des tubes d'élution.

6.6 PNEC

Lors de la priorisation des substances de la campagne EMNAT de 2018, une valeur de 16 µg/L a été établie par modélisation QSAR. Il conviendrait de collecter d'éventuelles nouvelles informations disponibles sur la PNEC de cette substance. Notamment, il faudrait savoir quel(s) stéréoisomères est/sont pertinent(s) vis-à-vis du risque écotoxicologique, et déterminer une PNEC pour cette ou ces substance(s).

6.7 ARRETE SURVEILLANCE

Le TMDD apparaît dans l'arrêté du 26 avril 2022 en tant que SPAS de catégorie C, à suivre dans les milieux aquatiques à partir de 2025. Le numéro CAS associé est correct (126-86-3) mais le nom commercial surfynol 104 est utilisé. Il conviendrait d'utiliser le nom TMDD. Par ailleurs, en lien avec les recherches sur la pertinence écotoxicologique des stéréoisomères du TMDD, une précision devra possiblement apparaître sur l'arrêté surveillance.

6.8 CONCLUSIONS - QUESTIONS

De façon opérationnelle, ce travail a permis d'identifier le numéro CAS et des étalons analytiques pour la substance, vendus sous forme de mélange de stéréoisomères. Les conditions d'analyse ont été présentées. Deux pics chromatographiques, correspondant aux isomères et tous deux intégrés pour la quantification, ont notamment été mis en évidence, dans ces conditions d'analyse.

Mais les points suivants restent à étudier ou compléter :

- Finaliser la question des aspects écotoxicologiques :
  - Existe-il une valeur seuil expérimentale pour chaque isomère et/ou pour le mélange d'isomères ?
- Conclure sur la surveillance des substances :
  - Quel(s) isomère(s) faut-il surveiller ?
  - Si plusieurs isomères doivent être surveillés, faut-il les surveiller sous forme de somme ou sous forme individuelle ?
  - Mettre à jour l'arrêté surveillance vis-à-vis du nom du paramètre et en fonction des réponses aux questions ci-dessus et créer un code SANDRE et une fiche si nécessaire

7. INCROMINE SD

7.1 MOLECULE

7.1.1 Description

L'incromine SD est le nom commercial du N-[3-(dimethylamino)propyl]stearamide (SADP-DMA). C'est un tensioactif non-ionique constitué d'une chaîne alkyl ($C_{17}H_{35}$), d'un groupement amidopropyl et d'une amine (voir Figure 14).

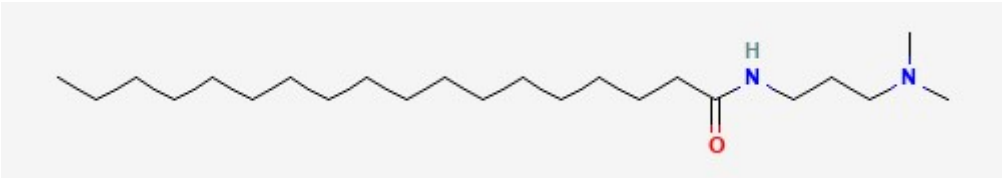


Figure 14 : Structure du SADP-DMA

Tableau 30 : Formule brute et masse molaire du SADP-DMA

	Formule brute	Masse molaire (g/mol)
SADP-DMA	$C_{23}H_{48}N_2O$	368,64

7.2 NUMEROS CAS

Sur les sites de l'ECHA, PubChem et NCATS, le SADP-DMA est associé au même numéro CAS, le 7651-02-7 (Tableau 31). Il existe également une forme monochlorhydrate (HCl) dont le numéro CAS est 83607-13-0, une forme monoacétate (n° CAS 13282-70-7) et une forme phosphate (n° CAS 83721-43-1).

Tableau 31 : Numéro CAS du SADP-DMA et sources d'information

	Numéros CAS	Sources
SADP-DMA	7651-02-7	ECHA, PubChem, National Center for Advancing Translational Sciences
SADP-DMA HCl	83607-13-0	ECHA, PubChem
SADP-DMA $C_2H_4O_2$	13282-70-7	ECHA, PubChem
SADP-DMA H_3PO_4	83721-43-1	ECHA, PubChem

7.3 SANDRE

Le Tableau 32 présente le code SANDRE et les détails indiqués sur la fiche SANDRE du SADP-DMA. Les informations affichées sur la fiche SANDRE sont correctes.

Tableau 32 : Codes SANDRE et détails du SADP-DMA affichés sur la fiche SANDRE

	Code SANDRE	Formule brute	Nom IUPAC	N° CAS
SADP-DMA	8326	$C_{23}H_{48}N_2O$	N-[3-(dimethylamino)propyl]octadecanamide	7651-02-7

7.4 ÉTALONS ANALYTIQUES

Plusieurs fournisseurs proposent le SADP-DMA (Tableau 33). Il est également vendu sous forme chlorhydrate. Au moment de la rédaction de cette note, la vente du SADP-DMA sur Sigma-Aldrich est interrompue.

Tableau 33 : Informations sur les étalons analytiques du SADP-DMA

	Numéros CAS	Fournisseurs et catalogues en ligne
SADP-DMA	7651-02-7	BOC Sciences, Chem Book, Sigma Aldrich
SADP-DMA HCl	83607-13-0	Cymit Quimica, Chem Book

7.5 PRATIQUES LORS DE LA CAMPAGNE EMNAT - ISA

7.5.1 Étalon utilisé

Durant la campagne EMNAT en 2018, l'ISA a utilisé un produit fourni par CRODA, une société qui conçoit et vend notamment des produits d'hygiène. Les informations relatives à ce produit sont fournies dans le Tableau 34. Bien que fourni par une entreprise qui vend des produits d'hygiène, le produit utilisé par l'ISA était d'une pureté élevée.

Tableau 34 : Informations sur l'étalon analytique du SADP-DMA utilisé durant la campagne EMNAT

Substance	Fournisseur	Référence	N° CAS	Pureté (%)
SADP-DMA	CRODA	Incromine SD	7651-02-7	95

7.5.2 Analyse LC-MS/MS

7.5.2.1 Masses recherchées et spectres

Pour l'analyse du SADP-DMA, le Tableau 35 présente les paramètres chromatographiques et spectrométriques. Les détails sur la méthode d'analyse sont disponibles dans les travaux de L. Wiest (2022).

Tableau 35 : Paramètres d'analyse LC-MS/MS du SADP-DMA

Nom	Formule brute	t_R (min)	Ion Parent (m/z)	Type d'ion	DP (V)	Ion Fragment 1 (m/z)	CE (V)	Ion Fragment 2 (m/z)	CE (V)	Ratio MRM
SADP-DMA	$C_{23}H_{48}N_2O$	4,36	369	$[M+H]^+$	46	324	31	57	57	10,8

7.5.2.2 Recommandations analytiques

Dans ses travaux de développement de méthode, L. Wiest (2022) a indiqué un blanc méthode correct, inférieur à la LQ pour l'analyse du SADP-DMA.

7.6 PNEC

Lors de la priorisation des substances de la campagne EMNAT de 2018, une valeur de 0,51 µg/L a été établie par modélisation QSAR. Il conviendrait de collecter d'éventuelles nouvelles informations disponibles sur la PNEC de cette substance.

7.7 ARRETE SURVEILLANCE

Le SADP-DMA apparaît dans l'arrêté du 26 avril 2022 en tant que SPAS de catégorie C, à suivre dans les milieux aquatiques à partir de 2025. Le numéro CAS associé est correct (7651-02-7) mais le nom commercial incromine sd est utilisé. Il conviendrait d'utiliser le nom SADP-DMA.

7.8 CONCLUSIONS - QUESTIONS

De façon opérationnelle, ce travail a permis d'identifier le numéro CAS et des étalons analytiques pour la substance. Les conditions d'analyse ont également été présentées.
Mais les points suivants restent à étudier ou compléter :

- Finaliser la question des aspects écotoxicologiques :
  - Existe-il une valeur seuil expérimentale pour la substance ?
- Mettre à jour l'arrêté surveillance vis-à-vis du nom de la substance

8. COMPERLAN 100

8.1 MOLECULE

8.1.1 Description

Le comperlan 100 est le nom commercial du coco mono éthanol amide (CMEA). C'est un tensioactif non ionique constitué d'une chaîne alkyl, d'un groupement amide et d'un groupement alcool (n = 1 dans la Figure 15). Il s'agit d'un mélange d'éthanol amides d'acides gras dérivés de l'huile de coco (acides gras de types C_{12}, C_{14}, C_{16} et C_{18} saturés, monoinsaturés et di-insaturés).

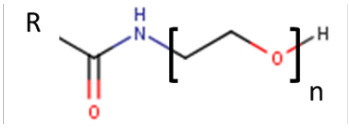


Figure 15 : Structure du CMEA où n = 1

Une seule substance du mélange CMEA a été suivie lors de la campagne EMNAT et est à présent SPAS de catégorie C. Il s'agit du N-(2-Hydroxyéthyl)dodécanamide, appelé également lauryl mono éthanol amide (LMEA), dérivé de l'acide gras de type C_{12}. Sa formule brute et sa masse molaire sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau 36 : Formule brute et masse molaire du LMEA

	Formule brute	Masse molaire (g/mol)
LMEA	$C_{14}H_{29}NO_2$	243,38

8.2 NUMEROS CAS

Sur les sites de l'ECHA, PubChem et NCATS, LMEA est associé au n° CAS 142-78-9 et le CMEA est associé au numéro CAS 68140-00-1 (Tableau 37).

Tableau 37 : Numéros CAS du CMEA et du LMEA et leurs sources d'information

Abréviation	Nom	Numéros CAS	Sources
LMEA	N-(2-hydroxyethyl)dodecanamide	142-78-9	ECHA, PubChem, National Center for Advancing Translational Sciences
CMEA	Amides, coco, N-(hydroxyethyl)	68140-00-1	ECHA, PubChem, National Center for Advancing Translational Sciences
	Amides, C12-18 and C18-unsatd., N-(hydroxyethyl)	90622-77-8	ECHA, PubChem

Il existait d'autres numéros CAS relatifs au CMEA, qui sont à présent annulés : 8033-20-3, 8052-62-8, 57425-45-3, 58969-16-7.

8.3 SANDRE

Le Tableau 38 présente le code SANDRE et les détails indiqués sur la fiche SANDRE du LMEA. Le nom du paramètre et la formule brute indiqués sur la fiche SANDRE sont corrects. En revanche, le nom IUPAC et le n° CAS correspondent au mélange de tensio-actifs CMEA. Il conviendrait de modifier les informations de la fiche LMEA et créer une fiche pour le mélange tensio-actifs CMEA.

Tableau 38 : Codes SANDRE et détails du LMEA affichés sur la fiche SANDRE

Abréviation	Nom	Code SANDRE	Formule brute	Nom IUPAC	N° CAS
LMEA	N-(2-hydroxyéthyl)dodécanamide	8325	$C_{14}H_{29}NO_2$	Amides, coco, N-(hydroxyethyl)	68140-00-1

8.4 ÉTALONS ANALYTIQUES

Le LMEA est vendu par Sigma-Aldrich sous le n° CAS correct. Le mélange CMEA, dans lequel le LMEA est probablement présent, est vendu par plusieurs fournisseurs (Tableau 39). Il faut toutefois être vigilent sur certaines inexactitudes :

- Cymit Quimica affiche la formule développée et la masse molaire du LMEA
- BOC Sciences affiche une formule brute ($CH_3(CH_2)_nC(=O)N\ (CH_3OH)_2$) différente de celle du CMEA ($CH_3(CH_2)_nC(=O)NH\ (CH_2)_2OH$)
- Chem Book affiche la formule brute du LMEA

Tableau 39 : Informations sur les étalons analytiques du LMEA et du CMEA

	Numéros CAS	Fournisseurs et catalogues en ligne
LMEA	142-78-9	Sigma Aldrich
CMEA	68140-00-1	Cymit Quimica, BOC Sciences, Chem Book

8.5 PRATIQUES LORS DE LA CAMPAGNE EMNAT - ISA

8.5.1 Étalon utilisé

Durant la campagne EMNAT en 2018, l'ISA a utilisé un produit fourni par Care Chemicals, une division de BASF (Tableau 40). Les informations relatives à ce produit sont fournies dans le tableau ci-dessous. L'ISA a acquis le mélange CMEA mais a bien analysé le LMEA dans le cadre de la campagne EMNAT (voir paragraphe suivant).

Tableau 40 : Informations sur l'étalon analytique du CMEA utilisé durant la campagne EMNAT

Substance	Fournisseur	Référence	N° CAS	Pureté (%)
CMEA	Care Chemicals	Comperlan 100	68140-00-1	56

8.5.2 Analyse LC-MS/MS

8.5.2.1 Masses recherchées et spectres

Pour l'analyse du LMEA, le Tableau 41 présente les paramètres chromatographiques et spectrométriques. Les détails sur la méthode d'analyse sont disponibles dans les travaux de L. Wiest (2022).

Tableau 41 : Paramètres d'analyse LC-MS/MS du LMEA

Nom	Formule brute	t_R (min)	Ion Parent (m/z)	Type d'ion	DP (V)	Ion Fragment 1 (m/z)	CE (V)	Ion Fragment 2 (m/z)	CE (V)	Ratio MRM
LMEA	$C_{14}H_{29}NO_2$	3,21	244	$[M+H]^+$	31	62	35	57	35	2,22

8.5.2.2 Recommandations analytiques

Dans ses travaux, L. Wiest a observé une contamination au LMEA, qui a pu être réduite après rinçage à l'eau minérale du système de filtration et calcination des tubes d'élution.

8.6 PNEC

Lors de la priorisation des substances de la campagne EMNAT de 2018, une valeur de 1,35 µg/L a été établie par modélisation QSAR pour le CMEA. Une recherche bibliographique récente (2023) a permis d'identifier une valeur seuil pour le CMEA à 30 µg/L et pour le LMEA à 2 µg/L. Il conviendrait de collecter des informations disponibles sur la pertinence écotoxicologique du LMEA seul par rapport aux autres substances du mélange CMEA.

8.7 ARRETE SURVEILLANCE

Le LMEA apparaît dans l'arrêté du 26 avril 2022 en tant que SPAS de catégorie C, à suivre dans les milieux aquatiques à partir de 2025. Le numéro CAS associé est associé au CMEA (68140-00-1) et le nom commercial comperlan 100 est utilisé. Il conviendrait d'utiliser le nom LMEA et le numéro CAS 142-78-9. Si le mélange CMEA venait à être plus pertinent que le LMEA seul, le nom CMEA et le numéro CAS 68140-00-1 devront apparaître sur l'arrêté.

8.8 CONCLUSIONS - QUESTIONS

De façon opérationnelle, ce travail a permis d'identifier un numéro CAS et des étalons analytiques pour la substance, ainsi que les conditions d'analyse. Le Comperlan 100 correspond à un mélange de surfactants de longueurs de chaines variées, nommé CMEA, et comprend la substance individuelle LMEA, qui a été suivie lors de la campagne EMNAT 2018 en tant que Comperlan 100.

Les points suivants restent à étudier ou compléter :

- Conclure sur la surveillance des substances :
    - Modifier la fiche SANDRE pour le LMEA et créer une fiche SANDRE pour le CMEA
    - Faut-il surveiller le LMEA seul ou le mélange CMEA ?
    - Mettre à jour l'arrêté surveillance vis-à-vis du nom du paramètre et en fonction des réponses aux questions ci-dessus
    - Corriger l'arrêté surveillance

9. BIBLIOGRAPHIE

HERA – 2008 - Esterquats Environmental Risk Assessment Report Edition 1.0 March 2008 : https://www.heraproject.com/RiskAssessment.cfm?SUBID=17

NICNAS – 2018 - Ethanaminium, 2-hydroxy-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-N-methyl-, esters with C16-18 and C18-unsatd. fatty acids, Me sulfates (salts)

Wiest – 2022 – thèse de doctorat - Méthodologies analytiques basées sur la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse pour la quantification multi-familles de tensioactifs dans les rivières

Bergé, A., Giroud B., Wiest L., Domenjoud B.,Gonzalez-Ospina A., Vulliet E. - Development of a multiple-class analytical method based on the useof synthetic matrices for the simultaneous determination ofcommonly used commercial surfactants in wastewater by liquid chromatography-tandem mass spectrometry, Journal of Chromatography A, 1450 (2016)

Strub, M.-P. – 2010 - N° CAS du nonylphénol et de l'octylphénol DRC-09-102844-15164D. Rapport AQUAREF