

Informations analytiques pour la surveillance des triéthanolamine esterquats (TEAQ) dans les eaux

Rapport final

Juillet 2025

En partenariat avec

Auteurs

Pauline Moreau
BRGM
p.moreau@brgm.fr

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

Emeline Coisy
BRGM
e.coisy@brgm.fr

Vérification du document

Bristeau Sébastien
BRGM

Assoumani Azziz
INERIS

Les correspondants

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

Aquaref : Jean-Philippe Ghestem, BRGM

Référence et droits d'usage

Référence du document : Moreau Pauline, Coisy Emeline, Ghestem Jean-Philippe. Informations analytiques pour la surveillance des triéthanolamine esterquats (TEAQ) dans les eaux. Rapport BRGM/RP-74625-FR - AQUAREF 2024, 25 p.

Droits d'usage : Accès libre

SOMMAIRE

1	Introduction	11
2	Complément bibliographique	14
3	Etude technique d'étalons commerciaux	17
4	Conclusion	23
5	Références bibliographiques	24

Liste des tableaux

Tableau 1 : Etalons TEAQ disponibles commercialement, avec un contre ion iodure ou chlorure selon les fournisseurs ([3])	12
Tableau 2 : Comparaison des limites de quantification fournies dans Sparham <i>et al.</i> [4] et dans la thèse de Wiest [5] – en bleu : les 4 composés pour lesquels des étalons analytiques ont pu être identifiés dans l'étude Aquaref 2024 [3]. (* : il s'agit de la LOD la plus faible obtenue lorsque 500 mg de sédiment sont extraits, en général cette LOD est multipliée par 5 lorsque la quantité de sédiment extraite est 100 mg).	14
Tableau 3 : Etalons TEAQ analytiques testés (contre-ion iodure)	17
Tableau 4 : conditions d'injection chromatographiques	17

Liste des figures

Figure 1 : Formule semi développée d'un TEAQ monoester	11
Figure 2 : Comparaison des chromatogrammes (sélection de la masse 402 m/z) et spectres de masse (ESI+ en Fullscan 100 à 800m/z) dans le mélange étalon (en haut) et dans le basocorr® (en bas) pour le composé C _{16:0} -TEAQ monoester	18
Figure 3 : Comparaison des chromatogrammes (sélection de la masse 430,4 m/z) et spectres de masse (ESI+ en Fullscan 100 à 800m/z) dans le mélange étalon et dans le basocorr pour le composé C _{18:0} -TEAQ monoester	19
Figure 4 : Comparaison des chromatogrammes (sélection de la masse 640,6 m/z) et spectres de masse (ESI+ en Fullscan 100 à 800m/z) dans le mélange étalon et dans le basocorr pour le composé C _{16:0} /C _{16:0} -TEAQ diester	20
Figure 5 : Comparaison des chromatogrammes (sélection de la masse 696,7 m/z) et spectres de masse (ESI+ en Fullscan 100 à 800m/z) dans le mélange étalon et dans le basocorr pour le composé C _{18:0} /C _{18:0} -TEAQ diester.	21

Résumé

Dans l'arrêté du 26 avril 2022 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux, de nouvelles substances biocides et surfactants ont été intégrées parmi les substances pertinentes à surveiller (SPAS). Ces paramètres ont été identifiés dans l'arrêté comme substances pertinentes à surveiller (SPAS) de Catégorie C pour lesquelles la surveillance doit démarrer à partir de 2025. En 2024, Aquaref, a réalisé des premières études bibliographiques pour résoudre les difficultés métrologiques posées par la surveillance de ces substances (définition du paramètre, n° CAS, définition Sandre, disponibilité des étalons, voire stabilité). Des investigations complémentaires sont nécessaires afin de formuler les recommandations pour la surveillance.

Les paramètres « Stepanquat GA 90 (C16) » [8328] et « Stepanquat GA 90 (C18) » [8329] figurent dans cette liste de SPAS de catégorie C et sont à surveiller dans les eaux et les sédiments. La désignation « Stepanquat » se réfère à un produit industriel contenant un mélange de plusieurs esters de type triéthanolamine esterquats (TEAQ). Ces composés sont des tensioactifs cationiques, ammoniums quaternaires se présentant sous forme de mono-, di- et triester. Les deux paramètres à surveiller sont de type monoester. Ils ont été ciblés lors de la préparation de la campagne « Emergents Nationaux » de 2018.

Les produits industriels contenant les TEAQ sont des mélanges complexes de ces molécules sans caractérisation précise de la proportion de chaque composé. Pour cette étude, des étalons commerciaux individuels de différents composés ont été recherchés. Quatre étalons commerciaux (composés C16:0-TEAQ monoester, C18:0-TEAQ monoester, C16:0/C16:0-TEAQ diester et C18:0/C18:0-TEAQ diester) ont été achetés et analysés en LC/MS (mode d'ionisation ESI+). La séparation des 4 composés est bien réalisée dans les conditions utilisées. Aucune impureté significative n'a été détectée dans ces étalons commerciaux.

Les quatre composés ciblés dans cette étude ont été identifiés et séparés dans le produit industriel Basocorr®. En particulier, les monoesters C16:0-TEAQ et C18:0-TEAQ ont bien été identifiés. Par rapport à la campagne « Emergents Nationaux » de 201, d'autres composés, notamment les diesters C16:0/C16:0-TEAQ et C18:0/C18:0-TEAQ, ont été identifiés et séparés dans le produit industriel Basocorr®.

Dans le cadre des programmes de surveillance, les TEAQ-monoesters C16:0 et C18:0 doivent être surveillés depuis début 2025. Cette étude montre que les étalons des diesters C16:0/C16:0-TEAQ et C18:0/C18:0-TEAQ sont également disponibles et ces composés sont présents dans le produit industriel Basocorr®. L'étude bibliographique réalisée montre également que ces composés sont susceptibles d'être retrouvés dans l'environnement. Il n'est donc pas exclu qu'ils puissent être ajoutés dans la surveillance au prochain cycle si ces substances s'avèrent être effectivement présentes dans les milieux aquatiques à des concentrations dépassant les seuils écotoxicologiques.

A notre connaissance, au moment de la rédaction de ce document, les autres étalons, notamment C16:0/C18:0 TEAQ-diester ainsi que les triesters, ne sont pas disponibles commercialement.

Mots clés (thématique et géographique) :

triéthanolamine esterquats, surveillance, eau, analyse

Abstract

In the decree of April 26, 2022 establishing the water monitoring program, new biocidal substances and surfactants were included among the relevant substances to be monitored (SPAS). These parameters were identified in the decree as substances relevant to monitor (SPAS) of category C, for which monitoring must start from 2025. In 2024, Aquaref carried out initial bibliographic studies to try to solve some metrological difficulties posed by the monitoring of these substances (definition of the parameter, CAS number, Sandre definition, availability of standards, and even stability). Further investigations are necessary in order to consolidate recommendations for monitoring.

The parameters "Stepanquat GA 90 (C16)" [8328] and "Stepanquat GA 90 (C18)" [8329] are included in the list of SPAS of category C and should be monitored in water and sediment. The term "Stepanquat" refers to an industrial product containing a mixture of several triethanolamine esterquats (TEAQs). These compounds are cationic, quaternary ammonium surfactants in mono-, di-, and triester forms.

Industrial products containing TEAQs are complex mixtures of these molecules without precise characterization of the proportion of each compound. For this study, individual commercial standards for various compounds were searched. Four commercial standards (compounds C16:0-TEAQ monoester, C18:0-TEAQ monoester, C16:0/C16:0-TEAQ diester and C18:0/C18:0-TEAQ diester) were purchased and analyzed by LC/MS (ESI+ ionization mode). The separation of the 4 compounds is well achieved under the conditions used. No significant impurities were detected in these commercial standards.

The four compounds targeted in this study were identified and separated in the industrial product Basocorr®. In particular, the monoesters C16:0-TEAQ and C18:0-TEAQ were well identified. Compared to the 201 "National Emerging" campaign, other compounds, notably the diesters C16:0/C16:0-TEAQ and C18:0/C18:0-TEAQ, were identified and separated in the industrial product Basocorr®.

The C16:0 and C18:0 TEAQ monoesters are currently being monitored in monitoring programs. This study shows that the standards for the C16:0/C16:0-TEAQ and C18:0/C18:0-TEAQ diesters are also available, and these compounds are present in the industrial product Basocorr®. It is therefore possible that they could be added to the monitoring in the next cycle if these substances are actually present in aquatic environments at concentrations exceeding the ecotoxic thresholds.

To our knowledge, at the time of writing, the other standards, including the C16:0/C18:0 TEAQ diester and the triesters, are not commercially available.

Key words (thematic and geographical area):

triethanolamine esterquats, monitoring, water, analysis



RÉPUBLIQUE
FRANÇAISE

Liberté
Égalité
Fraternité



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Document à accès immédiat

Informations analytiques pour la surveillance des triéthanolamine esterquats (TEAQ) dans les eaux

Rapport final

BRGM/RP-74625-FR

Version 1 du 16 juin 2025

Étude réalisée dans le cadre des projets d'appui aux politiques publiques

BRGM - Moreau Pauline, Coisy Emeline, Ghemem Jean Philippe

Ce rapport a été vérifié le 17/06/2025 et approuvé le 01/07/2025 selon la procédure interne en vigueur au sein du BRGM, qui garantit le respect de ses engagements contractuels, de l'intégrité et de l'impartialité du contenu scientifique et technique du présent rapport, de l'éthique et de la déontologie du BRGM, ainsi que des dispositions réglementaires et législatives auquel il est soumis pour l'exercice de son activité.

Le système de management de la qualité et de l'environnement du BRGM est certifié selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.

Contact : qualite@brgm.fr

Avertissement

Ce rapport est adressé en communication exclusive au demandeur, au nombre d'exemplaires prévu contractuellement.

Le demandeur assure lui-même la diffusion qu'il souhaite des exemplaires de ce tirage initial, dont il est seul propriétaire.

La communicabilité et la réutilisation de ce rapport sont régies selon la réglementation en vigueur, ainsi que par les termes de la convention.

Les justificatifs du contrôle qualité de ce rapport (auteur, vérificateur, approbateur) peuvent être communiqués à titre confidentiel au destinataire du rapport, à sa demande et dans le strict respect de la réglementation applicable au traitement des données à caractères personnels.

Le BRGM ne saurait être tenu responsable de la divulgation du contenu total ou partiel de ce rapport à un tiers non-authorized qui ne soit pas de son fait et des éventuelles conséquences pouvant en résulter.

Votre avis nous intéresse

Dans le cadre de notre démarche qualité et de l'amélioration continue de nos pratiques, nous souhaitons mesurer l'efficacité de réalisation de nos travaux.

Aussi, nous vous remercions de bien vouloir nous donner votre avis sur le présent rapport en complétant le formulaire accessible par cette adresse <https://forms.office.com/r/yMgFcU6Ctg> ou par ce code :



Mots clés :

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

BRGM - Moreau Pauline, Coisy Emeline, Ghestem Jean Philippe 2025. Informations analytiques pour la surveillance des triéthanolamine esterquats (TEAQ) dans les eaux. Rapport final V1. BRGM/RP-74625-FR, 25 p.

© BRGM, 2025, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.
M-P2-12 – 13/03/2025

Synthèse

Dans l'arrêté du 26 avril 2022 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux, de nouvelles substances biocides et surfactants ont été intégrées parmi les substances pertinentes à surveiller (SPAS). Ces paramètres ont été identifiés dans l'arrêté comme substances pertinentes à surveiller (SPAS) de Catégorie C pour lesquelles la surveillance doit démarrer à partir de 2025. En 2024, Aquaref, a réalisé des premières études bibliographiques pour résoudre les difficultés métrologiques posées par la surveillance de ces substances (définition du paramètre, n° CAS, définition Sandre, disponibilité des étalons, voire stabilité). Des investigations complémentaires sont nécessaires afin de formuler les recommandations pour la surveillance.

Les paramètres « Stepanquat GA 90 (C16) » [8328] et « Stepanquat GA 90 (C18) » [8329] figurent dans cette liste de SPAS de catégorie C et sont à surveiller dans les eaux et les sédiments. La désignation « Stepanquat » se réfère à un produit industriel contenant un mélange de plusieurs esters de type triéthanolamine esterquats (TEAQ). Ces composés sont des tensioactifs cationiques, ammoniums quaternaires se présentant sous forme de mono-, di- et triester.

Les produits industriels contenant les TEAQ sont des mélanges complexes de ces molécules sans caractérisation précise de la proportion en chaque composé. Pour cette étude, des étalons commerciaux individuels des différents composés ont été recherchés. Quatre étalons commerciaux (composés C16:0-TEAQ monoester, C18:0-TEAQ monoester, C16:0/C16:0-TEAQ diester et C18:0/C18:0-TEAQ diester) ont été achetés et analysés en LC/MS (mode d'ionisation ESI+). La séparation des 4 composés est bien réalisée dans les conditions utilisées. Aucune impureté significative n'a été détectée dans ces étalons commerciaux.

Les quatre composés ciblés dans cette étude ont été identifiés et séparés dans le produit industriel Basocorr®. En particulier, les monoesters C16:0-TEAQ et C18:0-TEAQ ont bien été identifiés. Par rapport à la campagne « Emergents Nationaux » de 201, d'autres composés, notamment les diesters C16:0/C16:0-TEAQ et C18:0/C18:0-TEAQ, ont été identifiés et séparés dans le produit industriel Basocorr®.

Dans le cadre des programmes de surveillance, les TEAQ-monoesters C16:0 et C18:0 doivent être surveillés depuis début 2025. Cette étude montre que les étalons des diesters C16:0/C16:0-TEAQ et C18:0/C18:0-TEAQ sont également disponibles et ces composés sont présents dans le produit industriel Basocorr®. L'étude bibliographique réalisée montre également que ces composés sont susceptibles d'être retrouvés dans l'environnement. Il n'est donc pas exclu qu'ils puissent être ajoutés dans la surveillance au prochain cycle si ces substances s'avèrent être effectivement présentes dans les milieux aquatiques à des concentrations dépassant les seuils écotoxicologiques.

A notre connaissance, au moment de la rédaction de ce document, les autres étalons, notamment C16:0/C18:0 TEAQ-diester ainsi que les triesters, ne sont pas disponibles commercialement.

Sommaire

1	Introduction	11
2	Complément bibliographique	14
3	Etude technique d'étalons commerciaux	17
4	Conclusion	23

Liste des tableaux

Tableau 1 : Etalons TEAQ disponibles commercialement, avec un contre ion iodure ou chlorure selon les fournisseurs ([3])	12
Tableau 2 : Comparaison des limites de quantification fournies dans Sparham <i>et al.</i> [4] et dans la thèse de Wiest [5] – en bleu : les 4 composés pour lesquels des étalons analytiques ont pu être identifiés dans l'étude Aquaref 2024 [3]. (* : il s'agit de la LOD la plus faible obtenue lorsque 500 mg de sédiment sont extraits, en général cette LOD est multipliée par 5 lorsque la quantité de sédiment extraite est 100 mg).	14
Tableau 3 : Etalons TEAQ analytiques testés (contre-ion iodure)	17
Tableau 4 : conditions d'injection chromatographiques	17

Liste des figures

Figure 1 : Formule semi développée d'un TEAQ monoester	11
Figure 2 : Comparaison des chromatogrammes (sélection de la masse 402 m/z) et spectres de masse (ESI+ en Fullscan 100 à 800m/z) dans le mélange étalon (en haut) et dans le basocorr® (en bas) pour le composé C _{16:0} -TEAQ monoester	18
Figure 3 : Comparaison des chromatogrammes (sélection de la masse 430,4 m/z) et spectres de masse (ESI+ en Fullscan 100 à 800m/z) dans le mélange étalon et dans le basocorr pour le composé C _{18:0} -TEAQ monoester	19
Figure 4 : Comparaison des chromatogrammes (sélection de la masse 640,6 m/z) et spectres de masse (ESI+ en Fullscan 100 à 800m/z) dans le mélange étalon et dans le basocorr pour le composé C _{16:0} /C _{16:0} -TEAQ diester	20
Figure 5 : Comparaison des chromatogrammes (sélection de la masse 696,7 m/z) et spectres de masse masse (ESI+ en Fullscan 100 à 800m/z) dans le mélange étalon et dans le basocorr pour le composé C _{18:0} /C _{18:0} -TEAQ diester.	21

1 Introduction

L'arrêté surveillance du 26/04/2022 [1] a introduit de nouvelles substances pertinentes à surveiller, issues d'un processus de priorisation basé notamment sur la campagne EMNAT [2]. Parmi ces substances, certaines posent des problèmes importants de définition du paramètre à surveiller, de disponibilité d'étalons et de méthodologie analytique. Ces paramètres ont été identifiés dans l'arrêté [1] comme substances pertinentes à surveiller (SPAS) de Catégorie C pour lesquelles la surveillance doit démarrer à partir de 2025. En 2024, Aquaref a réalisé des premières études bibliographiques [3] pour résoudre les difficultés métrologiques posées par la surveillance de ces substances (définition du paramètre, n° CAS, définition Sandre, disponibilité des étalons, voire stabilité). Des investigations complémentaires sont nécessaires afin de formuler les recommandations pour le démarrage de la surveillance à partir de 2025.

Dans cette note, l'objectif est de compléter les recherches bibliographiques réalisées en 2023/2024 portant sur les composés triéthanolamine esterquats (TEAQ) et d'étudier les étalons analytiques commerciaux identifiés lors de cette étude afin de vérifier la faisabilité analytique d'une surveillance nationale.

Les TEAQ sont des tensioactifs cationiques, ammoniums quaternaires se présentant sous forme de mono-, di- et triester. La formule générale d'un monoester est donnée dans la Figure 1. Les di et tri esters sont formés par estérification du groupement alcool. Les groupements alkyles R peuvent être de longueur variée et ils sont principalement composés de liaison simple. Ils peuvent aussi comporter une double liaison, mais la position de cette double liaison n'est pas ou peu documentée (aucun fournisseur d'étalon analytique n'a pu proposer d'étalon pour des composés avec une double liaison).

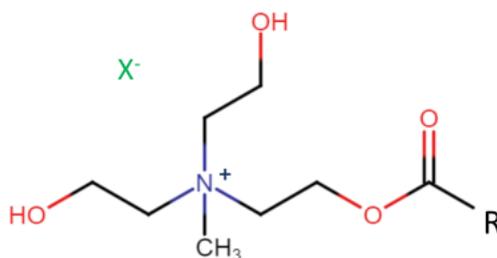


Figure 1 : Formule semi développée d'un TEAQ monoester

Lors de l'étude bibliographique [3], 4 étalons de TEAQ avaient été identifiés commercialement (voir Tableau 1), soit avec un contre ion chlorure, soit avec un contre ion iodure. La nomenclature utilisée ci-dessous pour la dénomination des substances ou groupe de substances est celle utilisée par Sparham *et al.* [4] dans une étude récente publiée en 2024, dans laquelle ils ont recherché une dizaine de TEAQ dans des échantillons d'eau de surface et de sédiments prélevés dans la région du Northamptonshire (Angleterre) :

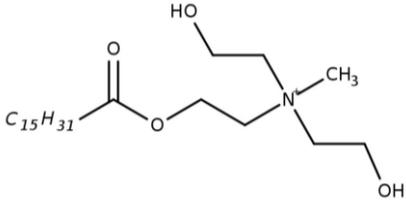
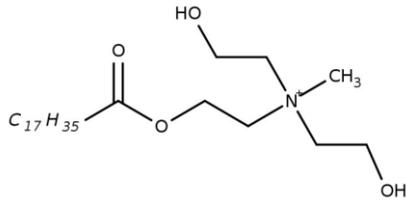
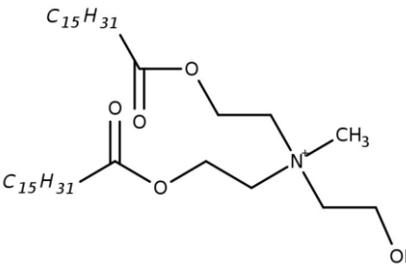
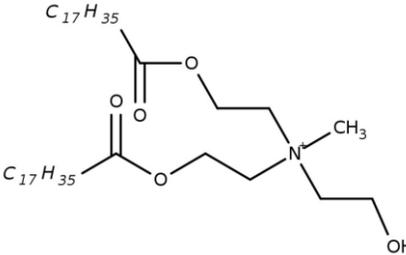
- Pour les monoesters : « C_{x,y}-TEAQ monoester » avec x : longueur de la chaîne R et y nombre d'insaturations¹.
- Pour les diesters : « C_{x,y}-/C_{w,z}-TEAQ diester » avec x et w : longueur de la chaîne et y et z nombre d'insaturations
- Les triesters n'ont pas été détectés dans cette étude.

Pour les diesters et triesters, les chaînes ne sont pas nécessairement les mêmes (longueur et nombre d'insaturations). Cela n'avait pas été envisagé dans l'étude bibliographique réalisée en 2024.

¹ Le terme « insaturation » indique la présence de liaison double ou triple dans la molécule. A l'inverse, un composé ne contenant que des liaisons simples est dit « saturé ».

Informations analytiques pour la surveillance des triéthanolamine esterquats (TEAQ) dans les eaux

Tableau 1 : Etalons TEAQ disponibles commercialement, avec un contre ion iodure ou chlorure selon les fournisseurs ([3])

Abréviation	Description	Masse molaire	Formule brute	Numéro CAS	Formule semi développée
C _{16:0} -TEAQ monoester	monoester de chaîne carbonée C16 saturée	402,4 g/mol	C ₂₃ H ₄₈ NO ₄	66216-68-0	
C _{18:0} -TEAQ monoester	monoester de chaîne carbonée C18 saturée	430,4 g/mol	C ₂₅ H ₅₂ NO ₄	45301-82-4	
C _{16:0} /C _{16:0} -TEAQ diester	Diester avec 2 chaînes carbonées en C16 saturées	640,6 g/mol	C ₃₉ H ₇₈ NO ₅	161294-45-7	
C _{18:0} /C _{18:0} -TEAQ diester	Diester avec 2 chaînes carbonées en C18 saturées	696,7 g/mol	C ₄₃ H ₈₆ NO ₅	45321-40-2	

Informations analytiques pour la surveillance des triéthanolamine esterquats (TEAQ) dans les eaux

Pour la surveillance des TEAQ, suite à l'étude bibliographique [3], les fiches sandre 8329 et 8328 ont été modifiées :

- 8328 : TEAQ monoester C16 saturée code CAS 66216-68-0 (ce qui correspond à C_{16:0}-TEAQ monoester)
- 8329 : TEAQ monoester C18 saturée, code CAS 45301-82-4 (ce qui correspond à C_{18:0}-TEAQ monoester)

Aquaref recommande de suivre ces 2 paramètres.

Il est important de préciser que le « TEAQ C18 monoester insaturé » n'est plus inclus dans la fiche sandre 8329, notamment du fait qu'il n'y a pas d'étalon analytique disponible à ce jour en raison du manque d'information sur la position de l'insaturation de ce composé.

Lors de la mise à jour des fiches sandre, la référence au nom commercial « STEPANQUAT » a été supprimée dans le nom du paramètre, mais cela a été conservé dans la partie « commentaire sur le paramètre ».

Dans l'arrêté du 26 avril 2022 [1], seuls les TEAQ monoesters sont à surveiller.

2 Complément bibliographique

Au moment de la parution de cette note, très peu d'articles portent sur l'étude des di- et tri-esters. Sparham *et al.* [4] ont recherché et quantifié les monoesters C_{16:0}-TEAQ, C_{18:0}-TEAQ et C_{18:1}-TEAQ et les diesters C_{16:0}/C_{16:0}-TEAQ, C_{16:0}/C_{18:1}-TEAQ ou C_{16:1}/C_{18:0}-TEAQ, C_{18:1}/C_{18:1}-TEAQ, C_{16:0}/C_{18:0}-TEAQ, C_{18:0}/C_{18:1}-TEAQ et C_{18:0}/C_{18:0}-TEAQ dans des eaux de surface et des sédiments.

Lors de la campagne EMNAT [2 ; 5], seuls les monoesters (C_{16:0}-TEAQ, C_{18:0}-TEAQ et C_{18:1}-TEAQ) ont été recherchés et quantifiés dans l'eau de surface et les sédiments. Les diesters n'ont pas été cherchés pendant cette campagne.

Yoshii *et al.* [6] ont détecté et séparé les mono, di et triesters dans le mélange technique industriel utilisé pour l'étalonnage, mais ils n'ont pas réalisé de suivi dans les sédiments sur les triesters car les pics étaient de faibles intensités.

Les LQ atteintes dans les différentes publications sont présentées dans le Tableau 2, pour les matrices eau et sédiment.

Tableau 2 : Comparaison des limites de quantification fournies dans Sparham *et al.* [4] et dans la thèse de Wiest [5] – en bleu : les 4 composés pour lesquels des étalons analytiques ont pu être identifiés dans l'étude Aquaref 2024 [3]. (* : il s'agit de la LOD la plus faible obtenue lorsque 500 mg de sédiment sont extraits, en général cette LOD est multipliée par 5 lorsque la quantité de sédiment extraite est 100 mg).

Composé	LOQ eau (ng/L)		LOQ sédiment (µg/kg)		LOD sédiment (µg/kg)
	Sparham <i>et al.</i>	Wiest	Sparham <i>et al.</i>	Wiest	Yoshii <i>et al.</i> *
C _{16:0} -TEAQ	296	280	3,4	59	19
C _{18:1} -TEAQ	165	152	3,8	32	8,9
C _{18:0} -TEAQ	294	60	4,6	12	10
C _{16:0} /C _{16:0} -TEAQ	132	NA	2,1	NA	4,3
C _{16:0} /C _{18:1} -TEAQ ou C _{16:1} /C _{18:0} -TEAQ	90,3	NA	1,8	NA	1,3
C _{18:1} /C _{18:1} -TEAQ	161	NA	2,0	NA	0,6
C _{16:0} /C _{18:0} -TEAQ	98,2	NA	4,3	NA	4,9
C _{18:0} /C _{18:1} -TEAQ	323	NA	3,8	NA	1,1
C _{18:0} /C _{18:0} -TEAQ	72,4	NA	2,8	NA	1,8

Des difficultés liées à la sorption des composés sur le matériel de laboratoire lors de la préparation des échantillons ont également été rapportées. Sparham *et al.* [4] ont mentionné des contaminations des blancs durant l'analyse en chromatographie. Le monoester C18 (somme de C_{18:0}-TEAQ et C_{18:1}-TEAQ) a été identifié dans certains blancs terrain pendant la campagne EMNAT [5].

Pour chacun des 5 points de prélèvements d'eau de surface situés à proximité d'une station d'épuration Sparham *et al.* [4] ont réalisé des prélèvements et analyses en triplicats (soit 9 analyses par site). La variabilité entre les 9 mesures est parfois assez élevée (pouvant atteindre un facteur 5 à 10 selon les substances, entre la valeur minimale et la valeur maximale), ce qui peut compliquer l'exploitation des résultats. Les médianes sont proches des limites de quantification du laboratoire. Les auteurs identifient 2 composés dont les médianes sont systématiquement supérieures à la limite de quantification : C_{16:0}/C_{18:0}-TEAQ (concentrations ~ 200 à 500 ng/L) et C_{18:0}/C_{18:0}-TEAQ (concentrations ~ 100 à 300 ng/L). En revanche pour 3 composés les médianes sont presque toutes inférieures à leur limite de quantification : C_{18:1}-TEAQ, C_{18:1}/C_{18:1}-TEAQ, C_{18:0}/C_{18:1}-TEAQ. Les 2 monoesters C_{16:0}-TEAQ et C_{18:0}-TEAQ sont quantifiés avec des concentrations proches de la limite de quantification du laboratoire (concentrations entre 100 et 500 ng/L).

Les fréquences de quantification dans les eaux de surface au cours de la campagne EMNAT [2] étaient faibles puisque les monoesters avaient été quantifiés uniquement dans 1 ou 2 échantillons pour chaque composé (concentrations variant de 0,279 à 1,97 µg/L) sur les 196 échantillons analysés. Concernant les sédiments, Sparham *et al.* [4] ont prélevé et analysé en triplicats 4 échantillons (soit 9 analyses par échantillon). La variabilité entre les 9 mesures est parfois assez élevée (pouvant atteindre un facteur 10 à 20 selon les substances, entre la valeur minimale et la valeur maximale). Les médianes sont proches des limites de quantification pour toutes les molécules. Un seul échantillon a des concentrations élevées en C_{16:0}/C_{18:0}-TEAQ diester et en C_{18:0}/C_{18:0}-TEAQ diester.

Yoshii *et al.* [6] ont analysé 26 échantillons de sédiment. Les concentrations mesurées sont plus élevées que celles rapportées dans les publications antérieures. De plus, les auteurs ont analysé des adoucissants et ils ont identifié des différences entre les compositions de ces produits commerciaux et les proportions de TEAQ dans les sédiments analysés.

3 Etude technique d'étalons commerciaux

Les étalons listés dans le Tableau 3 ont été achetés en concentration de 100 µg/mL dans l'acétonitrile (HPC Standards). Des étalons avec d'autres contre-ions (Tableau 1), notamment chlorure, avaient été identifiés, mais pour une question de coût, l'étalon avec le contre-ion iodure a été choisi pour cette étude. Il ne devrait pas y avoir d'impact du contre-ion sur les résultats.

Tableau 3 : Etalons TEAQ analytiques testés (contre-ion iodure)

	Description	Masse molaire	Formule brute
C _{16:0} -TEAQ monoester	Monoester de chaîne carbonée C16 saturée (avec contre-ion iodure)	402,4 g/mol	C ₂₃ H ₄₈ NO ₄
C _{18:0} -TEAQ monoester	Monoester de chaîne carbonée C18 saturée (avec contre-ion iodure)	430,4 g/mol	C ₂₅ H ₅₂ NO ₄
C _{16:0} /C _{16:0} TEAQ diester	Diester avec 2 chaînes carbonées en C16 saturées (avec contre-ion iodure)	640,6 g/mol	C ₃₉ H ₇₈ NO ₅
C _{18:0} /C _{18:0} -TEAQ diester	Diester avec 2 chaînes carbonées en C18 saturées (avec contre-ion iodure)	696,7 g/mol	C ₄₃ H ₈₆ NO ₅

Les quatre étalons ont d'abord été infusés individuellement en spectrométrie de masse (Thermo Altis Plus) avec une source d'ionisation électrospray (ESI). Les standards sont détectés uniquement en mode d'ionisation positif (ESI+).

Puis, les 4 étalons en mélange ainsi que le produit industriel Basocorr® (produit utilisé comme étalon durant la campagne EMNAT [2]) ont été injectés avec une séparation chromatographique sur le même appareil. Les conditions d'analyse sont fournies dans le

Tableau 4. Les résultats sont donnés dans les Figure 2 à Figure 5. Aucune quantification n'a été réalisée dans cette étude.

Tableau 4 : conditions d'injection chromatographiques

Solvant de dilution des étalons en mélange	ACN/NH ₄ OH 3,5% 90/10
Solvant de dilution du Basocorr®	ACN/NH ₄ OH 3,5% 90/10
Colonne chromatographique	Acquity UPLC BEH C18 100 mm x 2,1 mm x 1,7 µm
Température de la colonne	50 °C
Volume d'injection	10 µL
Phase éluante	A : Eau + 0,1% acide formique B : MeOH + 0,1% acide formique
Gradient	0 à 3 min : 75 % B 3 à 13 min : 100 % B 13 à 16 min : 75 % B
Débit (mL/min)	0,5
Source d'ionisation	H-ESI (3,5kV en ESI+, température du tube de transfert d'ions 325 °C et température du vaporisateur 350 °C)

Informations analytiques pour la surveillance des triéthanolamine esterquats (TEAQ) dans les eaux

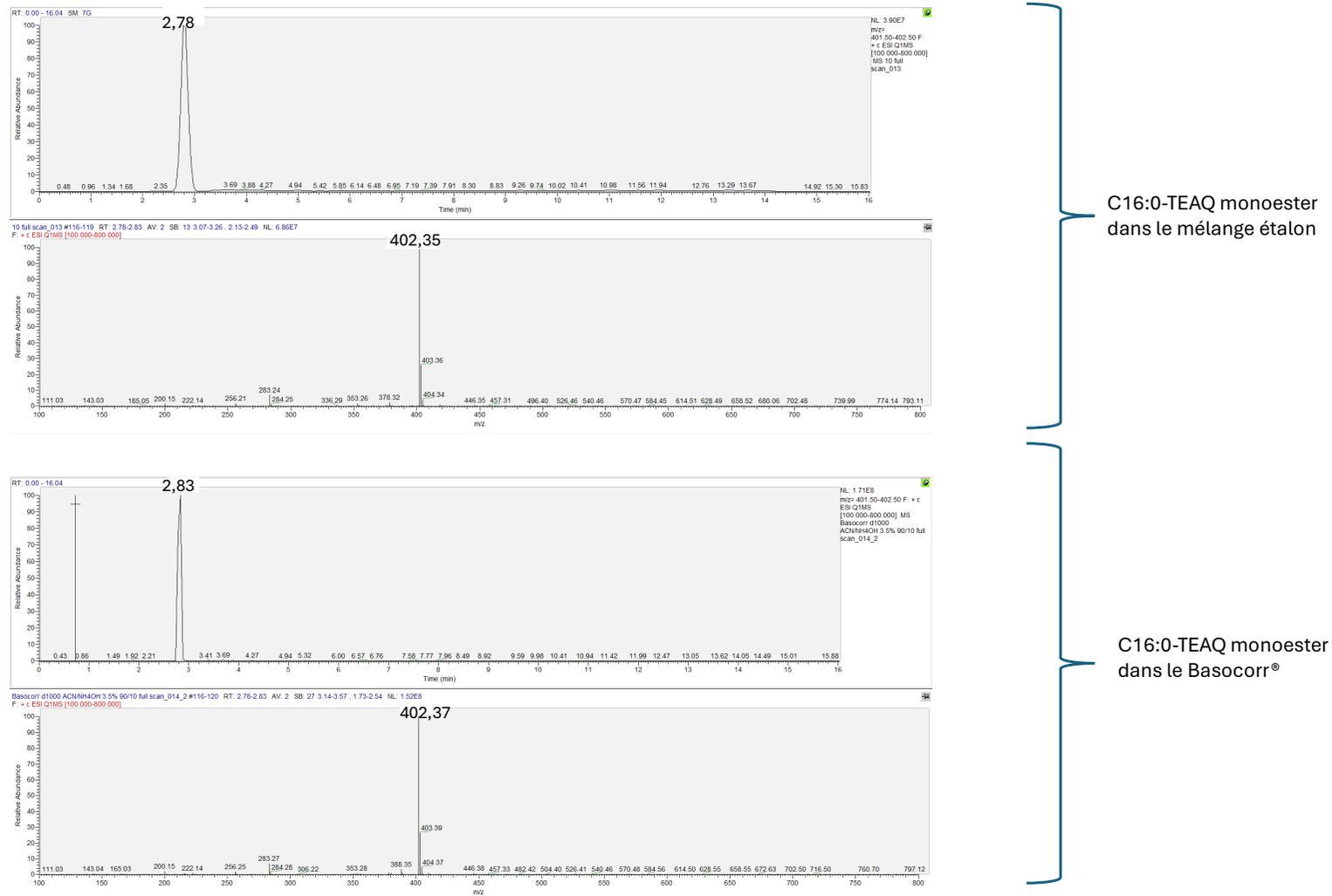
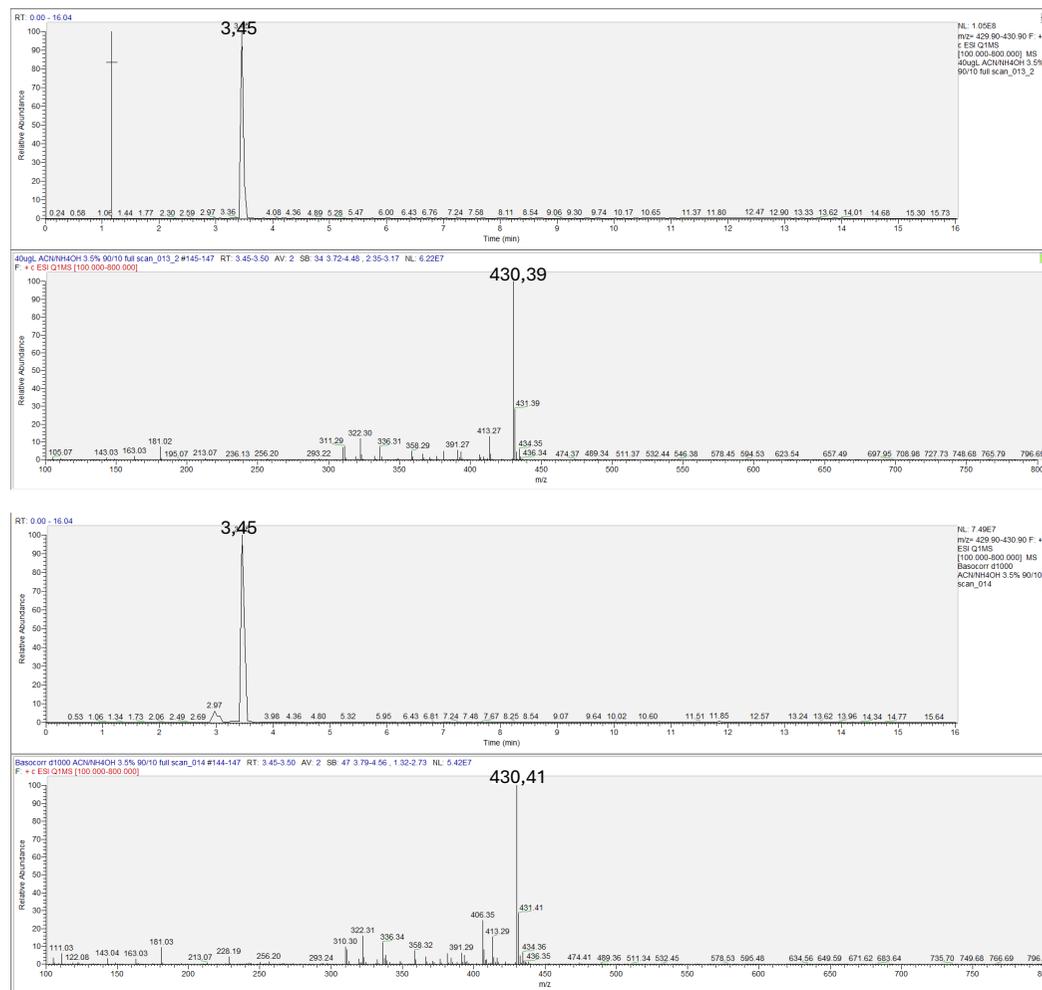


Figure 2 : Comparaison des chromatogrammes (sélection du ratio m/z 402) et spectres de masse (ESI+ en Fullscan ratios m/z de 100 à 800 à tr = 2,8 min) dans le mélange étalon (en haut) et dans le Basocorr® (en bas) pour le composé C₁₆:0-TEAQ monoester
 Cette étude confirme la présence d'un pic à 2,8 min avec le même spectre de masse dans le mélange étalon et dans le Basocorr® (ratio m/z principal 402,4), correspondant au composé C₁₆:0-TEAQ monoester.

Informations analytiques pour la surveillance des triéthanolamine esterquats (TEAQ) dans les eaux



C18:0-TEAQ monoester
dans le mélange étalon

C18:0-TEAQ monoester
dans le Basocorr®

Figure 3 : Comparaison des chromatogrammes (sélection du ratio m/z 430,4) et spectres de masse (ESI+ en Fullscan ratios m/z de 100 à 800 à tr = 3,45 min) dans le mélange étalon (en haut) et dans le Basocorr® (en bas) pour le composé C_{18:0}-TEAQ monoester
Cette étude confirme la présence d'un pic à 3,45 min avec le même spectre de masse (ratio m/z principal 430,4) dans le mélange étalon et dans le Basocorr® correspondant au composé C_{18:0}-TEAQ monoester.

Informations analytiques pour la surveillance des triéthanolamine esterquats (TEAQ) dans les eaux

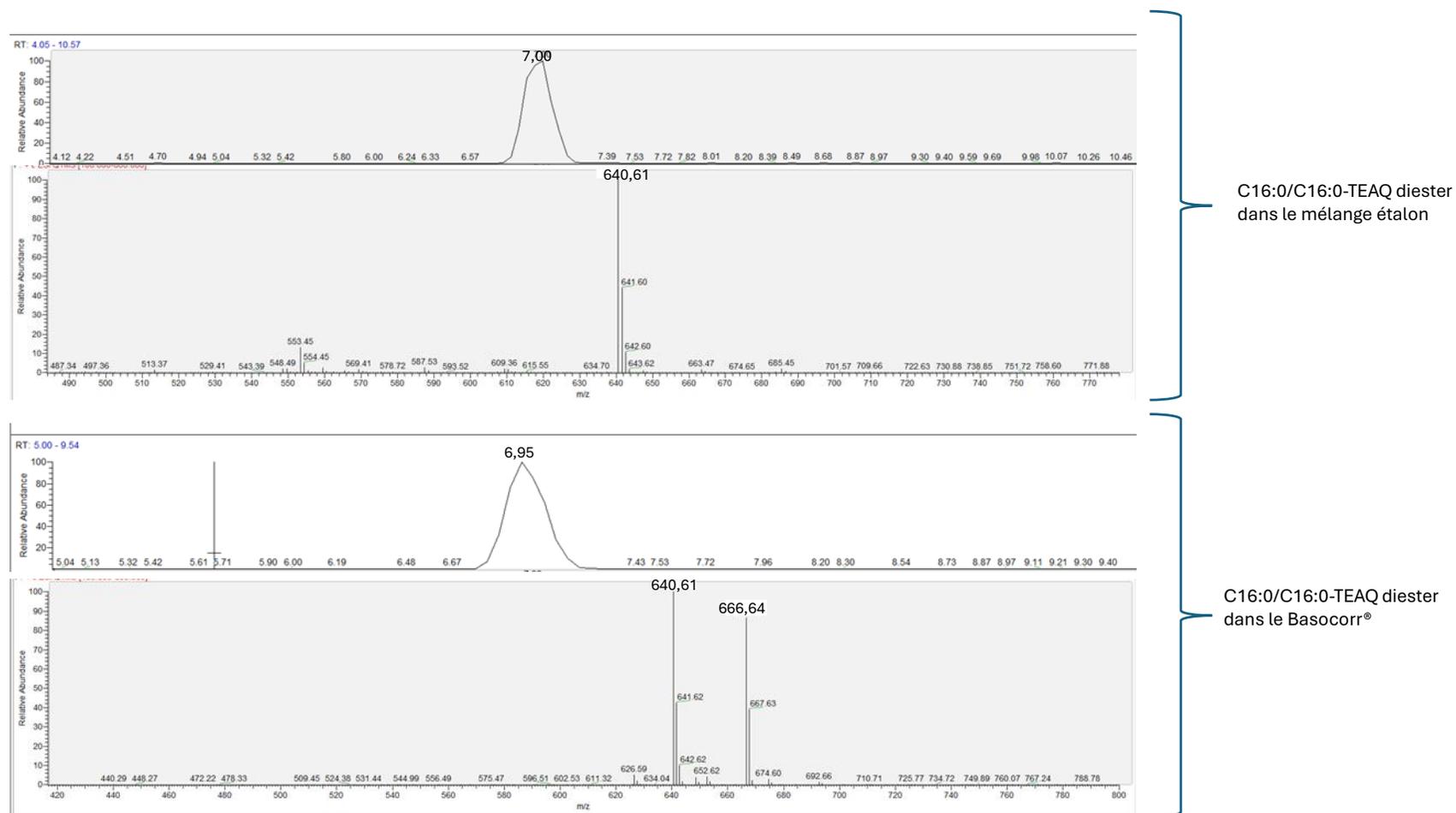


Figure 4 : Comparaison des chromatogrammes (sélection du ratio m/z 640,6) et spectres de masse (ESI+ en Fullscan ratios m/z de 100 à 800 à tr = 7,0 min) dans le mélange étalon (en haut) et dans le Basocorr® (en bas) pour le composé C_{16:0}/C_{16:0}-TEAQ diester

Dans le mélange étalon et dans le Basocorr®, un pic est présent autour de 7 min. La comparaison des spectres de masse montre :

- Un massif identique dans les 2 échantillons correspondant au composé C_{16:0}/C_{16:0}-TEAQ diester (ratio m/z principal 640,6) ;
- Un massif supplémentaire dans le Basocorr® qui n'est pas présent dans le mélange étalon (ratio m/z principal 666,4). Il pourrait s'agir des composés C_{16:0}/C_{18:1}-TEAQ diester et/ou C_{16:1}/C_{18:0}-TEAQ diester dont le ratio m/z théorique est 666,6 [4].

Informations analytiques pour la surveillance des triéthanolamine esterquats (TEAQ) dans les eaux

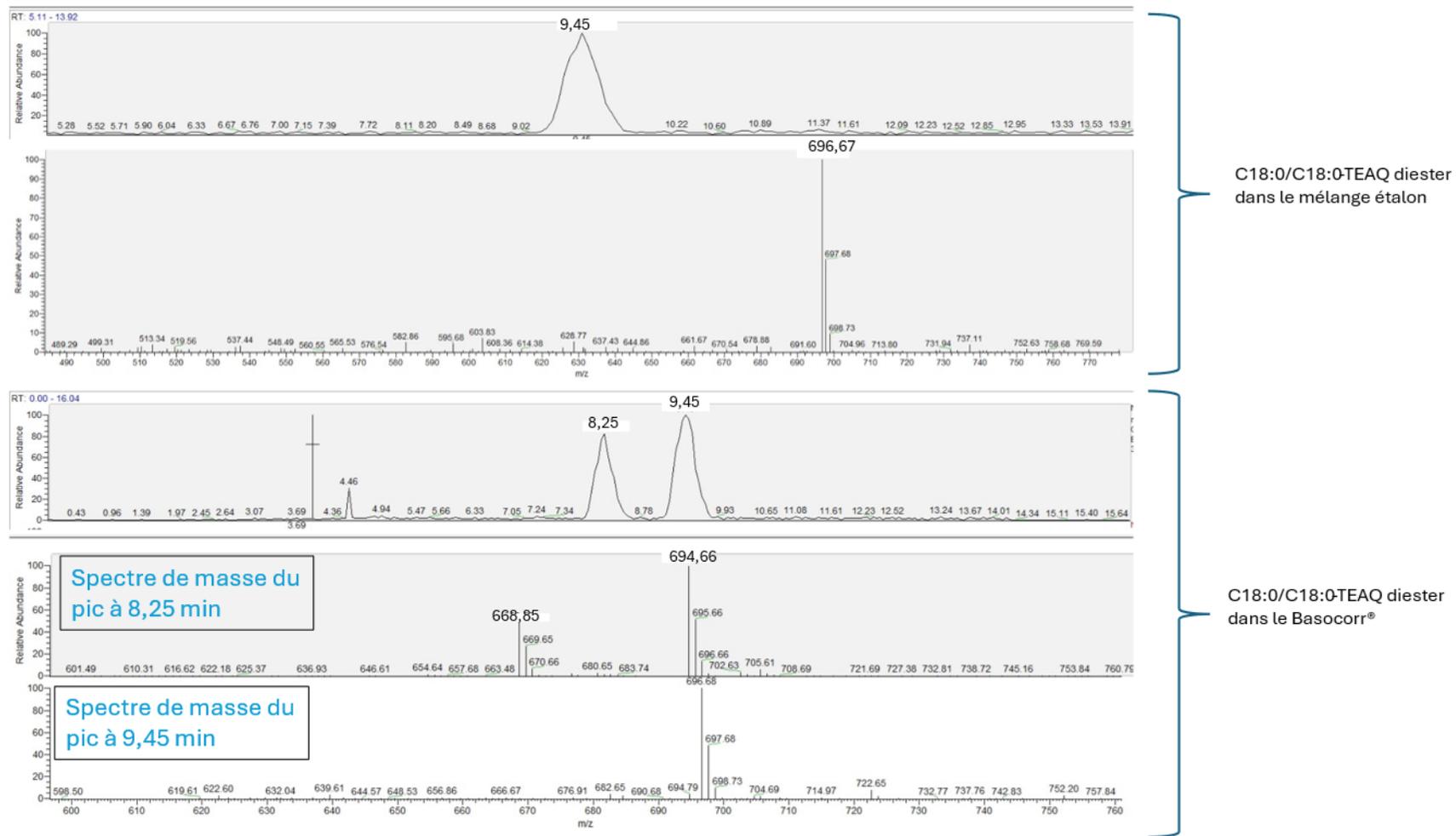


Figure 5 : Comparaison des chromatogrammes (sélection du ratio m/z 696,7) et spectres de masse (ESI+ en Fullscan ratios m/z de 100 à 800 à tr = 6,95 min pour le mélange étalon (en haut), et à tr = 8,25 min et 9,45 min pour le Basocorr® (en bas) pour le composé C_{18:0}/C_{18:0}-TEAQ diester.

Informations analytiques pour la surveillance des triéthanolamine esterquats (TEAQ) dans les eaux

Un pic est présent à 9,45 min avec le même spectre de masse, de ratio m/z principal 696,7, dans le mélange étalon et dans le Basocorr® correspondant au composé C_{18:0}/C_{18:0}-TEAQ diester.

Un second pic à 8,25 min est présent dans le Basocorr®, alors qu'il n'est pas présent dans le mélange étalon. Le spectre de masse est donné dans la Figure 5. Le ratio m/z principal est 694,7 et pourrait correspondre au composé C_{18:0}/C_{18:1}-TEAQ diester [4] (ratio m/z théorique = 694,7). Et le ratio m/z secondaire à 668,9 pourrait s'agir du composé C_{16:0}/C_{18:0}-TEAQ diester. Il pourrait donc y avoir coélution de C_{18:0}/C_{18:1}-TEAQ diester et de C_{16:0}/C_{18:0}-TEAQ diester.

4 Conclusion

Les 4 étalons commerciaux des composés C_{16:0}-TEAQ monoester et C_{18:0}-TEAQ monoester, ainsi que des diesters C_{16:0}/C_{16:0}-TEAQ et C_{18:0}/C_{18:0}-TEAQ, ont été détectés en LC/MS (mode d'ionisation positif).

La séparation des 4 composés est bien réalisée dans les conditions utilisées. Aucune impureté significative n'a été détectée dans ces étalons commerciaux. Ils permettent de répondre aux recommandations Aquaref [3] pour les substances C_{16:0}-TEAQ monoester (code sandre [8328]) et C_{18:0}-TEAQ monoester (code sandre [8329]).

Les quatre composés ciblés dans cette étude ont également été identifiés et séparés dans le produit industriel Basocorr®. En particulier, en accord avec les travaux de Sparham *et al.*, les diesters C_{16:0}/C_{16:0}-TEAQ et C_{18:0}/C_{18:0}-TEAQ diester ont été identifiés dans ce produit. D'autres composés sont présents dans le Basocorr®, comme cela est décrit dans [4].

Les TEAQ-monoesters C_{16:0} et C_{18:0} sont actuellement soumis à la surveillance. Cette étude montre que les étalons des diesters C_{16:0}/C_{16:0}-TEAQ et C_{18:0}/C_{18:0}-TEAQ sont également disponibles et ces composés sont présents dans le produit industriel Basocorr®. L'étude bibliographique réalisée montre également que ces composés sont susceptibles d'être retrouvés dans l'environnement. Il n'est donc pas exclu qu'ils puissent être ajoutés dans la surveillance au prochain cycle si ces substances s'avèrent être effectivement présentes dans les milieux aquatiques à des concentrations dépassant les seuils écotoxicologiques.

A notre connaissance, au moment de la rédaction de ce document, les autres étalons, notamment C_{16:0}/C_{18:0} TEAQ-diester ainsi que les triesters, ne sont pas disponibles commercialement.

5 Références bibliographiques

[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 (JORF du 11 mai 2022 NOR : TREL2200737A)

[2] : Assoumani A., Lestremau F., Salomon M., Ferret C., Lepot B. (2020) - Campagne Emergents Nationaux 2018 (EMNAT 2018) Résultats de la recherche de contaminants émergents dans les eaux de surface et les rejets de STEU : <https://professionnels.ofb.fr/sites/default/files/pdf/documentation/Pollution/LotA.pdf>

[3] : Assoumani A., Moreau P., Ghestem J.-P., Bonnaud B., Lalère B. (2024) - 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, rapport Aquaref, rapport d'étape – février 2024 – 42p

[4] : Sparham C., Ledbetter M., Cubberley R., Gore D., Sheffield D., Teixeira A., Hodges G. (2024) - Method validation and environmental monitoring of triethanolamine ester quaternary ammonium compounds – chemosphere, 346, 140529 - <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140529>

[5] : Wiest L. (2021). Méthodologies analytiques basées sur la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse pour la quantification multi-familles de tensioactifs dans les rivières. Thèse Chimie analytique. Université de Lyon, Français. NNT : 2021LYSE1138. tel-03335636v2

[6] : Yoshii S., Nakajima D., Saito N, Terasaki M., Endo S. (2024) Triethanolamine-based esterquat in sediments: New analytical method, environmental occurrence, and homologue composition – chemosphere, 361, 142495 - <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142495>



**RÉPUBLIQUE
FRANÇAISE**

*Liberté
Égalité
Fraternité*

Centre scientifique et technique

3, avenue Claude-Guillemin

BP 36009

45060 – Orléans Cedex 2 – France

Tél. : 02 38 64 34 34

Direction régionale ou UTAM

Adresse

Tél. :

www.brgm.fr



Géosciences pour une Terre durable

brgm