

(ID Modèle = 454913)

Ineris - 227182 - 2816834 - v1.0

10/02/2025

Recommandation de stratégie pour la surveillance de surfactants dans les eaux de rejets et les milieux aquatiques

PRÉAMBULE

Le présent document a été réalisé au titre de la mission d'appui aux pouvoirs publics confiée à l'Ineris, en vertu des dispositions de l'article R131-36 du Code de l'environnement.

La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations utilisées.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La mission ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser ce document après cette date.

Au vu de ses missions qui lui incombent, l'Ineris, n'est pas décideur. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre des missions qui lui sont confiées, ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur dans sa prise de décision. Par conséquent, la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour chaque utilisation du document en dehors de l'objet de la mission.

Nom de la Direction en charge du rapport : DIRECTION MILIEUX ET IMPACTS SUR LE VIVANT

Rédaction : ASSOUMANI Azziz ; DALLET MELISSA

Vérification : GREAUD-HOVEMAN LAURIANE; RAVENTOS CECILE

Approbation : BIAUDET HUGUES - le 10/02/2025

Table des matières

1	Introduction	5
2	Alkylbenzène sulfonates linéaires (LAS)	6
2.1	Description des méthodes d'analyse	6
2.2	Ecotoxicité – Valeurs seuils	7
2.2.1	Valeurs seuils de danger disponibles	7
2.2.2	Interprétation	11
2.3	Quelles recommandations pour la surveillance réglementaire ?	11
3	Laureth sulfate	12
3.1	Description des méthodes d'analyse	12
3.2	Ecotoxicité – Valeurs seuils	12
3.2.1	Valeurs seuils de danger disponibles	12
3.2.2	Interprétation	15
3.3	Quelles recommandations pour la surveillance réglementaire ?	15
4	Octylphénols éthoxylates	16
4.1	Description des méthodes d'analyse	16
4.2	Ecotoxicité – Valeurs seuils de danger	17
4.2.1	Valeurs seuils de danger disponibles	17
4.2.2	Interprétation	22
4.3	Quelles recommandations pour la surveillance réglementaire ?	22
5	Analyse de surfactants anioniques via la norme NF EN 903	23
5.1	Description de la méthode d'analyse	23
5.2	Quelles recommandations pour la surveillance réglementaire	23
6	Conclusion	24

Résumé

Les surfactants sont utilisés en grande quantité sur les sites industriels, leur usage étendu peut conduire *in fine* à un risque de contamination des milieux. Cette famille de substances est par exemple citée dans le BREF textile pour la mise en place d'une surveillance des rejets aqueux, sans que des préconisations techniques ne soient données. Lors de la dernière campagne sur les substances émergentes dans les eaux de surface (Emergents Nationaux 2018), 3 familles de surfactants ont été retrouvées en concentrations suffisantes pour les inscrire dans l'arrêté « surveillance des milieux aquatiques » du 26 avril 2022 pour un suivi plus régulier en tant que SPAS (substances pertinentes à surveiller) de catégorie C. Il s'agit des alkylbenzène sulfonates linéaires (LAS), des laureth sulfates et des octylphénols éthoxylates (associés au nom commercial Triton X), dont le contrôle dans les rejets ou les milieux est rendu complexe du fait de leur présence sous forme de mélanges de plusieurs composés de la même famille. Pour la surveillance des eaux de rejets et des milieux aquatiques, des méthodes d'analyse ciblée existent, et des méthodes indiciaires ou complémentaires permettraient de surveiller par exemple les flux des surfactants anioniques (Norme NF EN 903). L'utilisation de ces méthodes alternatives nécessite toutefois de mettre en adéquation les paramètres mesurés et les valeurs seuils associées dans le milieu aquatique et les rejets, ainsi qu'une stratégie pour exprimer les résultats. Cette note complète le rapport AQUAREF de 2024 qui fournit des précisions techniques en appui à la surveillance de surfactants dans les eaux de surface, et elle souligne les besoins de travaux ou d'informations complémentaires, en particulier sur le volet écotoxicologique (existence de valeurs seuils, composés visés...) et la stratégie de surveillance à adopter en cohérence. Trois familles de surfactants font l'objet de cette note : les alkylbenzène sulfonates linéaires (LAS), les laureth sulfates et les octylphénols éthoxylates (associés au nom commercial Triton X). Les préconisations et questions soulevées dans le rapport AQUAREF et cette note s'appliquent également aux eaux de rejets.

Pour citer ce document, utilisez le lien ci-après :

Institut national de l'environnement industriel et des risques, Recommandation de stratégie pour la surveillance de surfactants dans les eaux de rejets et les milieux aquatiques Verneuil-en-Halatte : Ineris - 227182 - v1.0, 26 p.

Mots-clés :

Surfactants, eaux de rejets, milieux aquatiques, surveillance, méthodes d'analyse, valeurs seuils

1 Introduction

Le dimensionnement des rejets de substances chimiques vers le milieu aquatique (fixation de valeurs limites d'émission) doit tenir compte de l'acceptabilité du milieu récepteur. La prise en compte des objectifs de qualité du milieu récepteur tels que décrits dans le guide de mise en œuvre de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) et de son annexe relative aux rejets de substances dangereuses des installations classées pour l'environnement (ICPE) nécessite la disponibilité de valeurs de référence ou valeurs seuils écotoxicologiques à ne pas dépasser dans le milieu.

La définition de ces valeurs seuils peut s'avérer complexe dans le cas de familles de composés : les NQE (normes de qualité environnementales) comme les VLE (valeur limite d'émission) peuvent être définies pour des composés individuels, ou pour des sommes de composés, représentant une fraction plus ou moins étendue de la famille. Par ailleurs, il convient de s'assurer que les méthodes de mesure mises en œuvre sont en adéquation avec les NQE et VLE, et le rapportage des valeurs attendu.

Les surfactants sont utilisés en grande quantité sur les sites industriels, leur usage étendu peut conduire *in fine* à un risque de contamination des milieux. Cette famille de substances est par exemple citée dans le BREF textile pour la mise en place d'une surveillance des rejets aqueux, sans que des préconisations techniques ne soient données.

Lors de la dernière campagne sur les substances émergentes dans les eaux de surface (Emergents Nationaux 2018¹), 3 familles de composés ont été retrouvées en concentrations suffisantes pour les inscrire dans l'arrêté « surveillance des milieux aquatiques » du 26 avril 2022² pour un suivi plus régulier en tant que SPAS (substances pertinentes à surveiller) de catégorie C, c'est-à-dire, dont la surveillance doit débuter au 1^{er} janvier 2025. Il s'agit des alkylbenzène sulfonates linéaires (LAS), des laureth sulfates et des octylphénols éthoxylates (associés au nom commercial Triton X) dont le contrôle dans les rejets ou les milieux est rendu complexe du fait de leur présence sous forme de mélanges de plusieurs composés de la même famille.

Si des méthodes spécifiques existent (e.g., des travaux sont en cours pour l'analyse des LAS dans le cadre du programme AQUAREF), des méthodes alternatives ou complémentaires permettraient de surveiller par exemple les flux des surfactants anioniques (Norme NF EN 903). Leur utilisation nécessite toutefois de mettre en adéquation les paramètres mesurés et les valeurs seuils, ainsi qu'une stratégie pour exprimer les résultats (substances seules ou en mélange).

La surveillance de ces familles de substances dans les eaux de surface doit débuter au 1^{er} janvier 2025, tel que décrit dans l'arrêté surveillance du 26 avril 2022. Afin d'en faciliter la mise en œuvre, AQUAREF a publié un rapport en juin 2024 qui fournit des informations pratiques telles que les codes SANDRE, les numéros CAS, et la disponibilité des étalons³. Il dresse également les questions auxquelles il est encore nécessaire de répondre pour permettre une surveillance fiable, notamment la définition du paramètre au regard du risque écotoxicologique posé par les substances seules ou en mélange. La présente note complète le rapport AQUAREF en répondant à ces questions pour les trois familles de surfactants choisis.

¹ Campagne Emergents Nationaux 2018 (EMNAT 2018) - Résultats de la recherche de contaminants émergents dans les eaux de surface et les rejets de STEU » : [Site INERIS](https://www.ineris.fr/fr/actualites/emergents-nationaux-2018)

² 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. 2022. Disponible sur

: https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/article_jo/JORFARTI000045780080

³ 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 – 41 p

https://www.aquaref.fr/system/files/Aquaref_A3d_2023_Recueil%20info_surveillance_surfactants_et_biocides_dans_eaux_surface_v1.pdf

2 Alkylbenzène sulfonates linéaires (LAS)

2.1 Description des méthodes d'analyse

Les LAS (Linear Alkylbenzene Sulfonates en anglais) sont des surfactants anioniques utilisés dans des produits de lavage et de nettoyage, cosmétiques et produits de soins personnels, adhésifs et mastics, produits de traitement textile et teintures, et produits de traitement du cuir. Les principaux LAS sont constitués d'une chaîne alkyl linéaire, possédant généralement entre 10 et 14 atomes de carbone (i.e., C10 à C14). Sur celle-ci, un cycle aromatique, avec un groupement sulfonate greffé en position para de la chaîne alkyle, est fixé sur possiblement tous les carbones, exceptés les carbones terminaux (Figure 1).

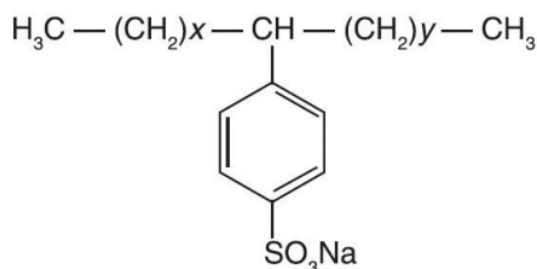


Figure 1. Formule développée des alkylbenzène sulfonates linéaires

Selon l'arrêté surveillance des milieux aquatiques du 26 avril 2022, le paramètre à surveiller est la somme des LAS C10 à C14, de code SANDRE 8321. C'est un paramètre calculé sur la base de la concentration des paramètres individuels LAS C10 à C14 de codes SANDRE 8316 à 8321.

Dans le cadre de la révision actuelle de l'avis relatif aux limites de quantification (LQ) des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques⁴, AQUAREF a proposé des LQ pour les paramètres individuels uniquement sur la base de la faisabilité analytique et indépendamment de leur toxicité. Le Tableau 1 présente les LQ proposées par AQUAREF.

Tableau 1. Limites de quantification proposées par AQUAREF pour les LAS C10 à C14

Code SANDRE	Libellé	LQ (µg/L)
8316	Acide benzène décyl sulfonique (LAS C10)	0,5
8317	Acide benzène undécyl sulfonique (LAS C11)	1,0
8318	Acide benzène dodécyl sulfonique (LAS C12)	1,0
8319	Acide benzène tridécyl sulfonique (LAS C13)	0,5
8320	Acide benzène tétradécyl sulfonique (LAS C14)	0,1

Dans le cadre de la campagne Emergents Nationaux 2018, les paramètres individuels ont été analysés dans l'eau de surface filtrée selon une méthode d'analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) développée par l'Institut des Sciences Analytiques

⁴ Version en vigueur à date : <https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000039242459>

(ISA)⁵. Cette méthode a ensuite été adaptée par AQUAREF pour l'analyse des mêmes paramètres dans l'eau de surface brute⁶. Les limites de quantification atteintes par l'ISA et AQUAREF sont présentées dans le Tableau 2. Ces méthodes d'analyse permettent donc de déterminer les concentrations des LAS individuels. La concentration de l'ensemble des LAS peut également être déterminée par calcul.

Tableau 2. Limites de quantification atteintes par l'ISA et AQUAREF pour les LAS C10 à C14

Code SANDRE	Libellé	LQ ISA (ng/L)	LQ AQUAREF (ng/L)
8316	Acide benzène décyl sulfonique (LAS C10)	51	221
8317	Acide benzène undécyl sulfonique (LAS C11)	113	847
8318	Acide benzène dodécyl sulfonique (LAS C12)	101	683
8319	Acide benzène tridécyl sulfonique (LAS C13)	72	288
8320	Acide benzène tétradécyl sulfonique (LAS C14)	120	15

2.2 Ecotoxicité – Valeurs seuils

2.2.1 Valeurs seuils de danger disponibles

Les valeurs seuil de danger, ou $PNEC_{\text{eau douce}}$ pour « Predicted No Effect Concentration » correspondent à la concentration en-dessous de laquelle aucun effet toxique n'est attendu sur les organismes vivant dans la colonne d'eau.

Dans le Tableau 4 sont présentées les valeurs seuils de danger ($PNEC_{\text{eau douce}}$) trouvées dans les différentes bases de données consultées pour les LAS C10 à C14. Les bases de données consultées sont indiquées dans le Tableau 3.

Tableau 3. Bases de données consultées pour la recherche de $PNEC_{\text{eau douce}}$

Portail substances chimique de l'INERIS	https://substances.ineris.fr/
AGRITOX (ANSES)	https://www.data.gouv.fr/fr/datasets/base-de-donnees-agritox/
Agence européenne des substances chimiques (ECHA)	http://echa.europa.eu/information-on-chemicals
eChemPortal de l'OCDE	http://www.echemportal.org/echemportal/index (rassemble des données issues de différents sites dont ceux cités précédemment).
ETOX : Information System Ecotoxicology and Environmental Quality Targets (base de données de l'agence de l'environnement Allemande)	https://webetox.uba.de/webETOX/index.do?language=en&path=index (rassemble des données issues de différents pays)
Base de données NORMAN	https://www.norman-network.com/nds/ecotox/lowestPnecsIndex.php

⁵ Méthode d'analyse des acides alkylbenzène sulfoniques, des 1- et 2-laureth sulfate, du lauryl sulfate et de l'éthylhexyl sulfate utilisée dans le cadre de la campagne EMNAT en 2018.

https://www.aquaref.fr/system/files/Fiche_Methode_Analytique_ISA_Eauneg.pdf

⁶ Alkylbenzènes sulfonates linéaires. Méthode d'analyse dans les eaux – Phase totale.

https://www.aquaref.fr/system/files/Aquaref_D1.1c1_2023_MA-87_LAS-Fiche_Methode_Analyse_VF.pdf

Tableau 4. PNEC_{eau douce} disponibles pour les LAS C10 à C14

Forme chimique / longueur chaîne alkyle	CAS d'alkylbenzène sulfonate linéaire (LAS)	PNEC _{eau douce}	Source	Code smile	Données QSARs	Source
Sel de sodium / C10	1322-98-1	Aucune valeur trouvée	-	-	PNEC _{eau douce} = 0,73 µg/L	Base de données Norman
Sel de sodium / C11	Aucun numéro CAS trouvé	-	-	-	-	-
Sel de sodium / C12	25155-30-0	0,693 mg/L (AF 10)	ECHA (dossier d'enregistrement)	<chem>CCCCCCCCC(CC)C1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)[O-]</chem>	PNEC _{eau douce} = 0,1 µg/L	Base de données Norman
					NOEC (algue) 889,8* µg/L, NOEC (Daphnie) = 7,3* µg/L NOEC (poisson) = 30,6* µg/L	Modèle VEGA
Sel de sodium / C13	26248-24-8	Aucune valeur trouvée	-	-	PNEC _{eau douce} = 0,093 µg/L (Base de données Norman)	Base de données Norman
Sel de sodium / C14	27636-75-5	Aucune valeur trouvée	-	<chem>CCCCCCCCCCCCC1=CC(=CC=C1)S(=O)(=O)[O-]</chem>	PNEC _{eau douce} = 0,29 µg/L (Base de données Norman)	Base de données Norman
					NOEC (algue) 542,9* µg/L, NOEC (Daphnie) = 9,7* µg/L NOEC (poisson) = 24,8* µg/L	Modèle VEGA
Sel de sodium / C10-C14	69669-44-9	Aucune valeur trouvée	-	<chem>CCCCCCCCC(CC)C1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)[O-]</chem>	NOEC (algue) 889,8* µg/L, NOEC (Daphnie) = 7,3* µg/L NOEC (poisson) = 30,6* µg/L	Modèle VEGA

Forme chimique / longueur chaîne alkyle	CAS d'alkylbenzène sulfonate linéaire (LAS)	PNEC _{eau douce}	Source	Code smile	QSARs	Source
	85117-50-6	Aucune valeur trouvée	-	<chem>CCCCCCCCC(CC)C1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)[O-]</chem>	PNEC _{eau douce} = 0,14 µg/L	Base de données Norman
					NOEC (algue) 889,8* µg/L, NOEC (Daphnie) = 7,3* µg/L NOEC (poisson) = 30,6* µg/L	Modèle VEGA
Sel de sodium / C10-C13	68411-30-3	0,268 mg/L (AF 1), 54 µg/L (Base de données Norman)	ECHA (dossier d'enregistrement)	<chem>CCCCCCCCC(CC)C1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)[O-]</chem>	NOEC (algue) 889,8* µg/L, NOEC (Daphnie) = 7,3* µg/L NOEC (poisson) = 30,6* µg/L	Base de données Norman Modèle VEGA
	90194-45-9	Aucune valeur trouvée	-			
	127184-52-5	Aucune valeur trouvée	-			
Sel de sodium / C10-C16	68081-81-2	Aucune valeur trouvée	-	-	-	-
	68584-22-5	1 mg/L (AF 1000) 1000 µg/L	ECHA (dossier d'enregistrement)	<chem>CCCCCCCCC(CC)C1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)[O-]</chem>	NOEC (algue) 817,4* µg/L, NOEC (Daphnie) = 8,9* µg/L NOEC (poisson) = 43,5* µg/L	Modèle VEGA
	67762-46-3	Aucune valeur trouvée	-	<chem>CCCCCCCCC(CC)C1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)O</chem>	NOEC (algue) = 770,4* µg/L, NOEC (Daphnie) = 13,3* µg/L NOEC (poisson) = 30,7* µg/L	Modèle VEGA

Forme chimique / longueur chaîne alkyle	CAS d'alkylbenzène sulfonate linéaire (LAS)	PNEC _{eau douce}	Source	Code smile	QSARs	Source
Acide / C10-C14	121-65-3	Aucune valeur trouvée	-	<chem>CCCCCCCCCCCCC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)O</chem>	PNEC _{eau douce} = 0,13 µg/L	Base de données Norman
	144796-95-2	Aucune valeur trouvée	-	-	-	-
	27176-87-0	0,892 mg/L (AF 10)	ECHA (dossier d'enregistrement)	<chem>CCCCCCCCC(CC)C1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)O</chem>	PNEC _{eau douce} = 0,12 µg/L NOEC (algue) = 368* µg/L, NOEC (Daphnie) = 10,0* µg/L NOEC (poisson) = 30,3* µg/L	Base de données Norman Modèle VEGA
Acide / C10-C13	85536-14-7	0,268 mg/L (AF 1)	ECHA (dossier d'enregistrement)	<chem>CCCCCCCCCCCCC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)O</chem>	NOEC (algue) = 368* µg/L, NOEC (Daphnie) = 10,0* µg/L NOEC (poisson) = 30,3* µg/L	Modèle VEGA
C11.6 LAS	-	250 µg/L	ERIK J. VAN DE PLASSCHE <i>et al.</i> (1999)	-	-	-
C12 LAS homologue	-	270 µg/L (corresponding to 0.37 mg/l when normalised to the C11.6 LAS structure)	Environmental Risk Assessment LAS Linear Alkylbenzene Sulphonate (CAS No. 68411-30-3)	-	-	-

NOEC (No Observed Effect Concentration) : concentration sans effet observé

* Fiabilité : Le composé prédit est en dehors du domaine d'applicabilité du modèle :

- Seuls des composés modérément similaires avec une valeur expérimentale connue dans l'ensemble d'apprentissage ont été trouvés ;
- La précision de la prédiction pour les molécules similaires trouvées dans l'ensemble d'entraînement n'est pas optimale ;
- Certaines molécules similaires trouvées dans l'ensemble d'apprentissage ont des valeurs expérimentales en désaccord avec la valeur prédite ;
- L'erreur maximale de prédiction des molécules similaires trouvées dans l'ensemble d'entraînement a une valeur élevée, compte tenu de la variabilité expérimentale.

2.2.2 Interprétation

Des recherches de $PNEC_{\text{eau douce}}$ ont été réalisées, sur les bases de données listées ci-avant, pour l'ensemble des numéros CAS disponibles. Une seule valeur de $PNEC_{\text{eau douce}}$ dérivée sur la base de résultats d'essais d'écotoxicité, a été trouvée ($PNEC_{\text{eau douce}} = 693 \mu\text{g/L}$, C12). Cette valeur, soumise par un industriel dans le cadre de la rédaction du dossier d'enregistrement (réglementation REACh) de la substance concernée, n'a fait l'objet d'aucune évaluation. Elle doit ainsi être considérée avec précaution. En complément, une recherche de $PNEC_{\text{eau douce}}$ obtenue via modélisation a été réalisée (données QSARs). Des valeurs ont été trouvées sur la base de données Norman pour les C10, C12, C13 et C14. Pour le C11, aucun numéro CAS n'étant disponible, aucune valeur n'a été trouvée. Des valeurs comprises entre $0,093 \mu\text{g/L}$ (C13) et $0,73 \mu\text{g/L}$ (C10) sont disponibles. Ces valeurs sont néanmoins considérées comme "non robustes" par le modèle, en l'absence de plus d'informations à ce stade, elles peuvent être considérées en première intention mais un travail plus approfondi serait à mener afin d'affiner et de confirmer ces valeurs.

Une $PNEC_{\text{eau douce}}$ égale à $0,892 \text{ mg/L}$ est également disponible sur le site de l'agence européenne des produits chimiques (ECHA). Cette donnée représentative du mélange C10-C14 a été soumise par un industriel dans le cadre de la rédaction du dossier d'enregistrement (réglementation REACh) de la substance concernée, n'a fait l'objet d'aucune évaluation. Elle doit ainsi être considérée avec précaution. Très peu de détails accompagnent cette valeur, ce qui ne permet pas de juger de sa robustesse. A noter que les quelques valeurs de $PNEC_{\text{eau douce}}$ disponibles sur le site de l'ECHA sont systématiquement supérieures aux résultats obtenus par modélisation QSAR.

2.3 Quelles recommandations pour la surveillance réglementaire ?

Dans le cadre du suivi individuel des 5 LAS (C10 à C14), les valeurs présentées dans le tableau ci-dessus pourraient être utilisées : $0,73 \mu\text{g/L}$ (C10), $0,1 \mu\text{g/L}$ (C12), $0,093 \mu\text{g/L}$ (C13) et $0,29 \mu\text{g/L}$ (C14). En l'absence de numéro CAS pour le C11, aucune valeur seuil n'a été trouvée. Ces valeurs ne sont néanmoins pas considérées comme robustes par le modèle. En l'absence de plus d'informations à ce stade, elles peuvent être considérées en première intention mais un travail plus approfondi devrait être entamé afin d'affiner et de confirmer ces valeurs.

Dans le cadre du suivi via la somme des 5 LAS (C10 à C14) compte tenu des incertitudes associées aux différentes valeurs présentées dans le Tableau 4 et des niveaux de toxicité variables, l'approche retenue en première intention consiste à utiliser la somme des $PNEC$ "individuelles" présentées ci-dessus.

Les méthodes d'analyse disponibles permettent la mesure des LAS individuels, mais des adaptations sur la préparation d'échantillon seront nécessaires pour la mesure des LAS dans les eaux de rejets.

La somme des concentrations des 5 LAS sera calculée à partir des concentrations des LAS individuels. Les niveaux de LQ proposées par AQUAREF pour l'eau de surface ne permettent une comparaison robuste des concentrations aux valeurs de $PNEC$ que pour les LAS C10 et C14. Les LQ pour l'analyse des eaux de rejets devront être déterminées ; elles seront probablement plus élevées que celles atteintes pour l'eau de surface. Elles devront alors être comparées aux VLE, dérivées des $PNEC$.

3 Laureth sulfate

3.1 Description des méthodes d'analyse

Les alkyléthersulfates ou alkyléthoxysulfates (AES) sont des tensioactifs anioniques. Ils sont constitués 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 (voir Figure 2). 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.

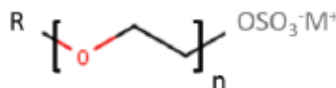


Figure 2. Structure générale des alkyléthersulfates (Wiest, 2022)⁷

Les paramètres 1-laureth sulfate et 2-laureth sulfate ont été mesurés lors de la campagne Emergents Nationaux 2018 et sont à présent des SPAS de catégorie C, dont les codes SANDRE sont 8323 et 8324, respectivement. En revanche, le 3-laureth sulfate n'est pas une SPAS et ne dispose pas de code SANDRE. Selon l'arrêté surveillance des milieux aquatiques du 26 avril 2022, 1-laureth sulfate et 2-laureth sulfate sont à suivre de façon individuelle. Le rendu sous forme de somme des 1-laureth sulfate et 2-laureth sulfate n'est pas demandé.

Dans le cadre de la révision actuelle de l'avis agrément, AQUAREF a proposé des LQ pour ces deux paramètres. Le Tableau 5 présente les LQ proposées par AQUAREF. Les 1-laureth sulfate et 2-laureth sulfate ont été analysés, lors de la campagne Emergents Nationaux 2018, dans l'eau de surface filtrée selon une méthode LC-MS/MS développée par l'ISA⁸. Les limites de quantification atteintes sont également présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5. Limites de quantification proposées par AQUAREF et atteintes par l'ISA pour les 1-laureth sulfate et 2-laureth sulfate

Code SANDRE	Libellé	LQ proposées par AQUAREF (µg/L)	LQ atteintes par l'ISA (µg/L)
8323	1-laureth sulfate	2,0	0,43
8324	2-laureth sulfate	2,0	0,34

3.2 Ecotoxicité – Valeurs seuils

3.2.1 Valeurs seuils de danger disponibles

Dans le Tableau 6 sont présentées les valeurs seuils de danger ($PNEC_{\text{eau douce}}$) trouvées dans les différentes bases de données consultées pour les 1-laureth sulfate, 2-laureth sulfate et 3-laureth sulfate.

Les bases de données consultées sont indiquées dans le Tableau 3.

⁷ Méthodologies analytiques basées sur la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse pour la quantification multi-familles de tensioactifs dans les rivières. https://in2p3.hal.science/THESES_LYON1/tel-03335636v2

⁸ Méthode d'analyse des acides alkylbenzène sulfoniques, des 1- et 2-laureth sulfate, du lauryl sulfate et de l'éthylhexyl sulfate utilisée dans le cadre de la campagne EMNAT en 2018. https://www.aquaref.fr/system/files/Fiche_Methode_Analytique_ISA_Eauneg.pdf

Tableau 6. PNEC_{eau douce} disponibles pour les 1-laureth sulfate, 2-laureth sulfate et 3-laureth sulfate

	Numéros CAS*	PNEC _{eau douce}	Source	Code Smile	QSARs	Source
Sodium 1-laureth sulfate	9004-82-4	Aucune valeur trouvée	-	CCCCCCCCCCCCCO CCOS(=O)(=O)[O-]	NOEC (Daphnie) = 104** µg/L NOEC (poisson) = 208*** µg/L	Modèle VEGA
	15826-16-1	Aucune valeur trouvée	-	CCCCCCCCCCCCCO CCOS(=O)(=O)[O-]	PNEC _{eau douce} = 2,35 µg/L	Base de données Norman
					NOEC (Daphnie) = 104** µg/L NOEC (poisson) = 208*** µg/L	Modèle VEGA
Acide 1-laureth sulfurique	48073-44-5	Aucune valeur trouvée	-	CCCCCCCCCCCCCO CCOS(=O)(=O)O	PNEC _{eau douce} = 10 µg/L	Base de données Norman
					NOEC (Daphnie) = 104** µg/L NOEC (poisson) = 208*** µg/L	Modèle VEGA
	50602-06-7	Aucune valeur trouvée	-	CCCCCCCCCCCCCO CCOS(=O)(=O)O	NOEC (Daphnie) = 104** µg/L NOEC (poisson) = 208*** µg/L	Modèle VEGA
Sodium 2-laureth sulfate	3088-31-1	86 µg/L (AF 1000)	ECHA (Dossier d'enregistrement)	CCCCCCCCCCCCCO CCOCCOS(=O)(=O)[O-]	PNEC _{eau douce} = 5,32 µg/L	Base de données Norman
					NOEC (Daphnie) = 104** µg/L NOEC (poisson) = 208*** µg/L	Modèle VEGA

	Numéros CAS*	PNEC _{eau douce}	Source	Code Smile	QSARs	Source
Sodium 3-laureth sulfate	13150-00-0	Aucune valeur trouvée	-	<chem>CCCCCCCCCCCCCO CCOCCOCCOS(=O) (=O)[O-]</chem>	PNEC _{eau douce} = 2,76 µg/L	Base de données Norman
					NOEC (Daphnie) = 104** µg/L NOEC (poisson) = 208*** µg/L	Modèle VEGA

*Liste des numéros CAS extraite du rapport Aquaref

** Fiabilité : Le composé prédit est en dehors du domaine d'applicabilité du modèle.

- Seuls des composés modérément similaires avec une valeur expérimentale connue dans l'ensemble d'entraînement ont été trouvés ;
- l'erreur maximale dans la prédiction de molécules similaires trouvées dans l'ensemble d'entraînement a une valeur modérée, compte tenu de la variabilité expérimentale ;
- un nombre important de fragments centrés sur l'atome du composé n'ont pas été trouvés dans les composés de l'ensemble d'entraînement ou sont des fragments rares (2 fragments inconnus et 1 infrequent_fragments trouvés).

*** Fiabilité : Le composé prédit est en dehors du domaine d'applicabilité du modèle :

- seuls des composés modérément similaires avec une valeur expérimentale connue dans l'ensemble d'apprentissage ont été trouvés ;
- un nombre important de fragments centrés sur l'atome du composé n'ont pas été trouvés dans les composés de l'ensemble d'apprentissage ou sont des fragments rares (3 fragments inconnus et 1 infrequent_fragments trouvés).

3.2.2 Interprétation

Pour les 1-laureth sulfate, 2-laureth sulfate et 3-laureth sulfate, une seule valeur de $PNEC_{\text{eau douce}}$, dérivée sur la base de résultats d'essais d'écotoxicité, a été trouvée. A noter que cette valeur a été obtenue à partir de la méthode des facteurs d'extrapolation et que le facteur appliqué est important, démontrant un jeu de données d'écotoxicité peu fourni (E.C., 2018⁹). De plus cette valeur, soumise par un industriel dans le cadre de la rédaction du dossier d'enregistrement (réglementation REACH) de la substance concernée n'a fait l'objet d'aucune évaluation. Compte tenu de ces éléments, l'unique $PNEC_{\text{eau douce}}$ disponible ne peut être qualifiée de robuste. En complément, une recherche de $PNEC_{\text{eau douce}}$ obtenue via modélisation a été réalisée (données QSARs). Des valeurs ont été trouvées pour les trois substances composant cette famille (1-, 2-et 3-laureth sulfates). Les valeurs disponibles indiquent des niveaux de toxicité assez proches avec des $PNEC_{\text{eau douce}}$ de 2,35 µg/L, 5,32 µg/L et 2,76 µg/L, respectivement.

3.3 Quelles recommandations pour la surveillance réglementaire ?

Dans la priorisation des substances de la campagne 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.

Le suivi de la somme des 1- et 2-laureth sulfate (ni du 3-laureth sulfate) n'est pas demandé dans l'arrêté surveillance.

Dans le milieu naturel, les organismes sont susceptibles d'être exposés aux trois substances : 1, 2 et 3-laureth sulfates, ces substances étant utilisées en mélange dans des produits commerciaux. D'après les valeurs de $PNEC$ obtenues via modélisation QSAR, les trois substances semblent avoir des niveaux de toxicité équivalents avec des valeurs de $PNEC_{\text{eau douce}}$ comprises entre 2,35 et 5,32 µg/L. Ainsi pour cette famille, au regard d'une toxicité et de modes d'action équivalents, la surveillance de la somme des trois substances est recommandée. Compte tenu des valeurs de $PNEC$ disponibles et des incertitudes associées, l'utilisation d'une $PNEC$ égale à 2,3 µg/L (situation la plus protectrice) est recommandée. En résumé, l'approche proposée ici consiste à mesurer les 3 composés (1-laureth sulfate + 2-laureth sulfate + 3-laureth sulfate) et de comparer la somme de leurs concentrations à une $PNEC$ égale à 2,5 µg/L ici. En effet, compte tenu des similarités structurales de la famille, et d'une toxicité supposée équivalente sur la base des informations actuellement disponibles, il n'est pas souhaitable de les différencier.

Les méthodes d'analyse disponibles permettent la mesure des 1- et 2-laureth sulfates individuels dans les eaux de surface, mais des adaptations sur la préparation d'échantillon seront nécessaires pour leur mesure dans les eaux de rejets.

Les niveaux de LQ atteints par les méthodes disponibles pour l'eau de surface permettent une comparaison des concentrations aux valeurs seuils, cependant pour le 1-laureth sulfate avec une robustesse moyenne dans le cas de concentrations proches de la limite de quantification. De plus, les LQ pour l'analyse des eaux de rejets devront être déterminées ; elles seront probablement plus élevées que celles atteintes pour l'eau de surface. Elles devront alors être comparées à la VLE, dérivée de la $PNEC$.

⁹ E.C. (2018). Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards - Guidance Document No. 27 - Updated version 2018. Document endorsed by EU Water Directors at their meeting in Sofia on 11-12 June 2018.
<https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/d5b2b9b9-32fb-11e8-b5fe-01aa75ed71a1>

4 Octylphénols éthoxylates

4.1 Description des méthodes d'analyse

Il existe de nombreuses solutions commerciales qui sont des mélanges d'octylphénols éthoxylates avec différents nombres de groupements éthoxy, dont le plus connu, le Triton X-100. Les octylphénols polyéthoxylés (OPnEO) font partie des alkylphénols polyéthoxylés (APnEO), et sont produits à partir de l'octylphénol. La structure générale des OPnEO est représentée en Figure 3. Le groupement C_8H_{17} 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.

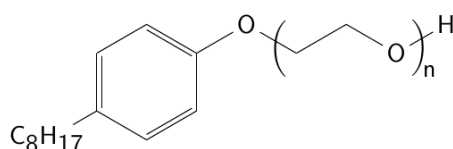


Figure 3. Structure générale des OPnEO sous la forme para

Il existe également d'autres solutions de surfactants contenant des OPnEO : le Triton X-102, le Triton X-114, le Triton X-165, le Triton X-405 et pour l'IGEPAL CA-720.

Le mélange d'octylphénols éthoxylates a pour code SANDRE 8322 et correspond à une somme de paramètres. AQUAREF recommande que les éthoxymères allant de $n = 7$ à 11, de codes SANDRE 9195 à 9199, soient ciblés, et leurs concentrations sommées, pour la surveillance du paramètre 8322. En effet, ces éthoxymères sont les formes les plus abondantes dans les mélanges techniques et les produits manufacturés, et celles qui ont été suivies lors de la campagne Emergents Nationaux 2018.

Dans le cadre de la révision actuelle de l'avis agrément, AQUAREF a proposé des LQ de 0,1 $\mu\text{g/L}$ pour chacun des 5 éthoxymères. AQUAREF recommande de plus que les concentrations des éthoxymères soient rendues de façon individuelle en plus de leur somme. Dans le cadre de la campagne Emergents Nationaux 2018, ces éthoxymères ont été analysés dans l'eau de surface filtrée selon une méthode LC-MS/MS développée par l'ISA¹⁰. Les limites de quantification atteintes sont présentées dans le Tableau 7.

Tableau 7. Limites de quantification proposées par AQUAREF et atteintes par l'ISA pour les octylphénols éthoxylates $n = 7$ à 11

Code SANDRE	Libellé	LQ proposées par AQUAREF ($\mu\text{g/L}$)	LQ atteintes par l'ISA ($\mu\text{g/L}$)
9195	OP7EO	0,1	0,02
9196	OP8EO	0,1	0,02
9197	OP9EO	0,1	0,02
9198	OP10EO	0,1	0,02
9199	OP11EO	0,1	0,02

¹⁰ Méthode d'analyse des alkyl diméthyl benzyl ammoniums, du didécyldiméthylammonium, des stepanquats GA 90 (C16 et C18), du laurylpyridinium, du triton X-100, du N-(2- hydroxyéthyl)dodécanamide, du N-[3-(diméthylamino)propyl] octadécanamide, du surfynol 104 et de l'hexadécylbétaine utilisée dans le cadre de la campagne EMNAT en 2018. https://www.aquaref.fr/system/files/Fiche_Methode_Analytique_ISA_Eaupos.pdf

4.2 Ecotoxicité – Valeurs seuils de danger

4.2.1 Valeurs seuils de danger disponibles

Dans les Tableau 8 et Tableau 9 sont présentées les valeurs seuils de danger ($PNEC_{\text{eau douce}}$) trouvées dans les différentes bases de données consultées pour les octylphénols éthoxylates.

Les bases de données consultées sont indiquées dans le Tableau 3.

Tableau 8. PNEC_{eau douce} disponibles pour les octylphénols éthoxylates

OPnEO	Isomère	Structure	N° CAS*	PNEC _{eau douce}	Sources	Code Smile	QSARs
OP1EO	Para	Linéaire	51437-89-9	Aucune valeur trouvée	-	<chem>CCCCCCCCC1=CC=C(C=C1)OCCO</chem>	Base de données Norman Aucun résultat trouvé Modèle VEGA NOEC (algue) = 129,5** µg/L, NOEC (Daphnie) = 148,9*** µg/L NOEC (poisson) = 46,8** µg/L
OP2EO	Para	Linéaire	51437-90-2			<chem>CCCCCCCCC1=CC=C(C=C1)OCCOCCO</chem>	Base de données Norman Aucun résultat trouvé Modèle VEGA NOEC (algue) = 245** µg/L, NOEC (Daphnie) = 409,6*** µg/L NOEC (poisson) = 68,7** µg/L
OP3EO	Para	Linéaire	51437-91-3			<chem>CCCCCCCCC1=CC=C(C=C1)OCCOCCOCCO</chem>	Base de données Norman Aucun résultat trouvé Modèle VEGA NOEC (algue) = 269** µg/L, NOEC (Daphnie) = 245,8*** µg/L NOEC (poisson) = 87** µg/L
OP4EO	Para	Linéaire	51437-92-4			<chem>CCCCCCCCC1=CC=C(C=C1)OCCOCCOCCOCCO</chem>	Base de données Norman Aucun résultat trouvé Modèle VEGA NOEC (algue) = 344,9** µg/L, NOEC (Daphnie) = 359*** µg/L NOEC (poisson) = 132,3** µg/L
OP5EO	Para	Linéaire	51437-93-5			<chem>CCCCCCCCC1=CC=C(C=C1)OCCOCCOCCOCCOCCO</chem>	Base de données Norman Aucun résultat trouvé Modèle VEGA NOEC (algue) = 559,5** µg/L, NOEC (Daphnie) = 518,3*** µg/L NOEC (poisson) = 188,9** µg/L

OPnEO	Isomère	Structure	N° CAS*	PNEC _{eau douce}	Sources	Code Smile	QSARs
OP6EO	Para	Linéaire	51437-94-6			<chem>CCCCCCCCC1=CC=C(C=C1)OCCOCCOCCOCCOCCOCCO</chem>	Base de données Norman Aucun résultat trouvé Modèle VEGA NOEC (algue) = 1070 ** µg/L, NOEC (Daphnie) = 743,8*** µg/L NOEC (poisson) = 121** µg/L
OP1EO	Para	Ramifié	2315-67-5			-	Base de données Norman Aucun résultat trouvé Modèle VEGA Absence de code smile
OP2EO	Para	Ramifié	2315-61-9			-	Base de données Norman Aucun résultat trouvé Modèle VEGA Absence de code smile
OP3EO	Para	Ramifié	2315-62-0			-	Base de données Norman Aucun résultat trouvé Modèle VEGA Absence de code smile
OP4EO	Para	Ramifié	2315-63-1			-	Base de données Norman Aucun résultat trouvé Modèle VEGA Absence de code smile
OP5EO	Para	Ramifié	2315-64-2			-	Base de données Norman Aucun résultat trouvé Modèle VEGA Absence de code smile
OP6EO	Para	Ramifié	2497-58-7			<chem>CC(C)(C)CC(C)(C)C1=CC=C(C=C1)OCCOCCOCCOCCOCCO</chem>	Base de données Norman Aucun résultat trouvé Modèle VEGA NOEC (algue) = 1500** µg/L, NOEC (Daphnie) = 5850** µg/L NOEC (poisson) = 257,3** µg/L

Tableau 9. PNEC_{eau douce} disponibles pour les mélanges d'octylphénols éthoxylates

	N° CAS*	PNEC _{eau douce}	Informations complémentaires	Source	Smile	QSARs
Triton X-100 (Mélange) / Polyethylene glycol p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenyl ether	9002-93-1	Aucune valeur trouvée	Présent sur une des listes de perturbateurs endocriniens considérées dans le projet européen Partnership for the Assessment of Risks from Chemicals (PARC) (edlists.org). ECHA Soumise à autorisation / Endocrine disrupting properties (Article 57(f) - environment) Substance of very high concern (SVHC) and included in the candidate list for authorisation. Substance of very high concern requiring authorisation before it is used (Annex XIV of REACH).	-	<chem>CC(C)(C)CC(C)(C)C1=CC=C(C=C1)OCCO</chem>	Base de données Norman Aucun résultat trouvé Modèle VEGA NOEC (algue) = 302,7** µg/L, NOEC (Daphnie) = 300,2** µg/L NOEC (poisson) = 88,6** µg/L
Triton X-100 (Mélange) / Poly(oxy-1,2-ethanediyl), α-[(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenyl]-ω-hydroxy-	9036-19-5	Aucune valeur trouvée	Présent sur une des listes de perturbateurs endocriniens considérées dans le projet européen Partnership for the Assessment of Risks from Chemicals (PARC) (edlists.org).		-	Base de données Norman : Aucun résultat trouvé Modèle VEGA Absence de code smile associé au numéro CAS

*Liste des numéros CAS extraite du rapport Aquaref 2024

** Fiabilité : Le composé prédit pourrait être hors du domaine d'applicabilité du modèle.

4.2.2 Interprétation

Octylphénols éthoxylates :

Des recherches de $PNEC_{\text{eau douce}}$ ont été réalisées, sur les bases de données listées ci-avant, pour l'ensemble des numéros CAS disponibles (extraits du rapport Aquaref). Une seule valeur de $PNEC_{\text{eau douce}}$ a été trouvée. Cette PNEC, obtenue par modélisation QSAR concerne l'OP7EO et est égale à 0,3 µg/L. En complément, compte tenu du peu de valeurs de $PNEC_{\text{eau douce}}$ trouvées, des données d'écotoxicité ont été calculées (modélisation QSARs) et reportées dans le Tableau 8. Ces résultats montrent que la toxicité sur les organismes aquatiques (algues, daphnies, poissons) des différents octylphénols éthoxylates considérés, est globalement plus importante pour les formes comportant le moins de carbone. Ces valeurs sont néanmoins considérées comme "non robustes" par le modèle, en l'absence de plus d'informations à ce stade, elles peuvent être considérées en première intention mais un travail plus approfondi serait à mener afin d'affiner et de confirmer ces valeurs.

Mélanges d'octylphénols éthoxylates :

Des recherches de $PNEC_{\text{eau douce}}$ ont été réalisées, sur les bases de données listées ci-avant, pour l'ensemble des numéros CAS disponibles (extraits du rapport Aquaref). Aucune valeur de $PNEC_{\text{eau douce}}$ n'a été trouvée. A titre d'information complémentaire, compte tenu de l'absence de $PNEC_{\text{eau douce}}$, des données d'écotoxicité ont été calculées (modélisation QSARs) et reportées dans le Tableau 9. Des résultats ont été obtenus pour un seul numéro CAS sur les deux disponibles. Les données calculées montrent une toxicité du mélange proche de celle des OP3EO et OP4EO. Néanmoins, ces résultats qualifiés "non robustes" par le modèle ne peuvent pas être exploités.

4.3 Quelles recommandations pour la surveillance réglementaire ?

Compte tenu des résultats présentés ci-avant et de l'absence de valeur seuil ($PNEC_{\text{eau douce}}$), aucune recommandation concernant l'emploi de ces dernières dans le cadre de la surveillance réglementaire ne peut être faite, que ce soit pour les octylphénols éthoxylates individuels ou leur mélange.

Lors des recherches menées, il a été constaté que de nombreuses données d'écotoxicité (issues d'essais expérimentaux) sont disponibles pour le triton X, sans toutefois préciser sa composition. Il serait utile d'évaluer la validité de ces données et de déterminer une valeur de $PNEC_{\text{eau douce}}$ si les données disponibles le permettent. Il est à noter que ces substances sont de possibles perturbateurs endocriniens et que les données d'écotoxicité utilisées pour déterminer une PNEC devraient intégrer cet endpoint.

Les méthodes d'analyse disponibles permettent la mesure individuelle des OPnEO pour $n = 7$ à 11 dans les eaux de surface, mais des adaptations sur la préparation d'échantillon seront nécessaires pour leur mesure dans les eaux de rejets.

La somme des concentrations des 5 OPnEO sera calculée à partir des concentrations des OPnEO individuels.

Pour l'heure, il n'est cependant pas encore possible de comparer les concentrations observées à des valeurs seuils, aucune n'étant actuellement disponible, aussi bien pour les OPnEO individuels qu'en mélange.

5 Analyse de surfactants anioniques via la norme NF EN 903

5.1 Description de la méthode d'analyse

La norme NF EN 903 décrit le dosage des surfactants anioniques par mesurage spectrométrique à l'indice de bleu de méthylène (SABM), qui est un paramètre global. Les composés de type sulfonates, tels que les LAS, et sulfates, tels que les laureth sulfates, sont principalement dosés par cette méthode, mais des interférences positives et négatives peuvent se produire. En d'autres termes, cette méthode :

- permet de mesurer les agents de surface anioniques,
- est limitée à la mesure de certains types de surfactants,
- fournit une information de type indiciaire, entachée d'une certaine variabilité.

Cette méthode est applicable aux eaux destinées à la consommation humaine, aux eaux de surface et aux eaux résiduaires. Elle est applicable à des concentrations comprises entre 100 µg/L et 5 mg/L, avec une limite de détection de 50 µg/L. La mesure de l'indice est effectuée au moyen d'une droite d'étalonnage avec pour étalon le LAS C12. Les concentrations des surfactants analysés sont exprimées en µg LAS C12/L.

5.2 Quelles recommandations pour la surveillance réglementaire

Il n'existe pas de valeur seuil à laquelle comparer les concentrations obtenues de l'analyse d'échantillons via la norme NF EN 903. En effet, cette norme mesure un ensemble de surfactants anioniques de familles différentes, pour lesquels il n'existe pas de valeur seuil correspondante. Si cette méthode ne peut pas servir à la comparaison des concentrations de surfactants à des valeurs seuils, son intérêt est de permettre le suivi de la concentration de nombreux surfactants anioniques dans les eaux de rejets, notamment dans une approche de screening. Pour les échantillons qui se révéleraient positifs, des analyses complémentaires spécifiques pourraient être entreprises pour mesurer les concentrations des différentes familles de surfactants et les comparer aux valeurs seuils disponibles.

6 Conclusion

Cette note complète le rapport AQUAREF de 2024 qui fournit des précisions techniques en appui à la surveillance de surfactants dans les eaux de surface et souligne les besoins de travaux ou d'informations complémentaires, en particulier sur le volet écotoxicologique (existence de valeurs seuils, composés visés...) et la stratégie de surveillance à adopter en cohérence. Trois familles de surfactants font l'objet de cette note : les alkylbenzène sulfonates linéaires (LAS), les laureth sulfates et les octylphénols éthoxylates (associés au nom commercial Triton X). Les préconisations et questions soulevées dans le rapport AQUAREF et cette note s'appliquent également aux eaux de rejets.

Des valeurs seuils écotoxicologiques n'ayant pas fait l'objet d'une validation ont été trouvées pour 4 des 5 LAS listés dans l'arrêté surveillance et une valeur provisoire a été proposée pour la somme des 5 LAS, paramètre à suivre de façon réglementaire. Aucune modification de l'arrêté surveillance ne semble nécessaire pour ce paramètre. Les niveaux de LQ atteints par les méthodes disponibles pour l'eau de surface ne permettent une comparaison robuste des concentrations aux valeurs de PNEC correspondantes que pour les LAS C10 et C14. La méthode d'analyse des eaux de surface devra être adaptée pour les eaux de rejets et les LQ devront être déterminées ; elles seront probablement plus élevées que celles atteintes pour l'eau de surface.

Des valeurs seuils n'ayant pas fait l'objet d'une validation ont été trouvées pour les 1-, 2- et 3-laureth sulfates. Seuls les 1- et 2-laureth sulfates ont été recherchés durant la campagne Emergents Nationaux 2018, et font à présent partie des SPAS de catégorie C, mais le 3-laureth sulfate semble avoir un niveau de toxicité équivalent à ceux des 1- et 2-laureth sulfates. Du point de vue écotoxicologique, l'ajout du 3-laureth sulfate à la liste des SPAS de catégorie C de l'arrêté surveillance semble pertinent, ainsi que le suivi de la surveillance de la somme des trois substances. Au regard d'une toxicité et de modes d'action équivalents, la surveillance de la somme des trois substances est recommandée. Compte tenu des valeurs de PNEC disponibles et des incertitudes associées, l'utilisation d'une PNEC égale à 2,35 µg/L (situation la plus protectrice) est recommandée. En résumé, l'approche proposée ici consiste à mesurer les 3 composés (1-laureth sulfate + 2-laureth sulfate + 3-laureth) et de comparer la somme de leurs concentrations à une PNEC égale à 2,5 µg/L ici. En effet, compte tenu des similarités structurales de la famille, et d'une toxicité supposée équivalente sur la base des informations actuellement disponibles, il n'est pas souhaitable de les différencier.

Le suivi de la somme des 1- et 2-laureth sulfates n'est pas demandé dans l'arrêté surveillance. Les niveaux de LQ atteints par les méthodes disponibles pour l'eau de surface pourraient permettre une comparaison des concentrations aux valeurs seuils, sous réserve de validation, cependant avec une robustesse moyenne dans le cas de concentrations proches des LQ. De plus, les LQ pour l'analyse des eaux de rejets devront être déterminées ; elles seront probablement plus élevées que celles atteintes pour l'eau de surface.

Il est important de rappeler qu'aucune des PNEC citées pour les substances ci-dessus n'est robuste ni validée et ne peut se substituer à une NQE validée (y compris par des pairs) comme demandé par la DCE. Aussi, elles ne peuvent être qu'indicatives et ne permettent pas de conclure à une absence de risque.

Aucune valeur seuil n'a été trouvée pour les octylphénol éthoxylates (OPnEO pour n = 7 à 11). Les méthodes d'analyse disponibles permettent la mesure des OPnEO pour n = 7 à 11 individuels dans les eaux de surface, mais des adaptations sur la préparation d'échantillon seront nécessaires pour leur mesure dans les eaux de rejets. La somme des concentrations des 5 OPnEO, paramètre à suivre de façon réglementaire, sera calculée à partir des concentrations des OPnEO individuels. Aucune modification de l'arrêté surveillance ne semble nécessaire pour ce paramètre. Mais pour l'heure, il n'est pas encore possible de comparer les concentrations observées à des valeurs seuils, aussi bien pour les OPnEO individuels qu'en mélange, car aucune valeur n'est actuellement disponible pour ces substances.

La norme NF EN 903 décrit le dosage des surfactants anioniques par mesurage spectrométrique à l'indice de bleu de méthylène (SABM), qui est un paramètre global. Cette méthode d'analyse est applicable aux eaux de surface et aux eaux de rejets. Cependant, il n'existe pas de valeur seuil correspondant à l'indice mesuré par la méthode de la norme NF EN 903. Si cette méthode ne peut pas servir à la comparaison des concentrations de surfactants à des valeurs seuils, elle permet le suivi de

la concentration de nombreux surfactants anioniques dans les eaux de rejets, notamment dans une approche de screening.

Les méthodes d'analyse des surfactants qui ont fait l'objet de cette note devront présenter des limites de quantification validées et inférieures aux VLE, lorsque ces valeurs seuils seront définies, pour une évaluation robuste de la qualité des eaux de rejets.

