

Analyse de produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSP) dans des échantillons d'eaux usées et de boues/biosolides

1. INTRODUCTION

Environnement et Changement climatique Canada (ECCC) a été à l'origine créé en vertu de la Loi sur le ministère de l'environnement, en 1971. Son rôle est d'évaluer, de surveiller et de protéger l'environnement, ainsi que de fournir des renseignements météorologiques pour que les Canadiens soient informés et en sécurité.

Les actions d'ECCC soulignent les obligations et pouvoirs du ministère en matière de réalisation et de publication de travaux de recherche, de surveillance et de publication d'indicateurs environnementaux, de publication de règlements visant à protéger l'environnement et de consultation avec ses partenaires. ECCC administre ou partage la responsabilité de gestion de plus d'une douzaine de lois ayant pour objet des domaines comme la prévention de la pollution, le changement climatique, la protection de la faune et la gestion des situations d'urgence.

La qualité de l'eau est définie en termes de son contenu chimique, physique et biologique. Le gouvernement fédéral, en particulier ECCC, joue un rôle de premier plan en recherche scientifique et surveillance dans le domaine de la qualité de l'eau. Le Plan de gestion des produits chimiques (PGPC, www.chemicalsubstances.gc.ca) est un programme transparent, systématique et basé sur les sciences visant à évaluer et gérer les risques posés par des substances chimiques à la santé des Canadiens et à leur environnement, y compris la surveillance de milieux de l'environnement comme les intrants d'eau et d'eaux usées.

2. CONTEXTE

Des produits pharmaceutiques et des produits de soins personnels (PPSP) pénètrent dans l'environnement terrestre et l'environnement aquatique lors du rejet d'effluents et de l'application sur les terres de biosolides provenant d'usines de traitements des eaux usées (UTEU). ECCC a développé un programme de surveillance pour déterminer l'occurrence et le devenir des PPSP lors du processus de traitement des eaux usées. Ce programme requiert des analyses chimiques de haute qualité de nombreux PPSP, qui peuvent être présents à des niveaux de traces dans des influents bruts d'eaux usées, des effluents traités, des boues brutes et des biosolides traités. Les résultats de ce programme contribuent à prendre des décisions saines dans le domaine de l'évaluation et de la gestion des PPSP au Canada.

3. OBJECTIF

L'objectif du présent travail est d'obtenir des analyses chimiques de haute qualité de 178 PPSP dans des influents bruts, des effluents traités, des boues brutes et des biosolides traités provenant d'UTEU sélectionnées au Canada, dans le cadre d'un programme de surveillance de l'occurrence et du devenir de substances chimiques dans des eaux usées municipales.

4. DÉFINITIONS/ACRONYMES

No CAS	Numéro dans le registre du Chemical Abstract Service (www.cas.org)
Trimestre	Le Canada définit les trimestres de la manière suivante : 1 ^{er} trimestre 1 ^{er} avril au 30 juin 2 ^{ème} trimestre 1 ^{er} juillet au 30 septembre

	3 ^{ème} trimestre 1 ^{er} octobre au 31 décembre 4 ^{ème} trimestre 1 ^{er} janvier au 31 mars
Limite de déclaration (LD)	Limite de détection estimée ou limite de dosage estimée tel que décrit dans les méthodes 1613B et 1668A/C de l'Environmental Protection Agency des États-Unis : 3 fois le rapport signal sur bruit pour le composé ciblé, converti en une concentration équivalente dans l'échantillon, ou la concentration équivalant à l'étalon de plus faible concentration, la concentration la plus élevée étant retenue.

5. PORTÉE DU TRAVAIL

5.1 Résumé

L'autorité technique fournira un plan d'échantillonnage trimestriel à l'entrepreneur dans la semaine suivant l'attribution du contrat, plan qui sera actualisé sur une base trimestrielle. Le plan d'échantillonnage sera utilisé pour déterminer les quantités et les types de contenants d'échantillonnage et de contenants d'expédition à fournir à l'entrepreneur, voir les détails ci-après.

L'entrepreneur recevra des échantillons composites sur 24 heures de volumes égaux d'eaux usées et des échantillons instantanés de solides pendant 3 jours consécutifs, provenant de jusqu'à 16 usines de traitement des eaux usées au Canada, par an.

Généralement, on prélèvera des échantillons dans deux UTEU lors de chaque déplacement, qui auront lieu entre avril et novembre de chaque année. Les échantillons seront expédiés (port payé) par l'autorité technique à l'entrepreneur les mardis, mercredis et jeudis après-midis pour une livraison le lendemain. Le nombre maximal d'échantillons expédiés par déplacement sera de 12 échantillons d'eaux usées et de 12 échantillons de solides par substance.

Le programme de surveillance des eaux usées comprend tous les PPSP, sur une base de rotation, c.-à-d. que tous les composés ne seront pas analysés chaque année.

5.2 Description des échantillons

Les effluents d'eaux usées traités peuvent contenir jusqu'à 60 mg/L de solides en suspension, suivant le type de traitement. Les influents d'eaux usées brutes peuvent contenir jusqu'à 200 mg/L de solides en suspension. Tous les résultats pour les échantillons d'influent et d'effluent d'eaux usées doivent être rapportés sur une base de masse/volume (p. ex. ng/L ou µg/L).

Les échantillons de boues brutes et de biosolides traités peuvent contenir de 2 à 30 % de solides et de 50 à 75 % de matière organique. Les solides constituent la phase importante de ces échantillons. En conséquence, si une séparation de phase est nécessaire pour la préparation et l'extraction de l'échantillon, l'entrepreneur devra analyser la phase solide. Tous les résultats pour les échantillons de boues brutes et de biosolides traités doivent être rapportés sur une base de masse/masse de matière sèche (p. ex. ng/g ou µg/g).

5.3 Protocole d'échantillonnage

L'entrepreneur doit fournir un protocole d'échantillonnage pour la collecte des échantillons d'eaux usées et de boues/biosolides. Ce protocole doit spécifier le type de contenant à utiliser pour la collecte des échantillons et le volume d'échantillon requis pour satisfaire aux limites de déclaration stipulées dans le

tableau 1, ainsi que les exigences en matière de conservation afin d'assurer l'intégrité de l'échantillon lors du transit.

5.4 Formulaires de soumission

L'entrepreneur doit fournir des formulaires de soumission pour la collecte des échantillons d'eaux usées et de solides. Les formulaires de soumission doivent comprendre les champs suivants : nom du projet; nom du client; adresse et numéro de téléphone; numéro d'identification de l'échantillon du client; matrice; date du prélèvement; type de contenant; analyses requises; expédié le ; reçu le.

5.5 Contenants

L'entrepreneur doit fournir les contenants d'échantillonnage (p. ex. bouteilles ou flacons) et les contenants d'expédition (p. ex. glacières), dans le cadre de son contrat. Le nombre de contenants et de glacières dépendra des exigences sur le type de contenant et le volume d'échantillon, tel que décrit dans le protocole d'échantillonnage de l'entrepreneur. Tous les contenants d'échantillonnage et d'expédition seront livrés à l'autorité technique.

5.6 Analyses

Le travail comprend l'analyse et le rapport des concentrations de 178 PPSP dans des influents bruts, des effluents traités, des boues brutes et des biosolides traités. Les composés à analyser sont donnés dans le tableau 1. L'entrepreneur doit suivre des méthodes d'analyse validées, basées sur la méthode 1694 de l'Environmental Protection Agency des États-Unis (EPA), intitulée « Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS » (https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/method_1694_2007.pdf). Toute modification maison apportée à cette méthode doit être documentée et doit soit (1) n'avoir aucun effet négatif sur la précision ou l'exactitude, soit (2) améliorer la précision et/ou l'exactitude de la méthode. Pour l'analyse des composés en gris du tableau 1, l'entrepreneur doit être accrédité par la Canadian Association for Laboratory Accreditation (CALA).

Les méthodes d'analyse de l'entrepreneur doivent avoir des limites de déclaration (LD) égales ou inférieures à celles rapportées dans le tableau 1 pour chaque composé, et pour ces méthodes on doit se servir à des fins de dosage, au minimum, des étalons de remplacement donnés dans ce tableau.

Le travail comprend aussi un traitement de déconjugation des échantillons d'eaux usées et de boues/biosolides. L'entrepreneur doit diviser tous les échantillons et traiter une partie de chaque échantillon avec une quantité suffisante d'agent de déconjugaison en présence d'un indicateur conjugué qui permettra de confirmer une déconjugaison complète. On analyse ensuite les PPSP dans les échantillons déconjugués. L'objectif de ce traitement est de déterminer si les échantillons renferment une proportion significative de PPSP sous forme conjuguée. L'entrepreneur doit fournir une procédure détaillée et la preuve du succès de sa méthode de déconjugation.

Tableau 1 : 178 produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSP) devant être surveillés dans des influents d'eaux usées, des effluents, des boues et des biosolides

Nom	N° CAS	Limite de déclaration requise dans les eaux usées (ng/L)	Limite de déclaration requise dans les boues/biosolides	Étalon de remplacement pour le dosage
-----	--------	--	---	---------------------------------------

			(ng/g)	
1,7-Diméthylxanthine (paraxanthine)	611-59-6	1000	100	
10-Hydroxy-amitriptyline		10	10	
2-Hydroxy-ibuprofène	51146-55-5	1000	500	
4-Épianhydrochlorotétracycline	158018-53-2	1000	500	
4-Épianhydrotétracycline	4465-65-0	500	100	
4-Épichlorotétracycline	14297-93-9	100	50	
4-Epioxytétracycline	14206-58-7	50	50	
4-Épitétracycline	23313-80-6	100	50	
Acétaminophène	103-90-2	5000	1000	¹³ C2- ¹⁵ N-Acétaminophène
Albutérol	18559-94-9	10	10	D3-Albutérol
Alprazolam	28981-97-7	10	10	D5-Alprazolam
Amitriptyline	50-48-6	10	10	D6-Amitriptyline
Amlodipine	88150-42-9	50	10	
Amphétamine	300-62-9	50	10	D5-Amphétamine
Amsacrine	51264-14-3	10	10	
Anhydrochlorotétracycline	4497-08-9	500	100	
Anhydrotétracycline	4496-85-9	500	50	
Aténolol	29122-68-7	100	10	D7-Aténolol
Atorvastatine	134523-00-5	50	10	
Azathioprine	446-86-6	50	100	¹³ C4-Azathioprine
Azithromycine	83905-01-5	50	100	
Benztropine	86-13-5	10	10	D3-Benztropine
Bêtaméthasone	378-44-9	100	10	
Bupropion	31677-93-7	10	50	D9-Bupropion
Busulfan	55-98-1	100	500	D8-Busulfan
Carbadox	6804-07-5	50	10	
Carbamazépine	298-46-4	100	10	
Carmustine	154-93-8	500	5000	
Céfazoline	27164-46-1	1000	1000	¹³ C2, ¹⁵ N-Céfazoline
Céfotaxime	63527-52-6	500	500	
Cefprozil	92665-29-7	500	50	
Chlorambucil	305-03-3	100	100	
Chloramphénicol	56-75-7	5000	5000	
Chlortétracycline	57-62-5	100	10	
Cimétidine	51481-61-9	50	10	D3-Cimétidine
Ciprofloxacine	85721-33-1	100	100	¹³ C3- ¹⁵ N-Ciprofloxacine
Citalopram	59729-33-8	500	100	D6-Citalopram
Clarithromycine	81103-11-9	100	10	
Clinafloxacine	105956-97-6	100	100	
Clonidine	4205-90-7	100	10	D4-Clonidine
Clopidogrel	113665-84-2	10	10	D3-Clopidogrel
Clopidogrel acide	144457-28-3	10	10	D4-Clopidogrel acide
Clotrimazole	23593-75-1	10	50	D5-Clotrimazole
Cloxacilline	61-72-3	100	10	
Codéine	76-57-3	100	10	D6-Codéine
Colchicine	64-86-8	100	100	D6-Colchicine
Cyclophosphamide	50-18-0	50	50	D4-Cyclophosphamide
Cyclosporine A	59865-13-3	100	100	
Cyclosporine E	63798-73-2	100	100	
Daunorubicine	20830-81-3	100	500	¹³ C-D3-Daunorubicine
Décoquinat	18507-89-6	10	10	D5-Décoquinat
Déhydronifédipine	67035-22-7	100	10	

Déméclocycline	127-33-3	100	50	
Desméthyltiliazem		10	10	
Acide diatrizoïque	117-96-4	500	500	Acide D6-diatrizoïque
Diazépam	439-14-5	10	10	D5-Diazépam
Diclofénac	15307-86-5	10	50	¹³ C6-Diclofénac
Digoxigénine	1672-46-4	1000	100	
Digoxine	20830-75-5	100	50	
Diltiazem	42399-41-7	10	10	
Diphénhydramine	58-73-1	10	10	
Doxorubicine	23214-92-8	1000	5000	
Doxycycline	564-25-0	100	50	
Drospirénone	67392-87-4	500	1000	¹³ C3-Drospirénone
Énalapril	75847-73-3	50	10	D5-Énalapril
Enrofloxacin	93106-60-6	50	10	
Éprosartan	13304-01-4	10	10	D3-Éprosartan
Érythromycine	114-07-8	10	10	¹³ C2-Érythromycine-H2O
Étoposide	33419-42-0	100	100	D3-Étoposide
Fénofibrate	49562-28-9	10	10	D6-Fénofibrate
Acide fénofibrique	42017-89-0	10	10	Acide D6-fénofibrique
Fluméquine	42835-25-6	50	10	
Fluocinonide	356-12-7	100	50	
Fluoxétine	54910-89-3	10	10	D5-Fluoxétine
Propanoate de fluticasone	80474-14-2	50	10	
Furosémide	54-31-9	500	100	
Gabapentine	60142-96-3	100	50	D4-Gabapentine
Gemfibrozil	25812-30-0	50	10	D6-Gemfibrozil
Glipizide	29094-61-9	50	10	D11-Glipizide
Glyburide	10238-21-8	50	10	D3-Glyburide
Griséofulvine	126-07-8	100	100	
Hydrochlorothiazide	58-93-5	100	50	
Hydrocodone	125-29-1	1000	100	D3-Hydrocodone
Hydrocortisone	50-23-7	1000	500	D4-Hydrocortisone
Ibuprofène	15687-27-1	500	100	¹³ C3-Ibuprofène
Iopamidol	60166-93-0	1000	1000	D8-Iopamidol
Iopromide	73334-07-3	50	100	D3-Iopromide
Irbésartan	138402-11-6	10	10	D7-Irbésartan
Isochlortétracycline	514-53-4	50	10	
Lamotrigine	84057-84-1	50	50	¹³ C3-Lamotrigine
2- <i>N</i> -Glucuronide de la lamotrigine	133310-19-7	10	10	
Lincomycine	154-21-2	50	10	
Loméfloxacine	98079-51-7	50	10	
Lomustine	13010-47-4	500	1000	
Maduramicine	79356-08-4	10	10	
<i>m</i> -Chlorophénylpipérazine	13078-15-4	10	10	D8- <i>m</i> -Chlorophénylpipérazine
Méchloréthamine	55-86-7	100	100	
Médroxyprogestérone	71-58-9	100	100	Acétate de D6-médroxyprogestérone
Acétate de mélangestrol	2919-66-6	10	10	Acétate de D3-mélangestrol
Melphalan	148-82-3	1000	5000	D8-Melphalan
Méprobamate	57-53-4	50	10	
Metformine	657-24-9	1000	100	D6-Metformine
Méthylprednisolone	83-43-2	500	100	D2-Méthylprednisolone
Métoprolol	51384-51-1	50	10	D7-Métoprolol
Métronidazole	443-48-1	100	100	D4-Métronidazole

Miconazole	22916-47-8	50	10	
Minocycline	10118-90-8	500	500	
Moxifloxacin	151096-09-2	100	500	¹³ C-D3-Moxifloxacin
Mycophenolate mofetil	128794-94-5	10	10	D4-Mycophenolate mofetil
Acide mycophénolique	24280-93-1	50	10	Acide D3-mycophénolique
Naproxène	22204-53-1	100	10	¹³ C-D3-Naproxène
Noréthindrone	68-22-4	1000	1000	D6-Noréthindrone
Norfloxacin	70458-96-7	100	100	
Norfluoxétine	126924-38-7	50	10	D5-Norfluoxétine
Norgestimate	35189-28-7	100	10	
Norquétiapine		10	10	
Norverapamil	67018-85-3	10	10	
Ofloxacin	82419-36-1	50	50	
Ormétoprim	6981-18-6	100	10	
Oxacilline	66-79-5	100	50	
Oxazépam	604-75-1	100	500	D5-Oxazépam
Acide oxolinique	14698-29-4	50	50	
Oxycodone	76-42-6	50	10	D6-Oxycodone
Oxytétracycline	79-57-2	100	10	
Paroxétine	61869-08-7	50	10	D6-Paroxétine
Pénicilline G	61-33-6	50	10	
Pénicilline V	87-08-1	100	10	
Phénobarbital	50-06-6	100	100	
Phényltoïne	57-41-0	100	100	
Pravastatine	81131-70-6	100	10	D3-Pravastatine
Prednisolone	50-24-8	100	50	
Prednisone	53-03-2	500	100	
Prométhazine	60-87-7	10	10	D4-Prométhazine
Propoxyphène	469-62-5	10	10	D5-Propoxyphène
Propranolol	525-66-6	50	10	D7-Propranolol
Quétiapine	111974-69-7	10	10	D8-Quétiapine
Ramipril	87333-19-5	10	10	D5-Ramipril
Ramiprilate	87269-97-4	50	10	D5-Ramiprilat
Ranitidine	66357-35-5	50	10	
Rosuvastatine	287714-41-4	500	500	D6-Rosuvastatine
Roxithromycine	80214-83-1	10	10	
Sarafloxacin	98105-99-8	100	50	
Sertraline	79617-96-2	10	10	
Simvastatine	79902-63-9	100	50	
Streptozocine	18883-66-4	100	100	
Sucralose		50	50	D6-Sucralose
Sulfachloropyridazine	80-32-0	50	10	
Sulfadiazine	68-35-9	50	10	
Sulfadiméthoxine	122-11-2	50	10	
Sulfamérazine	127-79-7	50	10	
Sulfaméthazine	57-68-1	100	50	¹³ C6-Sulfaméthazine
Sulfaméthizole	144-82-1	50	10	
Sulfaméthoxazole	723-46-6	50	10	¹³ C6-Sulfaméthoxazole
Sulfanilamide	63-74-1	100	50	
Sulfathiazole	72-14-0	50	10	
Tamoxifène	10540-29-1	10	10	D5-Tamoxifène
Telmisartan	144701-48-4	10	10	D3-Telmisartan
Téniposide	29767-20-2	100	100	

Tétracycline	60-54-8	50	10	
Théophylline	58-55-9	1000	500	¹³ C1- ¹⁵ N2-Théophylline
Thiabendazole	148-79-8	50	10	D6-Thiabendazole
Tilmicosine	108050-54-0	10	10	
Topiramate	97240-79-4	10	10	D12-Topiramate
Trazadone	19794-93-5	10	10	D6-Trazodone
Trenbolone	10161-33-8	50	10	
Acétate de trenbolone	10161-33-8	10	10	
Triamtèrene	396-01-0	10	10	
Triclocarban	101-20-2	50	50	¹³ C6-Triclocarban
Triclosan	3380-34-5	100	100	¹³ C12-Triclosan
Triméthoprim	738-70-5	50	10	¹³ C3-Triméthoprim
Tylosine	1401-69-0	50	10	
Valsartan	137862-53-4	100	10	
Venlafaxine	93413-69-5	50	50	D6-Venlafaxine
Vérapamil	52-53-9	10	10	
Virginiamycine	11006-76-1	500	50	
Warfarine	81-81-2	100	10	D5-Warfarine
Zalcitabine	7481-89-2	100	100	
Zidovudine	30516-87-1	500	1000	D3-Zidovudine

L'entrepreneur doit communiquer par courriel à l'autorité technique toute situation anormale ayant trait à l'intégrité de l'échantillon ou à des défis analytiques, dans les trois jours ouvrables suivant la découverte d'une telle situation.

5.7 Stockage et élimination

L'entrepreneur doit respecter la durée maximale de détention d'un échantillon et les conditions de stockage stipulées dans la méthode d'analyse.

5.8 Assurance de la qualité/contrôle de la qualité (AQ/CQ)

Les échantillons doivent être analysés par lots, chaque lot contenant un blanc de méthode, un blanc dopé et un réplicat. Ces éléments d'AQ/CQ doivent représenter 10 % ou plus de chaque lot, c.-à-d. que chaque lot de 10 échantillons ou plus doit contenir un blanc, un blanc dopé et un réplicat. Aucune correction ni soustraction pour tenir compte du blanc ne doit être faite.

Les duplicats de terrain et les blancs d'équipement soumis par ECCC seront considérés comme des échantillons. Les analyses de blancs de méthode, de blancs dopés et de réplicats de laboratoire seront faites dans le cadre du programme d'AQ/CQ de l'entrepreneur et ne seront pas considérés comme des échantillons soumis.

Les données brutes du laboratoire, les chromatogrammes et toutes les notes de laboratoire pertinentes doivent être conservés par l'entrepreneur au moins 36 mois après la soumission des résultats des échantillons. Les données brutes doivent comprendre les chromatogrammes et des tableaux sur l'étalonnage de l'équipement, dont des vérifications de la linéarité, de la résolution et de la sensibilité avec la date et l'heure de l'analyse et la preuve que les spécifications d'AQ/CQ ont été satisfaites, les masses des aliquotes, les volumes, les teneurs en solides en suspension et en eau de tous les échantillons, y compris les analyses originales et les ré-analyses, les dilutions, et tout autre détail sur la procédure d'analyse.

L'entrepreneur fournira des renseignements sur les procédures d'échantillonnage, les calendriers de livraison, les résultats d'analyse imprévus et autres éventualités, sur demande de l'autorité technique.

5.9 Rapports

La confirmation de la soumission d'échantillons doit être faite à l'autorité technique par voie électronique dans les cinq jours ouvrables suivant la réception des échantillons.

Rapports sur les données d'analyse

Des rapports sur les données d'analyse doivent être communiqués à l'autorité technique dans les six (6) semaines suivant la réception des échantillons. Les rapports doivent inclure ce qui suit :

- concentration de chaque analyte dans les échantillons et les répliqués;
- concentration de chaque analyte dans le blanc de méthode;
- taux de récupération pour les blancs dopés;
- limite de déclaration pour chaque analyte;
- taux de récupération pour les composés de remplacement.

Tout problème relatif aux échantillons ou aux données, y compris les mesures correctives prises et les explications pour les données annotées, doit être documenté dans les rapports sur les données d'analyse.

Rapport final

Le rapport final doit inclure le nom du projet, le nom du site d'échantillonnage, la date de réception de l'échantillon, la température de l'échantillon lors de la réception, les conventions pour les rapports et les qualificatifs du laboratoire, les notes d'AQ/CQ, une discussion sur les analyses, un tableau de corrélation donnant les identificateurs d'échantillon du client et de l'entrepreneur, ainsi que les rapports d'analyse pour chaque échantillon et chaque substance.

6. ENVIRONNEMENT TECHNIQUE

Les rapports de données doivent être fournis sous forme de chiffré, Microsoft Excel ou format équivalent compatible. Les rapports de données doivent être faits par site d'échantillonnage, c.-à-d. par UTEU. Les rapports de données finals doivent être fournis en format PDF, avec une lettre de présentation en format Microsoft Word signée par la personne ayant fait l'analyse. Les rapports devraient être soumis électroniquement à l'autorité technique.

7. LANGUE DE TRAVAIL

Toute communication écrite ou verbale se fera en anglais.

8. PRODUITS LIVRABLES

Les produits livrables pour la présente demande seront les résultats des analyses, y compris les rapports d'AQ/CQ.

- | | |
|-------------------------------|--|
| • Protocole d'échantillonnage | dans la semaine suivant l'attribution du contrat |
| • Formulaire de soumission | dans la semaine suivant l'attribution du contrat |
| • Contenus à échantillon | suivant le plan trimestriel d'échantillonnage |
| • Rapports sur les analyses | dans les six semaines suivant la réception des échantillons |
| • Rapport final | dans les quatre semaines suivant les rapports sur les analyses |

9. LIEU DU TRAVAIL/DÉPLACEMENT

Le travail sera réalisé dans les installations de l'entrepreneur. Le représentant de l'entrepreneur peut devoir se rendre au Centre canadien des eaux intérieures, 867 Lakeshore Road à Burlington (ON), une fois par an afin de faire des mises à jour et de présenter les résultats, y compris tout problème technique.