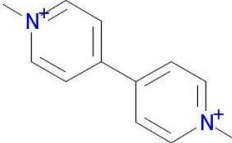


PARAQUAT – N° CAS : 4685-14-7

Le paraquat est une substance active à effet herbicide (inhibiteur photosynthétique).

IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE

Substance chimique	Paraquat
Synonymes	Paraquat ion 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium
Numéro CAS	4685-14-7
Formule moléculaire	C ₁₂ H ₁₄ N ₂
Code SMILES	<chem>Cn1(Cl)ccc(cc1)c2ccn(Cl)(C)cc2</chem>
Structure moléculaire	

EVALUATIONS EXISTANTES ET INFORMATIONS REGLEMENTAIRES

Evaluations existantes	Dossier européen d'évaluation des risques dans le contexte de la Directive 91/414/EEC (E.C., 2003).
Phrases de risque et classification	Le paraquat n'est inscrit ni à l'Annexe I de la Directive 67/548/CEE (C.E., 1967), ni à l'Annexe VI du Règlement (CE) No 1272/2008 (C.E., 2008)
Effets endocriniens	Le paraquat est cité dans la stratégie communautaire concernant les perturbateurs endocriniens (E.C., 2004) comme substance pour laquelle il n'existe pas suffisamment d'information pour une classification comme perturbateur endocrinien. Il était précisé dans le rapport précédent pour l'établissement d'une liste de substances prioritaires pour leur évaluation comme perturbateur endocrinien (Groshart et Okkerman, 2000) que le paraquat est une substance non persistante mais produite à fort tonnage (High Production Chemical).
Critères PBT / POP	La substance n'est pas listée parmi les substances évaluées comme PBT/vPvB ¹ (C.E., 2006) ou POP ² (PNUE, 2001).
Normes de qualité existantes	<u>Canada</u> : critère de qualité pour la protection de l'environnement aquatique = 10 µg/L (ETOX, 2011 ³)
Mesure de restriction	Cette substance a fait l'objet d'une évaluation dans le cadre de la Directive 91/414/CEE (E.C., 2003), le Royaume-Uni étant l'Etat membre rapporteur. Suite à la Directive 2003/112/EC du 1 ^{er} décembre 2003, le paraquat n'est plus inclus à l'Annexe I de la Directive 91/414/CEE et un rapport finalisé est disponible sur le site internet de la Commission Européenne (E.C., 2003).
Substance(s) associée(s)	-

¹ Les PBT sont des substances persistantes, bioaccumulables et toxiques et les vPvB sont des substances très persistantes et très bioaccumulables. Les critères utilisés pour la classification des PBT sont ceux fixés par l'Annexe XIII du règlement n° 1907/2006 (REACH).

² Les Polluants Organiques Persistants (POP) sont des substances persistantes (aux dégradations biotiques et abiotiques), fortement liposolubles (et donc fortement bioaccumulables), et volatiles (et peuvent donc être transportées sur de longues distances et être retrouvée de façon ubiquitaire dans l'environnement). Les critères utilisés pour la classification POP sont ceux fixés par l'Annexe 5 de la Convention de Stockholm placée sous l'égide du PNUE (Programme des Nations Unies pour l'Environnement).

³ Les données issues de cette source (<http://webetox.uba.de/webETOX/index.do>) ne sont données qu'à titre indicatif ; elles n'ont donc pas fait l'objet d'une validation par l'INERIS.

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

	Valeurs	Source
Poids moléculaire [g/mol]	186.3	E.C., 2003
Hydrosolubilité [mg/L]	620 000 (20°C, pH 7.2)	E.C., 2003
Pression de vapeur [Pa]	< 10 ⁻⁵ à 25°C	E.C., 2003
Constante de Henry [Pa.m ³ /mol]	4 10 ⁻¹²	E.C., 2003
Log du coefficient de partage Octanol-eau (log Kow)	-4.5	E.C., 2003
Coefficient de partage carbone organique-eau (Koc) [L/kg]	8 400 à 40.10 ⁶ (dépend de la teneur en argiles)	E.C., 2003
Constante de dissociation (pKa)	D'après sa structure moléculaire, la substance n'est pas susceptible de se dissocier en milieu aqueux.	E.C., 2003

COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT

PERSISTANCE

		Source
Hydrolyse	Le paraquat est résistant à l'hydrolyse à pH 5, 7 et 9 d'après des tests réalisés sur 30 jours, à 25°C et 40°C.	E.C., 2003
Photolyse	Le paraquat est résistant à la photolyse dans l'eau à pH 7 lorsqu'exposé à une luminosité équivalente à celle de la Floride en été pendant 37 jours.	E.C., 2003
Biodégradabilité	La biodégradabilité facile n'a pas été étudiée.	E.C., 2003

DISTRIBUTION DANS L'ENVIRONNEMENT

		Source
Adsorption	Le potentiel d'accumulation du paraquat dans le sédiment est important.	US-EPA, 2008
Volatilisation	D'après la faible valeur de la constante de Henry ($< 10^{-5}$ Pa.m ³ /mol à 25°C), la volatilisation du paraquat depuis la phase aqueuse est peu probable.	E.C., 2003
Bioaccumulation/ Biomagnification	Le log K _{OW} étant de - 4.5 à 20°C, il ne semble pas pertinent d'étudier de manière plus approfondie les capacités de bioconcentration de la substance.	E.C., 2003
	Un BCF de 0.28 est utilisé dans la détermination des normes de qualité. Le document guide technique européen pour la dérivation des NQE recommande l'utilisation des valeurs par défaut suivantes pour ce qui est de la prise en compte de la biomagnification : BMF₁ = BMF₂ = 1.	US-EPA, 2008

ECOTOXICITE ET TOXICITE

ORGANISMES AQUATIQUES

Dans les tableaux ci-dessous, sont reportés pour chaque taxon uniquement les résultats des tests d'écotoxicité montrant la plus forte sensibilité à la substance. Toutes les données présentées ont fait l'objet d'un examen collectif européen dans le cadre de la Directive 91/414/CE (E.C., 2003), elles n'ont donc pas fait l'objet de validation supplémentaire.

Ces résultats d'écotoxicité sont principalement exprimés sous forme de NOEC (*No Observed Effect Concentration*), concentration sans effet observé, d'EC₁₀ concentration produisant 10% d'effets et équivalente à la NOEC, ou de EC₅₀, concentration produisant 50% d'effets. Les NOEC sont principalement rattachées à des tests chroniques, qui mesurent l'apparition d'effets sub-létaux à long terme, alors que les EC₅₀ sont plutôt utilisées pour caractériser les effets à court terme.

ECOTOXICITE

Les tableaux ci-dessous répertorient les données d'écotoxicité jugées pertinentes pour notre étude.

L'écotoxicité de l'ensemble des métabolites testés dans le dossier européen d'évaluation des risques étant inférieure à celle du composé parent, les résultats obtenus pour les métabolites ne sont pas présentés ci-dessous.

ECOTOXICITE AQUATIQUE AIGUË

Organisme		Espèce	Critère d'effet	Valeur [mg/L]	Source
Algues & plantes aquatiques	Eau douce	<i>Navicula pelliculosa</i>	EC ₅₀ (96h)	0.00023	E.C., 2003
		<i>Lemna gibba</i>	EC ₅₀ (14d)	0.037	E.C., 2003
	Milieu marin	<i>Skeletonema costatum</i>	EC ₅₀ (96h)	2.8	US-EPA, 2009
Invertébrés	Eau douce	<i>Daphnia</i>	EC ₅₀ (48h)	4.4	E.C., 2003
	Milieu marin	Pas d'information disponible			
	Sédiment	Pas d'information disponible			
Poissons	Eau douce	<i>Onchorhynchus mykiss</i>	LC ₅₀ (96h)	19	E.C., 2003
	Milieu marin	Pas d'information disponible			

ECOTOXICITE AQUATIQUE CHRONIQUE

Organisme		Espèce	Critère d'effet	Valeur [mg/L]	Source
Algues & plantes aquatiques	Eau douce	Pas d'information disponible			
	Milieu marin	Pas d'information disponible			
Invertébrés	Eau douce	<i>Daphnia magna</i>	NOEC (14-21 d)	0.12	E.C., 2003
	Milieu marin	Pas d'information disponible			
	Sédiment	<i>Chironomus riparius</i>	NOEC (21d)	100 mg/kg 0.367 mg/l	E.C., 2003
Poissons	Eau douce	Pas d'information disponible			
	Milieu marin	Pas d'information disponible			

NORMES DE QUALITE POUR LA COLONNE D'EAU

Les normes de qualité pour les organismes de la colonne d'eau sont calculées conformément aux recommandations du guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C., 2011). Elles sont obtenues en divisant la plus faible valeur de NOEC ou d'EC₅₀ valide par un facteur d'extrapolation (AF, *Assessment Factor*).

La valeur de ce facteur d'extrapolation dépend du nombre et du type de tests pour lesquels des résultats valides sont disponibles. Les règles détaillées pour le choix des facteurs sont données dans le guide technique européen (E.C., 2011).

En ce qui concerne les organismes marins, selon le projet guide technique pour la détermination de normes de qualité environnementale (E.C., 2011), la sensibilité des espèces marines à la toxicité des substances organiques peut être considérée comme équivalente à celle des espèces dulçaquicoles, à moins qu'une différence ne soit montrée.

Néanmoins, le facteur d'extrapolation appliqué pour déterminer les normes de qualité pour le milieu marin doit prendre en compte les incertitudes additionnelles telles que la sous-représentation des taxons clés et une diversité d'espèces plus complexe en milieu marin.

- **Moyenne annuelle (AA-QS_{water_eco} et AA-QS_{marine_eco}) :**

Une concentration annuelle moyenne est déterminée pour protéger les organismes de la colonne d'eau d'une possible exposition prolongée.

Pour le paraquat, on dispose de données aiguës pour trois niveaux trophiques. En chronique en revanche, des données sont disponibles uniquement pour les invertébrés (*Daphnia* et *Chironomus*). Il apparaît clairement au vu des données aiguës que les algues représentent le taxon le plus sensible parmi ceux testés. L'AA-QS_{water_eco} doit donc être calculée à partir de la plus faible des données aiguës, soit l'EC₅₀ (96h) de 0,00023 mg/L obtenue sur *Navicula pelliculosa*, en lui appliquant, conformément au guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C., 2011), un facteur d'extrapolation de 1000 :

$$AA-QS_{water_eco} = 0.00023 / 1000 = 2.3 \cdot 10^{-7} \text{ mg/L, soit}$$

$$AA-QS_{water_eco} = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ } \mu\text{g/L}$$

En ce qui concerne les organismes marins, une seule donnée aiguë est disponible pour les algues. Pour les mêmes raisons que celles évoquées pour le compartiment eau douce et conformément au guide technique européen (E.C., 2011), la norme de qualité sera déterminée en appliquant un facteur de sécurité de 10 000 sur la plus faible donnée aiguë, soit l'EC₅₀ (96h) de 0,00023 mg/L obtenue sur *Navicula pelliculosa* :

$$AA-QS_{marine_eco} = 0.00023 / 10\ 000 = 2.3 \cdot 10^{-8} \text{ mg/L, soit}$$

$$AA-QS_{marine_eco} = 23 \cdot 10^{-6} \text{ } \mu\text{g/L}$$

- **Concentration Maximum Acceptable (MAC et MAC_{marine}) :**

La concentration maximale acceptable est calculée afin de protéger les organismes de la colonne d'eau de possibles effets de pics de concentrations de courtes durées (E.C., 2011).

Pour le paraquat on dispose de données aiguës pour trois niveaux trophiques. Selon le document guide technique pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C., 2011), pour cet herbicide dont le mode d'action est connu et pour lequel des essais sont disponibles pour le taxon le plus sensible (algues et plantes aquatiques), un facteur d'extrapolation de 10 est appliqué sur la plus faible donnée disponible (EC₅₀ de 0.00023 mg/L obtenue sur *Navicula pelliculos*) pour calculer la MAC :

$$MAC = 0.00023 / 10 = 2.3 \cdot 10^{-5} \text{ mg/L, soit}$$

$$MAC = 0.023 \text{ } \mu\text{g/L}$$

En ce qui concerne les organismes marins, une seule donnée aigue est disponible pour les algues. Pour les mêmes raisons que celles évoquées pour le compartiment eau douce et conformément au guide technique pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C., 2010), un facteur d'extrapolation de 100 est appliqué sur la plus faible donnée aiguë disponible (EC₅₀ de 0.00023 mg/L obtenue sur *Navicula pelliculosa*) pour calculer la MAC_{marine} :

$$MAC_{marine} = 0.00023 / 100 = 2.3 \cdot 10^{-6} \text{ mg/L, soit}$$

$$MAC_{marine} = 0.0023 \text{ } \mu\text{g/L}$$

Proposition de norme de qualité pour les organismes de la colonne d'eau (eau douce)		
Moyenne annuelle [AA-QS _{water_eco}]	0.23 10 ⁻³	μg/L
Concentration Maximum Acceptable [MAC]	0.023	μg/L
Proposition de norme de qualité pour les organismes de la colonne d'eau (eau marine)		
Moyenne annuelle [AA-QS _{marine_eco}]	23 10 ⁻⁶	μg/L
Concentration Maximum Acceptable [MAC _{marine_eco}]	0.0023	μg/L

VALEUR GUIDE DE QUALITE POUR LE SEDIMENT (QS_{SED} ET QS_{SED-MARIN})

Un seuil de qualité dans le sédiment est nécessaire (i) pour protéger les espèces benthiques et (ii) protéger les autres organismes d'un risque d'empoisonnement secondaire résultant de la consommation de proies provenant du benthos. Les principaux rôles des normes de qualité pour les sédiments sont de :

1. Identifier les sites soumis à un risque de détérioration chimique (la norme sédiment est dépassée)
2. Déclencher des études pour l'évaluation qui peuvent conduire à des études plus poussées et potentiellement à des programmes de mesures
3. Identifier des tendances à long terme de la qualité environnementale (Art. 4 Directive 2000/60/CE) (C.E., 2000).

Les valeurs guides de qualité pour les organismes benthiques (QS_{sed} et QS_{sed marin}) sont calculées conformément aux recommandations du guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C., 2011). Elles sont obtenues en divisant la plus faible valeur de NOEC ou d'EC₅₀ valide par un facteur d'extrapolation (AF, *Assessment Factor*).

La valeur de ce facteur d'extrapolation dépend du nombre et du type de tests sur les organismes benthiques pour lesquels des résultats valides sont disponibles. Les règles détaillées pour le choix des facteurs sont données dans le guide technique européen (E.C., 2011).

Pour le paraquat, un essai de 21 jours réalisé sur *Chironomus riparius* est disponible. La NOEC obtenue est de 100 mg/kg.

Pour déterminer la norme de qualité pour les organismes benthiques d'eau douce (QS_{sed}), un facteur d'extrapolation de 100 est appliqué sur cette NOEC (E.C., 2006). On obtient donc :

$$QS_{sed} = 100/100 = 1 \text{ mg/kg}_{sed \text{ poids sec, soit}}$$

$$QS_{sed} = 1000 \text{ } \mu\text{g/kg}_{sed \text{ poids sec}}$$

Pour déterminer la norme de qualité pour les organismes benthiques marins ($QS_{\text{sed marine}}$), conformément au guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C., 2011), un facteur d'extrapolation de 1000 est appliqué sur la NOEC disponible (E.C., 2006). On obtient donc :

$$QS_{\text{sed marine}} = 100/1000 = 0.1 \text{ mg/kg}_{\text{sed poids sec}}$$

$$QS_{\text{sed marine}} = 100 \text{ } \mu\text{g/kg}_{\text{sed poids sec}}$$

La conversion de la $QS_{\text{sed poids sec}}$ à la concentration correspondante en poids humide peut être estimée en tenant compte du facteur de conversion suivant :

$$\frac{RHO_{\text{sed}}}{F_{\text{solide}_{\text{sed}}} * RHO_{\text{solide}}} = \frac{1300}{500} = 2.6$$

Avec :

$F_{\text{solide}_{\text{sed}}}$: fraction volumique en solide dans les sédiments en [$\text{m}^3_{\text{solide}}/\text{m}^3_{\text{susp}}$]. En l'absence d'une valeur exacte, la valeur générique proposée par le document guide technique européen (E.C., 2011) est utilisée : $0.2 \text{ m}^3/\text{m}^3$.

RHO_{solide} : masse volumique de la partie sèche en [$\text{kg}_{\text{solide}}/\text{m}^3_{\text{solide}}$]. En l'absence d'une valeur exacte, la valeur générique proposée par le document guide technique européen (E.C., 2011) est utilisée : 2500 kg/m^3 .

Pour le paraquat, la concentration correspondante en poids humide est :

$$QS_{\text{sed poids humide}} = QS_{\text{sed poids sec}} / 2.6 = 385 \text{ } \mu\text{g/kg}_{\text{sed poids humide}}$$

$$QS_{\text{sed marine poids humide}} = QS_{\text{sed poids sec}} / 2.6 = 38.5 \text{ } \mu\text{g/kg}_{\text{sed poids humide}}$$

Proposition de valeur guide de qualité pour les sédiments (eau douce)	385	$\mu\text{g/kg}_{\text{sed poids humide}}$
	1000	$\mu\text{g/kg}_{\text{sed poids sec}}$
Proposition de valeur guide de qualité pour les sédiments (eau marine)	38	$\mu\text{g/kg}_{\text{sed poids humide}}$
	100	$\mu\text{g/kg}_{\text{sed poids sec}}$
Conditions particulières	Avec un K_{OC} de 8 400 à 40.10^6 L/kg et malgré un $\log Kow$ de -4,5, la mise en œuvre d'un seuil pour le sédiment peut être recommandée selon le projet de guide européen (E.C., 2011).	

EMPOISONNEMENT SECONDAIRE

Ce chapitre traite de la toxicité chronique induite par la substance sur les prédateurs *via* la consommation d'organismes aquatiques contaminés (appelés biote, i.e. poissons ou invertébrés vivant dans la colonne d'eau ou dans les sédiments). Il s'agit donc d'évaluer la toxicité chronique de la substance par la voie d'exposition orale uniquement.

Dans les tableaux ci-dessous, ne sont reportés pour chaque type de test que les résultats permettant d'obtenir les NOEC ou la valeur toxicologique de référence (VTR) les plus protectrices. N'ont été recherchés que des tests sur mammifères ou oiseaux exposés par voie orale (exposition par l'alimentation ou par gavage). Toutes les données présentées ont été validées.

Les résultats de toxicité sont principalement donnés sous forme de doses journalières : NOAEL (*No Observed Adverse Effect Level*), ou LOAEL (*Lowest Observed Adverse Effect Level*). NOAEL et

LOAEL sont exprimées en termes de quantité de substance administrée par unité de masse corporelle de l'animal testé, et par jour.

Pour calculer la norme de qualité liée à l'empoisonnement secondaire des prédateurs, il est nécessaire de connaître la concentration de substance dans le biote n'induisant pas d'effets observés pour les prédateurs (exprimée sous forme de NOEC). Il est possible de déduire une NOEC à partir d'une NOAEL grâce à des facteurs de conversion empiriques variables selon les espèces testées. Les facteurs utilisés ici sont ceux recommandés par le guide technique européen pour la détermination de normes de qualité (E.C., 2011). Les valeurs de ces facteurs de conversion dépendent de la masse corporelle des animaux et de leur consommation journalière de nourriture. Celles-ci peuvent donc varier d'une façon importante selon le niveau d'activité et le métabolisme de l'animal, la valeur nutritive de sa nourriture, etc. En particulier elles peuvent être très différentes entre un animal élevé en laboratoire et un animal sauvage.

Afin de couvrir ces sources de variabilité, mais aussi pour tenir compte des autres sources de variabilité ou d'incertitude (variabilité inter et intra-espèces, extrapolation du court terme au long terme, etc.) des facteurs d'extrapolation sont nécessaires pour le calcul de la $QS_{\text{biota_sec\ pois}}$. Les valeurs recommandées pour ces facteurs d'extrapolation sont données dans le guide technique européen (E.C., 2011). Un facteur d'extrapolation supplémentaire ($AF_{\text{dose-réponse}}$) est utilisé dans le cas où la toxicité a été établie à partir d'une LOAEL plutôt que d'une NOAEL.

ECOTOXICITE POUR LES VERTEBRES TERRESTRES

TOXICITE ORALE POUR LES MAMMIFERES

	Type de test	NOAEL ⁽¹⁾ [mg/kg _{corporel} /j]	Source	Facteur de conversion	NOEC [mg/kg _{biota}]
Toxicité sub-chronique et/ou chronique	Chien beagle Exposition 1 an Voie orale Pneumonie (fibrose interstitielle, infiltration cellulaire)	0.45	Kalinowski <i>et al.</i> , 1983 cité dans OMS IPCS, 2003	40	18
Toxicité sur la reproduction	La donnée reportée ci-dessus pour les effets chroniques est la plus faible.				

⁽¹⁾ NOAEL : No Observed Adverse Effect Level.

TOXICITE ORALE POUR LES OISEAUX

	Type de test	NOAEL/LOAEL ⁽¹⁾ [mg/kg _{corporel} /j]	Source	Facteur de conversion	NOEC [mg/kg _{biota}]
Toxicité sub-chronique et/ou chronique	Pas d'information disponible				
Toxicité pour la reproduction	Espèce, durée et effets non reportés. Test sur la reproduction	-	E.C., 2003	-	30

⁽¹⁾ NOAEL : No Observed Adverse Effect Level; LOAEL : Low Observed Adverse Effect Level

NORME DE QUALITE EMPOISONNEMENT SECONDAIRE (QS_{BIOTA_SEC POIS})

La norme de qualité pour l’empoisonnement secondaire (QS_{biota_sec pois}) est calculée conformément aux recommandations du guide technique européen (E.C., 2011). Elle est obtenue en divisant la plus faible valeur de NOEC valide par les facteurs d’extrapolation recommandés (E.C., 2011).

Pour le paraquat, un facteur de 90 est appliqué car la durée du test retenu (NOAEL de 0.45 sur le chien, soit une NOEC de 18 mg/kg_{biota}) est de un an. On obtient donc :

$$QS_{\text{biota_sec pois}} = 18 \text{ [mg/kg}_{\text{biota}}] / 90 = 0.2 \text{ mg/kg}_{\text{biota}} = 200 \text{ }\mu\text{g/kg}_{\text{biota}}$$

Cette valeur de norme de qualité pour l’empoisonnement secondaire peut être ramenée :

- à une concentration dans l’eau douce selon la formule suivante :

$$QS_{\text{water sp}} \text{ [}\mu\text{g/L]} = \frac{QS_{\text{biota_sec pois}} \text{ [}\mu\text{g/kg}_{\text{biota}}]}{BCF \text{ [L/kg}_{\text{biota}}] * BMF_1}$$

- à une concentration dans l’eau marine selon la formule suivante :

$$QS_{\text{marin sp}} \text{ [}\mu\text{g/L]} = \frac{QS_{\text{biota_sec pois}} \text{ [}\mu\text{g/kg}_{\text{biota}}]}{BCF \text{ [L/kg}_{\text{biota}}] * BMF_1 * BMF_2}$$

Avec :

BCF : facteur de bioconcentration,

BMF₁ : facteur de biomagnification,

BMF₂ : facteur de biomagnification additionnel pour les organismes marins.

Ce calcul tient compte du fait que la substance présente dans l’eau du milieu peut se bioaccumuler dans le biote. Il donne la concentration à ne pas dépasser dans l’eau afin de respecter la valeur de la norme de qualité pour l’empoisonnement secondaire déterminée dans le biote.

La bioaccumulation tient compte à la fois du facteur de bioconcentration (BCF, ratio entre la concentration dans le biote et la concentration dans l’eau) et du facteur de biomagnification (BMF, ratio entre la concentration dans l’organisme du prédateur en bout de chaîne alimentaire, et la concentration dans l’organisme de la proie au début de la chaîne alimentaire). En l’absence de valeurs mesurées pour le BMF₁ et le BMF₂, celles-ci peuvent être estimées à partir du BCF selon le guide technique européen (E.C., 2011).

Ce calcul n’est donné qu’à titre indicatif. Il fait en effet l’hypothèse qu’un équilibre a été atteint entre l’eau et le biote, ce qui n’est pas véritablement réaliste dans les conditions du milieu naturel. Par ailleurs il repose sur un facteur de bioaccumulation qui peut varier de façon importante entre les espèces considérées.

Pour le paraquat, un BCF de 0.28 et un BMF₁ = BMF₂ de 1 (cf. E.C., 2011) ont été retenus. On a donc :

$$QS_{\text{water sp}} = 200 \text{ [}\mu\text{g/kg}_{\text{biota}}] / (0.28 * 1) = 714 \text{ }\mu\text{g/L}$$

$$QS_{\text{marin sp}} = 200 \text{ [}\mu\text{g/kg}_{\text{biota}}] / (0.28 * 1 * 1) = 714 \text{ }\mu\text{g/L}$$

Proposition de norme de qualité pour l’empoisonnement secondaire des prédateurs	200	$\mu\text{g/kg}_{\text{biota}}$
valeur correspondante dans l’eau (douce et marine)	710	$\mu\text{g/L}$

SANTE HUMAINE

Ce chapitre traite de la toxicité chronique induite par la substance sur l'homme soit *via* la consommation d'organismes aquatiques contaminés, soit *via* l'eau de boisson.

Dans les tableaux ci-dessous, ne sont reportés pour chaque type de test que les résultats permettant d'obtenir les NOEC ou la valeur toxicologique de référence (VTR) les plus protectrices. Compte tenu du mode d'exposition envisagée, seuls les tests sur mammifères exposés par voie orale (dans l'alimentation ou par gavage) ont été recherchés.

Toutes les données présentées ont été validées.

Les résultats de toxicité sont principalement donnés sous forme de doses journalières : NOAEL (*No Observed Adverse Effect Level*), ou LOAEL (*Lowest Observed Adverse Effect Level*). NOAEL et LOAEL sont exprimées en termes de quantité de substance administrée par unité de masse corporelle de l'animal testé, et par jour.

TOXICITE

Pour l'évaluation des effets sur la santé humaine, seuls les résultats sur mammifères sont considérés comme pertinents. Contrairement à l'évaluation des effets pour les prédateurs, les effets de type cancérigène ou mutagène sont également pris en compte.

	Type de test	NOAEL/LOAEL ⁽²⁾ [mg/kg _{corporel} /j]	Source	Valeur toxicologique de référence (VTR) [µg/kg _{corporel} /j]
Toxicité sub-chronique et/ou chronique	Chien beagle Exposition 1 an Voie orale Pneumonie (fibrose interstitielle, infiltration cellulaire)	0.45 ⁽¹⁾	Kalinowski <i>et al.</i> , 1983 cité dans OMS IPCS, 2003	4.5 Facteur d'incertitude utilisé : - Intra espèces : 10 - Inter espèces : 10
Toxicité sur la reproduction	La donnée reportée ci-dessus pour les effets chroniques est la plus faible.			

(1) Cette étude a été choisie par l'OMS pour la détermination de la VTR (OMS IPCS, 2003). La VTR a été déterminée par l'INERIS (2009).

(2) NOAEL : No Observed Adverse Effect Level; LOAEL : Lowest Observed Adverse Effect Level

	Classement CMR	Source
Cancérogène	La substance n'est pas inscrite à l'Annexe VI du règlement (CE) No 1272/2008 et ne fait pas l'objet d'un classement pour la cancérogénèse.	C.E., 2008
Mutagène	La substance n'est pas inscrite à l'Annexe VI du règlement (CE) No 1272/2008 et ne fait pas l'objet d'un classement pour la mutagenèse.	C.E., 2008
Toxicité pour la reproduction	La substance n'est pas inscrite à l'Annexe VI du règlement (CE) No 1272/2008 et ne fait pas l'objet d'un classement pour la reproduction.	C.E., 2008

NORME DE QUALITE POUR LA SANTE HUMAINE VIA LA CONSOMMATION DES PRODUITS DE LA PECHE (QS_{BIOTA_HH})

La norme de qualité pour la santé humaine est calculée de la façon suivante (E.C., 2011) :

$$QS_{\text{biota hh}} [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}] = \frac{0.1 * VTR [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{corporel}}/\text{j}] * \text{poids corporel} [\text{kg}_{\text{corporel}}]}{\text{Cons. Journ. Moy.} [\text{kg}_{\text{biota}}/\text{j}]} * \frac{1}{F_{\text{sécurité}}}$$

Ce calcul tient compte de :

- un facteur correctif de 10% (soit 0.1) : la VTR donnée ne tient compte en effet que d'une exposition par voie orale, et pour la consommation de produits de la pêche uniquement. Mais la contamination peut aussi se faire par la consommation d'autres sources de nourriture, par la consommation d'eau, et d'autres voies d'exposition sont possibles (inhalation ou contact cutané). Le facteur correctif de 10% (soit 0.1) permet de rendre l'objectif de qualité plus sévère d'un facteur 10 afin de tenir compte de ces autres sources de contamination possibles.
- la valeur toxicologique de référence (VTR), correspondant à une dose totale admissible par jour ; pour cette substance elle sera considérée égale à 4.5 µg/kg_{corporel}/j (cf. tableau ci-dessus),
- un poids corporel moyen de 70 kg,
- F_{sécurité} : facteur de sécurité supplémentaire pour tenir compte des potentiels effets CMR ou de perturbation endocrine de la substance. Le paraquat ne présentant aucune de ces propriétés, le facteur de sécurité est fixé à 1,
- Cons. Journ. Moy : une consommation journalière moyenne de produits de la pêche (poissons, mollusques, crustacés) égale à 115 g par jour.

Ce calcul n'est donné qu'à titre indicatif. Il peut être inadapté pour couvrir les risques pour les individus plus sensibles ou plus vulnérables (masse corporelle plus faible, forte consommation de produits de la pêche, voies d'exposition individuelles particulières). Le facteur correctif de 10% n'est donné que par défaut, car la contribution des différentes voies d'exposition varie selon les propriétés de la substance (et en particulier sa distribution entre les différents compartiments de l'environnement), ainsi que selon les populations considérées (travailleurs exposés, exposition pour les consommateurs/utilisateurs, exposition via l'environnement uniquement). L'hypothèse cependant que la consommation des produits de la pêche ne représente pas plus de 10% des apports journaliers contribuant à la dose journalière tolérable apporte une certaine marge de sécurité (E.C., 2011).

Pour le paraquat, le calcul aboutit à :

$$QS_{\text{biota hh}} [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}] = \frac{0.1 * 4.5 * 70}{0.115 [\text{kg}_{\text{biota}}/\text{j}]} = 274 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}$$

Comme pour l'empoisonnement secondaire, la concentration correspondante dans l'eau du milieu peut être estimée en tenant compte de la bioaccumulation de la substance :

- à une concentration dans l'eau douce selon la formule suivante :

$$QS_{\text{water_hh food}} [\mu\text{g}/\text{L}] = \frac{QS_{\text{biota hh}} [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}]}{\text{BCF} [\text{L}/\text{kg}_{\text{biota}}] * \text{BMF}_1}$$

- à une concentration dans l'eau marine selon la formule suivante :

$$QS_{\text{marine_hh food}} [\mu\text{g}/\text{L}] = \frac{QS_{\text{biota_hh}} [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}]}{\text{BCF} [\text{L}/\text{kg}_{\text{biota}}] * \text{BMF}_1 * \text{BMF}_2}$$

Pour le paraquat on obtient donc :

$$QS_{\text{water_hh food}} = 274 / (0.28 * 1) = 978 \mu\text{g}/\text{L}$$

$$QS_{\text{marine_hh food}} = 274 / (0.28 * 1 * 1) = 978 \mu\text{g}/\text{L}$$

Proposition de norme de qualité pour la santé humaine via la consommation de produits de la pêche	270	$\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}$
valeur correspondante dans l'eau (douce et marine)	970	$\mu\text{g}/\text{L}$

NORME DE QUALITE POUR LA SANTE HUMAINE VIA L'EAU DE BOISSON (QS_{DW_HH})

En principe, lorsque des normes de qualité dans l'eau de boisson existent, soit dans la Directive 98/83/CE (C.E., 1998), soit déterminées par l'OMS, elles peuvent être adoptées. Les valeurs réglementaires de la Directive 98/83/CE doivent être privilégiées par rapport aux valeurs de l'OMS qui ne sont que de simples recommandations.

Il faut signaler que ces normes réglementaires ne sont pas nécessairement établies sur la base de critères (éco)toxicologiques (par exemple les normes pour les pesticides avaient été établies par rapport à la limite de quantification analytique de l'époque pour ce type de substance, soit 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$).

Pour le paraquat, la Directive 98/83/CE fixe une valeur de 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$.

A titre de comparaison, la valeur seuil provisoire pour l'eau de boisson est calculée de la façon suivante (E.C., 2011):

$$MPC_{\text{dw, hh}} [\mu\text{g}/\text{L}] = \frac{0.1 * \text{VTR} [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{corporel}}/\text{j}] * \text{poids corporel} [\text{kg}_{\text{corporel}}]}{\text{Cons.moy.eau} [\text{L}/\text{j}]} * \frac{1}{F_{\text{sécurité}}}$$

Ce calcul tient compte de :

- la valeur toxicologique de référence (VTR), correspondant à une dose totale admissible par jour ; pour cette substance elle sera considérée égale à 4.5 $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{corporel}}/\text{j}$ (cf. tableau ci-dessus),
- Cons.moy.eau [L/j] : une consommation d'eau moyenne de 2 L par jour,

- un poids corporel moyen de 70 kg,
- un facteur correctif de 10% (soit 0.1) afin de tenir compte de ces autres sources de contamination possibles,
- F_{sécurité} : facteur de sécurité supplémentaire pour tenir compte des potentiels effets CMR ou de perturbation endocrine de la substance. Le paraquat ne présentant aucune de ces propriétés, le facteur de sécurité est fixé à 1.

L'eau de boisson est obtenue à partir de l'eau brute du milieu après traitement pour la rendre potable. La fraction éliminée lors du traitement dépend de la technologie utilisée ainsi que des propriétés de la substance.

Ainsi, la norme de qualité correspondante dans l'eau brute se calcule de la manière suivante :

$$QS_{dw_hh} [\mu\text{g/L}] = \frac{MPC_{dw_hh} [\mu\text{g/L}]}{1 - \text{fraction éliminée}}$$

En l'absence d'information, on considèrera que la fraction éliminée est nulle et le critère pour l'eau de boisson s'appliquera alors à l'eau brute du milieu. Par ailleurs, on rappellera que ce calcul n'est donné qu'à titre indicatif et peut s'avérer inadéquat pour certaines substances et certaines populations.

Pour le paraquat, on obtient :

$$QS_{dw_hh} = \frac{0.1 * 4.5 * 70}{2 * (1 - 0)} = 15.7 \mu\text{g/L}$$

La valeur la plus protectrice, fixée par la directive 98/83/CE est proposée comme norme de qualité pour l'eau destinée à la production d'eau potable.

Proposition de norme de qualité pour l'eau destinée à l'eau potable	0.1	μg/L
--	-----	------

PROPOSITION DE NORME DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE (NQE)

La NQE est définie à partir de la valeur de la norme de qualité la plus protectrice parmi tous les compartiments étudiés.

		Valeur	Unité
PROPOSITION DE NORMES DE QUALITE			
Organismes aquatiques (eau douce) moyenne annuelle	AA-QS _{water_eco}	2.3 10 ⁻⁴	µg/L
Organismes aquatiques (eau douce) Concentration Maximum Acceptable	MAC	0.023	µg/L
Organismes aquatiques (eau marine) moyenne annuelle	AA-QS _{marine_eco}	2.3 10 ⁻⁵	µg/L
Organismes aquatiques (eau marine) Concentration Maximum Acceptable	MAC _{marine}	0.0023	µg/L
Empoisonnement secondaire des prédateurs valeur correspondante dans l'eau (douce et marine)	QS _{biota sec pois}	200	µg/kg _{biota}
	QS _{water_sp}	710	µg/L
	QS _{marine_sp}		
Santé humaine via la consommation de produits de la pêche valeur correspondante dans l'eau (douce et marine)	QS _{biota hh}	270	µg/kg _{biota}
	QS _{water hh food}	970	µg/L
	QS _{marine hh food}		
Santé humaine via l'eau destinée à l'eau potable	QS _{dw_hh}	0.1	µg/L

Pour le paraquat, la norme de qualité pour l'eau douce et celle pour l'eau marine sont les valeurs les plus faibles pour l'ensemble des approches considérées. La proposition de NQE pour le paraquat est donc la suivante :

PROPOSITION DE NORME DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE

EAU DOUCE

Moyenne Annuelle dans l'eau : $NQE_{EAU-DOUCE} = 2.3 \cdot 10^{-4} \mu\text{g/L}$

Concentration Maximale Acceptable dans l'eau: $MAC_{EAU-DOUCE} = 0.023 \mu\text{g/L}$

EAU MARINE

Moyenne Annuelle dans l'eau : $NQE_{EAU-MARINE} = 2.3 \cdot 10^{-5} \mu\text{g/L}$

Concentration Maximale Acceptable dans l'eau: $MAC_{EAU-MARINE} = 0.0023 \mu\text{g/L}$

VALEURS GUIDES POUR LE SEDIMENT

Avec un K_{OC} de 8 400 à $40 \cdot 10^6$ L/kg et malgré un Log Kow de -4,5, la mise en œuvre d'un seuil pour le sédiment peut être recommandée selon le projet de guide européen (E.C., 2011)

Proposition de valeur guide de qualité pour les sédiments (eau douce)	385	$\mu\text{g/kg}_{\text{sed poids humide}}$
	1000	$\mu\text{g/kg}_{\text{sed poids sec}}$
Proposition de valeur guide de qualité pour les sédiments (eau marine)	38	$\mu\text{g/kg}_{\text{sed poids humide}}$
	100	$\mu\text{g/kg}_{\text{sed poids sec}}$

BIBLIOGRAPHIE

C.E. (1967). Directive 67/548/CEE du Conseil, du 27 juin 1967, concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses. Journal officiel n° 196 du 16/08/1967 p. 0001 - 0098.

C.E. (1998). Directive 98/83/CE du conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, Journal Officiel L 330/32 du 5.12.1998: 32-54.

C.E. (2000). Directive 2000/60/CE du Parlement Européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, JO L 327 du 22.12.2000: 1-86.

C.E. (2006). Règlement (CE) N° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) N° 793/93 du Conseil et le règlement (CE) N° 1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et 2000/21/CE de la Commission, JO L 396 du 30.12.2006: p. 1–849.

C.E. (2008). Règlement (CE) no 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) no 1907/2006.

E.C. (2003). Review report for the active substance paraquat. Finalised in the Standing Committee on the Food Chain and Animal Health at its meeting on 3 October 2003 in view of the inclusion of paraquat in Annexe I of Directive 91/414/EEC. (SANCO/10382/2002-final). European Commission - Health and consumer protection directorate general, SANCO/10382/2002-final. October 2003. http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list_paraquat.pdf.

E.C. (2004). Commission staff working document on implementation of the Community Strategy for Endocrine Disruptors - a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife (COM(1999) 706)). SEC(2004) 1372. European Commission, Brussels

E.C. (2010). Draft Technical Guidance Document for deriving Environmental Quality Standards (February 2010 version). Not yet published.

E.C. (2011). Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. Guidance Document No. 27 for the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. http://circa.europa.eu/Public/irc/env/wfd/library?!=/framework_directive/guidance_documents/tgd-egs_cis-wfd/ EN 1.0 &a=d.

ETOX. (2011). "Datenbank für ökotoxikologische Wirkungsdaten und Qualitätsziele." from <http://webetox.uba.de/webETOX/index.do>.

Groshart C. et Okkerman P.C. (2000). Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption: preparation of a candidate list of substances as a basis for priority setting. Final report (incorporating corrigenda to final report dated 21 June 2000). BKH Consulting Engineers, Delft, The Netherlands; in association with TNO Nutrition and Food Research, Zeist, The Netherlands

Kalinowski A.E., Doe J.E., Chart I.S., Gore C.W., Godley M.J., Hollis K., Robinson M. et Woollen B.H. (1983). Paraquat: 1-year feeding study in dogs. Unpublished report No. CTL/P/734 from Imperial Chemical Industries plc, Central Toxicology Laboratories. Submitted to WHO by Syngenta. Pre-GLP.

OMS IPCS. (2003). "Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues (JMPR) : Paraquat." from <http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v2003pr08.htm>.

Validation groupe d'experts : Avril 2012

Version 2 : 26/06/2012

Page 17

DRC-11-112070-04501B

PNUE (2001). Convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants: pp 47.

US-EPA (2008). EPI Suite, v.4.0, EPA's office of pollution prevention toxics and Syracuse Research Corporation (SRC).

US-EPA (2009). Pesticide Ecotoxicity Database, Environmental Fate and Effects Division of the Office of Pesticide Programs. US-EPA