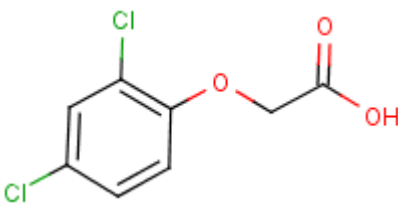


2,4-D (DONT SELS ET ESTERS DE 2,4-D) – n°CAS : 94-75-7

Le 2,4-D (acide 2,4-dichloro phénoxyacétique) est un acide fort (pKa 2.87) utilisé comme herbicide. Les esters du 2,4-D sont aussi couramment utilisés. En France, des préparations à base de 2,4-D (ester de butyl glycol), 2,4-D (ester éthylique), 2,4-D (ester isobutylique), 2,4-D (sel d'amine), 2,4-D (sel de diméthylamine) et 2,4-D (sel de tri isopropanol amine) sont autorisées.

IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE

Substance chimique	2,4-D (acide 2,4-dichloro phénoxyacétique)
Numéro CAS	94-75-7
Code SMILES	<chem>c1(cc(Cl)cc1Cl)OCC(=O)O</chem>
Formule Moléculaire	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
Structure moléculaire	

EVALUATIONS EXISTANTES ET INFORMATIONS REGLEMENTAIRES

Evaluations existantes	<p>EU: Directive 91/414/CE; DG SANCO (2001). Review report for the active substance 2,4-D. Finalised in the Standing Committee on Plant Health at its meeting on 2 October 2001 in view of the inclusion of 2,4-D in Annexe I of Directive 91/414/EEC. (7599/VI/97-final).</p> <p>UK: DEFRA (1993). Pesticide Safety Directorate. Evaluation of fully approved or provisionally approved products: evaluation on 2,4-D dichlorophenoxy acetic acid and its salts and esters.</p>										
Phrases de risque et classification	<p><i>Annexe I Directive 67/548/CEE (C.E., 1967)</i></p> <p>Xn ; R22 Xi ; R37-41 R43 R52-53</p> <p><i>Annexe VI Règlement (CE) No 1272/2008 (C.E., 2008)</i></p> <table> <tr> <td>Acute Tox. 4 (*)</td> <td>H302</td> </tr> <tr> <td>STOT SE 3</td> <td>H335</td> </tr> <tr> <td>Eye Dam. 1</td> <td>H318</td> </tr> <tr> <td>Skin Sens. 1</td> <td>H317</td> </tr> <tr> <td>Aquatic Chronic 3</td> <td>H412</td> </tr> </table>	Acute Tox. 4 (*)	H302	STOT SE 3	H335	Eye Dam. 1	H318	Skin Sens. 1	H317	Aquatic Chronic 3	H412
Acute Tox. 4 (*)	H302										
STOT SE 3	H335										
Eye Dam. 1	H318										
Skin Sens. 1	H317										
Aquatic Chronic 3	H412										

Effets endocriniens	<p>Le 2,4-D fait partie des substances à effets perturbateurs endocriniens démontrés ou potentiels, qui sont déjà réglementées ou qui font actuellement l'objet d'un examen prévu par la législation en vigueur (catégorie 2) (Petersen <i>et al.</i>, 2007).</p> <p><i>Pour l'homme</i> : Le 2,4-D est classé en catégorie 2 (voir ci-dessus).</p> <p><i>Pour la faune sauvage</i> : Le 2,4-D est classé en catégorie 2 (voir ci-dessus).</p>
Critères PBT / POP	La substance n'est pas citée dans les listes PBT/vPvB ¹ (C.E., 2006) ou POP ² (PNUE, 2001).
Norme de qualité existante (cf. ETOX, 2011)³	<p><u>UE (Directive 98/83/CE)</u> : 0.1 µg/L pour l'eau destinée à la production d'eau potable (pesticides) (C.E., 1998)</p> <p><u>Allemagne</u> : critère de qualité pour la vie aquatique, l'eau douce = 2 µg/L (fraction totale),</p> <p><u>Allemagne</u> : norme de qualité pour les eaux prélevées destinées à la consommation = 0.1 µg/L,</p> <p><u>IKSR/CIPR⁴</u> : objectif de qualité = 0.1 µg/L (fraction totale),</p> <p><u>Canada</u> : critère de qualité pour la vie aquatique, l'eau douce = 4 µg/L (fraction totale),</p> <p><u>Canada</u> : critère de qualité pour l'eau potable = 100 µg/L (valeur maximale admissible pour la fraction totale),</p> <p><u>Pays-Bas</u> : objectif de qualité pour les eaux prélevées destinées à la consommation = 0.1 µg/L (valeur cible pour la fraction totale), 10 µg/L (valeur maximale admissible, fraction dissoute et fraction totale),</p> <p><u>Royaume-Uni</u> : critère de qualité pour la vie aquatique, l'eau douce = 0.3 µg/L (PNEC_{aqua}),</p> <p><u>USA</u> : critère de qualité pour l'eau de consommation et la consommation de poisson = 100 µg/L.</p>
Mesures de restriction	-

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.

⁴ Commission internationale pour la protection du Rhin.

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

	Valeur	Source
Poids moléculaire [g/mol]	221	DG SANCO, 2001
Hydrosolubilité [mg/L]	677 à 25°C La solubilité de l'acide dépend de son degré d'ionisation. Dans une solution tamponnée à pH 7 et à 25°C, la solubilité a été déterminée à 22.8 - 23.9 g/L (DEFRA, 1993) et à 23.18 g/L. (DG SANCO, 2001)	HSDB, 2005 DEFRA, 1993 DG SANCO, 2001
Pression de vapeur [Pa]	0.000011 à 25°C	HSDB, 2005
Constante de Henry [Pa.m³/mol]	0.000013 à 25°C	DG SANCO, 2001
Log du coefficient de partage Octanol-eau (log Kow)	2.50 - 2.81 à 25°C et pH 1 Dans une solution tamponnée à pH 7 et à 25°C, le coefficient de partition observé est de -0.91 (DEFRA, 1993) ou de -0.83 (DG SANCO, 2001)	Verschueren, 2001 DEFRA, 1993 DG SANCO, 2001
Coefficient d'adsorption (carbone organique) (Koc) [L/kg]	5 - 212	DG SANCO, 2001
Constante de dissociation (pKa)	2.92 à 25°C	DG SANCO, 2001

COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT**PERSISTANCE**

		Source
Hydrolyse	Le 2,4-D ne s'hydrolyse pratiquement pas. A 25°C, son temps de demi-vie d'hydrolyse est estimé à 2 ans.	DG SANCO, 2001
Photolyse	Le temps de demi-vie de photolyse est estimé à 13 jours à pH 7 et 25°C. Le 1,2,4-benzénetriol est son principal produit de dégradation (>10 %).	DG SANCO, 2001
Biodégradabilité	Après 120 jours, en condition aérobie, à 20°C, dans de l'eau naturelle (lac) aucune biodégradation n'a été observée. Dans un système eau/sédiment, le temps de demi-vie de biodégradation a été estimé à 29 jours.	DEFRA, 1993 DG SANCO, 2001

DISTRIBUTION DANS L'ENVIRONNEMENT

		Source
Adsorption	D'après le Koc compris entre 5 et 212 L/kg (Koc moyen : 56), le 2,4-D est modérément adsorbable. L'intervalle de valeurs 5-212 L/kg est utilisé dans la détermination de la norme de qualité pour les sédiments.	DG SANCO, 2001
Volatilisation	D'après les valeurs de la constante de Henry, le 2,4-D en solution aqueuse a une faible tendance à se volatiliser.	-
Bioaccumulation/ Biomagnification	La bioaccumulation est faible : un BCF égal à 10 est observé (tests réalisés pendant 3 jours sur poissons et algues). Un BCF de 10 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 : $BMF_1 = BMF_2 = 1$.	DG SANCO, 2001
Transport	Pas d'information disponible.	

ECOTOXICITE ET TOXICITE**ORGANISMES AQUATIQUES**

Dans les tableaux ci-dessous, ne sont reportés pour chaque taxon uniquement les résultats des tests d'écotoxicité montrant la plus forte sensibilité à la substance. Toutes les données issues des rapports DG SANCO, 2001 et DEFRA, 1993 présentées ont fait l'objet d'un examen collectif et n'ont pas fait l'objet d'une 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

ECOTOXICITE AQUATIQUE AIGUË

			Source
Algues & plantes aquatiques	Eau douce	24.2 mg/L <i>Selenastrum capricornutum</i> , EC ₅₀ (96 h) 0.58 mg/L <i>Lemna gibba</i>, EC₅₀ (14 j)	DG SANCO, 2001
	Milieu marin	Pas d'information disponible.	
Invertébrés	Eau douce	100 mg/L <i>Daphnia magna</i> , EC ₅₀ (48 h)	DG SANCO, 2001
	Milieu marin	Pas d'information disponible.	
	Sédiment	Pas d'information disponible.	
Poissons	Eau douce	100 mg/L <i>Pimephales promelas</i> , LC ₅₀ (96 h)	DG SANCO, 2001
	Milieu marin	Pas d'information disponible.	

ECOTOXICITE AQUATIQUE CHRONIQUE

			Source
Algues & plantes aquatiques	Eau douce	19.2 mg/L <i>Selenastrum capricornutum</i> , NOEC (120 h) 0.27 mg/L <i>Lemna gibba</i>, NOEC (14 j)	DEFRA, 1993 DG SANCO, 2001
	Milieu marin	Pas d'information disponible.	
Invertébrés	Eau douce	46.2 mg/L <i>Daphnia magna</i> , NOEC (21 j)	DG SANCO, 2001
	Milieu marin	Pas d'information disponible.	
	Sédiment	Pas d'information disponible.	
Poissons	Eau douce	63.4 mg/L <i>Pimephales promelas</i> , NOEC (32 j)	DG SANCO, 2001
	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 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, les facteurs d'extrapolation appliqués pour déterminer les normes de qualité pour le milieu marin doivent 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 2,4-D, on dispose de données pour 3 niveaux trophiques en aigu comme en chronique. Les plantes aquatiques sont les plus sensibles en aigu comme en chronique. Conformément au guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C., 2011), un facteur d'extrapolation de 10 est appliqué à la plus faible NOEC obtenue pour *Lemna gibba* (NOEC égale à 0.27 mg/L). La substance étant classée en tant que perturbateur endocrinien catégorie 2, un facteur 10 sera également pris en ligne de compte dans le calcul de cette norme de qualité pour les organismes de la colonne d'eau :

$$AA-QS_{water_eco} = 0.27 \text{ [mg/L]} / 100 = 0.0027 \text{ mg/L, soit}$$

$$AA-QS_{water_eco} = 2.7 \text{ }\mu\text{g/L}$$

En ce qui concerne les organismes marins, aucun essai n'est disponible. Le jeu de données disponible ne permet donc pas de montrer une différence de sensibilité. Conformément au guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C., 2011), la AA-QS_{marine_eco} sera déterminée en appliquant un facteur de sécurité de 100 à la plus faible NOEC disponible (NOEC à 0.27 mg/L obtenue pour *Lemna gibba*). La substance étant classée en tant que perturbateur endocrinien catégorie 2, un facteur 10 sera également pris en ligne de compte dans le calcul de cette norme de qualité pour les organismes de la colonne d'eau. L'INERIS propose donc la valeur suivante : L'INERIS propose donc la valeur suivante :

$$AA-QS_{marine_eco} = 0.27 \text{ [mg/L]} / 1000 = 0.00027 \text{ mg/L, soit}$$

$$AA-QS_{marine_eco} = 0.27 \text{ }\mu\text{g/L}$$

- **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 2,4-D, on dispose de données aiguës pour les 3 niveaux trophiques. La valeur la plus faible est la EC₅₀ à 0.58 mg/L observée sur *Lemna gibba*, (14 j). Par défaut, un facteur d'extrapolation de 100 s'applique pour calculer la MAC. Cependant, selon le guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C., 2011), pour les substances dont le mode d'action est bien connu et lorsque les groupes taxonomiques les plus sensibles ont été testées, le facteur peut être diminué. C'est le cas du 2,4D, qui est un herbicide et pour lequel des données aiguës et chroniques sont disponibles pour les algues et les plantes aquatiques. La substance étant classée en tant que perturbateur endocrinien catégorie 2, un facteur additionnel de 10 sera également pris en compte pour le calcul de cette norme de qualité pour les organismes de la colonne d'eau. En conséquence, un facteur d'extrapolation de 100 sera appliqué pour calculer la MAC. L'INERIS propose donc la valeur suivante :

$$MAC = 0.58 / 100 = 0.0058 \text{ mg/L, soit}$$

$$MAC = 5.8 \text{ }\mu\text{g/L}$$

Pour le milieu marin, par défaut, un facteur d'extrapolation de 1000 s'applique pour calculer la MAC. Cependant, pour les mêmes raisons que celles évoquées pour le compartiment eau douce et conformément au guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C., 2011), il est proposé d'abaisser ce facteur à 100 pour le 2,4-D. La substance étant classée en tant que perturbateur endocrinien catégorie 2, un facteur additionnel de 10 sera également pris en compte pour le calcul de cette norme de qualité pour les organismes de la colonne d'eau. L'INERIS propose donc la valeur suivante :

$$MAC_{\text{marine}} = 0.58 / 1000 = 0.00058 \text{ mg/L, soit}$$

$$MAC_{\text{marine}} = 0.58 \text{ } \mu\text{g/L}$$

Proposition de norme de qualité pour les organismes de la colonne d'eau (eau douce)		
Moyenne annuelle [AA-QS_{water_eco}]	2.7	µg/L
Concentration Maximum Acceptable [MAC]	5.8	µg/L
Proposition de norme de qualité pour les organismes de la colonne d'eau (eau marine)		
Moyenne annuelle [AA-QS_{marine_eco}]	0.27	µg/L
Concentration Maximum Acceptable [MAC_{marine_eco}]	0.58	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).

Aucune information d'écotoxicité pour les organismes benthiques n'a été trouvée dans la littérature.

A défaut, une valeur guide pour le sédiment peut être calculée à partir du modèle de l'équilibre de partage.

Ce modèle suppose que :

- il existe un équilibre entre la fraction de substances adsorbées sur les particules sédimentaires et la fraction de substances dissoutes dans l'eau interstitielle du sédiment,
- la fraction de substances adsorbées sur les particules sédimentaires n'est pas biodisponible pour les organismes et que seule la fraction de substances dissoutes dans l'eau interstitielle est susceptible d'impacter les organismes,
- la sensibilité intrinsèque des organismes benthiques aux toxiques est équivalente à celle des organismes vivant dans la colonne d'eau. Ainsi, la norme de qualité pour la colonne d'eau peut être utilisée pour définir la concentration à ne pas dépasser dans l'eau interstitielle.

Une valeur guide de qualité pour le sédiment peut être alors calculée selon l'équation suivante (E.C., 2011) :

$$QS_{\text{sed wet weight}} [\mu\text{g/kg}] = \frac{K_{\text{sed-eau}}}{RHO_{\text{sed}}} * AA-QS_{\text{water_eco}} [\mu\text{g/L}] * 1000$$

Avec :

RHO_{sed} : masse volumique du sédiment en $[\text{kg}_{\text{sed}}/\text{m}^3_{\text{sed}}]$. En l'absence d'une valeur exacte, la valeur générique proposée par le document guide technique européen (E.C., 2011) est utilisée : 1300 kg/m^3 .

$K_{\text{sed-eau}}$: coefficient de partage sédiment/eau en m^3/m^3 . En l'absence d'une valeur exacte, les valeurs génériques proposées par le guide technique européen (E.C., 2011) sont utilisées. Le coefficient est alors calculé selon la formule suivante : $0.8 + 0.025 * K_{\text{oc}}$ soit $K_{\text{sed-eau}} = 0.9 - 6 \text{ m}^3/\text{m}^3$

Pour le 2,4-D, on obtient :

$$QS_{\text{sed wet weight}} = 1.9 - 12.6 \mu\text{g/kg}_{\text{poids humide}}$$

La concentration correspondante en poids sec 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 2,4-D, la concentration correspondante en poids sec est :

$$QS_{\text{sed dry weight}} = QS_{\text{sed wet weight}} * 2.6 = 5 - 33 \mu\text{g/kg}_{\text{sed poids sec}}$$

Selon la même approche que pour le sédiment d'eau douce, une valeur guide de qualité pour le sédiment marin peut être calculée selon la formule suivante :

$$QS_{\text{sed-marin wet weight}} [\mu\text{g/kg}] = \frac{K_{\text{sed-eau}}}{RHO_{\text{sed}}} * AA-QS_{\text{marin_eco}} [\mu\text{g/L}] * 1000$$

Pour le 2,4-D, on obtient :

$$QS_{\text{sed-marin wet weight}} = 0.19 - 1.26 \mu\text{g/kg}_{\text{poids humide}}$$

La concentration correspondante en poids sec est alors la suivante:

$$QS_{\text{sed-marin dry weight}} = 0.5 - 3.3 \mu\text{g/kg}_{\text{sed poids sec}}$$

Le log Kow de la substance étant inférieur à 5, un facteur additionnel de 10 n'est pas jugé nécessaire.

Il faut rappeler que les incertitudes liées à l'application du modèle de l'équilibre de partage sont importantes. Les sédiments naturels peuvent avoir des propriétés très variables en termes de composition (nature et quantité de matières organiques, composition minéralogique), de granulométrie, de conditions physico-chimiques, de conditions dynamiques (taux de déposition/taux de resuspension). Par ailleurs ces propriétés peuvent évoluer dans le temps en fonction notamment des conditions météorologiques et de la morphologie de la masse d'eau. Si bien que le partage entre la fraction de substance adsorbée et la fraction de substance dissoute peut être extrêmement variable d'un sédiment à un autre et l'hypothèse d'un équilibre entre ces deux fractions ne semble pas très réaliste pour des conditions naturelles.

Par ailleurs, certains organismes benthiques peuvent ingérer les particules sédimentaires, et donc être contaminés par la fraction de substance adsorbée sur ces particules, ce qui n'est pas pris en compte par la méthode.

Proposition de valeur guide de qualité pour les sédiments (eau douce)	2	$\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{sed}}$ poids humide
	5	$\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{sed}}$ poids sec
Proposition de valeur guide de qualité pour les sédiments (eau marine)	0.2	$\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{sed}}$ poids humide
	0.5	$\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{sed}}$ poids sec
Conditions particulières	Avec un Koc de 5 à 212 L/kg et un log Kow = -0,83, la mise en œuvre d'un seuil pour le sédiment n'est pas recommandée par le document 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	Rat Durée : 91 jours Effets sur le sang (diminution hématoците, Hb et globules rouges), le foie, les reins	1	Dow Chemical Company, 1983	20	20
Toxicité pour la reproduction	Pas d'information disponible.				

⁽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 pour la reproduction	<i>Anas platyrhynchos</i> Effets : œufs fissurés, diminution du nombre d'œufs pondus.	-	DG SANCO, 2001	-	1000

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

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

La norme de qualité pour l'empoisonnement secondaire ($QS_{\text{biota_sec\ pois}}$) 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 2,4-D, un facteur de 90 est appliqué car la durée du test retenu (NOEC à 20 mg/kg_{biota} sur le rat) est de 91 jours. La substance étant classée en tant que perturbateur endocrinien catégorie 2, un facteur 10 sera également pris en ligne de compte dans le calcul de cette norme de qualité pour les vertébrés. On obtient donc :

$$QS_{\text{biota_sec pois}} = 20 \text{ [mg/kg}_{\text{biota}}] / (90 \cdot 10) = 0.022 \text{ mg/kg}_{\text{biota}} = 22 \text{ }\mu\text{g/kg}$$

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

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

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

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

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

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 2,4-D, un BCF de 10 et un BMF₁ = BMF₂ de 1 (cf. E.C., 2011) ont été retenus. On a donc :

$$QS_{\text{water sp}} = 22 \text{ [}\mu\text{g/kg}_{\text{biota}}] / (10 \cdot 1) = 2.2 \text{ }\mu\text{g/L}$$

$$QS_{\text{marin sp}} = 22 \text{ [}\mu\text{g/kg}_{\text{biota}}] / (10 \cdot 1 \cdot 1) = 2.2 \text{ }\mu\text{g/L}$$

Proposition de norme de qualité pour l’empoisonnement secondaire des prédateurs	22	$\mu\text{g/kg}_{\text{biota}}$
valeur correspondante dans l’eau (douce et marine)	2.2	$\mu\text{g/L}$

SANTE HUMAINE

Ce chapitre traite de la toxicité chronique induite par la substance pour 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 cancérogène ou mutagène sont également pris en compte.

	Type de test	NOAEL/LOAEL ⁽¹⁾ [mg/kg _{corporel} /j]	Source	Valeur toxicologique de référence (VTR) [µg/kg _{corporel} /j]
Toxicité sub-chronique et/ou chronique	Rat Durée : 91 jours Effets sur le sang (diminution hématicrite, Hb et globules rouges), le foie, les reins	1	Dow Chemical Company, 1983	10 ⁽²⁾ Avec : AF inter-espèce =10 AF intra-espèce =10
Toxicité pour la reproduction	Pas d'information disponible.			

(1) NOAEL : No Observed Adverse Effect Level; LOAEL : Lowest Observed Adverse Effect Level. (2) Cette VTR a été déterminée par l'US-EPA.

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

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

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 possible,
- la valeur toxicologique de référence (VTR), correspondant à une dose totale admissible par jour ; pour cette substance elle sera considérée égale à 10 $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{corporel}}/\text{j}$ (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 endocrinienne de la substance. Le 2,4-D étant classée en tant que perturbateur endocrinien catégorie 2, le facteur de sécurité est fixé à 10,
- 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 inadéquat 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 2,4-D, le calcul aboutit à :

$$QS_{\text{biota_hh}} [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}] = \frac{0.1 * 10 [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{corporel}}/\text{j}] * 70 [\text{kg}_{\text{corporel}}]}{0.115 [\text{kg}_{\text{biota}}/\text{j}]} * \frac{1}{10} = 61 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}$$

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 2,4-D, on obtient donc :

$$QS_{\text{water_hh food}} = 61 / (10 * 1) = 6.1 \mu\text{g}/\text{L}$$

$$QS_{\text{marine_hh food}} = 61 / (10 * 1 * 1) = 6.1 \mu\text{g}/\text{L}$$

Proposition de norme de qualité pour la santé humaine via la consommation de produits de la pêche	61	$\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}$
valeur correspondante dans l'eau (douce et marine)	6	$\mu\text{g}/\text{L}$

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 2,4-D, la Directive 98/83/CE mentionne une valeur de 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ (pesticides).

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

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

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 10 $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{corporel}}/\text{j}$ (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 possible,
- F_{sécurité} : facteur de sécurité supplémentaire pour tenir compte des potentiels effets CMR ou de perturbation endocrine de la substance. Le 2,4-D étant classée en tant que perturbateur endocrinien catégorie 2, le facteur de sécurité est fixé à 10.

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 2,4-D, on obtient :

$$QS_{dw_hh} = \frac{0.1 * 10 * 70}{2 * (1 - 0)} * \frac{1}{10} = 3.5 \mu\text{g/L}$$

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}	3	µg/L
Organismes aquatiques (eau douce) Concentration Maximum Acceptable	MAC	6	µg/L
Organismes aquatiques (eau marine) moyenne annuelle	AA-QS _{marine_eco}	0.3	µg/L
Organismes aquatiques (eau marine) Concentration Maximum Acceptable	MAC _{marine}	0.6	µg/L
Empoisonnement secondaire des prédateurs valeur correspondante dans l'eau (douce et marine)	QS _{biota sec pois} QS _{water_sp} QS _{marine_sp}	22 2.2	µg/kg _{biota} µg/L
Santé humaine via la consommation de produits de la pêche valeur correspondante dans l'eau (douce et marine)	QS _{biota hh} QS _{water hh food} QS _{marine hh food}	61 6	µg/kg _{biota} µg/L
Santé humaine via l'eau destinée à l'eau potable	QS _{dw_hh}	0.1	µg/L

Pour le 2,4-D, la norme de qualité Santé humaine via l'eau destinée à l'eau potable est la valeur la plus faible pour l'ensemble des approches considérées. La proposition de NQE pour le 2,4-D est donc la suivante :

PROPOSITION DE NORME DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE

EAU DOUCE

Moyenne Annuelle dans l'eau (eau destinée à l'eau potable) : $NQE_{EAU-DOUCE} = 0.1 \mu\text{g/L}$

Moyenne Annuelle dans l'eau (eau non destinée à l'eau potable) : $NQE_{EAU-DOUCE} = 2 \mu\text{g/L}$

fondée sur la proposition norme de qualité pour la protection des prédateurs pas empoisonnement secondaire $NQE_{BIOTE} = 22 \mu\text{g/kg}_{\text{biota}}$

Concentration Maximale Acceptable dans l'eau: $MAC_{EAU-DOUCE} = 6 \mu\text{g/L}$

EAU MARINE

Moyenne Annuelle dans l'eau : $NQE_{EAU-MARINE} = 0.3 \mu\text{g/L}$

Concentration Maximale Acceptable dans l'eau: $MAC_{EAU-MARINE} = 0.6 \mu\text{g/L}$

VALEURS GUIDES POUR LE SEDIMENT

Avec un Koc de 5 à 212 L/kg et un log Kow = -0.83, la mise en œuvre d'un seuil pour le sédiment n'est pas recommandée par le document guide européen (E.C., 2011).

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.

DEFRA (1993). Pesticide Safety Directorate. Evaluation of fully approved or provisionally approved products: evaluation on 2,4-D dichlorophenoxy acetic acid and its salts and esters. (Food and Environmental Protection Act, 1985, Part III) issue n°8.

DG SANCO (2001). Review report for the active substance 2,4-D. Finalised in the standing Committee on Plant Health at its meeting on 2 October 2001 in view of the inclusion of 2,4-D in Annexe I of Directive 91/414/EEC. (7599/VI/97-final), European Commission - Health and consumer protection directorate general.

Dow Chemical Company (1983). Accession No. 251473. Available from EPA. Write to FOI, EPA, Washington, DC 20460. .

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.

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

HSDB. (2005). "Hazardous Substances Data Bank." from <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>.

Petersen, G., D. Rasmussen, *et al.* (2007). Study on enhancing the Endocrine Disrupter priority list with a focus on low production volume chemicals, DHI: 252.

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

Verschueren, K. (2001). Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. New York, NY, Van Nostrand Reinhold Co.