

GLYPHOSATE & PRINCIPAUX COMPOSES / AMPA

Dernière mise à jour : 15/03/2011

RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : jean-marc.brignon@ineris.fr

EXPERT AYANT REDIGE CETTE FICHE

A. GOUZY : aurelien.gouzy@ineris.fr

Veillez citer ce document de la manière suivante :

INERIS, 2011. *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Glyphosate et principaux composés / AMPA*, 14 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

GLYPHOSATE & PRINCIPAUX COMPOSES / AMPA

SOMMAIRE

1	Généralités	3
1.1	Définition et caractéristiques principales	3
1.2	Réglementations	7
1.3	Classification et étiquetage	8
2	Production et utilisations	11
2.1	Production et vente.....	11
2.2	Utilisations	11
3	Rejets et présence dans l'environnement.....	12
3.1	Principales sources de rejet	12
3.2	Présence dans l'environnement.....	12
4	Références bibliographiques.....	14

GLYPHOSATE & PRINCIPAUX COMPOSES / AMPA

1 GENERALITES

1.1 Définition et caractéristiques principales

1.1.1 Présentation de la substance

Le glyphosate est un herbicide de la famille des amino-phosphonates (ACTA, 2010). De formule $C_3H_8NO_5P$, cette substance se présente sous la forme d'un solide cristallin incolore non volatil soluble dans l'eau : 10 g.L^{-1} à 25°C (ACTA, 2010). Selon cette même source, cet herbicide est efficace sur pratiquement toutes les mauvaises herbes annuelles ou vivaces et n'est pas sélectif des cultures. Il agit par blocage de la biosynthèse des acides aminés aromatiques.

Selon e-phy¹ (le catalogue des produits phytopharmaceutiques et de leurs usages des matières fertilisantes et des supports de culture homologués en France) le glyphosate est présent sur le marché sous différentes formes chimiques :

- Glyphosate (sel monosodium) ;
- Glyphosate (sel d'ammonium) ;
- Glyphosate (sel de di ammonium) ;
- Glyphosate (sel d'isopropylamine) ;
- Glyphosate acide ;
- Glyphosate acide (sel d'isopropylamine) ;
- Glyphosate potassique ;
- Glyphosate trimesium.

Selon cette même source, les deux dernières formes chimiques ci-dessus listées, sont interdites à la commercialisation en France.

Selon le site internet phytavergne², le glyphosate sous une forme acide est difficilement utilisable car peu soluble dans l'eau. Des sels (dont le sel d'isopropylamine, le plus répandu) servant de "support" à cet acide permettent de rendre la matière active parfaitement soluble dans l'eau.

Les principales caractéristiques de ces substances sont reprises dans le tableau 1.1 ci-après.

¹ <http://e-phy.agriculture.gouv.fr/>

² http://www.phyteauvergne.ecologie.gouv.fr/IMG/pdf/Phyt_eau_Jauron_12.pdf

GLYPHOSATE & PRINCIPAUX COMPOSES / AMPA

L'AMPA (Acide aminométhylphosphonique) est le principal produit de dégradation du glyphosate mais cette substance est également produite par dégradation d'autres substances utilisées au sein de produits phytosanitaires et/ou de détergents (RIVM, 2004 ; AESN et Aquascop, 2008)³. Cette substance semble aussi être (ou avoir été) utilisée comme additif dans certains détergents, notamment les produits destinés aux machines à laver la vaisselle⁴. Les principales caractéristiques de cette substance sont reprises dans le tableau 1.1 ci-après.

Notons que cette substance ne doit pas être confondue avec l'AMPA (acide alpha-amino-3-hydroxy-5-méthyl-4-isoxazolepropionique ; C₇H₁₀N₂O₄) qui désigne un neurotransmetteur.

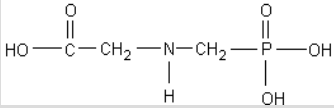
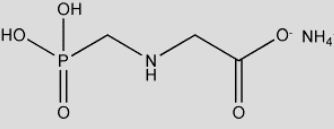
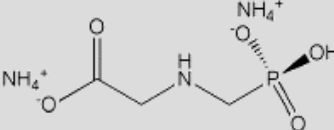
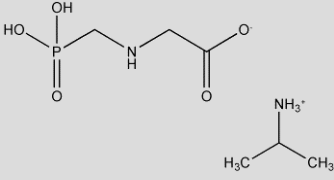
³ http://www.eau-seine-normandie.fr/fileadmin/mediatheque/Expert/Etudes_et_Syntheses/etude_2008/Guide_toxique/fiche_indiv/glyphosate_ampa.pdf

⁴ <http://www.eau-seine-normandie.fr/index.php?id=5760> ;

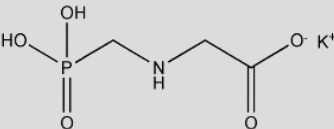
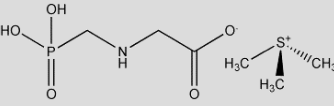
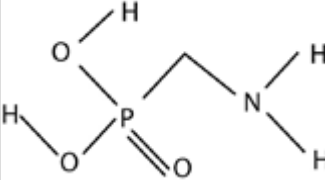
<https://listes.cru.fr/sympa/nomenu/arc/sols-afes/2010-02/msg00040/Delabays2007.pdf> (Delabays et Bohren, 2007).

GLYPHOSATE & PRINCIPAUX COMPOSES / AMPA

Tableau 1.1. Principales caractéristiques du glyphosate, de ses principaux composés et de l'AMPA.

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Formule développée
Glyphosate C ₃ H ₈ NO ₅ P	1071-83-6	213-997-4	N-phosphono- méthylglycine Acide phosphonométhyliminoacé- tique	
Glyphosate sel monosodium				
Glyphosate sel d'ammonium	40465-66-5			
Glyphosate sel de di-ammonium	114370-14- 8			
Glyphosate sel d'isopropylamine C ₃ H ₉ N C ₃ H ₈ NO ₅ P	38641-94-0	254-056-8	N- (phosphonométhyl)glycine, composé avec 2- propylamine (1 : 1) Glyphosate- isopropylammonium	
Glyphosate acide				
Glyphosate acide sel d'isopropylamine				

GLYPHOSATE & PRINCIPAUX COMPOSES / AMPA

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Formule développée
Glyphosate potassique	70901-12-1			
Glyphosate Trimesium C ₆ H ₁₆ NO ₅ PS	81591-81-3			
AMPA	1066-51-9		acide aminométhylphosphonique	

1.1.2 Toxicité de la substance

Des compilations bibliographiques de données et limites toxicologiques et écotoxicologiques sont disponibles en ligne sur de nombreux sites, dont notamment :

- Site IPCS (International Program on Chemical safety) (<http://incemsearch.ccohs.ca/incem/jsp/search/search.jsp?serverSpec=charlie.ccohs.ca%3A9920&incemcasreg=0&QueryText=glyphosate>) ;
- Site FOOTPRINT (FOOTPRINT Pesticides Properties Database) (<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/fr/index.htm>);
- ...

Précisons que les sites ci-dessus listés ne comportent que des données concernant le glyphosate (l'AMPA semble avoir été moins étudié du point de vue de sa toxicité et de son écotoxicité).

GLYPHOSATE & PRINCIPAUX COMPOSES / AMPA

1.2 Réglementations

1.2.1 Textes législatifs de référence

Sur le plan de la réglementation des produits phytopharmaceutiques, le glyphosate est inscrit en annexe I de la Directive n°91/414/CE du 15 juillet 1991 (mise à jour), l'incorporation de cette substance active est donc autorisée dans les produits phytopharmaceutiques.

Selon e-phy⁵ (le catalogue des produits phytopharmaceutiques et de leurs usages des matières fertilisantes et des supports de culture homologués en France) le glyphosate est présent et autorisé sur le marché français sous différentes formes chimiques (sel monosodium ; sel d'ammonium ; sel de di ammonium ; sel d'isopropylamine ; acide ; acide sel d'isopropylamine).

Selon cette même source, les formes trimesium et potassique, sont interdites à la commercialisation en France.

Le code de la santé publique (CSP) édicte les dispositions réglementaires en matière d'eau potable, en application des directives européennes 98/83/CE et 75/440/CEE. Pour les pesticides, des limites de qualité sont fixées dans les eaux brutes et dans l'eau au robinet du consommateur comme indiqué dans le tableau 1.2 ci-après.

Tableau 1.2. Limite de qualité dans les eaux brutes et les eaux au robinet du consommateur en France (tableau issu du site internet de l'ORP⁶).

dans les ressources en eau (*)	au robinet du consommateur
2 µg/L pour chaque pesticide	0,10 µg/L pour chaque pesticide (à l'exception de l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore et de l'heptachloroépoxyde : 0,03 µg/L)
5 µg/L pour le total des substances mesurées	0,50 µg/L pour le total des substances mesurées

(*) *Au-delà de ces valeurs, l'eau brute ne peut pas être utilisée pour produire de l'eau potable, sauf autorisation exceptionnelle délivrée par le préfet après avis du Conseil supérieur d'hygiène publique de France (CSHPF).*

⁵ <http://e-phy.agriculture.gouv.fr/>

⁶ <http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr/index.php?pageid=348>

GLYPHOSATE & PRINCIPAUX COMPOSES / AMPA

1.2.2 Autres textes

Le glyphosate n'est pas mentionné dans la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau. Néanmoins, cette substance a été retenue en 2008 parmi les substances soumises à révision pour leur possible identification comme substance prioritaire ou comme substance dangereuse prioritaire (Annexe III - Directive 2008/105/EC du Parlement européen et du Conseil établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau).

L'AMPA n'est pas cité par la réglementation concernant les produits phytosanitaires.

Ni le glyphosate ni l'AMPA ne font partie des substances concernées par de l'action nationale RSDE de recherche et de réduction des rejets des substances dangereuses dans l'eau⁷.

Concernant la France, lors de ce travail, nous n'avons pas identifié de valeurs utilisées en milieu de travail ou pour la population générale pour le glyphosate et l'AMPA.

1.3 Classification et étiquetage

En France, l'arrêté du 20 avril 1994 relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances chimiques est complété par la directive 2004/73/CE de la commission du 29 avril 2004 portant sur la 29^{ème} adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE du conseil.

Afin d'unifier les différents systèmes nationaux de classification et d'étiquetage des produits chimiques dangereux, le Système Général Harmonisé ou SGH (Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals ou GHS) a été créé. Il est entré en vigueur en France (et dans tous les pays de l'Union Européenne) le 20 janvier 2009. Ces recommandations internationales ont été mises en œuvre par le règlement « CLP », définissant les nouvelles règles de classification, d'emballage et d'étiquetage des produits chimiques en Europe. Ainsi, le règlement (CE) n°790/2009 de la Commission du 10 août 2009 modifiant le règlement dit CLP⁸ (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil indique la réglementation relative à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances référencées.

⁷ Une action de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées a été lancée dans chaque région en 2002, dans le cadre de l'opération nationale découlant de la circulaire du 4 février 2002 du ministère chargé de l'environnement. <http://rsde.ineris.fr/>

⁸ Le règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 dit CLP (L'acronyme « CLP » signifie en anglais, « Classification, Labelling, Packaging » c'est-à-dire « classification, étiquetage, emballage »), modifie et abroge les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifie le règlement (CE) n°1907/2006. Ce texte européen définit les nouvelles règles en matière de classification, d'étiquetage et d'emballage des produits chimiques pour les secteurs du travail et de la consommation. Il s'agit du texte officiel de référence en Europe qui permet de mettre en application le SGH au sein de l'Union européenne dans ces secteurs.

GLYPHOSATE & PRINCIPAUX COMPOSES / AMPA

1.3.1 Ancienne Classification

- **Classification**

Le glyphosate présente la classification suivante : Xi - R41 - R51/53 (d'après le site internet ESIS⁹ et CLP/GHS¹⁰ reprenant la Regulation (EC) No 1272/2008 Annex VI Table 3.2)

- **Phrase de risque**

R41- R51/53

R41 Risque de lésions oculaires graves.

R51/53 Toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

- **Conseils de prudence**

S2 - S26- S39- S61

S2 : Conserver hors de la portée des enfants.

S26 : En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec l'eau et consulter un spécialiste.

S39 : Porter un appareil de protection des yeux / du visage.

S61 : Eviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales / la fiche de donnée de sécurité.

- **Indications de danger**



Xi IRRITANT. Produit non corrosif qui, par contact immédiat, prolongé ou répété avec la peau ou les muqueuses, peut provoquer une réaction inflammatoire.

⁹ <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/?LANG=fr&GENRE=ECNO&ENTREE=200-149-3>

¹⁰ <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/classification-labelling/clp/>

GLYPHOSATE & PRINCIPAUX COMPOSES / AMPA



N

DANGEREUX POUR L'ENVIRONNEMENT. Substances et préparations qui présenteraient ou pourraient présenter un risque immédiat ou différé pour une ou plusieurs composantes de l'environnement.

L'AMPA n'est pas répertorié dans ces bases de données.

1.3.2 Règlement CLP

Les données présentées dans le paragraphe ci-après, sont relatives à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges et sont issues du site internet de l'European Chemicals Bureau¹¹. Ces données ne concernent que le glyphosate, l'AMPA n'est pas répertorié dans cette base de données.

Tableau 1.3. Informations relatives à la classification et à l'étiquetage du trichlorfon (selon le site internet de l'ECB).

Classification	Etiquetage	
Codes des mentions de danger	Code des pictogrammes mention d'avertissement	Code des mentions des dangers
Eye Dam. 1 Aquatic Chronic 2 H318 : Provoque des lésions oculaires graves H411: Toxique pour les organismes aquatiques; entraîne des effets à long terme	SGH05 SGH09 	H318 H411

¹¹ <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/classification-labelling/clp/>

GLYPHOSATE & PRINCIPAUX COMPOSES / AMPA

2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

2.1 Production et vente

Le glyphosate est synthétisé par mélange de glycine, d'acide chlorométhylphosphonique, une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et d'eau. Une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est ajoutée pour maintenir le pH entre 10 et 12, après quoi le mélange est chauffé puis filtré après ajout d'acide chlorhydrique concentré (RISCPT, 1991 cité par le site internet INCHEM¹²).

En France, cette substance est commercialisée par une quarantaine de sociétés, néanmoins, au cours de cette étude il n'a pas été possible d'identifier les sites de production.

En France, en 2009, plus de 6 000 tonnes de cette substance ont été commercialisées. Cette substance fait partie des herbicides les plus vendus en Europe (AESN et Aquascop, 2008).

Lors de cette étude nous n'avons pas obtenu de données quant à la production d'AMPA.

2.2 Utilisations

En France, le glyphosate est utilisé comme herbicide dans le domaine agricole, par les jardiniers amateurs ainsi que pour l'entretien des voies de circulation.

Face à la résistance qui se développe chez certains végétaux, des guides de bonnes pratiques ont été rédigés¹³ : ceux-ci précisent les conditions et doses d'emploi de cette substance.

Lors de cette étude nous n'avons pas obtenu de données quant à l'utilisation effective d'AMPA. Il semble donc qu'il n'y ait pas d'usage direct de l'AMPA en France.

¹² <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc159.htm>

¹³ http://www.arvalisinstitutduvegetal.fr/fr/fichier/communiqu/549_9383_plaquette_glyphosate.pdf ;
<http://www.uipp.org/var/uipp/storage/original/application/7bc3d46c4306bf900ed694b4e0928ed4.pdf> ; ...

GLYPHOSATE & PRINCIPAUX COMPOSES / AMPA

3 REJETS ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1 Principales sources de rejet

Pour le glyphosate, aucune source naturelle n'a été identifiée. Les principales sources de rejet de cette substance sont donc liées à son emploi en tant qu'herbicide.

Pour l'AMPA, aucune source naturelle n'a été identifiée. Les sources de rejets se limitent donc à la dégradation de produits phytosanitaires ainsi qu'aux éventuels usages de cette substance ou de ses précurseurs comme détergent. Selon Delabays et Bohren (2007) « Les résidus retrouvés dans les eaux peuvent donc avoir également une origine autre que l'herbicide. Sa présence souvent associée au glyphosate, de même que sa détection dans des bassins versants peu urbanisés, ne permettent cependant pas d'exclure la responsabilité de l'agriculture ». Ce constat est partagé par la FREDON Auvergne (2005)¹⁴.

Selon (Jarowska, 2002), l'AMPA est un métabolite de certains phosphonates présents dans les lessives : ATMP, EDTMP et DTPMP. Selon (RIVM, 2004), ATMP peut être employé dans des liquides de refroidissement et des détergents industriels, EDTMP dans des détergents industriels et domestiques, et DTPMP dans des détergents domestiques. Toujours selon cette dernière source, le glyphosate serait aux Pays-Bas une source d'AMPA dans les eaux de surface dix fois plus importante que les phosphonates.

3.2 Présence dans l'environnement

Le glyphosate et l'AMPA sont fréquemment identifiés dans les eaux de surface et les eaux souterraines à des concentrations supérieures à 0,1 µg.L⁻¹ (FREDON, 2005), y compris dans les ressources utilisées pour la production d'eau potable (AESN et Aquascop, 2008).

L'AESN et Aquascop (2008) présentent la persistance du glyphosate et de l'AMPA par un graphique ci-après repris (Figure 1).

¹⁴ http://www.phyteauvergne.ecologie.gouv.fr/IMG/pdf/Phyt_eau_Jauron_12.pdf

GLYPHOSATE & PRINCIPAUX COMPOSES / AMPA

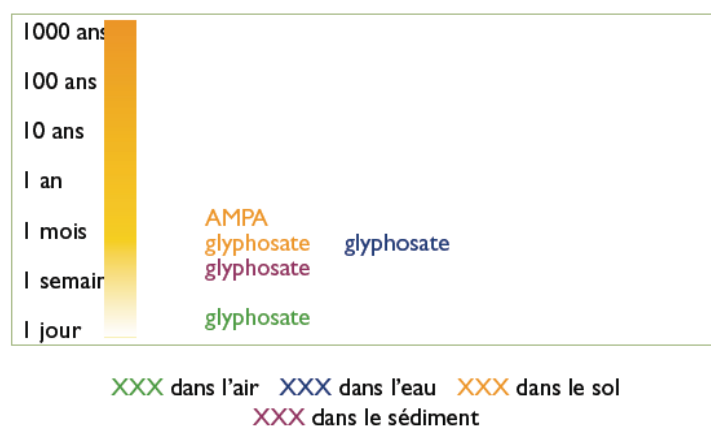


Figure 1. Hiérarchisation des demi-vies dans l'environnement du glyphosate et de l'AMPA (graphique repris de l'AESN et Aquascop ; 2008).

FREDON Auvergne (2005) affiche le raisonnement suivant :

- Si l'on retrouve de l'AMPA et du glyphosate dans une même analyse, l'AMPA est alors issue en grande partie de la dégradation de ce même glyphosate ;
- La durée de vie de l'AMPA est bien supérieure à celle du glyphosate ;
- Cette conjonction de faits explique pourquoi l'AMPA est fréquemment détecté en plus forte concentration que le glyphosate dans les eaux

GLYPHOSATE & PRINCIPAUX COMPOSES / AMPA

4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ACTA, Association de Coordination Technique Agricole, 2010. Index phytosanitaire 2011, 47ème édition, 900 p.

AESN et Aquascop, 2008. Guide pratique des Substances Toxiques dans les Eaux Douces et Littorales du Bassin Seine Normandie. Octobre 2008, édition AESN (ISBN : 978-2-9523536-2-5), 271 p.

Delabays et Bohren, 2007. Le glyphosate: bilan de la situation mondiale et analyse de quelques conséquences malherbologiques pour la Suisse. Revue suisse Vitic. Arboric. Hortic. Vol. 39 (5): 333-339.

FREDON Auvergne, 2005. Bulletin PHYT'EAU JAURON n° 12 - 12 août 2005, 4 p.

Jaworska, J., van Genderen-takken, H., Hanstveit, A., van de Plasche, E., Feijtel, T. Environmental risk assesment of phosphonates, used in domestic laubdry and cleaning agents in the Netherlands. Chemosphere 2002; 47:655-65.

RIVM, Environmental risk limits for aminomethylphosphonic acid (AMPA) RIVM report 601501018/2003, 2004.