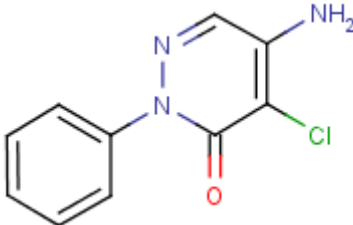


PYRAZON / CHLORIDAZONE – n° CAS : 1698-60-8

Le pyrazon est un herbicide agissant par inhibition de la photosynthèse par blocage de la protéine d1 du photosystème II. Il est autorisé en France dans plusieurs préparations phytopharmaceutiques (<http://e-phy.agriculture.gouv.fr/>).

IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE

| | |
|------------------------------|---|
| Substance chimique | Pyrazon |
| Synonymes | Chloridazon (ISO) 5-Amino-4-chloro-2,3-dihydro-3-oxo-2-phenylpyridazine 5-Amino-4-chloro-2-phenyl-3(2H)-pyridazinone Burex Phenazon |
| Numéro CAS | 1698-60-8 |
| Code SMILES | <chem>n1(c2ccccc2)c(c(c(N)cn1)Cl)=O</chem> |
| Formule moléculaire | C ₁₀ H ₈ ClN ₃ O |
| Structure moléculaire |  |

EVALUATIONS EXISTANTES ET INFORMATIONS REGLEMENTAIRES

| | |
|--|--|
| Evaluations existantes | <p><u>UE</u> : Directive 91/414/CE: Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance Chloridazon (EFSA, 2007).</p> <p><u>USA</u> : Reregistration Eligibility Decision (RED) Document for Pyrazon (US-EPA, 2005).</p> |
| Phrases de risque et classification | <p><i>Annexe I Directive 67/548/CEE (C.E., 1967)</i> R43 N ; R50-53</p> <p><i>Annexe VI Règlement (CE) No 1272/2008 (C.E., 2008)</i> Skin Sens. 1 H317 Aquatic Acute 1 H400 Aquatic Chronic 1 H410</p> |
| Effets endocriniens | Le pyrazon n'est pas cité dans la stratégie communautaire concernant les perturbateurs endocriniens (E.C., 2004) et dans le rapport d'étude de la DG ENV sur la mise à jour de la liste prioritaire des perturbateurs endocriniens à faible tonnage (Petersen <i>et al.</i> , 2007). |
| Critères PBT / POP | La substance ne remplit pas les critères PBT/vPvB ¹ (C.E., 2006) ou POP ² (PNUE, 2001). |
| Normes de qualité existantes | <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 l'eau douce = 10 µg/L (ETOX, 2007³),</p> <p><u>Allemagne</u> : norme de qualité pour les eaux prélevées destinées à la consommation = 0.1 µg/L (ETOX, 2007³),</p> <p><u>Allemagne</u> : objectif de qualité pour l'eau de consommation = 0.1 µg/L (ETOX, 2007³),</p> <p><u>Pays-bas</u> : objectif de qualité pour les eaux prélevées destinées à la consommation = 73 µg/L (ETOX, 2007³),</p> <p><u>IKSR/CIPR</u>⁴ : objectif de qualité = 0.1 µg/L (ETOX, 2007³).</p> |
| Mesures de restriction | - |
| 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.

⁴ Commission internationale pour la protection du Rhin.

Le pyrazon a été évalué dans le cadre de la Directive 91/414/CEE (liste 3A) (C.E., 1991). Le rapport d'évaluation (Draft Assessment Report) proposé par l'Etat membre rapporteur (Allemagne) est publiquement disponible (EFSA, 2005) et les conclusions de l'EFSA ont été diffusées (EFSA, 2007). Les données issues de ce rapport ont fait l'objet d'une évaluation collective par les états membres de l'union européenne et n'ont pas fait l'objet d'une validation supplémentaire.

Il existe également pour cette substance un rapport de l'US-EPA pour la « *Reregistration Eligibility Decision (RED)* », établi dans le cadre de la réévaluation des pesticides aux Etats-Unis (US-EPA, 2005).

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

| | Valeur | Source |
|--|--|----------------------------|
| Poids moléculaire [g/mol] | 221.65 | INRA, 2006 |
| Hydrosolubilité [mg/L] | 340 à 20°C 400 à 20°C | INRA, 2006 HSDB, 2007 |
| Pression de vapeur [Pa] | 1.10 ⁻⁹ à 20°C (calculé) 6.10 ⁻⁵ à 20°C | EFSA, 2007 HSDB, 2007 |
| Constante de Henry [Pa.m³/mol] | 3.87.10 ⁻⁵ 2.53.10 ⁻² (valeur calculée) | Lyman <i>et al.</i> , 1982 |
| Log du coefficient de partage Octanol-eau (log Kow) | 1.14 | HSDB, 2007 |
| Coefficient de partage carbone organique-eau (Koc) [L/kg] | 33 - 380 | HSDB, 2007 |
| Constante de dissociation (pKa) | 3.38 | ChemIDplus, 2008 |

COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT**PERSISTANCE**

| | | Source |
|-------------------------|---|--------------|
| Hydrolyse | La substance est stable aux pH 5, 7 et 9. | HSDB, 2007 |
| Photolyse | Le temps de demi-vie du pyrazon est estimé à 12.5 jours. | HSDB, 2007 |
| | En solution aqueuse, un temps de demi-vie de 76 à 22 jours est estimé entre mars et juin. | EFSA, 2007 |
| Biodégradabilité | Des essais normalisés de biodégradabilité facile en aérobie permettent de conclure que le pyrazon n'est pas facilement biodégradable. Lors d'une étude effectuée sur limon sableux, moins de 10% de la substance a été dégradée en 5-amino-4-chloro-3(2H)-pyrazinone après 10 semaines à 21°C. | Menzie, 1974 |

DISTRIBUTION DANS L'ENVIRONNEMENT

| | | Source |
|------------------------|--|---------------|
| Adsorption | D'après le Koc (33-380 L/kg), la substance semble modérément adsorbable. L'intervalle de valeurs 33-380 L/kg est utilisé dans la détermination de la norme de qualité pour les sédiments. | HSDB, 2007 |
| Volatilisation | La constante de Henry, indique qu'en solution aqueuse, la substance n'aura pas tendance à se volatiliser. | - |
| Bioaccumulation | Les valeurs de BCF mesurées pour le pyrazon varient entre 2 et 23 chez le poisson, son potentiel de bioconcentration dans les organismes aquatiques est donc faible. La valeur maximale de 23 est utilisée dans la détermination des normes de qualité. | Canton, 1991 |
| | L'étude d'un écosystème aquatique modèle, constitué d'algues, de palourdes, de crabes, de daphnies, d'élochées, de poissons, de moustiques et d'escargots, a montré que le pyrazon ne s'accumulait pas dans ces organismes aquatiques. Après 33 jours, le pyrazon et un de ses métabolites ont pu être détectés uniquement chez le crabe, à de faibles concentrations. | Sanborn, 1974 |
| Transport | Pas d'information disponible. | |

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, 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**ECOTOXICITE AQUATIQUE AIGUË**

| | | | Source |
|--|--------------|---|-----------------|
| Algues & plantes aquatiques | Eau douce | 0.6 mg/L <i>Selenastrum capricornutum</i> , EC ₅₀ (72 h) | B.A.S.F., 1988 |
| | Milieu marin | Pas d'information disponible. | |
| Invertébrés | Eau douce | 42.5 mg/L <i>Daphnia magna</i> , EC ₅₀ (48 h) | U.C.E.S, 1977 |
| | Milieu marin | Pas d'information disponible. | |
| | Sédiment | Pas d'information disponible. | |
| Poissons | Eau douce | 35 mg/L <i>Rasbora heteromorpha</i> , LC ₅₀ (48 h) Etude sur produit formulé (80-100% pyrazon) | Alabaster, 1969 |
| | Milieu marin | Pas d'information disponible. | |

ECOTOXICITE AQUATIQUE CHRONIQUE

| | | | Source |
|--|--------------|--|----------------|
| Algues & plantes aquatiques | Eau douce | 0.1 mg/L <i>Selenastrum capricornutum</i> , EC ₁₀ (72 h) | B.A.S.F., 1988 |
| | Milieu marin | Pas d'information disponible. | |
| Invertébrés | Eau douce | 10 mg/L <i>Daphnia magna</i> , NOEC (21 j) | B.A.S.F., 1984 |
| | Milieu marin | Pas d'information disponible. | |
| | Sédiment | Pas d'information disponible. | |
| Poissons | Eau douce | 3.16 mg/L <i>Oncorhynchus mykiss</i> , NOEC (1 mois) | B.A.S.F., 1984 |
| | 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 l'évaluation des risques dus aux substances chimiques (E.C., 2003) et au projet de guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C., 2009). 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 tableau 16, page 101, du guide technique européen (E.C., 2003).

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

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

Pour le pyrazon, on dispose de données valides pour 3 niveaux trophiques à la fois en aigu et en chronique. Ce sont les algues (*Selenastrum capricornutum*) qui apparaissent être le niveau trophique le plus sensible, (EC₁₀ 72 h à 0.1 mg/L et EC₅₀ 72 h à 0.6 mg/L). Un facteur d'extrapolation de 10 est donc appliqué (cf. note d du tableau 16, page 101 de E.C., 2003). On obtient donc :

$$AA-QS_{water_eco} = 0.1 \text{ [mg/L]} / 10 = 10 \text{ } \mu\text{g/L}$$

- **Concentration Maximum Acceptable (MAC)**

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. Pour la détermination de la MAC, le document guide pour l'évaluation des effets des substances avec des rejets intermittents est utilisée (ECHA, 2008, E.C., 2009)

On dispose de données aiguës sur les trois niveaux trophiques (algues, invertébrés, poissons), la plus faible étant celle sur *Selenastrum capricornutum*, EC₅₀ (72 h) = 0.6 mg/L. Par défaut, un facteur d'extrapolation de 100 s'applique pour calculer la MAC. Cependant, selon le projet de document guide technique pour la détermination des normes de qualité environnementales (E.C., 2009), pour les substances dont le mode d'action est connu et pour lesquelles des données sont disponibles pour le taxon le plus sensible, le facteur peut être diminué. Le pyrazon est un herbicide et des données sont disponibles sur algues et plantes aquatiques (non reportées ici). La MAC est calculée à partir de la donnée la plus faible qui est la donnée algue et il est proposé d'abaisser le facteur d'extrapolation à 10.

$$MAC = 0.6/10 = 0.06 \text{ mg/L, soit } 60 \text{ } \mu\text{g/L}$$

| Proposition de norme de qualité pour les organismes de la colonne d'eau (eau douce) | | |
|---|----|------|
| Moyenne annuelle [AA-QS _{water_eco}] | 10 | µg/L |
| Concentration Maximum Acceptable [MAC] | 60 | µg/L |

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

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).

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.

NB: La pollution actuelle peut être suivie dans les matières en suspension et les couches superficielles du sédiment. Les couches profondes intègrent la contamination historique sur des dizaines voire des centaines d'années et ne sont pas jugées pertinentes pour caractériser la pollution actuelle. Les paramètres par défaut préconisés par Lepper (2002) et le guide technique européen (E.C., 2003) ont été choisis empiriquement pour caractériser les matières en suspension et les couches superficielles. Matières en suspension et couches superficielles contiennent relativement plus d'eau et de matière organique que les couches profondes du sédiment.

Une valeur guide de qualité pour le sédiment peut être alors calculée selon l'équation suivante (adaptation de l'équation 70 page 113 du guide technique européen, E.C., 2003) :

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

Avec

RHO_{susp} : masse volumique de la matière en suspension en $[\text{kg}_{\text{sed}}/\text{m}^3_{\text{sed}}]$. En l'absence d'une valeur exacte, la valeur générique proposée par Lepper, (2002) et le guide technique européen (équation 18 page 44, E.C., 2003) est utilisée : $1150 \text{ kg}/\text{m}^3$.

$K_{\text{susp-eau}}$: coefficient de partage matière en suspension/eau en m^3/m^3 . En l'absence d'une valeur exacte, les valeurs génériques proposées par Lepper, (2002) et le guide technique européen (équation 24 page 47, E.C., 2003) sont utilisées. Le coefficient est alors calculé selon la formule suivante : $0.9 + 0.025 * Koc$ soit $K_{\text{susp-eau}} = 1.725-10.4 \text{ m}^3/\text{m}^3$.

Ainsi, on obtient :

$$QS_{\text{sed wet weight}} [\mu\text{g}/\text{kg}] = 15-90.43 \mu\text{g}/\text{kg} \text{ (poids humide)}$$

La concentration correspondante en poids sec peut être estimée en tenant compte du facteur de conversion suivant :

$$\frac{RHO_{susp}}{RHO_{solide}} = \frac{1150}{250} = 4.6$$

Avec

$F_{solide_{susp}}$: fraction volumique en solide dans les matières en suspension en [m^3_{solide}/m^3_{susp}]. En l'absence d'une valeur exacte, la valeur générique proposée par Lepper (2002) et le guide technique européen (tableau 5 page 43, E.C., 2003) est utilisée : $0.1 m^3/m^3$.

RHO_{solide} : masse volumique de la partie sèche en [kg_{solide}/m^3_{solide}]. En l'absence d'une valeur exacte, la valeur générique proposée par Lepper (2002) et le guide technique européen (tableau 5 page 43, E.C., 2003) est utilisée : $2500 kg/m^3$.

Pour le pyrazon, la concentration correspondante en poids sec est :

$$QS_{sed\ dry\ weight} = QS_{sed\ wet\ weight} * 4.6 = 69-416 \mu g/kg_{sed\ poids\ sec}$$

Le LogKow 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) | 15 | $\mu g/kg_{sed\ poids\ humide}$ |
| | 70 | $\mu g/kg_{sed\ poids\ sec}$ |
| Conditions particulières | Avec un Koc estimé de 33-380 L/kg et un Log Kow = 1.14, la mise en œuvre d'un seuil pour le sédiment n'est pas recommandée par le projet de document guide européen (E.C., 2009). | |

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 jugées valides.

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 (Tableau 22, page 129, E.C., 2003) et le projet de guide technique européen pour la détermination de normes de qualité (E.C., 2009). 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 (tableau 23, page 130, E.C., 2003). 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/LOAEL [mg/kg _{corporel} /j] | Source | Facteur de conversion | NOEC [mg/kg _{biota}] |
|---|---|--|-----------------|------------------------------|-----------------------------------|
| Toxicité sub-chronique et/ou chronique | Rat (femelle) 108 semaines Diminution du poids corporel | NOAEL = 18 | HSDB, 2007 | N.A. (données de l'étude) | 300 |
| | Chien beagle 12 mois Diminution du poids corporel | NOEL ⁽¹⁾ = 11 | | | 400 |
| Toxicité pour la reproduction | Rat Femelle, OCDE n°414 20 jours | NOAEL = 10 Rq : aucun effet tératogène n'est observé sur la progéniture c'est pourquoi, cette valeur n'est pas retenue pour le calcul de la norme de qualité. | US-EPA, 2005 | 20 | 200 |
| | Rat Effets systémiques Etude sur 2 générations | | HSDB, 2007 | N.A. (données de l'étude) | 400 |

(1) NOEL : No Observed Effect Level.

TOXICITE ORALE POUR LES OISEAUX

| | Type de test | NOAEL [mg/kg _{corporel} /j] | Source | Facteur de conversion | NOEC [mg/kg _{biota}] |
|---|--------------------------------------|---|---------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Toxicité sub-chronique et/ou chronique | Caille <i>Colinus virginianus</i> | | EFSA, 2005 | | 300 |
| Toxicité pour la reproduction | Pas d'information disponible. | | | | |

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., 2003). Elle est obtenue en divisant la plus faible valeur de NOEC valide par les facteurs d'extrapolation recommandés dans le tableau 23 page 130 du guide (E.C., 2003).

Pour le pyrazon, un facteur de 30 est appliqué car la durée du test retenu (NOAEL à 18 mg/kg_{corporel}/j sur rat, soit une NOEC de 300 mg/kg_{biota}) est de 108 semaines. On obtient donc :

$$QS_{biota_sec\ pois} = 300 \text{ [mg/kg}_{biota}] / 30 = 10 \text{ mg/kg}_{biota} = 10000 \text{ }\mu\text{g/kg}_{biota} \text{ (soit } 10 \text{ mg/kg}_{biota})$$

Cette valeur de norme de qualité pour l'empoisonnement secondaire peut être ramenée à une concentration dans l'eau selon la formule suivante :

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

Avec :

BCF : facteur de bioconcentration,

BMF : facteur de biomagnification.

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 BMF, celles-ci peuvent être estimées à partir du BCF selon le tableau 29, page 160, du guide technique européen (E.C., 2003).

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 pyrazon, un BCF de 23 (valeur maximale (Canton, 1991)) et un BMF de 1 (cf. E.C., 2003) ont été retenus. On a donc :

$$QS_{water\ sp} = 10000 \text{ [}\mu\text{g/kg}_{biota}] / (23*1) = 434.78 \text{ }\mu\text{g/L}$$

| | | |
|--|-------|------------------------|
| Proposition de norme de qualité pour l'empoisonnement secondaire des prédateurs | 10000 | µg/kg _{biota} |
| valeur correspondante dans l'eau | 435 | µg/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 [mg/kg _{corporel} /j] | Source | Valeur toxicologique de référence (VTR) [mg/kg _{corporel} /j] |
|---|---|---|------------|---|
| Toxicité sub-chronique et/ou chronique | Rat Diminution du poids corporel chez la femelle 108 semaines | NOAEL = 18 | HSDB, 2007 | 0.18 Facteur d'incertitude utilisé : 100 Avec : AF inter-espèces = 10 AF intra-espèces = 10 |

| | Classement CMR | Source |
|--------------------------------------|---|------------|
| Cancérogénèse | La substance n'est probablement pas cancérogène pour l'homme. | HSDB, 2007 |
| | 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 cancérogénèse | C.E., 2008 |
| Mutagénèse | La substance ne présente pas de pouvoir mutagène. | EFSA, 2007 |
| | 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 mutagénèse. | 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 (Lepper, 2005):

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

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 est considérée égale à 0.18 mg/kg_{corporel}/j (cf. tableau ci-dessus) = 180 µg/kg_{corporel}/j,
- un poids corporel moyen de 70 kg,
- une consommation 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 journalier contribuant à la dose journalière tolérable apporte une certaine marge de sécurité (E.C., 2009).

Pour le pyrazon, le calcul aboutit à :

PYRAZON – n° CAS : 1698-60-8

$$QS_{\text{biota hh}} [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}] = \frac{0.1 * 180 [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{corporel}/\text{j}}] * 70 [\text{kg}_{\text{corporel}}]}{0.115 [\text{kg}_{\text{biota}/\text{j}}]} = 10956 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}$$

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 :

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

Pour le pyrazon, on obtient donc :

$$QS_{\text{water_hh food}} = 10956 / (23 * 1) = 476.37 \mu\text{g}/\text{L}$$

| | | |
|--|-------|--|
| Proposition de norme de qualité pour la santé humaine via la consommation de produits de la pêche | 10956 | $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}$ |
| Valeur correspondante dans l'eau | 476 | $\mu\text{g}/\text{L}$ |

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

En principe, lorsque des normes de qualité réglementaires 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 pyrazon, la Directive 98/83/CE mentionne une valeur de 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$.

A titre de comparaison, la norme de qualité pour l'eau de boisson est calculée de la façon suivante (Lepper, 2005):

$$QS_{\text{eau brute}} [\mu\text{g}/\text{L}] = \frac{0.1 * \text{VTR} [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{corporel}/\text{j}}] * \text{poids corporel} [\text{kg}_{\text{corporel}}]}{\text{Cons.moy.eau} [\text{L}/\text{j}]}$$

Ce calcul tient compte de :

- la valeur toxicologique de référence (VTR) ; pour cette substance elle est considérée égale à 0.18 $\text{mg}/\text{kg}_{\text{corporel}/\text{j}} = 180 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{corporel}/\text{j}}$,
- 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.

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.

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

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 pyrazon, on obtient :

$$QS_{dw_hh} = \frac{0.1 * 180 * 70}{2 * (1 - 0)} = 630 \mu g/L$$

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 faible parmi tous les compartiments étudiés.

| | | Valeur | Unité |
|--|------------------------------|--------|------------------------|
| PROPOSITION DE NORMES DE QUALITE | | | |
| Organismes aquatiques (eau douce) moyenne annuelle | AA-QS _{water_eco} | 10 | µg/L |
| Organismes aquatiques (eau douce) Concentration Maximum Acceptable | MAC | 60 | µg/L |
| Empoisonnement secondaire des prédateurs valeur correspondante dans l'eau | QS _{biota sec pois} | 10000 | µg/kg _{biota} |
| | QS _{water_sp} | 435 | µg/L |
| Santé humaine via la consommation de produits de la pêche valeur correspondante dans l'eau | QS _{biota hh} | 10956 | µg/kg _{biota} |
| | QS _{water hh food} | 476 | µg/L |
| Santé humaine via l'eau destinée à l'eau potable | QS _{dw_hh} | 0.1 | µg/L |

Pour le pyrazon, la norme de qualité pour l'eau potable est la valeur la plus protectrice pour l'ensemble des approches considérées.

Selon le projet de document guide pour la détermination des norme de qualité environnementale (E.C., 2009), la norme pour l'eau de boisson ne doit être adoptée comme norme de qualité environnementale que pour les eaux destinées au captage des eaux de boissons. Pour les autres eaux, la valeur de 10 µg/L dans l'eau correspondant à la valeur de norme de qualité pour les organismes aquatiques peut être considérée.

Il faut rappeler que la valeur de la norme de qualité pour l'eau destinée à l'eau potable a été dérivée en l'absence d'information sur la fraction éliminée. Par défaut, la fraction éliminée pour le traitement de l'eau a donc été fixée à zéro. Ce qui implique que l'eau brute du milieu doit respecter le critère pour l'eau de boisson et que l'on néglige donc la possibilité d'éliminer une certaine fraction lors du traitement.

PROPOSITION DE NORME DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE

Moyenne Annuelle dans l'eau (eau destinée à la production d'eau potable) : **NQE_{EAU} = 0.1 µg/L**

Moyenne Annuelle dans l'eau (eau non destinée à la production d'eau potable) : **NQE_{EAU} = 10 µg/L**

Concentration Maximale Acceptable dans l'eau : **MAC = 60 µg/L**

VALEURS GUIDES POUR LE SEDIMENT

Avec un Koc estimé de 33-380 L/kg et un Log Kow = 1.14, la mise en œuvre d'un seuil pour le sédiment n'est pas recommandée par le projet de document guide européen (E.C., 2009).

BIBLIOGRAPHIE

Alabaster, J. S. (1969). "Survival of fish in 164 herbicides, insecticides, fungicides, wetting agents, and miscellaneous substances." Int. Pest Control **11**(2): 29-35.

B.A.S.F. (1984). Unpublished report.

B.A.S.F. (1988). "Unpublished report."

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. (1991). Directive du conseil du 15 juillet 1991 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques (91/414/CEE), Journal officiel n° L 230 du 19/08/1991: p. 0001 – 0032.

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. (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 o 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.

Canton, J. (1991). Catch-up operation on old pesticides: an integration. RIVM-678801002, NTIS PB92-105063. Rijksinst Volksgeondh Milieuhyg, Bilthoven, The Netherlands: 149 p.

ChemIDplus. (2008). "ChemIDplus Lite." from <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/chemidlite.jsp>.

E.C. (2003). Technical Guidance Document on Risk Assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) N° 1488/94 on Risk Assessment for existing substances, Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market. Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities.

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

E.C. (2009). Draft Technical Guidance Document for deriving Environmental Quality Standards (July 2009 version). Not yet published.

ECHA (2008). Chapter R.10: Characterisation of dose [concentration]-response for environment. Guidance on information requirements and chemical safety assessment., European Chemicals Agency: 65.

EFSA (2005). Draft Assessment Report (DAR) - Initial risk assessment provided by the rapporteur Member State Germany for the existing active substance Chloridazon.

EFSA (2007). Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance Chloridazon: 82.

ETOX. (2007). "Datenbank für ökotoxikologische Wirkungsdaten und Qualitätsziele." from <http://webetox.uba.de/webETOX/index.do>.

HSDB. (2007). "Hazardous Substances Data Bank." from <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>.

INRA. (2006). "AGRITOX." 2006, from <http://www.inra.fr/agritox/>.

Lepper, P. (2002). Towards the derivation of quality standards for priority substances in the context of the water framework directive., Fraunhofer-Institute Molecular Biology and Applied Ecology.

Lepper, P. (2005). Manual on the Methodological Framework to Derive Environmental Quality Standards for Priority Substances in accordance with Article 16 of the Water Framework Directive (2000/60/EC). Schmallenberg, Germany., Fraunhofer-Institute Molecular Biology and Applied Ecology.

Lyman, W. J., W. F. Reehl, *et al.* (1982). Handbook of Chemical Property Estimation Methods; Environmental Behavior of Organic Compounds. New York, McGraw-Hill,.

Menzie, C. M. (1974). "Metabolism of Pesticides, An Update." Special Scientific Report - Wildlife(184): 305.

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.

Sanborn, J. R. (1974). The Fate of Select Pesticides in the Aquatic Environment. USA, US-EPA, Office of Research and Development: 83.

U.C.E.S (1977). The acute toxicity of Pyramin BWC project III-3-G-125 to the water flea *Daphnia magna* Straus. Tarrytown, NY, Union Carbide Corporation, Union Carbide Environmental Services.

US-EPA (2005). Reregistration Eligibility Decision (RED) Document for Pyrazon, United States Environmental protection Agency - Office of prevention, pesticides and toxic substances: 51.