

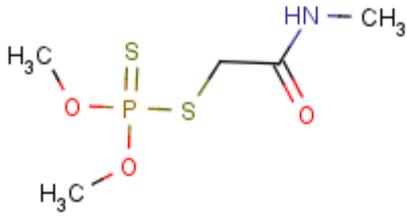
DIMETHOATE– n° CAS : 60-51-5

Le diméthoate est un insecticide de la famille des organophosphorés. Il est en cours d'évaluation dans le cadre de la Directive 91/414/CEE (C.E., 1991), le Royaume Uni étant l'Etat membre rapporteur. Il a également été notifié dans le cadre de la Directive 98/8/CE (C.E., 1998) comme substance active biocide (insecticides, acaricides et produits de lutte contre d'autres arthropodes), mais son évaluation a commencé en 2006, l'Etat membre rapporteur désigné étant également le Royaume Uni.

Le Royaume Uni avait déjà rédigé un rapport pour le diméthoate dans le cadre de l'évaluation des pesticides au niveau national (DEFRA, 1993).

Il existe également un rapport de l'US-EPA établi dans le cadre de la procédure de *Reregistration Eligibility Decision* (RED) (US-EPA, 1998).

IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE

Substance chimique	Diméthoate
Synonymes	O,O-dimethyl methylcarbamoylmethyl phosphorodithioate BI 50 CL 12880 Cygon Cygon 4E Cygon Insecticide Daphene Dimethogen Dimeton Dimevur
Numéro CAS	60-51-5
Code SMILES	<chem>P(SCC(NC)=O)(OC)(OC)=S</chem>
Formule moléculaire	$C_5H_{12}NO_3PS_2$
Structure moléculaire	

EVALUATIONS EXISTANTES ET INFORMATIONS REGLEMENTAIRES

Evaluations existantes	<u>UK</u> : Evaluation of fully approved or provisionally approved products (DEFRA, 1993) <u>USA</u> : <i>Reregistration Eligibility Decision</i> (US-EPA, 1998)
Phrases de risque et classification	<i>Annexe I Directive 67/548/CEE</i> (C.E., 1967) Xn ; R21/22 <i>Annexe VI Règlement (CE) No 1272/2008</i> (C.E., 2008) Acute Tox. 4 * H312 Acute Tox. 4 * H302
Critères PBT / POP	La substance ne remplit pas les critères PBT/vPvB ¹ (C.E., 2006) ou POP ² (PNUE, 2001).
Effets endocriniens	Le diméthoate fait partie des substances à effets perturbateurs endocriniens potentiels (catégorie 2) pour la santé humaine. En revanche, pour la faune sauvage, les informations sur la substance sont insuffisantes pour pouvoir juger du caractère perturbateur endocrinien (catégorie 3) (Petersen <i>et al.</i> , 2007).
Norme de qualité existante	<u>UE</u> (<i>Directive 98/83/CE</i>) : 0.1µg/L pour l'eau destinée à la production d'eau potable (pesticides) (C.E., 1998) <u>Allemagne</u> : Critère de qualité pour la consommation d'eau et de poisson = 0.2 µg/L (ETOX, 2007 ³) <u>Canada</u> : Critère de qualité pour la consommation d'eau et de poisson = 6.2 µg/L (ETOX, 2007 ³)
Mesures de restriction	-
Substance(s) associée(s)	-

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

		Source
Poids moléculaire [g/mol]	229.28	DEFRA, 1993
Hydrosolubilité [mg/L]	25000 à 21°C	DEFRA, 1993
Pression de vapeur [Pa]	0.29.10 ⁻³ à 20°C	DEFRA, 1993
Constante de Henry [Pa.m³/mol]	8.11.10 ⁻⁶	US-EPA, 1998
Log du coefficient de partage Octanol-eau (log Kow)	0.775	DEFRA, 1993
Coefficient de partage carbone organique-eau (Koc) [L/kg]	3 – 36	HSDB, 2000
Constante de dissociation (pKa)	Pas d'information disponible.	

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 repris par la Commission Européenne. Ils apparaissent dans le guide technique européen (E.C., 2003).

² Les 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 repris par l'UNEP (*United Nations Environment Programme*). [<http://www.ecologie.gouv.fr/-Polluants-organiques-persistants-.html>].

³ Les données issues de cette source (<http://webtox.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.

COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT**PERSISTANCE**

		Source
Hydrolyse	L'hydrolyse est favorisée en milieu basique. Des temps de demi-vie d'hydrolyse de 156, 68, et 4 jours ont été déterminés pour des pH de 5, 7 et 9 respectivement.	DEFRA, 1993 US-EPA, 1998
Photolyse	Le diméthoate n'absorbe pas la lumière à des longueurs d'onde > 290 nm. La photolyse dans l'eau ne semble pas constituer une voie de dégradation significative pour cette substance.	HSDB, 2000 DEFRA, 1993
Biodégradabilité	DT _{50-biodégradation aérobie} = 100 jours (laboratoire) DT _{50-biodégradation aérobie} = 4 – 13 jours (terrain). Selon le MITI, il est noté qu'aucune biodégradation n'a été observée après 4 semaines d'incubation.	DEFRA, 1993 MITI, 1992

DISTRIBUTION DANS L'ENVIRONNEMENT

		Source
Adsorption	Le Koc (3-36 L/kg) du diméthoate est faible, cette substance ne va donc pas s'adsorber sur les sédiments et les particules en suspension dans l'eau.	-
Volatilisation	Le diméthoate est une substance très peu volatile	-
Bioaccumulation	Des BCF de l'ordre de 2 sont cités pour cette substance dans la littérature. Cette valeur sera utilisée dans la détermination des normes de qualité.	MITI, 1992 HSDB, 2000 MacKay <i>et al.</i> , 2000

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 extraites des sources « DEFRA, 1993 » et « US-EPA, 1998 » ont fait l'objet d'un examen collectif et n'ont donc pas fait l'objet de validation supplémentaire. En revanche, les données issues directement de la littérature grise ont fait l'objet d'une validation spécifique par l'INERIS.

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	Pas d'information disponible.	
	Milieu marin	9 mg/L <i>Phaedactylum tricornutum</i> , EC ₅₀ (96 h)	ibrahim, 1983
Invertébrés	Eau douce	1.7 mg/L <i>Daphnia magna</i> , LC ₅₀ (48 h)	DEFRA, 1993
	Milieu marin	15 mg/L <i>Mysidopsis bahia</i> , LC ₅₀ (96 h)	US-EPA, 1998
	Sédiment	Pas d'information disponible.	
Poissons	Eau douce	6 mg/L <i>Lepomis macrochirus</i> , LC ₅₀ (96 h)	DEFRA, 1993 ; US-EPA, 1998
	Milieu marin	Pas d'information disponible.	

ECOTOXICITE AQUATIQUE CHRONIQUE

			Source
Algues & plantes aquatiques	Eau douce	Pas d'information disponible.	
	Milieu marin	Pas d'information disponible.	
Invertébrés	Eau douce	0.029 mg/L <i>Daphnia magna</i> , NOEC (16 j)	Deneer <i>et al.</i> , 1988
	Milieu marin	Pas d'information disponible.	
	Sédiment	0.001 mg/L ; Effets sur la communauté d'invertébrés benthiques (4 semaines)	Baekken et Aanes, 1994
Poissons	Eau douce	0.1 mg/L <i>Poecilia reticulata</i> , NOEC (28 j)	DEFRA, 1993
	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.

On dispose de données chroniques validées pour les crustacés et les poissons. Il n'y a pas de données chroniques pour les algues ou les plantes aquatiques, mais celles-ci ne constituent pas le niveau trophique le plus sensible en aigu. Par ailleurs, le diméthoate est un insecticide organophosphoré (action sur le système nerveux), il est donc peu probable que les algues et les plantes soient plus sensibles que les espèces animales, y compris pour des expositions long terme.

La norme de qualité est donc calculée en appliquant un facteur d'extrapolation de 10 sur la plus faible valeur validée (pour une communauté d'invertébrés benthiques à 0.001 mg/L).

On a donc AA-QS_{water_eco} = 0.001/10 = 0.0001 mg/L soit :

$$AA-QS_{water_eco} = 0.1 \mu\text{g/L}$$

- **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 *Daphnia magna*, EC₅₀ (48 h) = 1.7 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 diméthoate est un insecticide organophosphoré (action sur le système nerveux), il est donc peu probable que les algues et les plantes soient plus sensibles que les espèces animales. Un facteur d'extrapolation de 10 peut donc s'appliquer pour calculer la MAC :

$$MAC = 1.7/100 = 0.017 \text{ mg/L, soit } 170 \mu\text{g/L}$$

Proposition de norme de qualité pour les organismes de la colonne d'eau (eau douce)		
Moyenne annuelle [AA-QS _{water_eco}]	0.1	µg/L
Concentration Maximum Acceptable [MAC]	170	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 substance adsorbée sur les particules sédimentaires et la fraction de substance dissoute dans l'eau interstitielle du sédiment,
- la fraction de substance adsorbée sur les particules sédimentaires n'est pas biodisponible pour les organismes et que seule la fraction de substance dissoute 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) :

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

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 $K_{\text{susp-eau}} = 0.975 - 1.8 \text{ m}^3/\text{m}^3$.

Ainsi, on obtient :

$$QS_{\text{sed wet weight}} [\mu\text{g/kg}] = 0.085 - 0.16 \mu\text{g/kg (poids humide)}$$

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

$$\frac{RHO_{\text{susp}}}{F_{\text{solide}_{\text{susp}}} * RHO_{\text{solide}}} = \frac{1150}{250} = 4.6$$

Avec :

$F_{\text{solide}_{\text{susp}}}$: fraction volumique en solide dans les matières en suspension en $[\text{m}^3_{\text{solide}}/\text{m}^3_{\text{susp}}]$. 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 : $0.1 \text{ m}^3/\text{m}^3$.

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 Lepper (2002) et le guide technique européen (tableau 5 page 43, E.C., 2003) est utilisée : $2500 \text{ kg}/\text{m}^3$.

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

$$QS_{\text{sed dry_weight}} = QS_{\text{sed wet weight}} * 4.6 = 0.39 - 0.72 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{sed poids sec}}$$

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)	0.08	$\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{sed poids humide}}$
	0.4	$\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{sed poids sec}}$
Conditions particulières	Avec un Koc de 3 – 36 L/kg et un log Kow de 0.775, 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 ET SANTE HUMAINE

Ce chapitre traite de la toxicité chronique induite par la substance sur les prédateurs et l'homme *via* la consommation d'organismes aquatiques contaminés (appelés biote, i.e. poissons ou invertébrés vivant dans la colonne d'eau ou dans les sédiments).

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 (i.e. calcul d'une $\text{PNEC}_{\text{secpois}}$), 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 $\text{QS}_{\text{biota_sec pois}}$. 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 ($\text{AF}_{\text{dose-réponse}}$) 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 [mg/kg _{corporel} /j]	Source	Facteur de conversion	NOEC [mg/kg _{biota}]
Toxicité sub-chronique et/ou chronique	Rat 2 ans Adm. orale via l'alimentation. Effet : inhibition de l'activité de la cholinestérase.	NOEL ⁽¹⁾ = 0.05	US-EPA, 1998	20	1
Toxicité pour la reproduction	Pas d'information disponible.				

(1) 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	Pas d'information disponible.				
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 diméthoate, un facteur de 10 est appliqué car la durée du test retenu (NOAEL à 0.05 mg/kg_{corporel}/j sur rat, soit une NOEC de 1 mg/kg_{biota}) est de 2 ans. On obtient donc :

$$QS_{biota_sec\ pois} = 1 \text{ [mg/kg}_{biota}\text{]} / 10 = 100 \text{ }\mu\text{g/kg}_{biota}$$

Pour le diméthoate, des effets potentiels endocriniens ont été mis en évidence uniquement pour l'homme. Pour la faune sauvage, les informations disponibles sont insuffisantes pour pouvoir juger du caractère perturbateur endocrinien. C'est pourquoi aucun un facteur de sécurité supplémentaire n'a été ajouté dans le calcul de la norme de qualité pour l'empoisonnement secondaire.

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

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

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 diméthoate, un BCF de 2 et un BMF de 1 (cf. E.C., 2003) ont été retenus. On a donc:

$$QS_{\text{water sp}} = 100 [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}] / (2 \cdot 1) = 50 \mu\text{g}/\text{L}$$

Proposition de norme de qualité pour l'empoisonnement secondaire des prédateurs	100	$\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}$
valeur correspondante dans l'eau	50	$\mu\text{g}/\text{L}$

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 cancérogène 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	NOEL ⁽¹⁾ = 0.05	US-EPA, 1998	2.10 ⁻⁴⁽²⁾
	2 ans Adm. orale via l'alimentation. Effet : inhibition de l'activité de la cholinestérase.			Facteur d'incertitude appliqué : 300 - AF inter-espèce = 10 - AF intra-espèce = 10 - AF profil toxicologique = 3

(1) No Observed 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 mais ne fait pas l'objet d'un classement pour la cancérogénèse	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 mutagenèse.	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 reprotoxicité.	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) :

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

Ce calcul tient compte de :

- un facteur correctif de 10% (soit 0.1) : la VTR donnée ne tient compte en effet que d'une exposition par voie orale, et pour la consommation de produits de la pêche uniquement. Mais la contamination peut aussi se faire par la consommation d'autres sources de nourriture, par la consommation d'eau, et d'autres voies d'exposition sont possibles (inhalation ou contact cutané). Le facteur correctif de 10% (soit 0.1) permet de rendre l'objectif de qualité plus sévère d'un facteur 10 afin de tenir compte de ces autres sources de contamination possibles.
- la valeur toxicologique de référence (VTR), correspondant à une dose totale admissible par jour ; pour cette substance, elle sera considérée égale à 0.2 µg/kg_{corporel}/j (Cf. tableau ci-dessus).
- un poids corporel moyen de 70 kg,
- F_{sécurité} : facteur de sécurité supplémentaire de 3 pour tenir compte du caractère perturbateur endocrinien sur l'homme du diméthoate,
- Cons. Journ. Moy : 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,

DIMETHOATE– n° CAS : 60-51-5

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., 2009).

Pour le diméthoate, le calcul aboutit à :

$$QS_{\text{biota hh}} [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}] = \frac{0.1 * 0.2 [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{corporel}}/\text{j}] * 70 [\text{kg}_{\text{corporel}}]}{0.115 [\text{kg}_{\text{biota}}/\text{j}]} * \frac{1}{3} = 4.06 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}$$

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 diméthoate, on obtient donc :

$$QS_{\text{water_hh food}} = 4.06 / (2*1) = 2.03 \mu\text{g}/\text{L}$$

Proposition de norme de qualité pour la santé humaine via la consommation de produits de la pêche	4	$\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}$
Valeur correspondante dans l'eau	2	$\mu\text{g}/\text{L}$

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

En principe, lorsque des normes de qualité 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 méthamidophos, la Directive 98/83/CE fixe 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, E.C., 2009) :

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

Ce calcul tient compte de :

- la valeur toxicologique de référence (VTR), pour cette substance, elle sera considérée égale à 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{corporel}}/\text{j}$ (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,
- F_{sécurité} : facteur de sécurité supplémentaire de 3 pour tenir compte du caractère perturbateur endocrinien sur l'homme du diméthoate,
- un facteur correctif de 10% (soit 0.1) afin de tenir compte de ces autres sources de contamination possibles.

DIMETHOATE– n° CAS : 60-51-5

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.

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

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 diméthoate, on obtient :

$$QS_{dw_hh} = \frac{0.1 * 0.2 * 70}{2 * (1 - 0)} * \frac{1}{3} = 0.23 \mu\text{g/L}$$

La valeur la plus contraignante, 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.

PROPOSITION DE NORMES DE QUALITE		Valeur	Unité
Organismes aquatiques (eau douce) moyenne annuelle	AA-QS _{water_eco}	0.1	µg/L
Organismes aquatiques (eau douce) Concentration Maximum Acceptable	MAC	170	µg/L
Empoisonnement secondaire des prédateurs valeur correspondante dans l'eau	QS _{biota sec pois}	100	µg/kg _{biota}
	QS _{water_sp}	50	µg/L
Santé humaine via la consommation de produits de la pêche valeur correspondante dans l'eau	QS _{biota hh}	4	µg/kg _{biota}
	QS _{water hh food}	2	µg/L
Santé humaine via l'eau destinée à l'eau potable	QS _{dw_hh}	0.1	µg/L

Pour le diméthoate, la norme de qualité pour les organismes aquatiques ainsi que la norme de qualité pour l'eau potable (mentionnée dans la Directive 98/83/CE) correspondent à la valeur la plus protectrice pour l'ensemble des approches considérées. La proposition de NQE pour le diméthoate est donc la suivante

PROPOSITION DE NORME DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE

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

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

Concentration Maximale Acceptable dans l'eau : $MAC = 170 \mu\text{g/L}$

VALEURS GUIDES POUR LE SEDIMENT

Avec un Koc de 3 – 36 L/kg et un log Kow de 0.775, 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

- Baekken, T. and K. Aanes (1994). "Sublethal effects of the insecticide dimethoate on invertebrates in experimental streams." *Norw.J.Agric.Sci.Suppl.* **13**: 163-177.
- 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 98/8/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 février 1998 concernant la mise sur le marché des produits biocides., *JO L 123* du 24.4.1998 p. 1–63.
- 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.
- DEFRA (1993). Department For Environment, Food and Rural Affairs (DEFRA) - Pesticides Safety Directorate. (November 1993). Evaluation of fully approved or provisionally approved products: evaluation on Dimethoate. (Food and Environment Protection Act, 1985, Part III issue n° 86.
- Deneer, J. W., W. Seinen, *et al.* (1988). "Growth of *Daphnia magna* exposed to mixtures of chemicals with diverse modes of action." *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **15**(1): 72-77.
- 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. (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.
- ETOX. (2007). "ETOX: Datenbank für ökotoxikologische Wirkungsdaten und Qualitätsziele." from <http://webetox.uba.de/webETOX/index.do>.
- HSDB (2000). Hazardous Substances Data, National Library of Medicine.
- ibrahim, E. (1983). "Effects of some common pesticides on growth and metabolism of the unicellular algae *Skeletonema costatum*, *Amphiproda paludosa*, and *Phaeodactylum tricorutum*." *Aquatic Toxicol.* **3**: 1-14.
- 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.

DIMETHOATE– n° CAS : 60-51-5

MacKay, D., W. Y. Shiu, *et al.* (2000). Physical-chemical properties and environmental fate Handbook, Chapman & Hall/ CRCnetBase.

MITI (1992). Biodegradation and bioaccumulation data of existing chemicals based on the Chemical Substances Control Law (CSCL). Japan, Chemicals Inspection and Testing Institute (CITI) from the Ministry of International Trade and Industry.

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.

US-EPA (1998). Reregistration Eligibility Decision for Dimethoate. Washington DC, 20460, United States Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances.