

METSULFURON METHYL – n° CAS : 74223-64-6

VALEUR GUIDE ENVIRONNEMENTALE

EAU DOUCE

Moyenne Annuelle dans l'eau : $VGE_{EAU-DOUCE} = 0,025 \mu\text{g/L}$

fondée sur la proposition de norme de qualité pour la protection des organismes de la colonne d'eau

Concentration Maximale Acceptable dans l'eau: $MAC_{EAU-DOUCE} = 0,07 \mu\text{g/L}$

EAU MARINE

Moyenne Annuelle dans l'eau : $VGE_{EAU-MARINE} = 0,002 \mu\text{g/L}$

fondée sur la proposition de norme de qualité pour la protection des organismes de la colonne d'eau

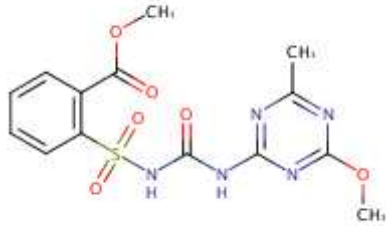
Concentration Maximale Acceptable dans l'eau: $MAC_{EAU-MARINE} = 0,007 \mu\text{g/L}$

VALEURS GUIDES POUR LE SEDIMENT

Avec un Koc de 39,5 L/kg et un log Kow d'environ -2 à pH 7, la mise en œuvre d'un seuil pour le sédiment n'est pas recommandée par le document guide européen (E.C. 2011).

Le metsulfuron méthyle est un herbicide utilisé pour éliminer de nombreuses dicotylédones annuelles ou vivaces et certaines graminées. C'est un inhibiteur de la division cellulaire au niveau des pousses et des racines de la plante. Il peut être pulvérisé sur les feuilles ou sur le sol et son action présente une certaine rémanence.

IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE

Substance chimique	Metsulfuron methyl
Autres dénominations/synonymes	<ul style="list-style-type: none"> - Benzoic acid, 2-[[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]-, methyl ester - 2-[[[(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoic acid, methyl ester - Methyl-2-(((4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino)carbonyl)amino)sulfonyl]benzoate
Numéro CAS	74223-64-6
Formule moléculaire	C ₁₄ H ₁₅ N ₅ O ₆ S
Code SMILES	<chem>COC(=O)c1ccccc1S(=O)(=O)NC(=O)Nc1nc(nc(n1)C)OC</chem> ou <chem>c1(c(cccc1)C(=O)OC)S(=O)(=O)NC(=O)Nc1nc(nc(n1)C)OC</chem>
Structure moléculaire	

EVALUATIONS EXISTANTES ET INFORMATIONS REGLEMENTAIRES

Evaluations existantes	Fiche d'information sur le metsulfuron methyl (AGRITOX 2010) Commission working document. Review report for the active substance metsulfuron-methyl (E.C. 2000, EFSA 2015)
Phrases de risque et classification	<i>Annexe VI Règlement (CE) No 1272/2008 (C.E. 2008)</i> Aquatic acute 1 H400 Aquatic chronic 1 H410
Effets endocriniens	Le metsulfuron methyl n'est pas cité dans la stratégie communautaire concernant les perturbateurs endocriniens (E.C. 2004) ni 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 et al. 2007).
Critères PBT / POP	La substance n'est pas citée dans les listes PBT/vPvB ¹ (C.E. 2006) ou POP ² (PNUE 2001).
Normes de qualité existantes	Il n'a pas été trouvé pas de norme de qualité existante (ETOX 2007) ³
Mesure de restriction	-
Substance(s) associée(s)	La dégradation du metsulfuron methyl dans les eaux de surface entraine la formation de métabolites. Les principaux sont : IN-A4098, IN-B5067, IN-F5438, IN-JX909, IN-V7160, IN-NC148, IN-D5803, and IN-00581 (EFSA 2015).

L'écotoxicité des métabolites formés lors de la dégradation du metsulfuron n'est pas détaillée dans le rapport de l'EFSA. Les résultats d'essais disponibles dans la littérature démontrent que le metsulfuron méthyl présente une plus grande toxicité que ses métabolites (EFSA, 2015).

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://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.

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

	Valeurs	Source
Poids moléculaire [g/mol]	381,37	ChemIDplus 2015
Hydrosolubilité [mg/L]	9500 (25°C) 548 (25°C) (pH5) 2790 (25°C) (pH7) 213000 (25°C) (pH9) 0,111 (20 °C) (pH4)	Toxnet chemid Cités dans EFSA 2015 : Barefoot, Cooke (1990) Davidson, A.J. (2006)
Pression de vapeur [Pa]	1,1.10 ⁻¹⁰ (20°C) 1,4.10 ⁻⁵ Pa (20 °C) 2,1.10 ⁻⁵ Pa (25 °C) 1,5.10 ⁻⁴ Pa (50 °C) 1.10 ⁻⁸ Pa (25 °C) 1,1.10 ⁻⁹ Pa (20 °C) 3,2.10 ⁻⁹ Pa (25 °C)	E.C. 2000 Cites dans EFSA 2015 : Smeykal. (2011) Comb (2012) Tremain (2001)
Constante de Henry [Pa.m³/mol]	1,32.10 ⁻¹⁶ atm m ³ /mole à 25°C 4,5.10 ⁻¹¹ (pH7) Obtenus par le calcul. 1,45.10 ⁻⁵ (20°C) (pH5) 2,87.10 ⁻⁶ (20°C) (pH7) 3,7.10 ⁻⁸ (20°C) (pH9) 1,6.10 ⁻⁹ (25°C) (pH7) 4,8.10 ⁻⁹	ChemIDplus 2015 E.C. 2000 Cités dans EFSA 2015 : Hirata (2011) Comb (2012) Davidson (2002)
Log du coefficient de partage Octanol-eau (log Kow)	0,018 -1,87 (20°C) (pH7) 1 (20°C) (pH4) -1,7 (20°C) (pH7) -2,2 (20°C) (pH10)	US-EPA 1993 Cités dans EFSA 2015 : Loganayagi (2010) Comb (2005a)

Coefficient de partage carbone organique-eau (Koc) [L/kg]	Moyenne de 39,5	E.C. 2000
Constante de dissociation (pKa)	3,64 à 20°C 3,5 3,75 at 20°C (97,6%) 4,58 at 20°C (98,7%) 4,8 at 20°C (98,03%)	ChemIDplus 2015 US-EPA 1993 Cités dans EFSA 2015 : Huntley & Ambroz (2000) Davidson (2002) Wasser (2003N)

COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT

PERSISTANCE

		Source
Hydrolyse	Le metsulfuron méthyle s'hydrolyse à pH 4 mais reste stable pour un pH neutre. DT ₅₀ à pH7=77,4 j	EFSA 2015
Photolyse	La photolyse du metsulfuron méthyle dans l'eau est un phénomène négligeable en condition environnementales. Demi vie = 30 j, stable	EFSA 2015 US-EPA 1993
Biodégradabilité	Le metsulfuron méthyle n'est pas facilement biodégradable. Demi-vies mesurées entre 50,2 et 579 jours. L'étude de la dégradation du metsulfuron methyl a été réalisée dans 4 systèmes eau- sédiment (pH 7,6 à 8,26). Le temps de demi-vie varie entre 50,2 jours et 579 jours. Les métabolites formés sont l'amine triazine (IN-A4098), le metsulfuron (IN-F5438) et le bis-O-demethylsulfuron-methyl IN-A4098. Ils dépassent 10% AR dans l'eau. Aucun métabolite majeur n'est retrouvé dans le sédiment.	EFSA 2015

DISTRIBUTION DANS L'ENVIRONNEMENT

		Source
Adsorption	Le metsulfuron methyle s'adsorbe peu à pas du tout aux particules solides dans l'eau.	EFSA 2015
Volatilisation	La volatilisation depuis les eaux de surface est un phénomène limité.	HSDB 2015
Bioaccumulation	<p>Le metsulfuron methyl se bioaccumule peu dans les organismes aquatiques. Les BCF vont de 1 à 17.</p> <p>Un BCF de 17 est utilisé dans la détermination des normes de qualité.</p> <p>En l'absence de BMF mesuré, le document guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C. 2011) pour la dérivation des NQE recommande l'utilisation des valeurs par défaut suivantes pour ce qui est de la prise en compte de la bioamplification :</p> <p>BMF₁ = BMF₂ = 1.</p>	<p>EFSA 2015</p> <p>HSDB 2015</p>

ECOTOXICITE ET TOXICITE**ORGANISMES AQUATIQUES**

Dans les tableaux ci-dessous, sont reportés pour chaque taxon, les résultats des tests d'écotoxicité trouvés pour la substance étudiée.

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

Le metsulfuron methyl s'hydrolyse en milieu acide (pH 4) mais reste stable à des pH neutres et alcalins (EFSA 2015). Cette substance ne s'hydrolyse pas en milieu environnemental, la spéciation de celle-ci n'est donc pas un critère vis-à-vis de la pertinence des essais d'écotoxicité disponibles à moins qu'ils n'aient été réalisés à des pH relativement acides.

ECOTOXICITE AQUATIQUE AIGUË

Organisme	Espèce	Critère d'effet	Valeur [mg/L]	Validité	Source	
Algues & plantes aquatiques	Eau douce	Statique, Croissance, 48h EC50	1,934	Valide avec restriction	Munkegaard et al. 2008	
		Statique, 72h Croissance ErC50 Biomasse EbC50	1,292 (moyenne mesurée) 0,198 (moyenne mesurée)	Valide	Pawlowski et Wydra 2006 cité dans EFSA 2015	
		Statique, 72h, Croissance, ErC50	0,677	Valide avec restriction	Cedergreen and Streibig 2005	
		Statique, 72h Croissance ErC50 Biomasse EbC50	0,875 0,157	Valide	Sloman et Leva 1999 cité dans EFSA 2015	
		Statique, Biomasse, 96h EC50	0,19	Valide	Fairchild et al. 1997	
		<i>Pseudo-kirchneriella subcapitata</i>				
		<i>Chlorella fusca</i>	Statique, Inhibition de la croissance, pH 6,5 EC50 (14h) EC50 (24h)	1,2 0,85	Valide avec restriction	Fahl et al. 1995 cité dans US EPA
		<i>Scenedesmus obliquus</i>	Statique, Biomasse, EC50 (96h)	72	Valide avec restriction	Ma 2002

Organisme	Espèce	Critère d'effet	Valeur [mg/L]	Validité	Source
	<i>Scenedesmus quadricauda</i>	Statique, 90% de substance active, croissance, EC50 (96h)	5,6	Valide avec restriction	Ma et al. 2004
	<i>Anabaena flos-aquae</i>	Statique, 72h Croissance ErC50	>0,0954 (init.m.)	Valide	Hicks 1997 cité dans EFSA 2015
		Statique, 72h Croissance ErC50 Biomasse EbC50	0,1134 (nominal) 0,0582 (nominal)	Valide	Sloman 2000a cité dans EFSA 2015
		Statique, 72h Croissance ErC50 Biomasse EbC50	0,394 (nominal) 0,070 (nominal)	Valide	Pawlowski et Wydra 2006 cité dans EFSA 2015
		Statique, 72h Croissance ErC50 Biomasse EbC50	0,381 (nominal) 0,12 (nominal)	Valide	Bogers 2004 cité dans EFSA 2015
	<i>Lemna minor</i>	Croissance, statique, 72h EC50	0,00079	Valide avec restriction	Cedergreen and Streibig 2005
		Biomasse, Statique, 96h EC50	0,0004	Valide	Fairchild et al. 1997
		Croissance, statique, 48h EC50	0,00051	Valide avec restriction	Munkegaard et al. 2008

Organisme	Espèce	Critère d'effet	Valeur [mg/L]	Validité	Source	
		<i>Lemna gibba</i>	Statique, durées d'exposition variable Nombre de frondes 12h ErC50 24h ErC50 48h ErC50 96h ErC50	Tous nominal 0,0314 0,0104 0,0017 0,0013	Invalide	Porch, Kendall et Krueger 2011a cité dans EFSA 2015
			Biomasse 12h EbC50 24h EbC50 48h EbC50 96h EbC50	>0,206 >0,0617 >0,0185 >0,0056		
	Milieu marin	<i>Skeletonema costatum</i>	Statique, 72h Croissance ErC50 Biomasse EbC50	>0,0936	Valide	Hicks 1997 cité dans EFSA 2015
			Statique, 72h Croissance ErC50 Biomasse EbC50	>220 (nominal) 214 (nominal)	Valide	Bogers 2003 cité dans EFSA 2015
Invertébrés	Eau douce	<i>Daphnia magna</i>	Mortalité, 48h statique EC50	>120 (moyenne mesurée) 43,1 (nominal)	Valide Valide	Samel 2001 cité dans EFSA 2015 Grade et Wydra 2005 cité dans EFSA 2015
			<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Mortalité, 48h LC50	>0,20	Invalide ⁴

⁴ Mélange commercial de composition inconnue

Organisme	Espèce	Critère d'effet	Valeur [mg/L]	Validité	Source	
	Milieu marin	-				
	Sédiment	-				
Poissons	Eau douce	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalité 96h, statique LC50	>113 (moyenne mesurée)	Valide	Palmer et Krueger 1998 cité dans EFSA 2015
		<i>Poecilia reticulata</i>	Mortalité 96h, statique LC50	>100 (nominal)	Valide	Deshmukh et Naik 2011a cité dans EFSA 2015
		<i>Trichogaster pectoralis</i>	Mortalité, 96h, statique LC50	>100	Invalide	Ooi 1988
		<i>Pimephales promelas</i>	Mortalité, 96h LC50	>0,20	Invalide ⁵	Tatum et al. 2012
		<i>Rhamdia quelen</i>	Mortalité, 96h LC50	>1200	Invalide ⁶	dos Santos Miron et al. 2005
	Milieu marin	-				
Amphibiens	Eau douce	<i>Rhinella arenarum</i>	Mortalité, tétards, 48h LC50	105,56 (concentration de la substance active)	Invalide ⁷	Lajmanovich et al. 2013

⁵ Mélange commercial de composition inconnue

⁶ Mélange commercial à 60%

⁷ Mélange commercial à 60%

ECOTOXICITE AQUATIQUE CHRONIQUE

Organisme	Espèce	Critère d'effet	Valeur [mg/L]	Validité	Source	
Algues & plantes aquatiques	Eau douce	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Statique, croissance, 72h EC10	0,292	Valide avec restriction	Cedergreen and Streibig 2005
			Statique, Biomasse, 96h LOEC	0,019	Valide	Fairchild et al. 1997
	Milieu marin	<i>Lemna gibba</i>	Statique, Nombre de frondes, 7 jours NOErC	0,00025 (nominal)	Valide	Kuhl et Wydra 2009 cité dans EFSA 2015
			Biomasse NOEbC	0,00025 (nominal)		
Invertébrés	Eau douce	<i>Daphnia magna</i>	Semi statique Reproduction 21j NOEC	100 (moyenne mesurée)	Valide	Drotter et Krueger 1998 cité dans EFSA 2015
			Reproduction 21j NOEC	3,13 (nominal)	Valide	Grade et al 2006a cité dans EFSA 2015
			Reproduction 21j NOEC	>5,1 (nominal)	Valide	Hutton 1989 cité dans EFSA 2015
	Milieu marin		-			
Sédiment		-				
Poissons	Eau douce	<i>Leporinus obtusidens</i>	90j, AChE, antioxydants, métabolisme, LOEC	5,8	Invalide ⁸	Pretto et al. 2011
			Dose unique, 30j, AChE, catalase, TBARS LOEC	> 0,0002	Invalide ⁹	Moraes et al. 2007

⁸ Mélange commercial à 60%

⁹ Mélange commercial à 50%

Organisme	Espèce	Critère d'effet	Valeur [mg/L]	Validité	Source
	Milieu marin	-			
Amphibiens	Eau douce	<i>Rhinella arenarum</i>	Développement, Paramètres enzymatiques, anomalie des noyaux des érythrocytes des têtards, 48h NOEC	80	Invalide ¹⁰ Lajmanovich et al. 2013

NORMES DE QUALITE POUR LA COLONNE D'EAU

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

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

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

Le jeu de données disponible pour le metsulfuron méthyle ne permet pas de mettre en évidence une différence de sensibilité entre les espèces marines et d'eau douce. Les données d'écotoxicité sur espèce marine et d'eau douce sont donc considérées ensemble.

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

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

Pour le metsulfuron méthyle, on dispose de données d'écotoxicité aiguës et chroniques valides pour les 3 niveaux trophiques. Le jeu de données montre une différence significative de la sensibilité des espèces lors des essais à court terme et long termes avec une forte sensibilité chez les algues et les plantes aquatiques, ce qui est en accord avec le mode d'action attendu de la substance.

L'essai validé le plus sensible est un essai de 7 jours réalisé sur la plante aquatique *Lemna gibba* (NOEC=0,00025 mg/L, dénombrement des frondes). Pour calculer l'AA-QS_{water-eco}, un facteur d'extrapolation de 10 est appliqué à cette NOEC conformément au guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C. 2011). L'INERIS propose donc la valeur suivante :

$$AA-QS_{water_eco} = 0,00025 / 10 = 0,000025 \text{ mg/L, soit}$$

¹⁰ Mélange commercial à 60%

$$AA-QS_{\text{water_eco}} = 0,025 \mu\text{g/L}$$

En ce qui concerne les organismes marins, l'absence de donnée ne permet pas de savoir si il existe une différence de sensibilité entre les espèces marines et dulçaquicoles. Pour le milieu marin, le facteur d'extrapolation appliqué doit prendre en compte les incertitudes additionnelles telles que la sous-représentation des taxons clés et une diversité d'espèces plus importante. Par conséquent et conformément au guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C. 2011) un facteur d'extrapolation de 100 s'applique sur la NOEC obtenue lors de l'essai sur *Lemna gibba* pour déterminer la $AA-QS_{\text{marine_eco}}$. L'INERIS propose donc la valeur suivante :

$$AA-QS_{\text{marine_eco}} = 0,00025 / 100 = 0,0000025 \text{ mg/L, soit}$$

$$AA-QS_{\text{marine_eco}} = 0,002 \mu\text{g/L}$$

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

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

Pour le metsulfuron méthyle, on dispose de d'écotoxicité aiguës valides pour les trois niveaux trophiques. Le mode d'action de la substance est bien connu et des essais sur les taxons les plus sensibles existent.

Une analyse statistique de la distribution des espèces a été réalisée sur l'ensemble de ces données. N'ont été retenues qu'une seule donnée par espèce, celle correspondant au critère d'effet le plus sensible. Si plusieurs données sont disponibles pour ce critère d'effet (et pour une même durée d'exposition), une moyenne est réalisée. Les EC₅₀ cadrées (EC₅₀ > 2mg/L par exemple) ne sont retenues pour une espèce que si il n'en existe pas d'autre valide disponible.

Il existe 11 données valides réparties sur 3 taxons espèces d'eau douce et une espèce marine.

La distribution est présentée à la Figure 1.

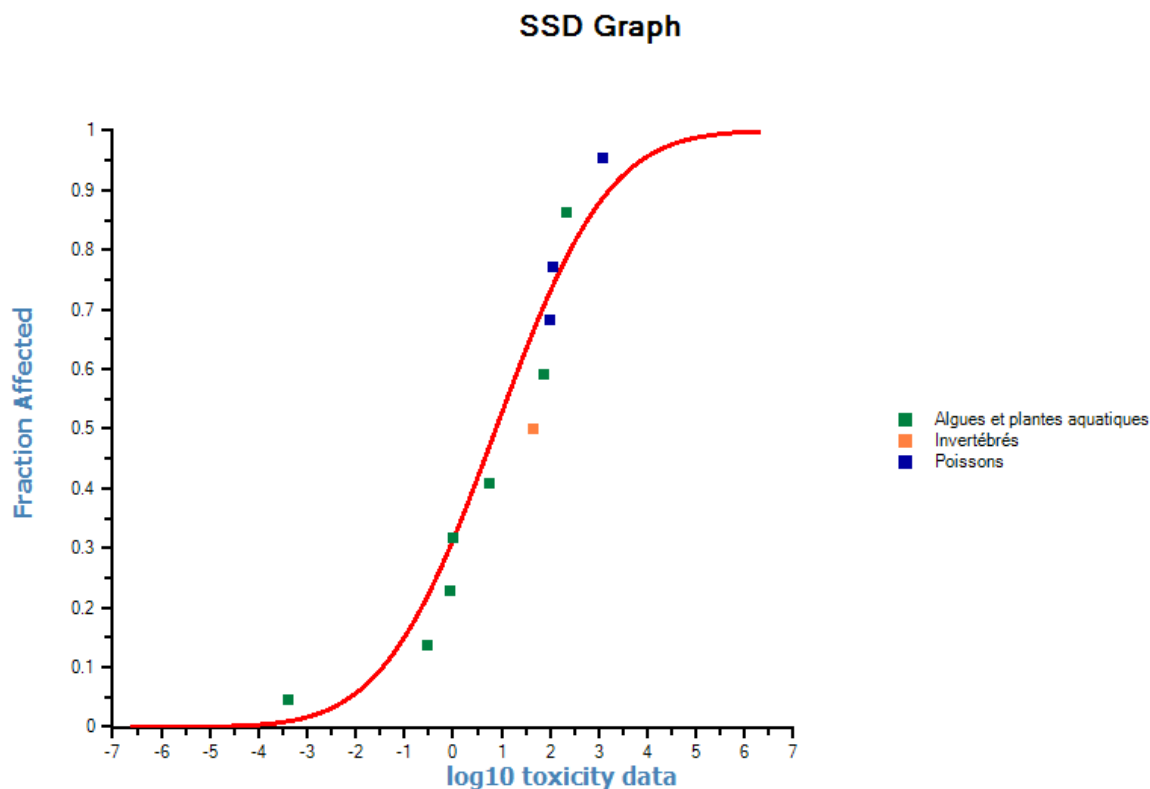


Figure 1 Distribution statistique de la sensibilité des organismes aquatiques.

Les données suivent bien une distribution normale (test d'Anderson-Darling et de Kolmogorov-Smirnov). La répartition des données indique une forte sensibilité des algues et des plantes aquatiques. Il est donc pertinent de réaliser une SSD sur le taxon des algues et des plantes aquatiques.

Il existe 7 données valides obtenues sur des espèces d'algues et de plantes aquatiques. La distribution statistique de la sensibilité de ces espèces est présentée à la Figure 2.

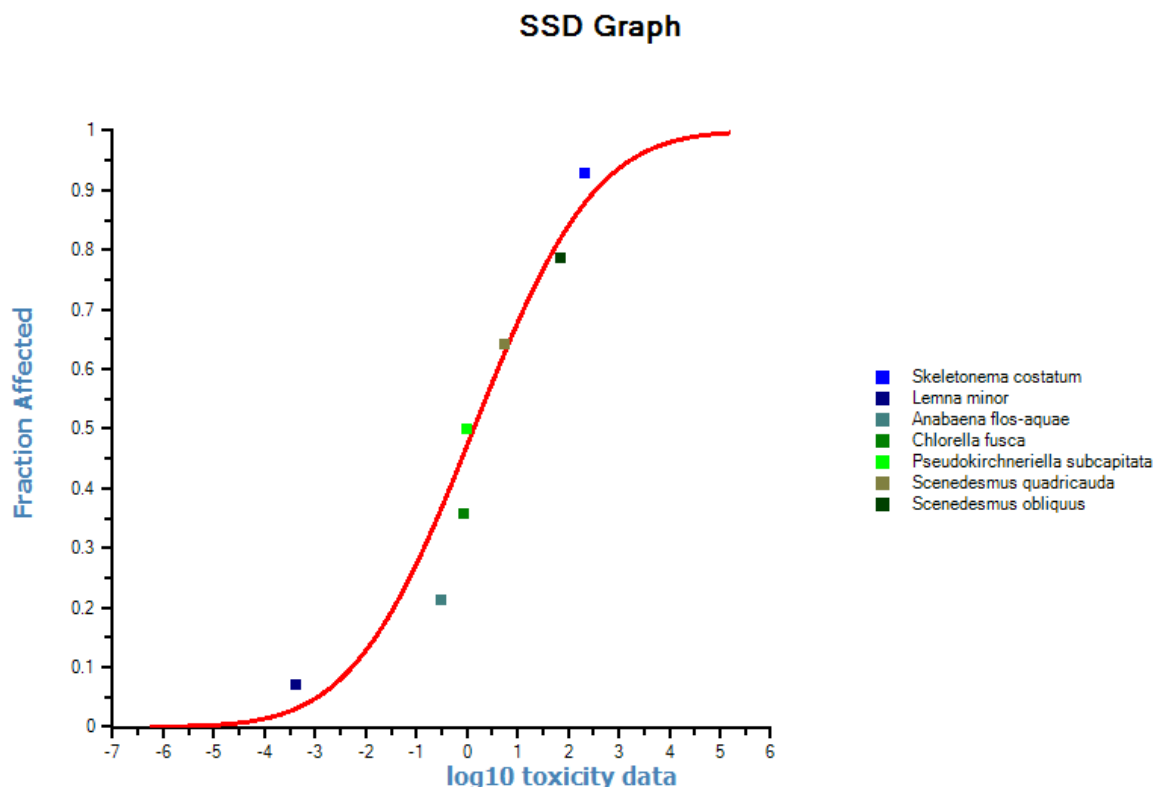


Figure 2 Distribution statistique de la sensibilité des algues et des plantes aquatiques.

Les données suivent bien une distribution normale (test d'Anderson-Darling et de Kolmogorov-Smirnov), la HC5 obtenue est égale à 0,0007 mg/L ($5,5 \cdot 10^{-7}$ – 0.025 mg/L).

Normalement, le jeu de donnée n'est pas assez complet pour pouvoir dériver une MAC. Le guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C. 2011) précise en effet les différents critères requis et par exemple, la donnée d'écotoxicité obtenue sur un insecte n'est pas disponible. De plus 10 données sur le taxon sensible (ici algue et plantes aquatiques) sont nécessaires pour réaliser une SSD sur un groupe d'espèces précis. Toutefois, le nombre et la répartition des données sont suffisamment encourageants pour que l'INERIS décide de calculer la MAC en appliquant un facteur d'extrapolation de 10 sur la HC5 obtenue. L'INERIS propose donc la valeur suivante :

$$\text{MAC} = 0,0007 / 10 = 0,00007 \text{ mg/L, soit}$$

$$\text{MAC} = 0,07 \text{ } \mu\text{g/L}$$

En ce qui concerne les organismes marins, l'absence de donnée ne permet de savoir s'il existe une différence de sensibilité entre les espèces marines et dulçaquicoles. Pour le milieu marin, le facteur

d'extrapolation appliqué au HC5 doit prendre en compte les incertitudes additionnelles telles que la sous-représentation des taxons clés et une diversité d'espèces plus importante. Par conséquent et conformément au guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C. 2011) un facteur d'extrapolation de 100 s'applique à la HC5. L'INERIS propose donc la valeur suivante :

$$MAC_{\text{marine}} = 0,0007 / 100 = 0,000007 \text{ mg/L, soit}$$

$$MAC_{\text{marine}} = 0,007 \text{ } \mu\text{g/L}$$

Proposition de norme de qualité pour les organismes de la colonne d'eau (eau douce et marine)		
Moyenne annuelle [AA-QS _{water_eco}]	0,025	μg/L
Concentration Maximum Acceptable [MAC]	0,07	μg/L
Proposition de norme de qualité pour les organismes de la colonne d'eau (eau marine)		
Moyenne annuelle [AA-QS _{marine_eco}]	0,002	μg/L
Concentration Maximum Acceptable [MAC _{marine_eco}]	0,007	μg/L

VALEUR GUIDE POUR LES ORGANISMES BENTHIQUES (QS_{SED} ET QS_{SED-MARIN})

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

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

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

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

Ce modèle suppose que :

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

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

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

Avec

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

$K_{\text{sed-eau}}$: coefficient de partage sédiment/eau en m^3/m^3 . En l'absence d'une valeur exacte, les valeurs génériques proposées par le guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C. 2011) sont utilisées. Le coefficient est alors calculé selon la formule suivante : $0,8 + 0,025 * Koc$ soit $K_{\text{sed-eau}} = 1,78 \text{ m}^3/\text{m}^3$

Pour le metsulfuron methyle, on obtient :

$$QS_{\text{sed wet weight}} [\mu\text{g/kg}] = \frac{1,78}{1300} * 0,025 * 1000$$

$$QS_{\text{sed wet weight}} = 0,034 \mu\text{g/kg}_{\text{poids humide}}$$

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

$$\frac{RHO_{\text{sed}}}{F_{\text{solide}_{\text{sed}}} * RHO_{\text{solide}}} = \frac{1300}{500} = 2,6$$

Avec

$F_{\text{solide}_{\text{sed}}}$: fraction volumique en solide dans les sédiments en $[\text{m}^3_{\text{solide}}/\text{m}^3_{\text{susp}}]$. En l'absence d'une valeur exacte, la valeur générique proposée par le document guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C. 2011) est utilisée : $0,2 \text{ m}^3/\text{m}^3$.

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

Pour le metsulfuron methyle, la concentration correspondante en poids sec est :

$$QS_{\text{sed dry weight}} = QS_{\text{sed wet weight}} * 2,6 = 0,034 * 2,6 = 0,089 \mu\text{g/kg}_{\text{sed poids sec}}$$

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

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

Pour le metsulfuron methyle, on obtient :

$$QS_{\text{sed-marin wet weight}} [\mu\text{g/kg}] = \frac{1,78}{1300} * 0,002 * 1000$$

$QS_{\text{sed-marin wet weight}} = 0,003 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{poids humide}}$

La concentration correspondante en poids sec est alors la suivante:

$QS_{\text{sed-marin dry weight}} = 0,007 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{sed poids sec}}$

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

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

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

Proposition de valeur guide pour les organismes benthiques (eau douce)	0,03	$\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{sed poids humide}}$
	0,09	$\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{sed poids sec}}$
Proposition de valeur guide pour les organismes benthiques (eau marine)	0,003	$\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{sed poids humide}}$
	0,007	$\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{sed poids sec}}$
Conditions particulières	Avec un Koc de 39,5 L/kg et un log Kow d'environ -2 à pH 7, la mise en œuvre d'un seuil pour le sédiment n'est pas recommandée par le document guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C. 2011).	

EMPOISONNEMENT SECONDAIRE

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

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

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

Pour calculer la norme de qualité liée à l'empoisonnement secondaire des prédateurs, il est nécessaire de connaître la concentration de substance dans le biote n'induisant pas d'effets observés pour les prédateurs (exprimée sous forme de NOEC). Il est possible de déduire une NOEC à partir d'une NOAEL grâce à des facteurs de conversion empiriques variables selon les espèces testées. Les

facteurs utilisés ici sont ceux recommandés par le guide technique européen pour la détermination de normes de qualité (E.C. 2011). Les valeurs de ces facteurs de conversion dépendent de la masse corporelle des animaux et de leur consommation journalière de nourriture. Celles-ci peuvent donc varier d'une façon importante selon le niveau d'activité et le métabolisme de l'animal, la valeur nutritive de sa nourriture, etc. En particulier elles peuvent être très différentes entre un animal élevé en laboratoire et un animal sauvage.

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

ECOTOXICITE POUR LES VERTEBRES TERRESTRES

TOXICITE ORALE POUR LES MAMMIFERES

	Type de test	NOAEL [mg/kg _{corporel} /j]	Source	Facteur de conversion	NOEC [mg/kg _{biota}]
Toxicité sub-chronique et/ou chronique	Etude de cancérogenèse Rats Durée : 2 ans Administration orale via la nourriture de metsulfuron methyl technique (pureté 93 à 95,8 %) : 0 – 5 – 25 – 500 – 5 000 ppm (0 – 0,25 – 1,25 - 25 – 250 mg/kg/j) Effets : Pas d'effet adverse mais une diminution du poids corporel à la dose la plus élevée. Pas d'effet cancérogène.	NOEL/NOAEL = 25 soit 22,76 ♂ et 29,97 ♀ LEL = 250	Cité dans le rapport US EPA (IRIS) 1988	Donnée citée dans l'étude	500
	Etude de toxicité chronique Chien Durée : 1 an Administration orale via la nourriture de metsulfuron methyl technique (pureté 93 à 95,8 %)	NOEL = 13,28 ♂ et 137 ♀ NOAEL > 127 ♂ et 137 ♀	Cité dans le rapport FAO 2011	40	530

Deux études chroniques ont été identifiées, aucun effet adverse n'a été observé, seule une diminution du poids corporel est mesurée à la dose la plus élevée chez le rat. Cette étude a été retenue pour l'élaboration des VTR. (citée dans le rapport US EPA (IRIS) 1988). Dans cette étude, un NOEL de 25 mg/kg pc/j, soit une NOEC de 500 mg/kg_{biota},

Concernant les études sur la reproduction, les études disponibles (une étude sur deux générations et une étude de développement chez le rat) sont peu décrites, aucun effet n'est observé au niveau retenu pour les effets chroniques.

TOXICITE ORALE POUR LES OISEAUX

	Type de test	DL ₅₀ / NOAEL [mg/kg _{corporel} /j]	Source	Facteur de conversion	NOEC [mg/kg _{biota}]
Toxicité aiguë	-	-	-	-	-
Toxicité chronique	<i>Anas platyrhynchos</i>	100	Beaver, Mitchell & Jaber & Foster (1996) cité dans EFSA 2015	-	1000
	<i>Colinus virginianus</i>	100	Beaver, Foster, Mitchell & Jaber (1996) cité dans EFSA 2015 Frey, Martin, Beavers & Jaber (2004) cité dans EFSA 2015	-	1000

Concernant les études réalisées sur les oiseaux, aucun effet n'est observé aux concentrations maximales testées.

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 pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C. 2011). Elle est obtenue en divisant la plus faible valeur de NOEC valide par les facteurs d'extrapolation recommandés (E.C. 2011).

Pour le metsulfuron methyle, la NOEC retenue pour la détermination de la QS_{biota_sec pois} est celle de 500 mg/kg_{biota} obtenue lors d'un essai sur la reproduction chez le rat. Un facteur de 30 est appliqué conformément aux recommandations du guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale. On obtient donc :

$$QS_{biota_sec\ pois} = 500 \text{ [mg/kg}_{biota}] / 30 = 16,6 \text{ mg/kg}_{biota} = 16600 \text{ }\mu\text{g/kg}_{biota}$$

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

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

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

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

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

Avec :

BCF : facteur de bioconcentration,

BMF₁ : facteur de bioamplification,

BMF₂ : facteur de bioamplification additionnel pour les organismes marins.

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

La bioaccumulation tient compte à la fois du facteur de bioconcentration (BCF, ratio entre la concentration dans le biote et la concentration dans l'eau) et du facteur de bioamplification (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 4-6, page 123, du guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C. 2011).

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

Pour le metsulfuron methyle, un BCF de 17 et un BMF₁ = BMF₂ de 1 (cf.E.C. 2011) ont été retenus. On a donc :

$$QS_{\text{water sp}} = 16600 [\mu\text{g/kg}_{\text{biota}}] / (17 * 1) = 976 \mu\text{g/L}$$

$$QS_{\text{marin sp}} = 16600 [\mu\text{g/kg}_{\text{biota}}] / (17 * 1 * 1) = 976 \mu\text{g/L}$$

Proposition de norme de qualité pour l'empoisonnement secondaire des prédateurs	16600	μg/kg _{biota}
valeur correspondante dans l'eau douce	980	μg/L
valeur correspondante dans le milieu marin	980	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.

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.

	Classement CMR	Source
Cancérogénèse	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
	Pas de cancérogénèse observée.	EFSA 2015
Mutagenèse	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 toxicité pour la reproduction.	C.E. 2008
	Pas de reprotoxicité observée.	EFSA 2015

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

	Type de test	NOAEL/LOAEL [mg/kg _{corporel} /j]	Source	Valeur toxicologique de référence (VTR) [µg/kg _{corporel} /j]
Toxicité sub-chronique et/ou chronique	Etude de cancérogenèse Rats Durée : 2 ans Administration orale via la nourriture : 0 – 5 – 25 – 500 – 5 000 ppm (0 – 0,25 – 1,25 - 25 – 250 mg/kg/j)	NOAEL = 22	Cité dans le rapport E.C. 2000	220 ⁽¹⁾ Facteur d'incertitude utilisé : 100 - AF inter-espèce = 10 - AF intra-espèce = 10 -
	Effets : Pas d'effet adverse mais une diminution du poids corporel à la dose la plus élevée. Pas d'effet cancérogène.	NOEL = 250	Cité dans le rapport US EPA (IRIS) 1988	250 ⁽²⁾ Facteur d'incertitude utilisé : 100 - AF inter-espèce = 10 - AF intra-espèce = 10 -
Toxicité sur la reproduction	-	-	-	-

(1) Cette VTR a été déterminée par l'US EPA (1988).

(2) Cette VTR a été déterminée par la Commission Européenne (2000), reprise par l'ANSES (2010).

La Commission Européenne propose une ADI de 220 µg/kg_{corporel}/j pour une exposition chronique par voie orale au metsulfuron méthyle (E.C. 2000). Cette valeur a été reprise par l'ANSES (AGRITOX 2010).

Cette valeur repose sur une étude expérimentale de deux ans chez le rat, (citée dans le rapport US EPA, 1988), rapportée dans le tableau ci-dessus. Un NOAEL de 22 mg/kg pc/j a été retenu pour la diminution du poids corporel.

Facteurs d'incertitude : un facteur d'incertitude général de 100 est retenu. Ce facteur n'est pas détaillé mais semble prendre en compte les variations inter- et intra-espèces.

Calcul : $22 \text{ mg/kg}_{\text{corporel}}/\text{j} \times 1 / 100 = 0,22 \text{ mg/kg}_{\text{corporel}}/\text{j}$, soit $220 \text{ µg/kg}_{\text{corporel}}/\text{j}$.

L'US EPA, propose une RfD de 250 µg/kg_{corporel}/j pour une exposition chronique par voie orale au metsulfuron méthyle (US EPA (IRIS) 1988).

A partir de la même étude l'US EPA retient un NOEL de 250 mg/kg pc/j. **Facteurs d'incertitude** : un facteur d'incertitude de 100 est correspond à facteur 10 pour tenir compte des variations inter-espèces et un facteur 10 pour tenir compte des variations intra-espèces.

Calcul : $250 \text{ mg/kg}_{\text{corporel}}/\text{j} \times 1 / 100 = 0,25 \text{ mg/kg}_{\text{corporel}}/\text{j}$, soit $250 \text{ µg/kg}_{\text{corporel}}/\text{j}$.

Indice de confiance : L'US EPA attribue un indice de confiance élevé dans l'étude, la base de données et dans la valeur.

Choix de la VTR

Trois VTR sont disponibles pour des expositions chroniques au metsulfuron méthyle une de la Commission Européenne (EC) (2000), reprise par l'ANSES (2010), et une de l'US-EPA (1988).

Ces deux valeurs sont construites à partir d'une même étude expérimentale de cancérogenèse chez le rat. Dans son évaluation, l'US EPA indique que l'étude est de bonne qualité. En l'absence d'effet adverse, la diminution de poids corporel a été retenue. L'effet critique est recevable bien que protecteur. Les valeurs retenues par les deux organismes sont presque identiques (22 versus 25 mg/kg pc/j). Le choix des facteurs d'incertitude est identique pour les deux valeurs : il est adapté. Les deux valeurs sont recevables ; c'est la valeur de l'union européenne qui sera retenue.

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

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

$$QS_{\text{biota hh}} [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}] = \frac{0,1 * VTR [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{corporel}}/\text{j}] * \text{poids corporel} [\text{kg}_{\text{corporel}}]}{\text{Cons. Journ. Moy.} [\text{kg}_{\text{biota}}/\text{j}]} * \frac{1}{F_{\text{securité}}}$$

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 220 µg/kg_{corporel}/j (cf. tableau ci-dessus),
- un poids corporel moyen de 70 kg,
- facteur de sécurité supplémentaire pour tenir compte des potentiels effets CMR ou de perturbation endocrine de la substance. Le metsulfuron methyl ne présentant aucune de ces propriétés, le facteur de sécurité est fixé à 1.
- Cons. Journ. Moy : une consommation journalière moyenne de produits de la pêche (poissons, mollusques, crustacés) égale à 115 g par jour.

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

Pour le metsulfuron methyle, le calcul aboutit à :

$$QS_{\text{biota hh}} [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}] = \frac{0,1 * 220 [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{corporel}}/\text{j}] * 70 [\text{kg}_{\text{corporel}}]}{0,115 [\text{kg}_{\text{biota}}/\text{j}]} * \frac{1}{1} = 13391 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}$$

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

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

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

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

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

Pour le metsulfuron methyle, on obtient donc :

$$QS_{\text{water_hh food}} = 13391 / (17 * 1) = 787,7 \mu\text{g/L}$$

$$QS_{\text{marine_hh food}} = 13391 / (17 * 1 * 1) = 787,7 \mu\text{g/L}$$

Proposition de norme de qualité pour la santé humaine via la consommation de produits de la pêche	13400	$\mu\text{g/kg}_{\text{biota}}$
valeur correspondante dans l'eau douce	800	$\mu\text{g/L}$
valeur correspondante dans le milieu marin	800	$\mu\text{g/L}$

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

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

Il faut signaler que ces normes réglementaires ne sont pas nécessairement établies sur la base de critères (éco)toxicologiques (par exemple les normes pour les pesticides avaient été établies par rapport à la limite de quantification analytique de l'époque pour ce type de substance, soit 0,1 $\mu\text{g/L}$). Pour le metsulfuron methyle, la Directive 98/83/CE fixe une valeur de 0,1 $\mu\text{g/L}$.

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

$$MPC_{\text{dw, hh}} [\mu\text{g/L}] = \frac{0,1 * \text{VTR} [\mu\text{g/kg}_{\text{corporel}/j}] * \text{poids corporel} [\text{kg}_{\text{corporel}}]}{\text{Cons.moy.eau} [\text{L/j}]} * \frac{1}{F_{\text{sécurité}}}$$

Ce calcul tient compte de :

- la valeur toxicologique de référence (VTR), correspondant à une dose totale admissible par jour ; pour cette substance elle sera considérée égale à 220 $\mu\text{g/kg}_{\text{corporel}/j}$ (cf. tableau ci-dessus),

Validation groupe d'experts : 1/10/2015

Version 1 :

DRC-16-136849-00368A

Page 26

- Cons.moy.eau [L/j] : une consommation d'eau moyenne de 2 L par jour,
- un poids corporel moyen de 70 kg,
- un facteur correctif de 10% (soit 0,1) afin de tenir compte de ces autres sources de contamination possibles.
- F_{sécurité} : facteur de sécurité supplémentaire pour tenir compte des potentiels effets CMR ou de perturbation endocrine de la substance. Le metsulfuron methyl ne présentant aucune de ces propriétés, le facteur de sécurité est fixé à 1.

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

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

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

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 metsulfuron methyl, on obtient :

$$QS_{dw_hh} = \frac{0,1 * 220 * 70}{2 * (1 - 0)} * \frac{1}{1} = 770 \mu g/L$$

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 la production d'eau potable	0,1	µg/L
--	-----	------

PROPOSITION DE VALEUR GUIDE ENVIRONNEMENTALE (VGE)

Elle est définie à partir de la valeur la plus protectrice parmi tous les compartiments étudiés.

OBJECTIFS DE PROTECTION INDIVIDUELS		Valeur	Unité
Organismes aquatiques (eau douce) Moyenne annuelle	AA-QS _{water_eco}	0,025	µg/L
Organismes aquatiques (eau douce) Concentration Maximum Acceptable	MAC	0,07	µg/L
Organismes aquatiques (eau marine) Moyenne annuelle	AA-QS _{marine_eco}	0,002	µg/L
Organismes aquatiques (eau marine) Concentration Maximum Acceptable	MAC _{marine}	0,007	µg/L
Empoisonnement secondaire des prédateurs valeur correspondante dans l'eau (douce et marine)	QS _{biota sec pois} QS _{water_sp} QS _{marine_sp}	16600 980 980	µg/kg _{biota} µg/L
Santé humaine via la consommation de produits de la pêche valeur correspondante dans l'eau (douce et marine)	QS _{biota hh} QS _{water hh food} QS _{marine hh food}	13400 800	µg/kg _{biota} µg/L
Santé humaine via l'eau destinée à la production d'eau potable	QS _{dw_hh}	0,1	µg/L

Pour le metsulfuron methyl, la norme de qualité pour les organismes aquatiques est la valeur la plus protectrice pour l'ensemble des approches considérées.

VALEURS GUIDES POUR LES ORGANISMES BENTHIQUES

Avec un Koc de 39,5 L/kg et un log Kow d'environ -2 à pH 7, la mise en œuvre d'un seuil pour le sédiment n'est pas recommandée par le guide européen (E.C. 2011).

BIBLIOGRAPHIE

- AGITOX. (2010). "Base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques - Metsulfuron-méthyle."
- AGRITOX. (2010, 24/11/2010). "AGRITOX - Base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques. Fiche d'information sur le metsulfuron méthyle." 2015, from <http://www.agritox.anses.fr/php/sa.php?sa=342#init>.
- 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° 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.
- Cedergreen, N. and J. C. Streibig (2005). "The toxicity of herbicides to non-target aquatic plants and algae: assessment of predictive factors and hazard." *Pest Management Science* **61**(12): 1152-1160.
- Cedergreen, N., J. C. Streibig and N. H. Spliid (2004). "Sensitivity of aquatic plants to the herbicide metsulfuron-methyl." *Ecotoxicology and Environmental Safety* **57**(2): 153-161.
- ChemIDplus. (2015). "ChemIDplus Lite - Metsulfuron methyl." Retrieved aout 2015, from <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/74223-64-6>.
- dos Santos Miron, D., M. Crestani, M. Rosa Shettinger, V. Maria Morsch, B. Baldisserotto, M. Angel Tierno, G. Moraes and V. L. P. Vieira (2005). "Effects of the herbicides clomazone, quinclorac, and metsulfuron methyl on acetylcholinesterase activity in the silver catfish (*Rhamdia quelen*) (Heptapteridae)." *Ecotoxicology and Environmental Safety* **61**(3): 398-403.
- E.C. (2000). Review report for the active substance metsulfuron-methyl. Finalised in the Standing Committee on the Food Chain and Animal Health at its meeting on 16 June 2000 in view of the inclusion of isoxaflutole in Annex I of Directive 91/414/EEC, European Commission - Health and Consumer Protection Directorate General.
- 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)). Reference : SEC(2004) 1372. Brussels, European Commission.
- E.C. (2011). Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. Guidance Document No. 27 for the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055.
- EFSA (2015). "Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance metsulfuron-methyl." *EFSA Journal* 2015 **13**(1): 106.
- ETOX. (2007). "ETOX: Datenbank für ökotoxikologische Wirkungsdaten und Qualitätsziele." from <http://webetox.uba.de/webETOX/index.do>.
- Fahl, G. M., L. Kreft, R. Altenburger, M. Faust, W. Boedeker and L. H. Grimme (1995). "pH-Dependent sorption, bioconcentration and algal toxicity of sulfonylurea herbicides." *Aquatic Toxicology* **31**(2): 175-187.

Fairchild, J. F., D. S. Ruessler, P. S. Haverland and A. R. Carlson (1997). "Comparative Sensitivity of *Selenastrum capricornutum* and *Lemna minor* to Sixteen Herbicides." Archives of Environmental Contamination and Toxicology **32**(4): 353-357.

FAO. (2011). "FAO SPECIFICATIONS AND EVALUATIONS FOR METSULFURON-METHYL."

HSDB. (2015, 2015). "Hazardous Substances Data Bank." 2014, from <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>.

Lajmanovich, R., C. Junges, A. Attademo, P. Peltzer, M. Cabagna-Zenklusen and A. Basso (2013). "Individual and Mixture Toxicity of Commercial Formulations Containing Glyphosate, Metsulfuron-Methyl, Bispyribac-Sodium, and Picloram on *Rhinella arenarum* Tadpoles." Water, Air, & Soil Pollution **224**(3): 1-13.

Ma, J. (2002). "Differential Sensitivity to 30 Herbicides Among Populations of Two Green Algae *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella pyrenoidosa*." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **68**(2): 275-281.

Ma, J., F. Lin, S. Wang and L. Xu (2004). "Acute Toxicity Assessment of 20 Herbicides to the Green Alga *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Breb." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **72**(6): 1164-1171.

Moraes, B. S., V. L. Loro, L. Gluszczak, A. Pretto, C. Menezes, E. Marchezan and S. de Oliveira Machado (2007). "Effects of four rice herbicides on some metabolic and toxicology parameters of teleost fish (*Leporinus obtusidens*)." Chemosphere **68**(8): 1597-1601.

Munkegaard, M., M. Abbaspoor and N. Cedergreen (2008). "Organophosphorous insecticides as herbicide synergists on the green algae *Pseudokirchneriella subcapitata* and the aquatic plant *Lemna minor*." Ecotoxicology **17**(1): 29-35.

Ooi, G. G. (1988). Evaluation of Toxicity of Some Herbicides to Rice Field Fish, In: Proc. of the National Seminar & Workshop on Rice Field Weed Management, June 7-8, 1988, Pulau Penang:343-347.

Petersen, G., D. Rasmussen and K. Gustavson (2007). Study on enhancing the Endocrine Disrupter priority list with a focus on low production volume chemicals. Report ENV.D.4/ETU/2005/0028r, DHI water & environment: 252.

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

Pretto, A., V. L. Loro, C. Menezes, B. Silveira Moraes, G. Boschmann Reimche, R. Zanella and L. A. de Ávila (2011). "Commercial formulation containing quinclorac and metsulfuron-methyl herbicides inhibit acetylcholinesterase and induce biochemical alterations in tissues of *Leporinus obtusidens*." Ecotoxicology and Environmental Safety **74**(3): 336-341.

Tatum, V. L., D. L. Borton, W. R. Streblov, J. Louch and J. P. Shepard (2012). "Acute toxicity of commonly used forestry herbicide mixtures to *Ceriodaphnia dubia* and *Pimephales promelas*." Environmental Toxicology **27**(12): 671-684.

US-EPA (1993). EEB review of Metsulfuron-methyl, US-EPA: 17.

US EPA (IRIS). (1988). "Ally (CASRN 74223-64-6) - Reference Dose for Chronic Oral Exposure (RfD)."