

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

Dernière mise à jour : 29/09/05

RESPONSABLE DU PROGRAMME

A. PICHARD : annick.pichard@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ A LA RÉDACTION

M. BISSON - J. BUREAU - S. DENYS - G. LACROIX - J.P. LEFEVRE -
M.P. STRUB - S. TISSOT

DOCUMENTATION

C. GILLET

Afin d'avoir une meilleure compréhension de cette fiche, les lecteurs sont invités à se référer à la méthodologie de renseignements.

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

SOMMAIRE

1. GÉNÉRALITÉS	5
1.1 Identification/caractérisation	5
1.2 Principes de production	5
1.3 Utilisations	5
1.4 Principales sources d'exposition	6
2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION	6
2.1 Paramètres physico-chimiques	6
2.2 Comportement	7
2.2.1 Dans l'eau	7
2.2.2 Dans les sols	8
2.2.3 Dans l'air	8
2.3 Persistance	8
2.3.1 Dégradation abiotique	8
2.3.2 Biodégradation	8
2.4 Bio-accumulation et métabolisme	9
2.4.1 Organismes aquatiques	9
2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux	9
3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES	9
3.1 Devenir dans l'organisme	9
3.2 Toxicologie aiguë	10
3.3 Toxicologie chronique	11
3.3.1 Effets systémiques	11
3.3.2 Effets cancérigènes	12

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement	13
3.4 Valeurs toxicologiques de référence	14
3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS	15
3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA	16
4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES	16
4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë	16
4.1.1 Organismes aquatiques	16
4.1.2 Organismes terrestres	17
4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique	17
4.2.1 Organismes aquatiques	17
4.2.2 Organismes terrestres	17
5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES	17
5.1 Classification - Milieu de travail	17
5.2 Nomenclature Installations classées (IC)	17
5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France	18
5.4 Valeurs utilisées pour la population générale	18
5.4.1 Qualité des eaux de consommation	18
5.4.2 Qualité de l'air	18
5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques	19
5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC).	19
Propositions de l'INERIS	19
5.5.1 Compartiment aquatique	19
5.5.2 Compartiment sédimentaire	20
5.5.3 Compartiment terrestre	20
6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT	20
6.1 Familles de substances	20
6.2 Principes généraux	20
6.2.1 Eau	20
6.2.2 Air	21

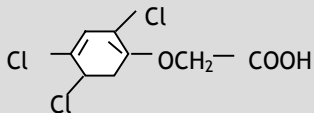
ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

6.2.3 Sols	22
6.3 Principales méthodes	22
6.3.1 Présentation des méthodes	22
6.3.2 Autres méthodes	29
6.3.3 Tableau de synthèse	31
7. BIBLIOGRAPHIE	31

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

1. GÉNÉRALITÉS

1.1 Identification/caractérisation

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique
ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHENOXY- ACETIQUE $C_8 H_5 Cl_3 O_3$ 	93-76-5	202-273-3	Acide 2,4,5-T 2,4,5-T 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid	solide cristallisé

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

Impuretés

D'après HSDB (2003), elles représentent moins de 5 %.

Il s'agit des isomères de l'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétiques (2,4,5-T), de l'acide bis (2,4,5-T), des acides dichlorophénoxyacétiques et de la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-para-dioxine (< 0,5 ppm).

1.2 Principes de production

L'acide 2,4,5-T est obtenu par réaction de 2,4,5-trichlorophénol avec de l'acide monochloroacétique à une température comprise entre 100 °C et 180 °C suivant le milieu de réaction utilisé et la pression employée.

1.3 Utilisations

L'acide 2,4,5-T ainsi que ses esters et ses sels ont été utilisés comme herbicides ou entraient dans la composition d'herbicides employés dans les sites industriels, les dépôts de bois, les terrains vagues. Ils entraient également dans la composition de désherbants sélectifs pour les pâtures, les rizières, les pelouses et pour des usages aquatiques. Ce produit n'est plus utilisé aux USA (depuis 1985), ni aujourd'hui semble-t-il en Europe. Il a été utilisé comme débroussaillant et défoliant de forêts au cours de guerres, notamment au Vietnam (jusqu'à 1 000 ppm de 2,3,7,8-TCDD).

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

1.4 Principales sources d'exposition

Il n'existe pas de source naturelle d'acide 2,4,5-T. La contamination de l'environnement est liée à l'utilisation dans les herbicides et aux pertes lors de la formulation, du conditionnement ou du traitement des déchets industriels de fabrication de ce produit et de ses esters.

La fabrication et l'utilisation de l'acaricide "Tétradifon" qui contenait jusqu'à 4 % d'acide 2,4,5-T ont pu également contribuer à la contamination de l'environnement. L'acide 2,4,5-T peut d'autre part résulter de l'hydrolyse de ses esters présents dans les sols contaminés.

Concentrations ubiquitaires

Milieu	Concentration
Air	(1)
Eau	(1)
Sols	(1)
Sédiments	(1)

(1) Les données disponibles ne permettent pas d'estimer des concentrations ubiquitaires.

2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION

2.1 Paramètres physico-chimiques

Paramètre	Valeur	Étendue	Référence
Facteur de conversion	non concerné		
Seuil olfactif (ppm)	inodore		HSDB (2003)
Masse molaire (g/mol)	255,49		Guide de la chimie (2002), Howard (1991), HSDB (2003)
Point d'ébullition (°C) (à pression normale)	se décompose à partir de 200 °C		Howard (1991), HSDB (2003)
Pression de vapeur (Pa)		<1.10 ⁻⁵ - <1.10 ⁻⁴ à 20 °C	Howard (1991), HSDB (2003)
Densité -vapeur (par rapport à l'air) -solide	non concerné d ₂₀ ²⁰ : 1,8		HSDB (2003)
Tension superficielle (N/m)	non concerné		

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

Viscosité dynamique (Pa.s)	non concerné		
Solubilité dans l'eau (mg/L)	275 ⁽¹⁾	268 - 280	Howard (1991), HSDB (2003)
log Kow	4		HSDB (2003)
Koc (L/kg)	2,26		HSDB (2003)
Coefficient de partage sol-eau : Kd (L/kg)	⁽³⁾		
Coefficient de partage sédiments-eau : Kd (L/kg)	⁽³⁾		
Constante de Henry (Pa.m ³ /mol)	< 9,49.10 ⁻¹¹ ⁽²⁾		HSDB (2003)
Coefficient de diffusion dans l'air (cm ² /s)	Absence de données		
Coefficient de diffusion dans l'eau (cm ² /s)	Absence de données		
Coefficient de diffusion à travers le PEHD (m ² /j)	Absence de données		
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse (cm/h)	Absence de données		

Choix des valeurs :

(1) Moyenne arithmétique de 3 valeurs.

(2) Valeur estimée à partir de la pression de vapeur et de la solubilité dans l'eau.

(3) La valeur pourra être calculée à partir de l'expression suivante : $K_d = f_{oc} \times K_{oc}$ (suivant l'hypothèse d'une adsorption sur la seule fraction organique du sol, du sédiment ou des matières en suspension, ce qui revient à négliger l'adsorption sur la fraction minérale et conduit à majorer le transfert du sol vers l'eau ou l'air). La valeur de f_{oc} est issue de mesure de terrain ou par défaut d'une valeur issue de la littérature, par exemple celle du TGD (CE, 1996), de 0,02 pour f_{oc_sol} , de 0,05 pour f_{oc_sed} , de 0,1 pour f_{oc_mes} .

2.2 Comportement

2.2.1 Dans l'eau

En milieu aqueux, d'après son pKa, le 2,4,5-T est dissocié. La biodégradation de la substance est significative en milieu aquatique et le principal produit de dégradation est le 2,4,5-trichlorophénol. Proche de la surface de l'eau, la demi-vie de la molécule, pour la photolyse, est de 15 jours en été.

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

Les substances humiques présentes dans l'eau photosensibilisent le 2,4,5-T et des photoréactions peuvent alors contribuer de façon majoritaire à la dégradation du composé en milieu aquatique, lorsque la concentration en substances humiques excède 15 mg de C organique par L d'eau (HSDB, 2003).

2.2.2 Dans les sols

La mobilité de la substance est élevée dans les sols sableux, et faible dans les sols argileux ou limoneux. Du fait d'une forte affinité pour les substances humiques, la mobilité du 2,4,5-T dans les sols à forte teneur en matière organique est faible. La biodégradation du 2,4,5-T dans les sols est importante et, en conséquence, la lixiviation de ce composé est limitée. La contamination des nappes est toutefois possible si il existe des écoulements préférentiels dans les sols. La persistance de 2,4,5-T dans les sols varie entre 1 et 300 jours, en fonction des conditions climatiques et des populations de microorganismes dans le sol (HSDB, 2003).

2.2.3 Dans l'air

Du fait d'une faible constante de Henry, la volatilisation du 2,4,5-T dans les sols est négligeable (HSDB, 2003).

2.3 Persistance

2.3.1 Dégradation abiotique

Le 2,4,5-T est résistant à l'hydrolyse et à l'oxydation. Comme dit précédemment, la photodécomposition de la substance peut être favorisée par adsorption avec les molécules humiques. Le produit principal issu de la photodégradation du 2,4,5-T est alors le 2,4,5-trichlorophénol.

2.3.2 Biodégradation

Des expériences de biodégradation en sol tropical ont montré que 5 à 35 % de l'acide 2,4,5-T était biodégradé dans des sols non stérilisés, alors que seulement 1 % était biodégradé lorsque les sols étaient préalablement stérilisés. Des taux de biodégradation de 65 à 70 % ont été observés après 50 jours dans des sols contenant 1 mg/kg d'acide 2,4,5-T ; une expérience similaire avec des concentrations initiales de 15 mg/kg d'acide 2,4,5-T ont permis d'atteindre des taux de biodégradation de 75 à 90 % après 168 jours (Byast et Hance, 1975). La biodégradation aérobie conduit à la formation de 2,4,5-trichlorophénol et de 3,5-dichlorocatéchol ; ces composés étant instables, d'autres métabolites tels que le 4-chlorocatéchol, l'acide cis,cis-2,4-dichloromuconique, l'acide chlorosuccinique et l'acide succinique sont également retrouvés. La biodégradation anaérobie est beaucoup plus lente que la biodégradation aérobie, et conduit à la formation de substances telles que les mono- et di-chlorophénols et l'acide 2,5-dichlorophénoxyacétique (Mikesall *et al.*, 1985 ; Suflita *et al.*, 1984).

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

2.4 Bio-accumulation et métabolisme

2.4.1 Organismes aquatiques

Un facteur de bioconcentration (BCF) de 23 à 25 pour l'acide 2,4,5-T a été mesuré au cours d'un test en écosystème statique sur des poissons (Garten et Trabalka, 1983). En condition dynamique (circuit ouvert), le BCF a été mesuré à 43 (Kenaga et Goring, 1980). Un test de bioaccumulation effectué sur escargot (physe du lac Winnipeg (*Physa* sp.)) durant 33 jours à une concentration de 0,12 mg/L a donné un BCF de 170.

Sur la base de ces résultats, qui semblent être les seuls disponibles dans la littérature, la bioconcentration de l'acide 2,4,5-T dans les organismes aquatiques ne semble pas significative.

2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux

Aucune donnée pertinente n'a pu être trouvée dans la littérature.

3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES

L'ensemble des informations et des données toxicologiques provient de diverses monographies publiées par des organismes reconnus pour la qualité scientifique de leurs documents (FAO/OMS, 1981 ; HSDB, 2003 ; IARC, 1977, 1986, 1987 ; RTECS, 1992 ; US EPA (IRIS), 1989). Les références bibliographiques aux auteurs sont citées pour permettre un accès direct à l'information scientifique mais n'ont pas fait l'objet d'un nouvel examen critique par les rédacteurs de la fiche.

L'acide 2,4,5-T est le plus souvent cité dans la littérature sous la forme 2,4,5-T et cet acronyme sera donc utilisé dans la fiche.

3.1 Devenir dans l'organisme

Études chez l'homme

Les voies principales d'exposition au 2,4,5-T sont l'inhalation et la voie cutanée. Une exposition par voie orale est également possible suite à l'ingestion d'eau, de lait ou de fruits contaminés (HSDB, 2003), ainsi qu'une ingestion volontaire (tentative de suicide).

Les concentrations urinaires et plasmatiques en 2,4,5-T sont proportionnelles au niveau d'exposition chez l'homme et la mesure de ces concentrations est l'outil de surveillance médicale en milieu professionnel (HSDB, 2003).

Sept volontaires sains ont ingéré, par voie orale, une dose de 5 mg/kg de 2,4,5-T pour une étude de toxicocinétique. La clairance plasmatique de ce toxique à une demi-vie de 23,01 heures et son excrétion, une demi-vie de 23,06 heures.

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

La voie principale d'excrétion est la voie urinaire. Après absorption, 65 % du 2,4,5-T sont localisés dans le plasma où le 2,4,5-T est fixé de façon réversible aux protéines à 98,7 % (FAO/OMS, 1981).

Trente six heures après une exposition d'une semaine par voie cutanée, il a été mesuré une concentration moyenne en 2,4,5-T de 3,5 µg/mL dans les urines. L'excrétion urinaire sur 24 heures a été approximativement de 1 mg/L (Kolmodin-Hedman et Erne, 1980). Cependant il convient de noter qu'il ne s'agit pas d'une intoxication pure car le 2,4,5-T était mélangé à du 2,4-dichlorophénoxyacétique.

Études chez l'animal

Chez le rat Sprague-Dawley mâle, la demi-vie plasmatique du 2,4,5-T est de 4,2 heures pour des concentrations par voie orale inférieures à 50 mg/kg. L'administration chronique de 20 mg/kg/jour en 2,4,5-T entraîne une accumulation apparente de ce dernier. Cette substance ayant une action toxique sur les reins (inhibition du transport anionique rénal), cela suggère une toxicité rénale à long terme (Stroo *et al.*, 1979). Pour des concentrations élevées en 2,4,5-T, l'excrétion urinaire de ce toxique reste inchangée ce qui suggère un mécanisme actif. Des études réalisées *in vitro* sur des coupes fraîches de reins de rat et de chien montrent que l'élimination rénale du 2,4,5-T s'effectue par sécrétion active (Hook *et al.*, 1974). Chez le chien, la demi-vie plasmatique est de 77 heures (FAO/OMS, 1981).

Le passage de la barrière hémato-méningée du 2,4,5-T a été étudié chez le lapin *in vivo* par perfusion et *in vitro* sur plexus choroïdes isolés. *In vitro*, le transport du 2,4,5-T est actif et les concentrations 20 fois supérieures à celle du milieu de culture sont retrouvées après seulement 5 minutes d'incubation avec 1 µM de 2,4,5-T. Vingt minutes après, ces concentrations sont 45 fois supérieures. Il s'agit d'un transport actif (inhibition par la ouabaine et plusieurs anions organiques). Les résultats de la phase *in vivo* montrent également un transfert du 2,4,5-T à partir du cerveau et du liquide cérébro-spinal via un système de transport des anions organiques. Une altération de ces mécanismes de transport pourrait influencer fortement la toxicité du 2,4,5-T au niveau du système nerveux central (Kim et Pritchard, 1993).

3.2 Toxicologie aiguë

Études chez l'homme

Un cas léthal par voie orale chez l'homme a été rapporté suite à une ingestion combinée de 2,4-D et 2,4,5-T. Les concentrations sanguines *post-mortem* de ces deux toxiques étaient respectivement de 83 et 18 mg/L (Coutselinis *et al.*, 1977).

Études chez l'animal

Par voie orale, l'administration unique de 100 mg/kg de 2,4,5-T à des porcs se manifeste par de l'anorexie, des vomissements, de la diarrhée et une ataxie. L'autopsie révèle une entérite hémorragique, ainsi qu'une congestion du foie et des reins (IARC, 1977).

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

Des données de toxicité aiguë par voie orale (doses létales 50 %) sont disponibles pour plusieurs espèces animales et sont comprises entre 100 et 500 mg/kg. L'espèce la plus sensible est le chien et la plus résistante, le rat (Hayes et Wayland, 1982).

Par voie percutanée, chez le rat, la dose létale 50 % est supérieure à 5 000 mg/kg (Worthing et Walter, 1987).

3.3 Toxicologie chronique

3.3.1 Effets systémiques

Études chez l'homme

Une étude en milieu professionnel a tenté d'évaluer les effets à long terme d'une exposition au 2,4,5-T. Cette exposition s'est caractérisée par la présence de contaminants tels que le TCDD. Chez les 204 salariés exposés (163 non exposés), une chloracné persistante a été mise en évidence chez 55,7 %. Une corrélation avec des ulcères du tractus digestif a également été mise en évidence. De plus, une diminution des paramètres des fonctions pulmonaires (détails non fournis) chez les individus exposés fumeurs a été observée (Suskind et Hertzberg, 1984). Une autre étude a confirmé le développement de chloracné chez 52 % de salariés (226 individus au total) exposés professionnellement pendant 21 ans au 2,4,5-T. Cette chloracné a été observée en moyenne pendant 26 ans et pour 29 salariés, jusqu'à 30 ans. Chez les individus présentant ces lésions cutanées, une augmentation significative des taux sériques de γ -GT a été également enregistrée ainsi que des troubles sensoriels et une diminution de la libido (Moses *et al.*, 1984).

Études chez l'animal

Des rats Sprague-Dawley (50/lot/sexe) ont été exposés pendant 2 ans à des doses de 3, 10 et 30 mg/kg/jour de 2,4,5-T dans l'alimentation. Des groupes satellites de 10 animaux par sexe et par lot ont été sacrifiés après 4 mois d'exposition. Aucun effet toxique n'a été enregistré à la dose de 3 mg/kg/jour. Une augmentation de l'excrétion des coproporphyrines urinaires a été observée après 4 mois d'exposition chez les mâles exposés à 10 et 30 mg/kg/jour et les femelles à 30 mg/kg/jour. Cet effet n'est pas retrouvé au terme des 2 ans. Une augmentation dose-dépendante de l'incidence de dépôts minéralisés dans le bassinet rénal a été décrite chez les femelles pour des doses de 10 et 30 mg/kg/jour après 2 ans d'exposition (Kociba *et al.*, 1979).

Une administration de 2,4,5-T dans l'alimentation pendant 90 jours chez des rats à des doses de 3, 10, 30 et 100 mg/kg/jour induit une légère anorexie et une augmentation des phosphatases alcalines sériques pour les deux doses les plus élevées (FAO/OMS, 1981).

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

Effets systémiques

Substance Chimique	Voies d'exposition	Taux d'absorption		Organe cible	
		Homme	Animal	Principal	Secondaire
2,4,5-T	Inhalation	ND	ND	TGI	
	Ingestion	ND	ND	Rein	
	Cutanée	ND	ND	Rein	

ND : non déterminé

TGI : tractus gastro-intestinal.

3.3.2 Effets cancérigènes

- Classification

L'Union Européenne

L'acide 2,4,5-T n'a pas été classé cancérigène par l'Union Européenne (JOCE, 1998).

CIRC - IARC

Groupe 2B : les chlorophénoxyherbicides dont l'acide 2,4,5-T pourraient être cancérigènes pour l'homme. Il existe des indices limités de cancérogénicité chez l'homme en cas d'exposition professionnelle et des indices insuffisants de cancérogénicité chez l'animal.

US EPA (IRIS)

Le 2,4,5-T n'a pas été évalué par l'US EPA.

- Études principales

Chez l'homme, des études épidémiologiques ont été réalisées pour des expositions professionnelles à la famille des chlorophénoxyherbicides à laquelle appartient le 2,4,5-T.

Une étude en Suède montre une corrélation statistiquement significative entre l'apparition de sarcomes des tissus mous et une exposition professionnelle aux chlorophénoxyherbicides. Une étude de cohorte, en Italie, a montré le même type de résultats, néanmoins une autre menée en Nouvelle-Zélande aboutit à des conclusions contradictoires (IARC, 1986). Concernant le risque de développement de lymphomes malins, des études épidémiologiques réalisées dans différents pays montrent des résultats contradictoires ne permettant pas de conclure (IARC, 1986 ; Pearce *et al.*, 1987 ; Woods *et al.*, 1987).

Chez l'animal, le 2,4,5-T a été testé chez la souris par voie orale (21,5 mg/kg jusqu'à 28 jours d'âge, puis 60 mg/kg/jour jusqu'à 78 semaines d'âge) et sous-cutanée (1 seule injection de 215 mg/kg à 28 jours d'âge). Les résultats de ces études sont de qualité discutable, notamment en raison d'un faible nombre d'animaux exposés.

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

Toutefois, bien qu'une augmentation de l'incidence de tumeurs en diverses localisations ait été observée au cours d'une étude par voie orale, aucune évaluation du potentiel carcinogène de cette substance ne peut être effectuée (données non disponibles) (IARC, 1977).

Chez des rats ayant reçu via l'alimentation du 2,4,5-T (3, 10 et 30 mg/kg/jour pendant 2 ans), l'incidence des tumeurs chez les animaux exposés ne diffère pas de celle des animaux témoins à l'exception du développement d'adénomes thyroïdiens interfolliculaires des cellules C (un des types cellulaires de la thyroïde) chez les femelles à la plus faible dose. Cette augmentation ne peut être retenue en raison d'une absence de relation effet-dose (Kociba *et al.*, 1979).

Caractère génotoxique :

Le 2,4,5-T a fait l'objet d'un examen et n'est pas classé génotoxique par l'Union européenne (JOCE, 1998). Toutefois, des données de mutagenèse sont disponibles (RTECS, 1992). Des altérations de l'ADN sont décrites à la dose de 100 µmol/L sur lymphocytes de mammifères et spermatozoïdes de saumon.

Il induit également des mutations chez des microorganismes (*Saccharomyces cerevisiae* et *Bacillus subtilis*) aux concentrations de 35 mg/L et 1 nmol/puit avec activation enzymatique (RTECS, 1992).

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement

Classification par l'Union Européenne : non classé (JOCE, 1998).

Études chez l'homme

Une étude épidémiologique rétrospective a été effectuée en Arkansas afin d'évaluer l'impact d'une exposition au 2,4,5-T et l'incidence des fentes palatines chez les nouveau-nés. Aucune différence significative n'a pu être observée (Nelson *et al.*, 1979). Les résultats de cette étude ont été confirmés par une autre réalisée en Nouvelle-Zélande sur une cohorte de 37 751 nouveau-nés sur une période de 17 ans. Même dans les zones géographiques où l'exposition au 2,4,5-T a été élevée, l'incidence des malformations (fentes palatines, hypospadias, malformations cardiaques,...) chez les enfants n'est pas augmentée (Hanify *et al.*, 1981).

Études chez l'animal

Au cours d'une étude de toxicologie de la reproduction sur trois générations, des rats ont été exposés à des doses de 3, 10 et 30 mg/kg/jour en 2,4,5-T. Aucun effet n'a été observé à la faible dose. Pour les doses plus élevées, une diminution du taux de survie néonatale est enregistrée (Smith *et al.*, 1981).

D'autres études ont également montré des effets du 2,4,5-T sur la reproduction chez le rat, la souris, le hamster et les primates. Un LOAEL de 15 mg/kg associé à un NOEL de 8 mg/kg, basé sur une réduction du poids corporel fœtal a été déterminé chez la souris.

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

Une mortalité foétale est induite par l'administration de 40 mg/kg/jour de 2,4,5-T à des hamsters femelles gestantes (US EPA (IRIS), 1989).

Chez des souris A/JAX, la dose de 15 mg/kg/jour de 2,4,5-T entraîne l'apparition de fentes palatines. Cet effet n'a pas été évalué pour des doses moins élevées (Cranmer *et al.*, 1978). Des souris CD-1 gestantes ont été exposées à des doses de 30 à 140 mg/kg de 2,4,5-T du 6^e au 14^e jour de gestation ainsi que des mâles et des femelles non gestantes de la génération F2. Des sacrifices sériés de 1 à 11 jours après le début du traitement ont été effectués. Les animaux moribonds après 2 à 9 administrations ont présenté des lésions myocardiques, une hypocellularité de la moelle osseuse et une déplétion lymphocytaire thymique, splénique et ganglionnaire. Ces lésions ont été associées à des modifications des paramètres hématologiques et biochimiques. Un pour cent de morbidité a été observée chez les femelles de F1 à 140 mg/kg et 53 à 82 % chez les mâles et les femelles de F2 à 120 mg/kg de 2,4,5-T. L'importante altération de l'état général maternel en phase précoce de la gestation n'a pu être corrélée en tant que cause primaire aux anomalies foétales observées (Highman *et al.*, 1976).

Une étude de toxicocinétique a été réalisée chez des souris au 12^e jour de gestation avec du 2,4,5-T radiomarké à la dose de 100 mg/kg. Les femelles ont été sacrifiées 0,25 - 0,5 - 2 et 24 heures après l'administration. A ces différents temps, les pourcentages de la dose exprimée par gramme de tissus (sang maternel, placenta, sacs vitellins et embryons) ont été respectivement de 3 - 0,5 - 0,5 et 0,2 %. Aucun métabolite majeur n'a été retrouvé. De plus, 69-78 % de 2,4,5-T ont été éliminés dans les urines pendant 7 jours et 5-9 % dans les fécès. Dans les deux cas, le 2,4,5-T était sous une forme inchangée (Koshakji *et al.*, 1979).

Une exposition prénatale de rats au 2,4,5-T induit des effets à long terme sur le comportement de la descendance. En effet, des anomalies d'apprentissage ont été détectées dans les portées après une exposition unique de 6 mg/kg au 8^e jour de gestation (Crampton et Rogers, 1983).

Aucun effet tératogène ou foetotoxique n'a été observé chez des primates pour des doses jusqu'à 40 mg/kg (Dougherty *et al.*, 1975 ; US EPA (IRIS), 1989).

3.4 Valeurs toxicologiques de référence

Une Valeur Toxicologique de Référence (VTR) est établie à partir de la relation entre une dose externe d'exposition à une substance dangereuse et la survenue d'un effet néfaste. Les valeurs toxicologiques de référence proviennent de différents organismes dont la notoriété internationale est variable.

L'INERIS présente en première approche les VTR publiées par l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS. En seconde approche, les VTR publiées par d'autres organismes, notamment Santé Canada, le RIVM et l'OEHHA, peuvent être retenues pour la discussion si des valeurs existent.

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
2,4,5-T	US EPA	orale	300	RfD = 10^{-2} mg/kg/jour	1989
	OMS	orale	1 000	TDI = 3 µg/kg	2004

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non déterminées.

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

L'US EPA (IRIS) propose une RfD de 10^{-2} mg/kg/jour pour une exposition chronique par voie orale (1989)

La détermination de cette valeur est basée sur l'augmentation des coproporphyrines urinaires chez le rat exposé à des doses de 3, 10 et 30 mg/kg/jour pendant 2 ans (Kociba *et al.*, 1979). A partir de cette étude, un NOAEL de 3 mg/kg/jour et un LOAEL de 10 mg/kg/jour ont été établis et servent de base au calcul de la RfD.

Facteurs d'incertitude : un facteur de 300 est appliqué. Il correspond à un facteur de 10 pour l'extrapolation des données de l'animal à l'homme, un facteur de 10 pour la variabilité au sein de la population humaine et un facteur de 3 pour les incertitudes liées aux données de toxicité chronique.

L'OMS propose une TDI de 3 µg/kg pour une exposition par voie orale (2004)

La détermination de cette valeur semble basée sur la même étude que la RfD (non précisé). A partir de cette étude, un NOAEL de 3 mg/kg/jour a été établi et sert de base au calcul de la TDI.

Facteurs d'incertitude : un facteur de 1 000 est appliqué. Il correspond à un facteur de 100 pour l'extrapolation des données de l'animal à l'homme et pour la variabilité au sein de la population humaine et un facteur de 10 pour prendre en compte la relation potentielle entre l'exposition l'acide 2,4,5-T et les sarcomes des tissus mou et les lymphomes non-Hodgkinien rapportés dans les études épidémiologiques.

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Non déterminées.

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non déterminées.

4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES

L'objectif de ce document est d'estimer les effets à long terme sur la faune et la flore, les résultats nécessaires à cette évaluation sont présentés. Lorsqu'un nombre suffisant de résultats d'écotoxicité chronique est disponible, les résultats d'écotoxicité aiguë ne sont pas fournis. Lorsque l'écotoxicité chronique n'est pas suffisamment connue, les résultats d'écotoxicité aiguë sont présentés et peuvent servir de base pour l'extrapolation des effets à long terme.

Les résultats d'essai d'écotoxicité sur organismes aquatique sont limités à quelques espèces. la majorité des études ont été menées dans les années 70. Un résultat plus récent d'essai chronique a été publié en 1991. Aucun résultat de test d'écotoxicité n'est disponible pour les organismes terrestres dans la littérature consultée.

4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë

4.1.1 Organismes aquatiques

	Espèce	Critère d'effet	Valeur mg/L	Référence
Algues	<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	LC ₅₀ 72h	196 000	Huang et Gloyna, 1968
Rotifères	<i>Brachionus angularis</i>	LC ₅₀ 96h	114 300	Vancil, 1976
Bivalves	<i>Crassostrea virginica</i> ⁽¹⁾	LC ₅₀ 96h	1 000	Butler, 1965
Micro-crustacés	<i>Daphnia magna</i>	LC ₅₀ 96h	5 000	Knapek et Lakota, 1974
Poissons	<i>Cyprinus carpio</i>	LC ₅₀ 96h	5 300	Knapek et Lakota, 1974
	<i>Morone americana</i>	LC ₅₀ 96h	16 400	Rehwoldt <i>al.</i> , 1977
	<i>Anguilla rostrata</i>	LC ₅₀ 96h	43 700	Rehwoldt <i>al.</i> , 1977
	<i>Carassius auratus</i>	LC ₅₀ 96h	2 900	Knapek et Lakota, 1974
	<i>Leiostomus xanthurus</i> ⁽¹⁾	LC ₅₀ 48h	1 000	Butler, 1965

(1) espèce marine

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

4.1.2 Organismes terrestres

Aucun résultats de test d'écotoxicité n'est disponible pour les organismes terrestres dans la littérature consultée.

4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique

4.2.1 Organismes aquatiques

Un seul résultat d'essai d'écotoxicité chronique est disponible dans la littérature consultée :

	Espèce	Critère d'effet	Valeur mg/L	Référence
Micro-crustacés	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	CE ₅₀ 7j	19 800	Oris <i>et al.</i> , 1991

4.2.2 Organismes terrestres

Aucun résultat de test d'écotoxicité n'est disponible pour les organismes terrestres dans la littérature consultée.

5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES

5.1 Classification - Milieu de travail

France : Arrêté du 20 avril 1994 relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances chimiques complété jusqu'à la directive européenne 2004/73/CE de la Commission du 29 avril 2004 portant la 29^e adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE.

Indications de danger : Xn, N

Phrases de risque : R 22 - 36/37/38 - 50/53

Conseils de prudence : S 2 - 24 - 60 - 61

5.2 Nomenclature Installations classées (IC)

France : Décret n° 53-578 du 20 mai 1953 modifié relatif à la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement mise à jour par le Ministère de l'écologie et du développement durable « Nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement » (2002).

La liste des rubriques mentionnées est indicative et ne se veut pas exhaustive.

Rubriques : 1171 - 1172 - 1174 - 1185 - 2415

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France

France : Notes documentaires INRS ND 2098 (2004) "Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France" et ND 2190-191-03 "Indices biologiques d'exposition".

Air : VME = 10 mg/m³

- Indices biologiques d'exposition : non concerné

5.4 Valeurs utilisées pour la population générale

5.4.1 Qualité des eaux de consommation

France : Décret n° 2001 - 1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles.

- Pour chaque pesticides : 0,10 µg/L
- Pour le total des pesticides : 0,50 µg/L

UE : Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (CE, 1998).

- Pour chaque pesticides : 0,10 µg/L
- Pour le total des pesticides : 0,50 µg/L

OMS : Directives de qualité pour l'eau de boisson (2004)

Valeur guide : 0,009 mg/L.

5.4.2 Qualité de l'air

France :

- Décret n° 2002-213 du 15 février 2002 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites.

Non concerné

- Décret n° 2003-1085 du 12 novembre 2003 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites.

Non concerné

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

UE :

- Directive 1999/CE du Conseil du 22 avril 1999 relative à la fixation de valeurs limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant (CE, 1999).

Non concerné

- Directive 2000/69/CE du 16 novembre 2000 concernant les valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant (CE, 2000).

Non concerné

- Directive 2002/3/CE du Conseil du 12 février 2002 relative à l'ozone dans l'air ambiant.

Non concerné

- Directive 2004/107/CE du Conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques dans l'air ambiant (CE, 2004).

Non concerné

OMS : Directives de qualité pour l'air (2000).

Non concerné.

5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques

Milieux Biologiques	Valeurs de référence
Sang	ND
Urine	3,5 µg/mL (Kolmodin-Hedman et Erne, 1980)
Cheveux	ND
Placenta	ND

ND : Non déterminé

5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC). Propositions de l'INERIS

5.5.1 Compartiment aquatique

Un résultat long terme sur ceriodaphnie est disponible. La Commission Européenne (2002) propose d'appliquer un facteur d'extrapolation de 100 sur la NOEC de l'espèce la plus sensible.

La NOEC de l'essai sur ceriodaphnie sera utilisée.

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

D'où :

$$PNEC_{EAU} = 19\ 800/100 = 198\ \mu\text{g/L}$$

5.5.2 Compartiment sédimentaire

L'absence de résultat d'essai ne permet pas de proposer une valeur de $PNEC_{SED}$.

5.5.3 Compartiment terrestre

L'absence de résultat d'essai ne permet pas de proposer une valeur de $PNEC_{SOL}$.

6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT

6.1 Familles de substances

Le 2,4,5-T peut être rattaché à la classe chimique des aryloxyacides, mais également, au travers de son utilisation, aux produits phytosanitaires à visée herbicide.

6.2 Principes généraux

6.2.1 Eau

Prélèvement

Le prélèvement est réalisé de manière extemporanée ou à l'aide d'un préleveur séquentiel. Les échantillons sont conditionnés dans des flacons en verre ambré dont le bouchon est muni d'un joint en TEFLON®. Ces flacons doivent être nettoyés selon un protocole propre à éliminer toute trace de composés organiques et/ou basique avant de réaliser les prélèvements. Conserver ensuite à + 4° C maximum.

Les échantillons doivent être engagés en analyse rapidement après le prélèvement.

Extraction

Le 2,4,5-T peut être présent sous forme d'acide, de sel ou d'ester. Suivant que l'on souhaite doser la globalité des formes présentes ou seulement la forme acide, une étape d'hydrolyse basique, à froid ou en température, sera introduite dans le protocole d'extraction.

L'extraction en présence d'un traceur peut être réalisée :

- par extraction liquide/liquide :

L'échantillon d'eau acidifié est extrait par un solvant organique, en général l'éther afin de transférer les espèces acides et neutres vers la phase organique. Puis l'extrait étheré est lui-même traité avec de la soude afin d'en extraire les composés acides. Cette phase aqueuse

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

basique contient les acides à analyser, qui sont transférés en phase organique par extraction après ajustement du pH à une valeur < 2 . Ces nombreuses étapes d'extraction utilisant des propriétés acido-basiques du 2,4,5-T constituent également un protocole de purification de l'extrait final.

On peut ensuite procéder à l'estérification, au diazométhane ou au bromure de pentafluorobenzoyle.

Suivant le solvant d'estérification choisi, il peut ensuite être nécessaire de réaliser une étape de changement de solvant avant l'analyse.

- Par SPE (Solid Phase Extraction) :

Une aliquote du prélèvement traverse par percolation une colonne remplie d'un support propre à fixer le composé, par exemple du FLORISIL[®] ou une résine C18, puis on procède à son élution à l'aide d'un solvant ou d'un mélange de solvants.

La vérification du rendement de cette opération est impérative.

Dosage

Le dosage est ensuite réalisé par chromatographie en phase gazeuse :

- avec détecteur à capture d'électron et confirmation d'identité par une deuxième analyse sur une colonne de polarité différente, ou par spectrométrie de masse,
- couplée à un spectromètre de masse,

en général en utilisant un étalonnage externe.

6.2.2 Air

Prélèvement

L'échantillonnage est réalisé par pompage à l'aide soit d'une pompe individuelle soit d'un préleveur grand volume, sur des filtres en fibre de verre exempts de liants. Chaque pompe est réglée en début de campagne en configuration de prélèvement à un débit de 1 à 3 L/min ; le volume à prélever sera ajusté entre 15 et 200 L en fonction des teneurs attendues.

Extraction

Les filtres sont traités par une petite quantité de méthanol, sous agitation externe.

Dosage

Le dosage est réalisé par HPLC avec détection UV à 289 nm, en utilisant un éluant aqueux tampon ou un mélange eau / acétonitrile, en fonction du type de colonne utilisé.

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

6.2.3 Sols

Prélèvement

L'échantillonnage initial est réalisé selon un plan d'échantillonnage, en principe par carottage. Si l'échantillon initial contient des particules d'une taille supérieure à 2 mm il convient de le rendre homogène par broyage cryogénique avec criblage à 1 mm. Les échantillons broyés doivent être conservés à l'obscurité entre + 2° C et + 5° C, et analysés sous 10 jours.

Extraction

L'extraction est en général réalisée sur sol humide acidifié à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique.

Dosage

Le dosage est ensuite réalisé par chromatographie en phase gazeuse :

- avec détecteur à capture d'électron et confirmation d'identité par une deuxième analyse sur une colonne de polarité différente, ou par spectrométrie de masse ;
- couplée à un spectromètre de masse,

en général en utilisant un étalonnage externe.

6.3 Principales méthodes

6.3.1 Présentation des méthodes

A. EN ISO 5667 - 3 (1991) – Qualité de l'eau : échantillonnage – partie 2 : guide général sur les techniques d'échantillonnage - § 6.2.3 & 6.3.1

Domaine d'application

Les directives générales sur les précautions à prendre pour échantillonner des eaux sont particulièrement applicables aux prélèvements destinés au contrôle de la qualité des eaux et à ceux destinés à la caractérisation d'une pollution.

Principe

L'utilisation de flacons en verre est recommandée. Les bouchons doivent être en PTFE ou en verre. Les machines et matériels ne doivent pas comporter de parties susceptibles d'introduire de contaminant.

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

Interférences

Les phtalates qui pourraient être introduits par l'emploi de flacons en matière plastique sont générateurs d'interférences analytiques.

B. Norme ISO 15913 : 2000 – Qualité de l'eau – Dosage de certains herbicides phénoxyalcanoïques, y compris les bentazones et les hydroxybenzonnitriles, par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse après extraction sur phase solide et dérivation.

Domaine d'application

Cette norme s'applique aux eaux souterraines et de consommation, et permet la quantification d'au moins 10 herbicides phénoxyalcanoïques, dont le 2,4,5-T, présents à des concentrations supérieures ou égales à 50 ng/L.

La présence d'esters des molécules visées peut demander leur hydrolyse préalable si la détermination de la charge totale de l'échantillon en herbicides phénoxyalcanoïques est demandée.

Principe

Après acidification de l'échantillon, les substances visées sont extraites par enrichissement sur phase solide (SPE), éluées au solvant, méthylées à l'aide de diazométhane et quantifiées par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse.

Interférences

Des interférences peuvent être induites à tous les stades du processus par des matériels ou des réactifs de qualité non appropriée : c'est pourquoi on prendra les précautions d'usage lors de l'échantillonnage (la méthode A est recommandée), lors de l'enrichissement et lors de l'analyse. Tous les réactifs doivent être de qualité « pour analyse de résidus ». Des blancs réalisés à toutes les étapes du processus permettent de suivre l'absence de contamination.

Cette méthode étant destinée à des échantillons peu chargés issus de la filière de traitement de l'eau en vue de consommation humaine, il convient d'être très prudent lors de son application en dehors de son champ initial, sur des eaux de surface ou des eaux résiduaires par exemple.

Enfin, l'utilisation de diazométhane, produit cancérigène et explosif, doit être entreprise avec précautions.

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

C. Norme ISO 14507 (septembre 2003) : Qualité du sol – Pré traitement des échantillons pour la détermination des contaminants organiques.

Domaine d'application :

La norme définit une méthode de pré-traitement des échantillons de sol en laboratoire avant détermination des contaminants organiques. Le pré-traitement décrit dans la norme a pour but de préparer un échantillon pour essai dans lequel la concentration de contaminant est aussi proche que possible de celle du sol d'origine.

Principe :

Pour la détermination des composés peu volatils (composés ayant un point d'ébullition supérieur à 300° C, pour une pression de 101 kPa), les sous-échantillons pour essai sont prélevés sur l'échantillon initial et subissent un broyage cryogénique avec criblage à 1 mm. S'il faut des échantillons composites, des extraits d'échantillons individuels sont mélangés. Les échantillons broyés doivent être conservés à l'obscurité entre + 2° C et + 5° C, et engagés en analyse sous 10 jours.

Interférences :

Elles apparaissent lors du processus analytique et sont essentiellement due, lors de l'étape de préparation, à des contaminations par des flacons non adaptés ou à la contamination croisée au laboratoire.

D. Méthode NIOSH 2,4,5-T (15 août 1994) (adaptation au 2,4,5-T de la méthode NIOSH 5001 : 2,4-D).

Domaine d'application

Cette méthode s'applique à la détermination du 2,4,5-T et du 2,4-D et de leurs sels dans l'air, mais pas à celle de leurs esters.

Le prélèvement est réalisé sur filtres en fibre de verre, exempts de liant, à une vitesse de prélèvement de 1 à 3 L/min, pour un volume compris entre 15 et 200 L.

La gamme de mesure va de 1,5 à 20 mg/m³ pour un prélèvement de 100 L, soit une quantité de 0,15 à 2 mg par filtre ; la limite de détection est estimée à 0,03 mg par filtre.

Principe

Après prélèvement, les filtres sont extraits au méthanol. Cet extrait est analysé par HPLC en milieu tampon borique en utilisant une colonne adaptée pour l'analyse des anions organiques type SAX, avec détection UV à 289 nm.

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

La quantification est réalisée par étalonnage externe.

Interférences

La présence d'esters du 2,4,5-T en quantité importante ne constitue pas une interférence analytique, mais peut diminuer la durée de vie de la colonne : il convient de s'en prémunir par l'utilisation d'une précolonne.

E. Guide d'échantillonnage OSHA 2,4,5-7 (15 janvier 1999).

Domaine d'application

Cette fiche d'information est destinée à la réalisation de prélèvements d'air au poste de travail.

Principe

Les échantillons d'air sont collectés sur des filtres en fibre de verre, exempts de liant, à une vitesse de prélèvement de 3 L/min maximum, pour un volume de 200 L maximum.

Après extraction, l'analyse est réalisée par HPLC sur colonne C18, avec éluant eau/méthanol/acide phosphorique, avec détection UV à 289 nm.

L'adaptation de la méthode OSHA 5001 est citée.

Interférences

Aucune interférence n'est signalée.

F. Méthode EPA 8151A (décembre 1996) – Herbicides chlorés par GC après méthylation ou dérivatisation à l'aide de bromure de pentafluorobenzoyle.

Domaine d'application

Cette méthode a été développée afin de permettre le dosage de 17 acides organiques chlorés et de 2 chlorophénols, dont le 2,4,5-T, dans des échantillons d'eaux, des sols et des déchets.

La limite de détection dans les eaux est estimée à 0,08 µg/L.

Principe

Eaux : Une aliquote de l'échantillon est enrichie en chlorure de sodium.

- Si l'on souhaite prendre en compte la forme acide et les formes esters présentes, on réalise tout d'abord l'hydrolyse des esters. Le pH est alors ajusté à une valeur

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

supérieure ou égale à 12 à l'aide d'une solution de soude, et l'on laisse la réaction se dérouler pendant une ou deux heures en agitant périodiquement. Extraire les composés non hydrolysés à l'aide de dichlorométhane, puis ajuster le pH de la phase aqueuse à une valeur inférieure à 2 avec de l'acide sulfurique. Continuer avec le processus décrit ci-après.

- Si l'on ne souhaite pas prendre en compte les formes esters présentes, les échantillons d'eaux sont extraits à l'éther éthylique. L'extrait est ensuite séché à l'aide de sulfate de sodium anhydre.

Sols : deux processus d'extraction sont décrits :

- L'extraction aux ultra sons : une aliquote du sol à analyser est mélangée avec une quantité suffisante de tampon phosphate pour obtenir une boue fluide de pH environ égal à 2. On ajoute ensuite le traceur, puis un mélange 1 : 1 (v/v) de dichlorométhane et d'acétone. L'extraction est réalisée à pleine puissance en mode continu pendant une minute. Après décantation, le surnageant est récupéré, et le solide extrait deux fois supplémentaires. Les trois extraits sont réunis, séchés et concentrés.
- L'extraction à l'agitateur à rouleaux : une aliquote du sol est placée dans un flacon à col large, humidifiée, ajustée à pH 2 avec de l'acide chlorhydrique ; le traceur est ajouté. Quand le pH est stable, on ajoute 20 mL d'acétone et l'on agite pendant 20 minutes, puis on ajoute 80 mL d'éther et l'on agite pendant 20 minutes supplémentaires. Après décantation, le liquide est récupéré, et le solide subit deux cycles supplémentaires d'extraction au moins, jusqu'à ce que la quantité d'extrait récupérée soit au moins égale à 75 % de la quantité de solvant engagée pour une extraction. Ajuster le pH de l'extrait à une valeur inférieure ou égale à 2 avec de l'acide chlorhydrique, homogénéiser les extraits, séparer les phases, sécher et concentrer la phase organique.

Les extraits obtenus à partir d'échantillons d'eaux ou de sols sont concentrés pour être ajustés à :

- 4 mL dans l'éther diéthylique si la dérivation est réalisée au diazométhane,
- 4 mL dans l'acétone si la dérivation est réalisée au bromure de pentafluorobenzoyle.

La dérivation est ensuite réalisée :

- soit par barbotage de diazométhane dans l'extrait à l'éther diéthylique qui est ensuite concentré sous courant d'air libre jusqu'à un volume inférieur à 2 mL et ajusté à 10 mL à l'aide d'hexane ;
- soit par réaction avec le bromure de pentafluorobenzoyle, sous agitation à 60 °C. L'extrait est ensuite concentré sous jet d'azote, dilué à l'hexane et évaporé à siccité.

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

Le résidu est repris par un mélange 1 : 6 (v/v) de toluène et d'hexane, et l'excès de réactif est éliminé par purification sur colonne de silice. Les composés à analyser, retenus par la colonne, sont ensuite élués avec un mélange 9 : 1 (v/v) de toluène et d'hexane.

Les solutions d'ester méthylique de 2,4,5-T ainsi obtenues sont ensuite analysées par GC/ECD, en utilisant des colonnes capillaires. La confirmation d'identité de l'analyte est réalisée en effectuant soit deux analyses sur deux colonnes de polarité différente sur lesquelles le temps de rétention constaté pour l'analyte dans les échantillons est identique à celui d'un composé de référence, soit par GC/MS.

Interférences

Après méthylation, les acétates contenus dans l'extrait final sont labiles : il convient donc de conserver l'extrait à 0°C et de l'analyser le plus vite possible.

La présence de phénols dans les échantillons peut constituer une interférence.

Un défaut de séchage des extraits avant dérivatisation conduit à une perte de rendement sur cette étape par hydrolyse des réactifs.

Les phtalates, largement présents dans les milieux environnementaux ainsi que dans les matériaux, provoquent des fortes interférences lors de l'utilisation du détecteur ECD : c'est pourquoi l'utilisation d'appareillages contenant des pièces en matière plastique est fortement déconseillé.

Enfin, l'utilisation de diazométhane, produit cancérigène et explosif, doit être entreprise avec précautions.

G. Méthode EPA 8150B (décembre 1996) – Herbicides chlorés par GC.

Domaine d'application

Cette méthode a été développée afin de permettre le dosage de 10 acides organiques chlorés, dont le 2,4,5-T, dans des échantillons d'eaux, des sols, des sédiments et des rejets et déchets.

Les limites de détection estimées sont respectivement de :

- 0,20 µg/L dans les eaux type eaux de distribution,
- 2 µg/L environ dans les eaux de captage,
- 20 µg/kg environ dans les sédiments et sols,
- 20 mg/kg environ dans les déchets.

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

Principe

Échantillons aqueux : les échantillons d'eaux sont extraits à l'éther éthylique. Les formes esters présentes sont hydrolysées en présence d'une solution de potasse, à 60°C pendant une ou deux heures. Les herbicides sous forme acide sont concentrés dans la phase aqueuse. La phase aqueuse est ajustée en pH à une valeur inférieure à 2 avec de l'acide sulfurique, puis elle est extraite à l'éther éthylique. L'extrait est ensuite séché à l'aide de sulfate de sodium anhydre, puis concentré. Les acides sont ensuite estérifiés au diazométhane (cf. ci-après).

Sols et sédiments : deux processus d'extraction sont décrits :

- L'extraction à l'agitateur à rouleaux : une aliquote du solide est placée dans un flacon à col large, humidifiée, ajustée à pH 2 avec de l'acide chlorhydrique ; le traceur est ajouté. Quand le pH est stable, on ajoute 20 mL d'acétone et l'on agite pendant 20 minutes, puis on ajoute 80 mL d'éther et l'on agite pendant 20 minutes supplémentaires. Après décantation, le liquide est récupéré, et le solide subit deux cycles supplémentaires d'extraction au moins, jusqu'à ce que la quantité d'extrait récupérée soit au moins égale à 75 % de la quantité de solvant engagée pour une extraction. Ajuster le pH de l'extrait à une valeur inférieure ou égale à 2 avec de l'acide chlorhydrique, homogénéiser les extraits, séparer les phases, sécher et concentrer la phase organique.
- L'extraction aux ultra-sons, qui renvoie à la méthode US EPA 8151 décrite ci-avant.

Les extraits obtenus à partir d'échantillons d'eaux ou de sols sont concentrés pour être ajustés à 4 mL dans l'éther éthylique.

La dérivatisation est alors réalisée par barbotage de diazométhane dans l'extrait à l'éther diéthylique qui est ensuite ajusté à 10 mL à l'aide d'hexane ;

Les solutions d'ester méthylique de 2,4,5-T ainsi obtenues sont ensuite analysées par GC/ECD, en utilisant des colonnes remplies. La confirmation d'identité de l'analyte est réalisée de préférence par GC/MS en mode ionisation chimique ou, en cas d'impossibilité, par une deuxième analyse sur une colonne de polarité différente sur laquelle le temps de rétention constaté pour l'analyte dans les échantillons est identique à celui d'un composé de référence.

Interférences

Il est conseillé de rincer toute la verrerie à l'acide avant utilisation pour éviter que des résidus de produits basiques ne viennent réagir avec les analytes visés qui sont acides.

Après méthylation, les acétates contenus dans l'extrait final sont labiles : il convient donc de conserver l'extrait à 0°C et de l'analyser le plus vite possible.

La présence de phénols dans les échantillons peut constituer une interférence.

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

Un défaut de séchage des extraits avant dérivatisation conduit à une perte de rendement sur cette étape par hydrolyse des réactifs.

Les phtalates, largement présents dans les milieux environnementaux ainsi que dans les matériaux, provoquent des fortes interférences lors de l'utilisation du détecteur ECD : c'est pourquoi l'utilisation d'appareillages contenant des pièces en matière plastique est fortement déconseillée.

Enfin, l'utilisation de diazométhane, produit cancérigène et explosif, doit être entreprise avec précaution.

6.3.2 Autres méthodes

H. ASTM D5317-98 Méthode d'essai standard pour le dosage d'acides organiques chlorés dans l'eau par CG/ECD.

Domaine d'application

Cette méthode a été développée afin de permettre le dosage de 11 acides organiques chlorés et autres herbicides, dont le 2,4,5-T, dans des échantillons d'eau.

Elle ne permet pas de différencier la forme chimique, acide, sel ou ester sous laquelle l'analyte est présent dans l'échantillon.

Principe

La préparation de l'échantillon repose sur une suite d'extractions à pH contrôlé, avec une méthylation.

Le dosage est ensuite effectué par CG/ECD.

Interférences

Pas d'interférence signalée sur le 2,4,5-T. Sur d'autres herbicides, certains isomères peuvent être très difficilement séparés en GC, malgré des optimisations poussées. Ils seront alors quantifiés en tant que somme.

I. ASTM D5659-95 (2000) - Méthode d'essai standard relative aux chlorophénoxyacides dans les rejets par HPLC.

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

Domaine d'application

La méthode s'applique aux rejets liquides et solides, d'une teneur d'environ 1 000 ppm en 2,4,5-T.

Elle ne permet pas de différencier la forme chimique, acide, sel ou ester sous laquelle l'analyte est présent dans l'échantillon.

Principe

Les échantillons sont extraits par un solvant ou par extraction sur phase solide (SPE). Les extraits sont ensuite analysés par HPLC avec détection UV.

Interférences

Aucune interférence signalée.

J. Méthode EPA 515.4 (avril 2000) – Détermination d'acides (organiques) chlorés dans l'eau de distribution par microextraction liquide/liquide, dérivatisation et GC rapide avec détecteur à capture d'électron.

Domaine d'application

Cette méthode a été développée afin de permettre le dosage de 16 acides organiques chlorés, dont le 2,4,5-T, dans des échantillons d'eaux de distribution.

Les concentrations pour lesquelles les performances de la méthode ont été évaluées se situent entre 0,5 µg/L et 20 µg/L.

Les échantillons doivent avoir été prélevés selon la norme ISO 10381 et les aliquotes de laboratoire préparées selon la norme ISO 14507.

Principe

La préparation de l'échantillon inclut tout d'abord une hydrolyse en milieu aqueux, puis une extraction liquide/liquide utilisant les propriétés acides du 2,4,5-T, et enfin une méthylation.

L'hydrolyse est réalisée sur une aliquote dopée en étalon interne, à l'aide de soude 4N (pH>12). Après une heure, le milieu subit une purification par extraction en ampoule avec un mélange hexane/MTBE (90/10 v/v). On conserve la phase aqueuse qui est ajustée à pH<1 avec de l'acide sulfurique. Elle est ensuite extraite à l'aide de MTBE et séchée.

La méthylation est ensuite réalisée à l'aide de diazométhane.

La quantification est réalisée par étalonnage externe en CG/ECD.

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

Interférences

La contamination des solvants réactifs et de la verrerie n'est jamais à exclure, c'est pourquoi des blancs doivent être réalisés très régulièrement. Ils sont valides si leur teneur en composé recherché est inférieure d'au moins un facteur 3 à celle des échantillons à analyser. **La soustraction de la teneur du blanc en analyte de celle des échantillons n'est pas autorisée.**

Après méthylation, les acétates contenus dans l'extrait final sont thermolabiles : il convient donc de conserver l'extrait à 0°C et de l'analyser le plus vite possible.

Les phtalates, largement présents dans les milieux environnementaux ainsi que dans les matériaux, provoquent des fortes interférences lors de l'utilisation du détecteur ECD : c'est pourquoi l'utilisation d'appareillages contenant des pièces en matière plastique est fortement déconseillée.

Enfin, l'utilisation de diazométhane, produit cancérigène et explosif, doit être entreprise avec précautions.

6.3.3 Tableau de synthèse

	Air	Eaux	Sols
Prélèvement et pré-traitement	D, E	A, B, G, H, I, J	C, G, I
Extraction	D, E	B, G, H, I, J	G, I
Dosage	D, E	B, G, H, I, J	G, I

7. BIBLIOGRAPHIE

Byast T.H. and Hance R.J. (1975) - Degradation of 2,4,5-T by south Vietnamese soils incubated in the laboratory. *Bull Environ Contam Toxicol*, **14**, 1, 71-76.

Butler P.A. (1965) - Commercial Fishery Investigations. In: Effects of Pesticides on Fish and Wildl. Washington, D.C65-77. Circ. 226, U.S.D.I.

CE (1996) - Technical guidance document in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) N° 1488/94 on risk assessment for existing substances. Office for Official Publications of the European Commission. Luxemburg.

CE (1998) - Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998. Communauté Européenne. Bruxelles, Belgique.

CE (1999). Directive 99/30/CE du Conseil du 22 avril 1999. Bruxelles, Belgique, Communauté européenne.

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

CE (2000). Directive 00/69/CE du Conseil du 16 novembre 2000. Bruxelles, Belgique, Communauté européenne.

CE (2004). Directive 04/107/CE du Conseil du 15 décembre 2004. Bruxelles, Belgique, Communauté européenne.

Coutselinis A., Kentarchou R. and Boukis D. (1981) - Concentration levels of 2,4-D and 2,4,5-T in forensic material. *Forensic Sci*, **10**, 3, 203-204.

Crampton M.A. and Rogers L.J. (1983) - Low doses of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid are behaviorally teratogenic to rats. *Experientia*, **39**, 8, 891-892.

Cranmer J.S., Avery D.L., Grady R.R. and Kitay J.I. (1978) - Postnatal endocrine dysfunction resulting from prenatal exposure to carbofuran, diazinon or chlordane. *J Environ Pathol Toxicol*, **2**, 2, 357-369.

Dougherty W.J., Herbst M. and Coulston F. (1975) - The non-teratogenicity of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid in the rhesus monkey (*Macaca mulatta*). *Bull Environ Contam Toxicol*, **13**, 4, 477-482.

FAO/OMS (1981) - Evaluation de certains additifs alimentaires/vingt-cinquième rapport mixte FAO/OMS d'experts Food and Agriculture Organization / World Health Organization., Genève, 52 pp. [Http://www.inchem.org](http://www.inchem.org).

Garten C.T. and Trabalka J.R. (1983) - Evaluation of models for predicting terrestrial food chain behavior of xenobiotics. *Environ Sci Technol*, **17**, 10, 590-595.

Guide de la chimie (2002) - Acide 2,4,5 Trichlorophenoxyacétique. Paris, CHIMEDIT, p 105.

Hanify J.A., Metcalf P., Nobbs C.L. and Worsley K.J. (1981) - Aerial spraying of 2,4,5-T and human birth malformations: an epidemiological investigation. *Science*, **212**, 4492, 349-351.

Hayes and Wayland J. (1982) - Pesticides studied in man. Baltimore/London, Williams and Wilkins, p 527.

Highman B., Gaines T.B., Schumacher H.J. and Haley T.J. (1976) - Strain differences in histopathologic, hematologic, and blood chemistry changes induced in mice by a technical and a purified preparation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid. *J Toxicol Environ Health*, **1**, 6, 1041-1054.

Hook J.B., Bailie M.D., Johnson J.T. and Gehring P.J. (1974) - *In vitro* analysis of transport of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid by rat and dog kidney. *Food Cosmet Toxicol*, **12**, 2, 209-218.

Howard P.H. (1991) - Pesticides. Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. Chelsae, Lewis Publishers, vol 3, p 598.

HSDB (2003) - 2,4,5-T. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

Huang J.C. and Gloyna E.F. (1968) - Effect of Organic Compounds on Photosynthetic Oxygenation-I. Chlorophyll Destruction and Suppression of Photosynthetic Oxygen Production. *Water Res*, **2**, 347-366.

IARC (1977) - Some fumigants, the herbicides 2,4-D and 2,4,5-T, chlorinated dibenzodioxins and miscellaneous industrial chemicals. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks of Chemical to Humans. Lyon, IARC, vol 15.

IARC (1986) - Some Halogenated Hydrocarbons and Pesticide Exposures. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks of Chemical to Humans. IARC, vol 41, pp. 357-406.

IARC (1987) - Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs, volumes 1 to 42. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Lyon, World Health Organization, vol suppl7.

JOCE (1998) - Commission Directive 98/73/EC, 24th time Council directive 67/548EEC. *Official Journal of the European Communities*.

Isensee A.R. (1976) - Variability of Aquatic Model Ecosystem-Derived Data. *Int J Environ Stud*, **10**, 35-41.

Kenaga E.E. and Goring C.A.I. (1980) - Relationship between water solubility, soil sorption, octanol/water partitioning, and concentration of chemicals in biota. *Aquatic Toxicology*. Philadelphia, PA, American Society for Testing and Materials, pp. 78-115

Kim C.S. and Pritchard J.B. (1993) - Transport of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid across the blood-cerebrospinal fluid barrier of the rabbit. *J Pharmacol Exp Ther*, **267**, 2, 751-757.

Knappek R. and Lakota S. (1974) - Biological Testing to Determine Toxic Effects of Pesticides in Water. (Einige Biotests zur Untersuchung der Toxischen Wirkung von Pestiziden im Wasser). *Tagungsber. Akad. Landwirtschaftswiss*, **126**, 105-109.

Kociba R.J., Keyes D.G., Lisowe R.W., Kalnins R.P., Dittenber D.D., Wade C.E., Gorzinski S.J., Mahle N.H. and Schwetz B.A. (1979) - Results of a two-year chronic toxicity and oncogenic study of rats ingesting diets containing 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T). *Food Cosmet Toxicol*, **17**, 3, 205-221.

Kolmodin-Hedman B. and Erne K. (1980) - Estimation of occupational exposure to phenoxy acids (2,4-D and 2,4,5-T). *Arch Toxicol Suppl*, **4**, 318-321.

Koshakji R.P., Bush M.T. and Harbison R.D. (1979) - Metabolism and distribution of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T) in pregnant mice. *J Environ Sci Health C*, **13**, 4, 315-334.

Mikesell M.D. and Boyd S.A. (1985) - Reductive dechlorination of the pesticide 2,4-D, 2,4,5-T, and pentachlorophenol in anaerobic sludges. *J Environ Qual*, **14**, 3, 337-340.

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

Moses M., Lilis R., Crow K.D., Thornton J., Fischbein A., Anderson H.A. and Selikoff I.J. (1984) - Health status of workers with past exposure to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in the manufacture of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid: comparison of findings with and without chloracne. *Am J Ind Med*, **5**, 3, 161-182.

Nelson C.J., Holson J.F., Green H.G. and Gaylor D.W. (1979) - Retrospective study of the relationship between agricultural use of 2,4,5-T and cleft palate occurrence in Arkansas. *Teratology*, **19**, 3, 377-383.

OMS (2000) - Air Quality Guidelines for Europe. World Health Organization. Copenhagen, 2nd Ed.

OMS (2004) - Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization. Geneva. 3rd Ed.

Oris J.T., Winner R.W. and Moore M.V. (1991) - A Four-Day Survival and Reproduction Toxicity Test for *Ceriodaphnia dubia*. *Environ Toxicol Chem*, **10**, 2, 217-224.

Ott M.G., Holder B.B. and Olson R.D. (1980) - A mortality analysis of employees engaged in the manufacture of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid. *J Occup Med*, **22**, 1, 47-50.

Pearce N.E., Sheppard R.A., Smith A.H. and Teague C.A. (1987) - Non-Hodgkin's lymphoma and farming: an expanded case-control study. *Int J Cancer*, **39**, 2, 155-161.

Rehwoldt R.E., Kelley E. and Mahoney M. (1977) - Investigations Into the Acute Toxicity and Some Chronic Effects of Selected Herbicides and Pesticides on Several Fresh Water Fish Species. *Bull Environ Contam Toxicol*, **18**, 3, 361-365.

RTECS (1992) - Fiche Internationale de Sécurité Chimique : acide 2,4,5-T, NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health). <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsnfrn/nfrn0075.html>.

Smith F.A., Murray F.J., John J.A., Nitschke K.D., Kociba R.J. and Schwetz B.A. (1981) - Three-generation reproduction study of rats ingesting 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid in the diet. *Food Cosmet Toxicol*, **19**, 1, 41-45.

Stroo W.E., McCormack K.M. and Hook J.B. (1979) - Renal functional effects of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid and silvex after acute and prolonged exposure. *J Toxicol Environ Health*, **5**, 5, 845-854.

Suflita J.M., Stout J. and Tiedje M. (1984) - Dechlorination of (2,4,5-Trichlorophenoxy)acetic Acid by anaerobic. *J Agric Food Chem*, **32**, 218-221.

Suskind R.R. and Hertzberg V.S. (1984) - Human health effects of 2,4,5-T and its toxic contaminants. *J Am Med Assoc*, **251**, 18, 2372-2380.

US EPA (IRIS) (1989) - 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid - Reference dose for chronic oral exposure (RfD) - ERU_{eau}. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.

ACIDE 2,4,5-TRICHLOROPHÉNOXYACÉTIQUE

Vancil J.E. (1976) Acute Toxicity of 2,4,5-T to Three Species of Limnetic Rotifers (*Keratella cochlearis* (Gosse), *Keratella americana* Carlin, and *Brachionus angularis* G. Knoxville, TN, University of Tennessee 148 p.

Woods J.S., Polissar L., Severson R.K., Heuser L.S. and Kulander B.G. (1987) - Soft tissue sarcoma and non-Hodgkin's lymphoma in relation to phenoxyherbicide and chlorinated phenol exposure in western Washington. *J Natl Cancer Inst*, **78**, 5, 899-910.

Worthing C.R. and Walker S.B. (1987) - The pesticide manual - a world compendium. UK, Thornton Heath, p 761 8th Ed.