INERIS: VALEUR GUIDE ENVIRONNEMENTALE

MCPA- n° CAS: 94-74-6

VALEUR GUIDE ENVIRONNEMENTALE (VGE)

Pour les eaux destinées à la consommation humaine, c'est la valeur pour l'eau destinée à l'eau potable qui est la plus faible et qui est proposée comme VGE.

Pour les eaux non destinées à la consommation humaine, les valeurs les plus faibles sont obtenues pour la protection des organismes d'eau douce et marins.

VALEUR GUIDE ENVIRONNEMENTALE							
EAU DOUCE	EAU DOUCE						
Moyenne Annuelle dans l'eau (eau destinée à la production d'eau potable):	VGE _{EAU} =	0.1 μg/L					
Moyenne Annuelle dans l'eau (eau <u>non</u> destinée à la production d'eau potable):	VGE _{EAU} =	0.5 μg/L					
Concentration Maximale Acceptable dans l'eau :	MAC =	13 μg/L					
EAU MARINE							
Moyenne Annuelle dans l'eau :	VGE _{EAU-MARINE} =	0.05 μg/L					
Concentration Maximale Acceptable dans l'eau:	MAC _{EAU-MARINE} =	1.3 μg/L					

Validation groupe d'experts : Novembre 2012

Version 3: 25/03/2013 DRC-10-102867-00068B



Le MCPA (acide 4-chloro-2-méthyl phenoxy acétique) est un herbicide autorisé en France dans de nombreuses préparations (http://e-phy.agriculture.gouv.fr/). Le MCPA est un acide, mais il peut également être utilisé sous forme de sels ou d'esters. Les esters, plus liposolubles, sont plus toxiques que la forme acide ou les sels. Ils ne sont pas commercialisés en Europe. Les sels se dissocient rapidement pour donner la forme acide et dans un contexte de suivi des concentrations dans l'eau, c'est cette dernière forme qui est la plus pertinente. Par ailleurs, la liste II de la directive 76/464/CEE (C.E., 1976), ne fait référence qu'à la forme acide. Cette fiche ne concerne donc que la forme acide du MCPA.

<u>IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE</u>

Substance chimique	Acide 4-chloro-2-méthyl phenoxy acétique
Synonymes	МСРА
Numéro CAS	94-74-6
Formule moléculaire	C ₉ H ₉ CIO ₃
Code SMILES	c1(c(cc(CI)cc1)C)OCC(O)=O
Structure moléculaire	CH ₃

EVALUATIONS EXISTANTES ET INFORMATIONS REGLEMENTAIRES

Le MCPA (acide 4-chloro-2-méthyl phenoxy acétique) est un herbicide évalué dans le cadre de la Directive 91/414/CEE (C.E., 1991). La monographie préparée par l'Italie (mars 2001) nous a été adressée par le Ministère de l'Agriculture (Ministry oh Health - Italy, 2001).

Il existe également un rapport de l'US-EPA établi dans le cadre de la "Reregistration Eligibility Decision" pour le MCPA (US-EPA, 2004a).

Les données d'écotoxicité issues de ces rapports ont été sélectionnées et validées par des experts, européens ou américains respectivement. Elles n'ont donc pas fait l'objet d'une validation supplémentaire par l'INERIS.

Evaluations existantes	<u>Directive 91/414/CE</u> : Report and proposed decision of Italy made to the European Commission under 91/414/CEE: MCPA and MCPA Thioethyl (Phenotiol) (Ministry oh Health - Italy, 2001).		
	<u>US-EPA (2004).</u> Reregistration Eligibility Decision (RED) for MCPA. (September 2004). United States Environmental Protection Agency (EPA).		

Validation groupe d'experts : Novembre 2012

Version 3 : 25/03/2013 Page 2



Phrases de risque et classification	Annexe I Directive 67/548/CEE (C.E., 1967) Xn; R22 Xi; R38-41 Annexe VI Règlement (CE) No 1272/2008 (C.E., 2008) Acute Tox. 4 H302 Skin Irrit. 2 H315 Eye Dam. 1 H318			
Effets endocriniens	Le MCPA n'est pas cité dans la stratégie communautaire concernant les perturbateurs endocriniens (E.C., 2004) et dans le rapport d'étude de la DG ENV sur la mise à jour de la liste prioritaire des perturbateurs endocriniens à faible tonnage (Petersen <i>et al.</i> , 2007).			
Critères PBT / POP	La substance n'est pas citée dans les listes PBT/vPvB ¹ (C.E., 2006) ou POP ² (PNUE, 2001).			
Normes de qualité existantes	 EU: 0.1 μg/L (C.E., 1998), eau de boisson OMS: 2 μg/L (WHO, 2003) eau de boisson Canada: (CCME, 1999): norme de qualité pour la protection des organismes d'eau douce = 2.6 μg/L norme de qualité pour la protection des organismes marins = 4.2 μg/L Allemagne: (ETOX, 2012³) norme de qualité pour la protection des organismes d'eau douce = 2 μg/L norme de qualité pour les eaux prélevées destinées à la consommation humaine = 0.1 μg/L 			
Mesure de restriction	-			
Substance(s) associée(s)	4-chloro-2-methylphenol (métabolite)			

Validation groupe d'experts : Novembre 2012

DRC-10-102867-00068B

Version 3 : 25/03/2013 Page 3



¹ Les PBT sont des substances persistantes, bioaccumulables et toxiques et les vPvB sont des substances très persistantes et très bioaccumulables. Les critères utilisés pour la classification des PBT sont ceux fixés par l'Annexe XIII du règlement n° 1907/2006 (REACH).

² Les Polluants Organiques Persistants (POP) sont des substances persistantes (aux dégradations biotiques et abiotiques), fortement liposolubles (et donc fortement bioaccumulables), et volatiles (et peuvent donc être transportées sur de longues distances et être retrouvée de façon ubiquitaire dans l'environnement). Les critères utilisés pour la classification POP sont ceux fixés par l'Annexe 5 de la Convention de Stockholm placée sous l'égide du PNUE (Programme des Nations Unies pour l'Environnement).

³ Les données issues de cette source (http://webetox.uba.de/webETOX/index.do) ne sont données qu'à titre indicatif; elles n'ont donc pas fait l'objet d'une validation par l'INERIS.

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

	Valeurs	Source
Poids moléculaire [g/mol]	200.6	-
	630 à 25°C	Yalkowsky et Dannenfelser, 1992
Hydrosolubilité [mg/L]	26.2.10 ³ à pH 5 à 25°C 293.9.10 ³ à pH 7 à 25°C	Hopkins, 1987
	320.1.10 ³ à pH 9 à 25°C 2.7.10 ⁻³ à 20°C	IUCLID, 2000
Pression de vapeur [Pa]	200.10 ⁻³ à 21°C	Verschueren, 2001
Constante de Henry [Pa.m3/mol]	5.5.10 ⁻⁵ à 25°C	Downley, 1987
	2.80 à pH 1 (forme non ionisée)	Bailey et Hopkins, 1987
Log du coefficient de partage	0.59 à pH 5	
Octanol-eau (log Kow)	-0.71 à pH 7	
	-0.88 à pH 9	
Coefficient d'adsorption (carbone organique) (Koc) [L/kg]	10-157	DG SANCO, 2005
Constante de dissociation (pKa)	3.73 à 20 °C	DG SANCO, 2005

Validation groupe d'experts : Novembre 2012

Version 3 : 25/03/2013 DRC-10-102867-00068B



COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT

PERSISTANCE

		Source
	Le MCPA ne s'hydrolyse pas après 30 jours dans des solutions aqueuses tamponnées et stériles.	Lai, 1993
Hydrolyse	Le MCPA sous forme de sels se dissocie rapidement (temps de l'ordre de la minute) pour donner la forme acide. Les formes esters, quant à elles, peuvent s'hydrolyser pour aboutir à la forme acide (par exemple pour le 2 ethyl hexyl ester, le temps de demi-vie d'hydrolyse est de 75 à 117 h à pH 9, de 76 jours à pH 7, et aucune hydrolyse n'est observée à pH 5).	US-EPA, 2004b
	Le temps de demi-vie par photolyse du MCPA est de 25.4 jours. Le principal produit de la dégradation est le 4-chloro-2-methylphenol.	Concha et Shepler, 1993
Photolyse	Gohdes a calculé des temps de demi-vies de photodégradation du MCPA de 88 (pH 5), 69 (pH 7) et 97 (pH 9) minutes, sous lumière artificielle. Ainsi, la photolyse est la principale voie de dégradation du MCPA dans l'eau.	Ghodes, 1990
	Un essai de biodégradabilité facile a montré que le MCPA n'était pas facilement biodégradable : 1% après 28 jours.	MITI, 2002
Biodégradabilité	La demi-vie dans un système eau-sédiment est supérieure à 100 jours.	US-EPA, 2004b

Validation groupe d'experts : Novembre 2012

Version 3 : 25/03/2013



Page 5

DISTRIBUTION DANS L'ENVIRONNEMENT

		Source
Adsorption	Le log de Koc du MCPA est faible, cette substance ne devrait pas s'adsorber de façon importante sur les sédiments et les particules en suspension dans l'eau.	-
Volatilisation	Le MCPA n'est pas volatil.	-
	Un essai de bioconcentration a été réalisé sur Cyprinus carpio pendant 8 semaines :	MITI, 2002
	BCF <1; dose testée : 0.5 mg/L.	
	BCF <11 ; dose testée : 0.05 mg/L.	US-EPA, 2004b
Bioaccumulation/	Ces résultats suggèrent que la bioconcentration du MCPA est faible.	
Biomagnification	Un BCF de 11 est utilisé dans la détermination des normes de qualité. Le document guide technique européen pour la dérivation des NQE recommande l'utilisation des valeurs par défaut suivantes pour ce qui est de la prise en compte de la biomagnification : $BMF_1 = BMF_2 = 1$ (E.C., 2011).	

ECOTOXICITÉ ET TOXICITÉ

ORGANISMES AQUATIQUES

Dans les tableaux ci-dessous, sont reportés pour chaque taxon uniquement les résultats des tests d'écotoxicité montrant la plus forte sensibilité à la substance. Toutes les données présentées ont fait l'objet d'un examen collectif européen dans le cadre de la Directive 91/414/CE, elles n'ont donc pas fait l'objet de validation supplémentaire.

Ces résultats d'écotoxicité sont principalement exprimés sous forme de NOEC (*No Observed Effect Concentration*), concentration sans effet observé, d' EC_{10} concentration produisant 10% d'effets et équivalente à la NOEC, ou de EC_{50} , 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 EC_{50} sont plutôt utilisées pour caractériser les effets à court terme.

Des données écotoxicologiques sont disponibles pour des formes différentes du MCPA :

- L'acide MCPA (n° CAS 94-74-6),
- Le sel de sodium du MCPA (n° CAS 3653-48-3) dans le rapport de l'US-EPA (2004).
- Le sel MCPA-Diméthylamine (MCPA-DMA, n° CAS 2039-46-5)

Les sels se dissocient rapidement pour former la forme acide. Par ailleurs, comme les toxicités observées entre ces deux formes sont équivalentes, les données obtenues à partir de l'acide ou des sels seront ainsi considérées indifféremment pour le calcul de la norme de qualité pour les organismes aquatiques.

Validation groupe d'experts : Novembre 2012

Version 3 : 25/03/2013 Page 6



ECOTOXICITE

ECOTOXICITE AQUATIQUE AIGUË

Organisme		Espèce	Critère d'effet	Valeur [mg/L]	Validité	Source	
Algues &	Eau douce	Lemna gibba (MCPA-DMA)	EC ₅₀ 0.13		Valide	US-EPA, 2004b	
plantes aquatiques	Milieu marin	Skeletonema costatum	EC ₅₀	0.30	Valide	US-EPA, 2004b	
		(MCPA acide)					
	Eau douce	Mysis sp.	EC (06 b)	₀ (96 h) > 58.7	Valide	US-EPA, 2004b	
Invertébrés	Lau douce	(MCPA-DMA)	LO ₅₀ (90 11)				
invertebres	Milieu marin	Pas d'information disponible.					
	Sédiment	Pas d'information disponible.					
Poissons	Eau douce	Oncorhynchus mykiss					
	Milieu marin	Pas d'information disponible.					

ECOTOXICITE AQUATIQUE CHRONIQUE

Organisme		Espèce	Critère d'effet	Valeur [mg/L]	Validité	Source		
Algues &	Eau douce	Anabaena flos- aquae (MCPA-DMA)	NOEC	0.005	Valide	US-EPA, 2004b		
plantes aquatiques	Milieu marin	Skeletonema costatum (MCPA acide)	NOEC	0.015	Valide	US-EPA, 2004b		
	Eau douce	Daphnia magna (MCPA-DMA)	NOEC	11	Valide	US-EPA, 2004b		
Invertébrés	Milieu marin	Pas d'information disponible.						
	Sédiment		Pas d'i	information dis	ponible.			
Poissons	Eau douce	Pimephales promelas (MCPA-DMA)	NOEC	12	Valide	US-EPA, 2004b		
	Milieu marin		Pas d'information disponible.					

Validation groupe d'experts : Novembre 2012

Version 3 : 25/03/2013 DRC-10-102867-00068B



NORMES DE QUALITÉ 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 (E.C., 2011).

En ce qui concerne les organismes marins, selon le guide technique pour la détermination de normes de qualité environnementale (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 gu'une différence ne soit montrée.

Néanmoins, le facteur d'extrapolation appliqué pour déterminer les normes de qualité pour le milieu marin doit prendre en compte les incertitudes additionnelles telles que la sous-représentation des taxons clés et une diversité d'espèces plus complexe en milieu marin.

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 MCPA, on dispose de données valides pour 3 niveaux trophiques à la fois en toxicité aiguë et chronique. Dans les 2 cas, les algues et les plantes aquatiques constituent les espèces les plus sensibles. En chronique, la plus basse NOEC a été observée pour *Anabaena flos-aquae* (NOEC à 0.005 mg/L). Un facteur d'extrapolation de 10 est donc appliqué (E.C., 2011). On obtient donc :

On a donc : AA-QS_{water_eco} =
$$0.005 / 10 = 0.0005$$
 mg/L, soit AA-QS_{water_eco} = 0.5μ g/L

En ce qui concerne les organismes marins, on dispose des mêmes données valides et aucun taxon marin additionnel n'est représenté (*Skeletonema costatum* est une diatomée marine mais le groupe des algues est déjà représenté dans le jeu de données d'eau douce). Pour les mêmes raisons que celles évoquées pour le compartiment eau douce et conformément au guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C., 2011), la AA-QS_{marine_eco} sera déterminée en appliquant un facteur de sécurité de 100 sur la plus faible NOEC disponible de 0.005 mg/L déterminée pour *Anabaena flos-aquae*) :

AA-QS_{marine_eco} =
$$0.005 / 100 = 0.00005$$
 mg/L soit
AA-QS_{marine_eco} = 0.05μ 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).

On dispose de données aiguës sur les trois niveaux trophiques (algues, invertébrés, poissons), la plus faible étant celle sur *Lemna gibba*, $EC_{50} = 0.13$ mg/L. Par défaut, un facteur d'extrapolation de 100 s'applique pour calculer la MAC. Cependant le document guide pour la détermination de normes de

Validation groupe d'experts : Novembre 2012

Version 3 : 25/03/2013 Page 8



qualité environnementale (E.C., 2011) prévoit que, pour les substances dont le mode d'action est bien connu et pour lesquelles des données sont disponibles pour le taxon le plus sensible, ce facteur puisse être diminué. Pour le MCPA, étant un herbicide, il est proposé d'abaisser ce facteur à 10 :

$$MAC = 0.13/10 = 0.013 \text{mg/L}$$
, soit 13 μ g/L

Pour le milieu marin, les mêmes données aiguës sont disponibles et aucun taxon additionnel marin n'est disponible (*Skeletonema costatum* est une diatomée marine mais le groupe des algues est déjà représenté dans le jeu de données d'eau douce). Pour les mêmes raisons que sus citées et conformément au guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C., 2011), un facteur d'extrapolation abaissé à 100 est appliqué pour calculer la MAC :

$$MAC_{marine} = 0.13 / 100 = 0.0013 \text{ mg/L}, \text{ soit } 1.3 \mu\text{g/L}$$

Proposition de norme de qualité pour les organismes de la colonne d'eau (eau douce)		
Moyenne annuelle [AA-QS _{water_eco}]	0.5	μg/L
Concentration Maximum Acceptable [MAC]	13	μg/L
Proposition de norme de qualité pour les organismes de la colonne d'eau (eau marine)		
Moyenne annuelle [AA-QS _{marine_eco}]	0.05	μg/L
Concentration Maximum Acceptable [MAC _{marine}]	1.3	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) (C.E., 2000).

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

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

Ce modèle suppose que :

- il existe un équilibre entre la fraction de substances adsorbées sur les particules sédimentaires et la fraction de substances dissoutes dans l'eau interstitielle du sédiment,
- la fraction de substances adsorbées sur les particules sédimentaires n'est pas biodisponible pour les organismes et que seule la fraction de substances dissoutes dans l'eau interstitielle est susceptible d'impacter les organismes,

Validation groupe d'experts : Novembre 2012

Version 3 : 25/03/2013 Page 9



- 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) :

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

Avec:

RHO_{sed}: masse volumique du sédiment en [kg_{sed}/m³_{sed}]. En l'absence d'une valeur exacte, la valeur générique proposée par le document guide technique européen (E.C., 2011) est utilisée : 1300 kg/m³.

K_{sed-eau}: coefficient de partage sédiment/eau en m³/m³. En l'absence d'une valeur exacte, les valeurs génériques proposées par le guide technique européen (E.C., 2011) sont utilisées. Le coefficient est alors calculé selon la formule suivante : 0.8 + 0.025 * Koc, soit K_{sed-eau} = 1.05 – 4.73 m³/m³

Ainsi, on obtient:

 $QS_{sed wet weight} [\mu g/kg] = 0.4 - 1.82 \mu g/kg (poids humide)$

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

Avec:

Fsolide_{sed}: fraction volumique en solide dans les sédiments en [m³_{solide}/m³_{susp}]. En l'absence d'une valeur exacte, la valeur générique proposée par le document guide technique européen (E.C., 2011) est utilisée : 0.2 m³/m³.

RHO_{solide}: masse volumique de la partie sèche en [kg_{solide}/m³_{solide}]. En l'absence d'une valeur exacte, la valeur générique proposée par le document guide technique européen (E.C., 2011) est utilisée : 2500 kg/m³.

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

$$QS_{sed\ dry_weight} = QS_{sed\ wet\ weight} * 2.6 = 1.05 - 4.73\ \mu g/kg_{sed\ poids\ sec}$$

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 :

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

Pour le MCPA, on obtient :

DRC-10-102867-00068B

Validation groupe d'experts : Novembre 2012

Version 3 : 25/03/2013 Page 10



 $QS_{sed-marin\ wet\ weight} = 0.04 - 0.18\ \mu g/kg_{poids\ humide}$

La concentration correspondante en poids sec est alors la suivante:

 $QS_{sed-marin dry weight} = 0.11 - 0.47 \mu g/kg_{sed poids sec}$

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	0.4	μg/kg _{sed poids humide}		
organismes benthiques (eau douce)		1	μg/kg _{sed poids sec}		
Proposition de valeur guide pour les organismes benthiques (eau marine)		0.04	µg/kg _{sed poids humide}		
		0.1	µg/kg _{sed poids sec}		
en œuvre o	Avec un Koc de 10-157 L/kg et un log Kow négatif 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).				

EMPOISONNEMENT SECONDAIRE

Ce chapitre traite de la toxicité chronique induite par la substance sur les prédateurs *via* la consommation d'organismes aquatiques contaminés (appelés biota, 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

Validation groupe d'experts : Novembre 2012

Version 3 : 25/03/2013 Page 11



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 environnementale (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_{biota_sec_pois}. Les valeurs recommandées pour ces facteurs d'extrapolation sont données dans le guide technique européen (E.C., 2011). Un facteur d'extrapolation supplémentaire (AF_{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 VERTÉBRÉS TERRESTRES

TOXICITE ORALE POUR LES MAMMIFERES

	Type de test	NOAEL [mg/kg _{corporel} /j]	Source	Facteur de conversion	NOEC [mg/kg _{biota}]
	Chien				
Toxicité sub-	Durée : 1 an	0.15 US-EPA, 2004b			
chronique et/ou chronique	Administration orale via l'alimentation.		•	40	6
	Effet : toxicité rénale et hépatique.				
	Rat				
Toxicité sur la reproduction	2 générations.	7.5	US-EPA,	20	150
	Effet: retard de croissance post natal.		2004b 20		

TOXICITE ORALE POUR LES OISEAUX

	Type de test	NOAEL/LOAEL [mg/kg _{corpore} /j]	Source	Facteur de conversion	NOEC [mg/kg _{biota}]
Toxicité sub- chronique et/ou chronique	Canard OCDE 205	-	DG SANCO, 2005	Valeur de l'étude	562
Toxicité pour la reproduction	Caille OCDE 206	-	DG SANCO, 2005	Valeur de l'étude	1000

Validation groupe d'experts : Novembre 2012

Version 3 : 25/03/2013 Page 12



NORME DE QUALITÉ EMPOISONNEMENT SECONDAIRE (QS_{BIOTA SEC POIS})

La norme de qualité pour l'empoisonnement secondaire (QS_{biota_sec pois}) est calculée conformément aux recommandations du guide technique européen (E.C., 2011). Elle est obtenue en divisant la plus faible valeur de NOEC valide par les facteurs d'extrapolation recommandés dans le guide (E.C., 2011).

Pour le MCPA, un facteur de 90 est appliqué car la durée du test retenu (NOAEL à 0.15 mg/kg_{corporel}/j sur le chien, soit une NOEC de 6 mg/kg_{biota}) est de 52 semaines. On obtient donc :

$$QS_{biota \ sec \ pois} = 6 \ [mg/kg_{biota}]/90 = 0.0667 \ mg/kg_{biota} = 66.7 \ \mu g/kg_{biota}$$

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

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

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

Avec:

BCF: facteur de bioconcentration, BMF₁: facteur de biomagnification,

BMF₂: facteur de biomagnification 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 guide technique européen (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 MCPA, un BCF de 11 (sur *Cyprinus carpio*, MITI (2002)) et un $BMF_1 = BMF_2$ de 1 (cf. E.C., 2011) ont été retenus. On a donc :

QS_{water sp} = 66.7 [
$$\mu$$
g/kg_{biota}] / (11*1) = 6.06 μ g/L
QS_{marin sp} = 66.7 [μ g/kg_{biota}] / (11*1*1) = 6.06 μ g/L

Validation groupe d'experts : Novembre 2012

Version 3 : 25/03/2013 Page 13



Proposition de norme de qualité pour l'empoisonnement secondaire des prédateurs	66 μg/kg _{biota}
valeur correspondante dans l'eau (douce et marine)	6 μg/L

SANTÉ HUMAINE

Ce chapitre traite de la toxicité chronique induite par la substance sur l'homme soit *via* la consommation d'organismes aquatiques contaminés, soit *via* l'eau de boisson.

Dans les tableaux ci-dessous, ne sont reportés pour chaque type de test que les résultats permettant d'obtenir les NOEC ou la valeur toxicologique de référence (VTR) les plus protectrices. Compte tenu du mode d'exposition envisagée, seuls les tests sur mammifères exposés par voie orale (dans l'alimentation ou par gavage) ont été recherchés.

Toutes les données présentées ont été validées.

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

TOXICITE

Pour l'évaluation des effets sur la santé humaine, seuls les résultats sur mammifères sont considérés comme pertinents. Contrairement à l'évaluation des effets pour les prédateurs, les effets de type cancérigène ou mutagène sont également pris en compte.

		Type de test	NOAEL [mg/kg _{corporel} /j]	Source	Valeur toxicologique de référence (VTR) [µg/kg _{corporel} /j]
Toxicité sub- chronique et/ou chronique			5 US-EPA, 2004b	0.5 (1)	
	Chien	0.15		Facteur d'incertitude utilisé : 300	
	Durée : 1 an			- AF variation inter-	
	Administration orale			espèce = 10	
	via l'alimentation.			- AF intra-espèce = 10	
	Effet : toxicité rénale et hépatique.			- AF manque de donnée sur la toxicité chronique du 2,4-MCPA = 3	

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

Validation groupe d'experts : Novembre 2012

Version 3 : 25/03/2013 Page 14



	Classement CMR	Source
Cancérogenèse	La substance est inscrite à l'Annexe VI du règlement (CE) No 1272/2008 mais ne fait pas l'objet d'un classement pour la cancérogénèse	C.E., 2008
Mutagénèse	La substance est inscrite à l'Annexe VI du règlement (CE) No 1272/2008 mais ne fait pas l'objet d'un classement pour la mutagénèse.	C.E., 2008
Toxicité pour la reproduction	La substance est inscrite à l'Annexe VI du règlement (CE) No 1272/2008 mais ne fait pas l'objet d'un classement pour la reproduction.	C.E., 2008

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

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

$$QS_{biota\;hh}\left[\mu g/kg_{biota}\right] = \frac{0.1 * VTR\left[\mu g/kg_{corporel}/j\right] * poids\;corporel\left[kg_{corporel}\right]}{Cons.\;Journ.\;Moy.\;[kg_{biota}/j]}$$

Ce calcul tient compte de :

- un facteur correctif de 10% (soit 0.1): la VTR donnée ne tient compte en effet que d'une exposition par voie orale, et pour la consommation de produits de la pêche uniquement. Mais la contamination peut aussi se faire par la consommation d'autres sources de nourriture, par la consommation d'eau, et d'autres voies d'exposition sont possibles (inhalation ou contact cutané). Le facteur correctif de 10% (soit 0.1) permet de rendre l'objectif de qualité plus sévère d'un facteur 10 afin de tenir compte de ces autres sources de contamination possibles.
- la valeur toxicologique de référence (VTR), correspondant à une dose totale admissible par jour ; pour cette substance elle sera considérée égale à 0.5 μg/kg_{corporel}/j (cf. tableau ci-dessus),
- un poids corporel moyen de 70 kg,
- 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 journalier contribuant à la dose journalière tolérable apporte une certaine marge de sécurité (E.C., 2011).

Pour MCPA, le calcul aboutit à :

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 :

Validation groupe d'experts : Novembre 2012

Version 3 : 25/03/2013 Page 15



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

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

Pour le MCPA, on obtient donc :

$$QS_{water_hh\ food} = 30.43\ /\ (11\ ^*\ 1) = 2.77\ \mu g/L$$

$$QS_{marine\ hh\ food} = 30.43\ /\ (11\ ^*\ 1\ ^*\ 1) = 2.77\ \mu g/L$$

Proposition de norme de qualité pour la santé humaine via la consommation de produits de la pêche	30	μg/kg _{biota}
Valeur correspondante dans l'eau (douce et marine)	3	μg/L

NORME DE QUALITE POUR LA SANTE HUMAINE VIA L'EAU DE BOISSON (QSDW HH)

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

Il faut signaler que ces normes réglementaires ne sont pas nécessairement établies sur la base de critères (éco)toxicologiques (par exemple les normes pour les pesticides avaient été établies par rapport à la limite de quantification analytique de l'époque pour ce type de substance, soit 0.1 µg/L).

Pour le MCPA, la Directive 98/83/CE mentionne une valeur de 0.1 µg/L et l'OMS préconise une valeur de 2 µg/L (WHO, 2003).

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

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

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 0.5 µg/kg_{corporel}/j (Cf.tableau ci-dessus),
- Cons.moy.eau [L/j]: une consommation d'eau moyenne de 2 L par jour,
- un poids corporel moyen de 70 kg,
- un facteur correctif de 10% (soit 0.1) afin de tenir compte de ces autres sources de contamination possibles.

Validation groupe d'experts : Novembre 2012

Version 3: 25/03/2013



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.

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 MCPA, on obtient :

QS_{dw_hh} =
$$\frac{0.1*\ 0.5*\ 70}{2*\ (1-0)}$$
 = 1.75 µg/L

La valeur la plus protectrice, fixée par la directive 98/83/CE est proposée comme norme de qualité pour l'eau destinée à la production d'eau potable.

Proposition de norme de qualité pour l'eau destinée à l'eau potable	0.1	μg/L
---------------------------------------------------------------------	-----	------

Page 17

Validation groupe d'experts : Novembre 2012

DRC-10-102867-00068B

Version 3: 25/03/2013



SÉLECTION DE LA VALEUR GUIDE ENVIRONNEMENTALE

La VGE est définie à partir de la valeur de la norme de qualité la plus protectrice parmi tous les compartiments étudiés.

		Valeur	Unité	
OBJECTIFS DE PROTECTION INDIVIDUELS				
Organismes aquatiques (eau douce) moyenne annuelle	AA-QS _{water_eco}	0.5	μg/L	
Organismes aquatiques (eau douce) Concentration Maximum Acceptable	MAC	13	μg/L	
Organismes aquatiques (eau marine) moyenne annuelle	AA-QS _{marine_eco}	0.05	μg/L	
Organismes aquatiques (eau marine) Concentration Maximum Acceptable	MAC _{marine}	1.3	μg/L	
Empoisonnement secondaire des prédateurs	QS _{biota} sec pois	66	μg/kg _{biota}	
valeur correspondante dans l'eau (douce et marine)	QS _{water_sp} QS _{marine_sp}	6	μg/L	
Santé humaine <i>via</i> la consommation de produits de la pêche	QS _{biota hh}	30	μg/kg _{biota}	
valeur correspondante dans l'eau (douce et marine)	QS _{water hh food} QS _{marine hh food}	3	μg/L	
Santé humaine <i>via</i> l'eau destinée à l'eau potable	QS _{dw_hh}	0.1	μg/L	

Pour les eaux destinées à la consommation humaine, c'est la valeur pour l'eau destinée à l'eau potable qui est la plus faible et qui est proposé comme VGE.

Pour les eaux non destinées à la consommation humaine, les valeurs les plus faibles sont obtenues pour la protection des organismes d'eau douce et marins.

VALEURS GUIDES POUR LES ORGANISMES BENTHIQUES

Avec un Koc de 10-157 L/kg et un log Kow négatif à pH 7, la mise en œuvre d'un seuil pour les organismes benthiques n'est pas recommandée par le projet de guide européen (E.C., 2011).

Validation groupe d'experts : Novembre 2012

Version 3: 25/03/2013



BIBLIOGRAPHIE

Bailey, R.E. et D.L. Hopkins (1987). 2-Methyl-4-Chlorophenoxy acetic acid: Determination of Octanol/Water Partition Coefficient, Dow Chemical Company (unpublished). ES-DR-0004-9672-4.

- C.E. (1967). Directive 67/548/CEE du Conseil, du 27 juin 1967, concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses. Journal officiel n° 196 du 16/08/1967 p. 0001 0098.
- C.E. (1976). Directive du conseil du 4 mai 1976 concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la Communauté (76/464/CEE), Journal officiel n° L 129 du 18/05/1976.
- C.E. (1991). Directive du conseil du 15 juillet 1991 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques (91/414/CEE), Journal officiel n° L 230 du 19/08/1991: p. 0001 0032.
- C.E. (1998). Directive 98/83/CE du conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, Journal Officiel L 330/32 du 5.12.1998: 32-54.
- C.E. (2000). Directive 2000/60/CE du Parlement Européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, JO L 327 du 22.12.2000: 1-86.
- 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.
- CCME (1999). <u>Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: MCPA</u>. In. Canadian Water Quality Guidelines, Winnipeg, Canadian Council of Ministers of the Environment. pp. 4.
- Concha M. et Shepler K. (1993). Sunlight Photodegeneration of ¹⁴C-MCPA in a Buffered Aqueous Solution at pH 5 by Natural Sunlight. PTRL West Inc (unpublished), USA, PTRL 410 W-1
- DG SANCO (2005). Review report for the active substance MCPA. Finalised in the Standing Committee on Food Chain and Animal Health at its meeting on 15 April 2005 in view of the inclusion of MCPA in Annex I of Directive 91/414/EEC
- Downley J.R. (1987). Henry's Law Constant for 2-methyl-4-Chlorophenoxy-acetic Acid in Water. Dow Chemical Co (unpublished), ML-AL-87-40526
- E.C. (2004). Commission staff working document on implementation of the Community Strategy for Endocrine Disrupters a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife (COM(1999) 706)). SEC(2004) 1372. European Commission, Brussels
- 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.

http://circa.europa.eu/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/guidance_documents/tgd-eqs cis-wfd/ EN 1.0 &a=d.

ECHA (2008). Chapter R.10: Characterisation of dose [concentration]-response for environment. European Chemicals Agency. May 2008.

Validation groupe d'experts : Novembre 2012

Version 3 : 25/03/2013 Page 19



EPA (2004a). Reregistration Eligibility Decision (RED) for MCPA. (List A, Case 0017). United States Environnemental Protection Agency (EPA) - Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances. (September 2004). http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/mcpa_red.pdf.

EPA (2004b). Reregistration Eligibility Decision (RED) for MCPA. (List A, Case 0017), (September 2004). United States Environnemental Protection Agency (EPA) - Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances.

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

ETOX. (2012). "Datenbank für ökotoxikologische Wirkungsdaten und Qualitätsziele." from http://webetox.uba.de/webETOX/index.do.

Ghodes (1990). Artificial Sunlight Photodegradation of 14C-MCPA in Buffered Aqueous Solutions. Industry Task Force II on MCPA Research data (unpublished), HLA 6237-108

Hopkins D.L. (1987). 2-Methyl-4-Chlorophenoxy acetic acid Determination of the Water Solubility. Dow Chemical Co (unpublished), ES-DR-0004-9672-3

IUCLID. (2000). "International Uniform Chemical Information Database." from http://ecb.jrc.it/esis/.

Lai I. (1993). Hydrolysis of ¹⁴C-MCPA Acid in Buffered Aqueous Solutions. Batelle Memorial Institute (unpublished), SC 910160

Ministry of Health - Italy (2001). Ministry oh Health - Italy. (March 2001). Report and proposed decision of Italy made to the European Commission under 91/414/CEE: MCPA and MCPA Thioethyl (Phenotiol). 11987/ECCO/BBA/01

Ministry oh Health - Italy (2001). Ministry oh Health - Italy. (March 2001). Report and proposed decision of Italy made to the European Commission under 91/414/CEE: MCPA and MCPA Thioethyl (Phenotiol). 11987/ECCO/BBA/01

Petersen G., Rasmussen D. et Gustavson K. (2007). Study on enhancing the Endocrine Disrupter priority list with a focus on low production volume chemicals. DHI, 53559

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

Verschueren K. (2001). Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, 4th Edition. New York, NY,, Van Nostrand Reinhold Co.

Yalkowsky S.H. et Dannenfelser R.M. (1992). The Aquasol Database of Aqueous Solubility, College of Pharmacy, University of Arizona-Tucson, AZ.

Validation groupe d'experts : Novembre 2012

Version 3 : 25/03/2013 DRC-10-102867-00068B

