

# Substituts de l'atrazine, quelle toxicité et quel devenir ?

Dossier de la rédaction de H2o  
November 2010

Synthèse sur les molécules de substitution de l'atrazine, leur toxicité et leur devenir - L'application d'une même méthodologie d'évaluation des risques sur l'atrazine et sur la ou les molécules de remplacement. PICRI 2007, Conseil Régional de l'Île-de-France. H2o novembre 2010.

## SYNTHESE SUR LES MOLECULES DE SUBSTITUTION DE L'ATRAZINE : LEUR TOXICITE ET LEUR DEVENIR

Application d'une même méthodologie d'évaluation des risques sur l'atrazine et sur la ou les molécules de remplacement

Virginie BALOT Sophie BOURON Loïc ESNAULT Stéphanie POULIQUEN

Master Sciences et Géologie de l'Environnement

en collaboration avec

Nature Environnement Fresnes

projet multidisciplinaire dans le cadre du programme

Partenariat Institutions Citoyens pour la Recherche et l'Innovation

du Conseil Régional d'Île-de-France - PICRI 2007

École des Ponts ParisTech - PIREN Seine - Île-de-France Environnement - H2o

H2o - novembre 2010

À

Les pesticides aussi appelés "produits phytosanitaires" sont des produits dont les propriétés chimiques contribuent à la protection des végétaux. Ils sont destinés à détruire, limiter ou repousser les dégâts indésirables à la croissance des plantes, tels que les insectes, parasites et autres plantes. Les herbicides, dont l'atrazine qui fait partie de la famille des organo-azotés et plus précisément des triazines, sont destinés à lutter contre certains végétaux (les "mauvaises herbes") qui entrent en concurrence avec les plantes à protéger en ralentissant leur croissance.

La France occupait en 2004, en quantités de substances vendues, le 3<sup>me</sup> rang mondial sur le marché des produits phytosanitaires et le premier rang européen. Les herbicides représentent 34 % du volume total de pesticides utilisés. La France est aussi le premier producteur de maïs en Europe.

Depuis plus de 20 ans, la communautÃ© europÃ©enne se dote progressivement de lÃ©gislations visant la protection de la santÃ© des consommateurs et la prÃ©servation de l'environnement, en Ã©dictant des normes de contamination (potabilitÃ© de l'eau, rÃ©sidus dans les produits alimentaires), des procÃ©dures d'autorisation d'utilisation des produits potentiellement dangereux et, plus rÃ©cemment, des obligations concernant l'Ã©tat Ã©cologique des milieux aquatiques. La rÃ©glementation sur l'eau potable exige un renforcement de la surveillance de la qualitÃ© de l'eau et la mise en place de programmes d'amÃ©lioration de la qualitÃ© de l'eau distribuÃ©e en cas de dÃ©passement des seuils (0,1 1/4g.L-1 par substance et 0,5 1/4g.L-1 pour l'ensemble des pesticides mesurÃ©s).

Le rapport sera composÃ© de quatre parties. Tout d'abord, une premiÃ¨re partie sera consacrÃ©e Ã l'atrazine et ses nouvelles molÃ©cules de substitution. Puis une seconde partie sera consacrÃ©e aux procÃ©dures d'homologation des substances actives. Une troisiÃ¨me partie traitera des rÃ©sultats environnementaux et toxicologiques des substances actives. Enfin dans une derniÃ¨re partie, une comparaison entre les molÃ©cules de substitution elles-mÃªmes et l'atrazine sera faite d'un point de vue toxicologique et Ã©cotoxicologique.

L'atrazine agit en bloquant la photosynthÃ©se des vÃ©gÃ©taux. Elle est utilisÃ©e principalement comme dÃ©sherbant du maÃ±e et du sorgo. Le maÃ±e est un gros consommateur d'herbicides. Il a besoin d'Ãªtre dÃ©sherbÃ© au dÃ©part mais aussi pendant les 90 jours de la vÃ©gÃ©tation. L'atrazine a donc Ã©tÃ© trÃ¨s couramment utilisÃ©e pendant quarante ans, entre son introduction en 1960 jusqu'Ã son interdiction, dÃ©cidÃ©e en 2001.

Cependant, sa toxicitÃ© est avÃ©rÃ©e sur le milieu aquatique. La molÃ©cule a un effet inhibiteur sur les plantes aquatiques, et la toxicitÃ© aiguÃ« apparaÃ®t Ã faibles doses. La dose lÃ©thale varie beaucoup selon les espÃ©ces mais est majoritairement Ã©levÃ©e. Pour l'homme, l'atrazine est classÃ©e comme "produit nocif" et non cancrigÃ©ne par le Centre international de recherches sur le cancer (CIRC) depuis 1998.

Le produit a Ã©tÃ© homologuÃ© en 1959, mais les restrictions d'usage se sont multipliÃ©es au cours des annÃ©es 1990 tant en raison des inquiÃ©tudes sur ses effets Ã long terme sur la santÃ© qu'en raison de sa prÃ©sence gÃ©nÃ©ralisÃ©e et parfois massive, dans les cours d'eau et les eaux souterraines voisines des lieux d'Ã©pandage. L'interdiction totale a Ã©tÃ© dÃ©cidÃ©e fin 2001. Jean Glavany, ministre de l'Agriculture et de la PÃ©che de l'Ã©poque, a engagÃ© la procÃ©dure de retrait de l'homologation de l'atrazine et d'autres herbicides dÃ©rivÃ©s, de la famille des triazines. Les principaux motifs de cette dÃ©cision sont : la prÃ©sence gÃ©nÃ©ralisÃ©e dans les eaux de surfaces et profondes, des teneurs en atrazine et de ses produits dÃ©rivÃ©s supÃ©rieurs Ã 0,1 1/4g.L-1 de faÃ§on continue. A cela s'ajoute le fait que les prÃ©cÃ©dentes mesures de restrictions d'usage n'ont pratiquement eu aucun effet sur les concentrations observÃ©es dans les eaux. L'atrazine Ã©tait prÃ©sente pratiquement partout. Les limitations apparaissantes inefficaces, il a donc Ã©tÃ© dÃ©cidÃ© un arrÃªt total.

Le fondement scientifique est tÃ©nu, dans la mesure oÃ¹ l'atrazine n'a que trÃ¨s peu d'impact avÃ©rÃ© sur la santÃ© et que les normes internationales n'imposaient nullement l'interdiction. Cependant, il s'avÃ©re que le produit reste utilisÃ© dans de nombreux pays. A priori, cette dÃ©cision peut Ãªtre assimilÃ©e Ã un signal politique fort. Elle appelle Ã une prise de conscience concernant la nÃ©cessitÃ© de changements de pratiques agricoles.

Fortes des expÃ©riences passÃ©es et conscientes des enjeux environnementaux, les autoritÃ©s ont renforcÃ© les processus de mise sur le marchÃ© de nouvelles substances actives ayant des propriÃ©tÃ©s similaires Ã celles de l'atrazine.

La rÃ©glementation sur les produits phytosanitaires a pour objectif de garantir l'efficacitÃ© des prÃ©parations mais aussi, leur innocuitÃ© pour le consommateur et l'environnement en les autorisant pour certains usages seulement et en fixant les

conditions d'application. Compte tenu de l'impact non négligeable des produits phytosanitaires sur l'environnement, leur vente résultant d'une autorisation de mise sur le marché AMM (ou homologation) suit désormais une procédure rigoureuse en 2 phases :

- Au niveau européen

La 1<sup>re</sup> phase de l'homologation est prévue par la directive 91/414/CEE

Chaque nouvelle substance active doit faire l'objet d'études aux laboratoires et aux champs afin de mesurer les impacts sur la santé de l'homme et l'environnement. D'autre part, des expérimentations sont réalisées pour vérifier l'efficacité, sélectivité et l'innocuité vis-à-vis de la culture concernée. L'ensemble des études peut conduire pour un dossier de substance active est listé dans l'annexe II de la directive 91/414/CEE du 15 juillet 1991.

Au vu des résultats, l'ensemble des États membres (représentés par des experts regroupés dans le Comité permanent de la chaîne alimentaire et de la santé) décident d'inscrire ou non la nouvelle molécule sur la liste positive communautaire appelée aussi annexe I pour une durée de 10 ans renouvelable. Le principe de la liste a été établi en 1993 afin de répondre aux exigences de la directive citée auparavant.

De ce fait, les substances actives, autorisées antérieurement à cette date et soutenues

par les firmes, seront examinées et évaluées en appliquant les nouveaux critères

toxicologiques d'acceptation. À la suite de leur instruction, soit la substance est inscrite à nouveau sur l'annexe I, soit son inscription est refusée et les autorisations antérieures de

mise sur le marché sont retirées.

Chaque autorisation de mise sur le marché porte sur un seul usage et en fixe précisément les conditions de mise en œuvre qui devront être indiquées sur l'emballage du produit. En effet, suivant l'inscription sur la liste positive, chaque substance active se voit attribuer un classement toxicologique.

- Au niveau national

L'homologation communautaire est la première étape nécessaire, mais non suffisante. En effet, le dossier des spécialités commerciales contenant les substances actives nouvellement inscrites reste à l'appréciation des États membres. Les autorisations de mise sur le marché qui suivront seront donc nationales. Ainsi, une spécialité peut être autorisée en France, mais pas dans un autre État, et inversement.

En France, l'AMM des produits relève de la compétence de la Direction générale de l'alimentation (DGAL) rattachée au Ministère de l'Agriculture qui s'appuie sur plusieurs instances. Sur la base des tests effectués, une commission d'étude de toxicité et un comité d'homologation, après expertise, démettent ou non un avis favorable sur la commercialisation. Au final, l'AMM est accordée ou non par le ministre de l'Agriculture.

En revanche, ces autorisations sont provisoires. En effet, l'État peut décider de limiter les usages pendant certaines périodes ou sur certains lieux, voire de retirer l'autorisation de vente, ce qui fait cesser la commercialisation et interdire l'usage de certains produits.

La réglementation dans ce domaine révèle régulièrement, d'une part, en fonction des connaissances sur les dangers de ces préparations, et d'autre part, en fonction des moyens de détection des résidus dans les végétaux et l'eau.

Suivant cette réglementation, seules les molécules inscrites à l'annexe I peuvent être commercialisées. Dans notre étude, nous nous intéressons principalement à sept molécules : l'acétochlore, le S-métochlore, la mésotrione, le bentazone, l'alachlore, le métochlore et la sulcotrione.

Toutes les substances actives que nous étudions agissent différemment sur les végétaux. Certaines ont une action foliaire (sur les feuilles), racinaire ou anti-germinative. Elles peuvent cumuler certaines ou toutes ces fonctions. À part leur domaine d'action, ces molécules ont également des propriétés afin de connaître leur impact sur l'environnement et sur la santé humaine.

Afin d'évaluer les molécules de substitution de l'atrazine, il convient de s'intéresser à leurs propriétés chimiques ainsi qu'à la nature de leurs interactions avec l'environnement. D'une manière générale, il est bien connu que seule une petite quantité d'herbicide (ou de pesticide) atteint la cible initialement visée. En effet, il existe plusieurs voies de perte du pesticide dans l'environnement :

- dériver vers l'atmosphère avant même d'avoir atteint le sol ;
- atteindre le sol et se volatiliser par évaporation de l'eau, être emportés par ruissellement et s'infiltrer ou non vers les nappes souterraines ;
- atteindre des organismes non cibles qui absorbent les pesticides et les rejettent par évapotranspiration.

La volatilisation d'un herbicide est évaluée grâce à la constante de Henry. Cependant, la possibilité du transfert du pesticide vers les eaux est difficile à évaluer car elle dépend de nombreux paramètres chimiques (vitesse d'hydrolyse de l'eau, temps de dégradation DT50, mobilité dans le sol estimée grâce au coefficient Koc ou encore solubilité dans l'eau).

Le temps de dégradation est un paramètre essentiel pour évaluer la potentielle contamination des eaux souterraines. Mais la dégradation d'une substance (biotique ou abiotique) dépend évidemment des caractéristiques de la substance active, de la nature du sol et de l'historique de traitement (plus le sol reçoit la substance, plus il la dégradera vite). Il est donc nécessaire de connaître quelques propriétés physico-chimiques essentielles de chaque molécule. Certaines caractéristiques sont déjà indiquées sur les étiquettes des conteneurs de ces produits : formule brute, masse molaire, risques pour l'homme et l'environnement.

En comparant l'atrazine avec ses sept molécules de substitution, on constate qu'elles sont toutes plus solubles dans l'eau. Cela signifie donc une forte tendance à contaminer les eaux (superficielles ou souterraines). La plupart de ces molécules (exceptées la mésotrione et la sulcotrione) ont une plus forte tendance à se volatiliser que l'atrazine.

Il est également possible d'estimer la mobilité des substances actives et donc leur transfert vers les nappes phréatiques. On constate alors que l'alachlore et l'acétochlore se distinguent des autres molécules par leur "faible" potentiel de contamination des nappes souterraines. Les substances restantes ont un degré de mobilité semblable à celui de l'atrazine.

Pour l'écotoxicologie, nous nous intéressons aux tests effectués sur les oiseaux, les poissons, les daphnies, les algues et les abeilles. Il a également démontré que toutes ces substances actives ont un impact sur l'environnement, même si certaines, comme l'alachlore sont plus toxiques que les autres. Il ne faut pas non plus oublier les métabolites de ces molécules même si elles sont considérées comme moins toxiques que la molécule mère. Par exemple, pour la sulcotrione, il est difficile de connaître les impacts de ces métabolites car ils diffèrent suivant les conditions météoclimatiques et les pratiques culturales.

En ce qui concerne la toxicologie, de nombreuses études tentent de démontrer que les agriculteurs sont plus exposés au risque de cancer que le reste de la population. Cependant, le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) classe ces substances actives comme potentiellement cancérogènes, le lien n'est donc pas établi. Les tests de l'annexe II montrent quand même que ces molécules agissent sur les fonctions hépatiques en cas d'exposition prolongée. De plus, certaines précautions doivent être respectées lors de l'utilisation de ces substances actives car elles sont souvent irritantes pour la peau et les yeux.

En comparant la toxicologie et l'écotoxicologie, on peut dire que l'alachlore est aussi毒 que l'atrazine. La mésotrione serait la molécule de substitution la moins nocive pour l'homme et pour l'environnement.

Après l'arrêt de l'atrazine, de nouvelles molécules ont été synthétisées et utilisées avec un impact sur l'environnement plus ou moins important. Selon les critères physicochimiques, environnementaux et les tests écotoxicologiques et toxicologiques, les molécules de substitution à l'atrazine sont plus ou moins nocives. Seule la mésotrione paraît intéressante à utiliser. Elle est moins毒, moins mobile et s'applique en pré et postlevée.

En tant rationaliste, on peut prétendre que toute utilisation de molécules de substitution à long terme se traduira par une présence voire une contamination des eaux de surfaces et souterraines. Le bilan des herbicides retrouvés dans les eaux superficielles et souterraines entre 2003 et 2004 indique que quatre types de substances actives (atrazine, bentazone, mésotolachlore et alachlore) ont été quantifiées parmi celles qui sont le plus retrouvées dans les eaux superficielles et souterraines. L'atrazine et le mésotolachlore font partie des principales molécules déclassées dans les eaux superficielles (supérieur à 2 µg.L-1). En revanche, seule l'atrazine fait partie des paramètres déclassants (selon SEQ-eau) concernant la qualité des eaux souterraines.

D'autre part, une décision de la commission européenne du 18 décembre 2006 concernant la non inscription de l'alachlore à l'annexe I de la directive 91/414/CEE du Conseil entraîne le retrait des autorisations accordées aux produits phytopharmaceutiques contenant cette substance active.

À

## À ResSources & Partenaires

- À Synthèse sur les molécules de substitution de l'atrazine, leur toxicité et leur devenir - document PDF 55 pages
- PICRI - Île-de-France Recherche Innovation Enseignement supérieur
- École des Ponts ParisTech

- PIREN Seine
  - Île-de-France Environnement
- 
- illustration Scuba Matt