

Chapitre 4.

Conséquences de l'utilisation des VTH en termes de contamination chimique de l'environnement

Coordinatrice :

Claire Richard

Contributeurs :

Yves Dessaux

Patrick Mazellier

Elisabeth Navarro,

Claire Richard,

Relecteurs :

Laure Mamy, INRA Grignon

Christian Mougin, INRA Grignon

Sommaire

Introduction.....	280
4.1. Devenir et impact des herbicides dans l'environnement - Généralités	282
4.1.1. Schéma général	282
4.1.2. Transfert.....	283
4.1.3. Transformation	284
4.1.3.1. Voies de transformation physico-chimique des herbicides.....	284
4.1.3.2. Voies de transformation biologique des herbicides	284
4.1.4. Toxicité sur la faune et la flore.....	285
4.1.5. Synthèse.....	285
4.2. Données de laboratoire et de terrain sur les herbicides associés aux VTH	287
4.2.1. Propriétés physico-chimiques	287
4.2.2. Transformation et persistance	289
4.2.2.1. Transformation physico-chimique.....	289
4.2.2.2. Transformation biologique.....	293
4.2.3. Toxicité à l'égard d'organismes de référence.....	296
4.2.4. Synthèse.....	297
4.2.4.1. Propriétés physico-chimiques.....	297
4.2.4.2. Voies de transformation.....	297
4.2.4.3. Persistance (cf tableau 4-4).....	298
4.3. Données sur la présence des herbicides étudiés dans les eaux de surface et souterraines	300
4.4. Outils de suivi et de prévision.....	303
4.4.1. Présentation des différentes méthodes	303
4.4.2. Evaluations des concentrations environnementales par les modèles numériques.....	305
4.4.3. Utilisation des indicateurs pour comparer l'impact environnemental des cultures tolérantes et des cultures conventionnelles	306
4.5. Les résidus d'herbicides dans les végétaux.....	308
4.5.1. Examen des résidus détectés, par classe HRAC	308
4.5.1.1. Herbicide de classe A.....	308
4.5.1.2. Herbicides de la classe B	309
4.5.1.3. Herbicides de la classe C	309
4.5.1.4. Herbicide de la classe G.....	309
4.5.1.5. Herbicide de la classe H.....	310
4.5.1.6. Herbicide de la classe O.....	310
4.5.2. Bilan de la section 4.5.....	311

4.6. Conclusions	312
Références bibliographiques citées	316
Annexe : Les substances actives étudiées et leurs produits de dégradation	322

Introduction

Toute molécule introduite dans l'environnement présente un risque toxique potentiel à l'égard des écosystèmes. Ce risque est non seulement lié à l'introduction de la molécule elle-même, mais aussi à ses produits de transformation potentiellement formés dans l'environnement. Ce risque, dit écotoxique, est largement conditionné à la capacité de la molécule et de ses produits de transformation à se disperser dans l'environnement et donc à se retrouver en contact avec les organismes vivants du sol et du milieu aquatique. La contamination des ressources en eaux (eaux souterraines et eaux de surface) *via* les phénomènes de transfert constitue également un problème de santé publique.

La toxicité humaine est hors périmètre de cette expertise collective. Nous ne considérons dans ce rapport que les effets toxiques potentiels des herbicides sur les espèces animales et végétales peuplant les écosystèmes (oiseaux, organismes aquatiques, abeilles, arthropodes, microorganismes du sol, plantes terrestres et aquatiques).

L'analyse des conséquences environnementales de l'usage d'un herbicide nécessite la prise en compte de l'ensemble de ses voies de transfert et de transformation dans les différents compartiments environnementaux susceptibles d'être atteints, c'est-à-dire de son devenir.

La mise sur le marché de VTH est un sujet de préoccupation des pouvoirs publics et des instances d'évaluation qui s'interrogent en particulier sur les risques environnementaux potentiellement associés à l'emploi accru des herbicides associés à ces VTH. L'objet de cette section est de compiler des résultats d'études concernant le transfert, la transformation et les propriétés écotoxicologiques de 7 herbicides associés aujourd'hui à des VTH :

- cycloxydime (cyclohexanedione, classe A),
- tribénuron-méthyl et chlorsulfuron (sulfonyl-urées, classe B),
- imazamox (imidazolinone, classe B),
- bromoxynil phénol (oxynil, classe C3),
- glyphosate (glycine, classe G),
- glufosinate (acide phosphinique, classe H).

A ces 7 herbicides, il nous a semblé intéressant d'ajouter l'atrazine (triazine, classe C1) car cette molécule et ses produits de dégradation sont encore retrouvés dans les milieux aquatiques 8 ans après l'arrêt de son utilisation.

Il est important de souligner que le devenir des herbicides dans l'environnement dépend de leur structure chimique et est déconnecté de la classification « Herbicide Resistance Action Committee-HRAC » pertinente dans d'autres chapitres de cette expertise (voir chapitre 2).

Dans ce rapport nous ne considérons que les herbicides eux-mêmes, les co-formulants ou adjuvants potentiels ne sont pas pris en compte.

Cette étude bibliographique rassemble et confronte (i) les données expérimentales sur le devenir et la toxicité à l'égard d'organismes de référence des herbicides et (ii) les données collectées au cours des campagnes de prélèvements d'eaux de surface et souterraines permettant de suivre la contamination des milieux. Un point bibliographique concerne également les outils utilisables en termes de prévision des risques. Basés sur les caractéristiques physico-chimiques des molécules et des milieux, sur les données de transformation et de toxicité et sur les doses appliquées, ils donnent une première estimation de l'impact environnemental des herbicides. Enfin, la plante constituant elle-même un compartiment environnemental, la question des résidus de traitement phytosanitaires éventuellement accumulés dans les plantes cultivées soumises au traitement herbicide est traitée dans ce chapitre.

Sources bibliographiques

Nous avons opté pour faire une recherche très ciblée molécule par molécule en associant un seul mot clef associé à la propriété recherchée. Par exemple pour la partie biodégradation, l'analyse a été réalisée à partir des publications sélectionnées dans les bases de publication Medline, Science direct et Google Scholar, en utilisant :

- a) une équation de recherche composée du mot "herbicide" et ou "bacteria" ou "fungi" ou "soil" ou "activities", ou
- b) le nom de classes ou d'herbicides avec les mots "bacteria" ou "fungi" ou "soil" ou "activities".

L'abondance de la bibliographie est très variable d'une molécule à une autre et d'une propriété à une autre. Certaines molécules (la cycloxydime et l'imazamox) ont été moins étudiées que d'autres. Certains aspects sont peu couverts, ils seront mentionnés au fur et à mesure de ce rapport).

Les dossiers de l'European Food Safety Agency (EFSA), accessibles en ligne dans leur version intégrale pour certains, ont été utilisés. Ils recueillent les données fournies par les industriels dans les dossiers de demande d'homologation des composés. Ces données reposent essentiellement sur des expériences conduites dans les centres de recherche des firmes agrochimiques, elles sont le plus souvent non publiées et ont rarement fait l'objet d'une vérification par des organismes de recherche indépendants. Enfin, elles ne sont pas toujours complètes. Nous avons également utilisé les données fournies par la base « Pesticide properties database » (PPDB). Cette base reprend les données des dossiers de demande d'homologation tout en y intégrant celles issues d'autres organismes internationaux. Quand cela était possible nous avons essayé de confirmer les données en utilisant la littérature scientifique. Certaines données du Service de l'Observation et des Statistiques (SOeS, ex IFEN) du Commissariat Général au Développement Durable ainsi que différents rapports accessibles sur internet ont été utilisés pour documenter l'aspect "présence des molécules dans l'environnement".

Au total, 106 références ont été citées, dont 84 articles scientifiques. 38% des publications sont antérieures à 2000. La problématique du devenir des micropolluants est effectivement étudiée depuis une trentaine d'années. L'origine des publications est très internationale ; une majorité des publications est quand même issue des pays anglo-saxons, nordique et européens dont la France.

4.1. Devenir et impact des herbicides dans l'environnement - Généralités

Patrick Mazellier, Claire Richard, Elisabeth Navarro

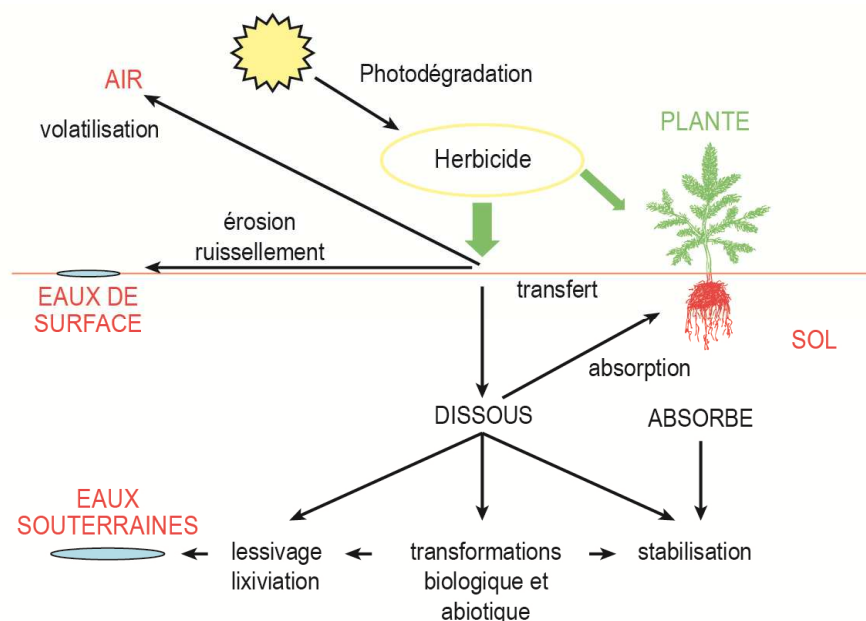
4.1.1. Schéma général

L'encadré 4-1 rassemble la définition des principaux termes utilisés et l'encadré 4-2 les paramètres physico-chimiques. Les pesticides sont pour la plupart des xénobiotiques ; ils ne se trouvent donc pas de façon naturelle dans les écosystèmes. De ce fait, les mécanismes biologiques de dégradation de ces molécules ne sont pas systématiquement présents dans l'environnement, ce qui peut entraîner une accumulation de ces molécules (Carvalho et al., 2010). Typiquement, quelques % des herbicides seulement atteignent leur cible, le reste se disperse dans l'environnement (Baxter & Cummings, 2008).

Au moment de son application, l'herbicide se répartit entre la plante, le sol et l'atmosphère. Si l'herbicide est appliqué par pulvérisation, une partie de la quantité apportée est susceptible d'être interceptée par les adventices et/ou la culture. Le pourcentage de produit intercepté par la végétation dépend du stade de développement de la plante et de la densité des plantes. Par exemple dans le cas du maïs, l'interception varie entre 0% avant levée et 75% au stade de la floraison. Les caractéristiques physico-chimiques du produit pulvérisé, c'est-à-dire de sa formulation et des éventuels adjuvants sont aussi des paramètres importants (Linders et al., 2000). Dans un deuxième temps, l'herbicide va se dissiper selon les voies décrites dans la Figure 4-1.

L'herbicide peut se volatiliser à partir des feuilles ou du sol et migrer dans l'atmosphère, ou être absorbé par la plante (par les feuilles ou les racines). A partir des dépôts sur les sols, il peut rejoindre les milieux aquatiques de surface par ruissellement ou érosion ou s'infiltrer dans la terre et atteindre les eaux souterraines par lixiviation ou lessivage. En fonction des caractéristiques physico-chimiques du pesticide et de celles du sol, la rétention (adsorption) du pesticide sur les particules de sol (argile, matière organique...) peut être plus ou moins importante. A long terme, les quantités adsorbées peuvent être stabilisées plus ou moins provisoirement sous forme de résidus liés, qui sont non-extractibles. A ces changements de compartiments s'ajoutent les possibles voies de transformation qui aboutissent à la formation de nouveaux produits dérivés (sous-produits ou produits de transformation) : biotransformation par les microorganismes du sol et de l'eau, hydrolyse, oxydation, phototransformation induite par le rayonnement solaire, métabolisation dans la plante. L'importance relative de ces différentes voies de dissipation est fonction de la structure de la molécule, de son affinité pour l'eau, le solide et la phase gazeuse, de sa réactivité ainsi que des caractéristiques propres de l'environnement (nature du sol, nature des microorganismes, composition des eaux, climat).

Figure 4-1. Processus de transfert et de transformation



Source : C. Mougín

Encadré 4-1. Définition des termes utilisés

Xénobiotiques : substance étrangère à l'écosystème.

Lixiviation : transport de l'herbicide par solubilisation dans l'eau.

Lessivage : transport de l'herbicide en phase solide, i.e. associé aux particules de sol.

Stabilisation : protection de l'herbicide contre la biodégradation du fait de son adsorption sur le sol.

Biotransformation : transformation chimique induite par les micro-organismes, la molécule est utilisée comme source d'énergie pour la croissance bactérienne.

Phototransformation : transformation chimique induite par la lumière solaire.

Hydrolyse : transformation chimique suite à la réaction avec une molécule d'eau.

Co-métabolisme : la molécule n'est pas utilisée pour la croissance bactérienne mais est dégradée du fait de l'activité métabolique.

DT₅₀ : temps au bout duquel la concentration a baissé de 50%. Plus *DT₅₀* est grand, moins l'herbicide se transforme vite.

Adsorption : Capacité de l'herbicide à se lier à une particule solide par des liaisons faibles, non-covalentes. Phénomène réversible. Lorsqu'il y a création de liaisons covalentes entre la matière organique du sol et la molécule, on parle alors de résidus liés.

Formulation : Forme physique sous laquelle l'herbicide est mis sur le marché ; elle est obtenue par le mélange des herbicides (ou matière active) et de co-formulants éventuels; elle se présente sous une multitude de forme, solide ou liquide.

Adjuvant : Tout additif dépourvu d'activité herbicide, ajouté à l'herbicide directement dans la formulation (on parle aussi de co-formulant) ou dans la cuve de mélangeage (adjuvant extemporané) pour améliorer l'application et l'efficacité. Le règlement de 2009 (11-07-2009 EC) impose maintenant que les adjuvants soient traités comme les produits phytosanitaires en matière d'homologation.

DL₅₀ (dose létale) est une valeur statistique de la dose unique d'une substance/préparation dont l'administration orale provoque la mort de 50 % des animaux traités. Plus la valeur est faible, plus l'herbicide est toxique.

CE₅₀ (concentration effective) se définit comme la concentration en substance qui engendre un effet de 50 % par rapport au témoin. Plus la valeur est faible, plus l'herbicide est toxique.

CL₅₀ (dose létale) est une valeur statistique de la dose d'une substance/préparation dont l'administration orale provoque la mort de 50 % des animaux traités. Plus la valeur est faible, plus l'herbicide est toxique.

Organisme de référence : organismes utilisés dans les tests normalisés AFNOR, ISO, ...

TER : rapport toxicité/exposition égal à *CE₅₀* ou *CL₅₀* divisé par *PEC*. Si *TER* > 10, le danger est important.

PEC : concentration environnementale prévisible.

4.1.2. Transfert

Plusieurs phénomènes concourent au transfert : la volatilisation, le ruissellement, l'infiltration dans le sol, la pénétration dans la plante. Leurs proportions relatives sont fonction à la fois de la molécule, de sa formulation, du milieu et des conditions climatiques.

- La **volatilisation** dépend, entre autres facteurs, de la tension de vapeur du composé et de la constante de Henry (Bedos et al., 2010). Plus les valeurs sont élevées, plus le composé est volatil. La volatilisation dépend aussi de l'affinité de la molécule avec le support solide (sol ou surface foliaire). Elle diminue avec la hauteur des plantes car les plantes hautes sont plus sujettes aux flux atmosphériques (Bedos et al., 2002).

- L'**infiltration** est un phénomène qui peut conduire à la contamination des nappes d'eau souterraines par lixiviation ou par lessivage. La lixiviation est affectée par l'adsorption de l'herbicide dans le sol. Elle augmente avec la solubilité de l'herbicide dans l'eau et au contraire diminue quand l'adsorption de l'herbicide augmente. L'adsorption des herbicides est généralement caractérisée par le coefficient *K_d* (ml/g) qui mesure la distribution de l'herbicide entre les phases liquide (solution du sol) et solide (particules de sol). *K_d* est souvent rapporté à la teneur en carbone organique du sol, il est alors noté *K_{OC}*. Les valeurs de *K_d* et donc de *K_{OC}* sont fonction des caractéristiques du sol (pH, contenu en matière organique...) et peuvent varier de façon importante pour un même composé en fonction du type de sol (Mamy & Barriuso, 2005).

- Les herbicides présents sur les plantes et sur le sol peuvent être entraînés par **ruissellement** par l'eau de pluie ou d'irrigation. Le ruissellement conduit à des phénomènes de contamination des eaux de surface. Le paramètre gouvernant ce phénomène est surtout la solubilité de l'herbicide dans l'eau. Le transfert de l'herbicide par ruissellement est moins important sur une surface couverte que sur sol nu, car l'eau circule moins et car une partie de l'herbicide est intercepté par les plantes (Clark & Kenna, 2001). Les herbicides associés aux particules de sol peuvent aussi être entraînés vers les eaux de surface au cours de phénomènes d'érosion.
- Enfin, les herbicides entrent dans la feuille en traversant la cuticule pour aller atteindre leur cible biologique. La cuticule étant une barrière très hydrophobe, le passage dans la cuticule est d'autant plus facile que la molécule est plus hydrophobe. La **diffusion des herbicides dans les feuilles** d'adventice jusqu'à leur site d'action est essentielle puisqu'elle conditionne l'efficacité du traitement. Des adjuvants sont introduits dans les produits commerciaux pour faciliter le passage des herbicides dans la cuticule (Lickfeldt & Branham, 1995). Des tensio-actifs et des adjuvants mouillants améliorent l'étalement de la solution pulvérisée. Les additifs les plus couramment utilisés jusqu'en 2005 étaient les alkylphénols éthoxylés comme le nonylphénol-9EO. La directive 2003/53/CE du 18 juin 2003 interdit les nonylphénols dans les pesticides à compter de début 2005. En France, les autorisations des pesticides sont valables dix ans, donc en 2015 (horizon de la directive-cadre pour la suppression des rejets), les pesticides autorisés ne contiendront théoriquement plus de nonylphénols (Inéris_Fiche_nonylphénol). Ils sont remplacés par des polyoxydes d'éthylènes, des esters de polyéthylène glycols par exemple (Hazen, 2000). Des additifs supplémentaires sont parfois rajoutés par l'utilisateur avant la pulvérisation. Leur rôle est aussi de favoriser la diffusion dans la plante. Il s'agit par exemple de dérivés d'huiles végétales qui agissent principalement en solubilisant ou en ramollissant les cires cuticulaires (Hazen, 2000).

4.1.3. Transformation

Les principales voies de transformation (dégradation) des herbicides dans l'environnement sont l'hydrolyse, la biotransformation et la photolyse. Pour chacune d'entre elles, la vitesse de dégradation des herbicides est généralement caractérisée par les durées de demi-vie (DT_{50}) correspondantes.

4.1.3.1. Voies de transformation physico-chimique des herbicides

L'**hydrolyse** est la réaction de l'herbicide avec l'eau, avec rupture ou non de liaison, et qui peut être catalysée par les ions HO^- (souvent) ou les ions H^+ (parfois) (Zamy et al., 2004). Elle est susceptible de se produire dans le milieu aquatique, mais aussi dans tous les compartiments contenant de l'eau (sol, surface du végétal humide). Le pH peut être un facteur important car certains composés ionisables ne sont hydrolysables que sous une seule forme chimique (par exemple les sulfonyle-urées sous forme moléculaire).

La **photolyse** est une voie de transformation chimique induite par le rayonnement solaire. Elle peut se produire dans tous les compartiments éclairés par le soleil : partie superficielle des eaux de surface (Ahel et al., 1994), surface du sol (Bhattacharjee & Dureja, 2002), surface des végétaux (Ter Halle et al., 2007), atmosphère (Atkinson et al., 1999). Elle est possible à la condition que l'herbicide absorbe le rayonnement solaire. Dans le cas contraire, des réactions indirectes impliquant les composés absorbants naturels peuvent aussi avoir lieu. D'une façon générale, la vitesse de photolyse d'un composé augmente avec l'intensité de lumière reçue. Elle est donc maximale aux périodes les plus ensoleillées et lorsque le soleil est au zénith et au contraire minimale l'hiver ou au début du printemps, en début et en fin de journée. Les molécules reçoivent moins de lumière sur un sol nu qu'à la surface des feuilles car la surface est moins lisse, les feuilles s'orientent naturellement vers le soleil pour recevoir plus de lumière et les sols contiennent des composés qui absorbent compétitivement le rayonnement solaire. La dégradation par photolyse va donc dépendre de la période de traitement et de l'heure de la journée et du stade de développement des plantes. Un traitement tardif au stade des feuilles développées favorise le phénomène à condition que le composé absorbe la lumière solaire.

4.1.3.2. Voies de transformation biologique des herbicides

Les processus responsables de la **biotransformation** des herbicides comprennent la biodégradation, le co-métabolisme et les réactions de synthèse. La dégradation microbienne est une voie importante de transformation et de dissipation des pesticides dans les sols, très souvent prépondérante (Bazot & Lebeau, 2009). Les activités

microbiennes responsables de la dégradation des pesticides dans le sol dépendent de facteurs abiotiques intrinsèques comme le pH, l'humidité, la conteneur en matière organique et extrinsèques comme les précipitations et les pratiques agricoles (El Sebai et al., 2010). La minéralisation microbienne d'un pesticide peut être réalisée totalement par un même microorganisme ou par un consortium microbien, dont un ou plusieurs membres dégraderont l'herbicide en produits intermédiaires qui seront utilisés ultérieurement par d'autres populations microbiennes (Tao & Yang, 2011). Certains métabolites sont plus mobiles et plus ou moins dégradables dans le sol que la molécule mère, et de ce fait ils sont souvent retrouvés dans les eaux souterraines (Holtze et al., 2008). Parfois, lors de la biodégradation, un ou plusieurs organismes métabolisent les herbicides en composés inorganiques tels que le CO₂ : biodégradation est alors synonyme de minéralisation.

Le co-métabolisme gouverne souvent le devenir des herbicides dans l'environnement. Il conduit à des modifications mineures de la structure des composés parents, les produits de transformations peuvent alors s'accumuler dans l'environnement. Ainsi, certains métabolites sont plus mobiles et moins dégradés dans le sol que la molécule mère, et de ce fait ils sont souvent retrouvés dans les eaux souterraines (Holtze et al., 2008).

Les réactions de synthèse transforment, par conjugaison ou oligomérisation, les herbicides en composés de structure complexe. Ces réactions constituent un des mécanismes de formation des résidus liés dans les sols.

4.1.4. Toxicité sur la faune et la flore

L'évaluation de l'impact toxicologique sur une cible résulte du croisement de l'exposition et des effets vis-à-vis de la cible considérée (Mamy et al., 2008a). L'exposition correspond à la mise en contact de l'organisme vivant avec l'herbicide pendant un temps donné dans un compartiment donné (eau, sol, air). L'effet se rapporte à l'action toxique de l'herbicide sur ce même organisme vivant.

Le rapport toxicité/exposition (TER) est le rapport entre la valeur toxicologique (DL₅₀, CL₅₀, dose sans effet, dose la plus faible présentant un effet) et l'exposition estimée (concentration environnementale prévisible, PEC) exprimées dans la même unité. Ce rapport est comparé à un seuil défini à l'annexe VI de la directive 91/414/CEE en deçà duquel la marge de sécurité n'est pas considérée comme suffisante pour que le risque soit acceptable. La PEC peut être estimée au moyen de logiciels de modélisation intégrant le maximum de paramètres (caractéristiques du sol, caractéristiques du composé, durée de vie...). Ce sont le plus souvent les situations "pire-cas" qui sont retenues. Les valeurs de TER données dans ce rapport proviennent des évaluations rapportées dans les dossiers EFSA. Elles prennent en compte les organismes vivants non-cibles susceptibles d'être en contact avec l'herbicide (organismes du sol, abeilles, oiseaux, plantes aquatiques, algues, poissons). Les mesures de DL₅₀ ou de CE₅₀ sont effectuées sur des organismes de référence pour des effets aigus ou chroniques.

Ces paramètres ne donnent qu'une image partielle de l'impact écotoxicologique des herbicides. Une étude écotoxicologique complète intégrerait un suivi plus global de la diversité, de la croissance ou de la décroissance de certaines espèces, par exemple.

4.1.5. Synthèse

Le devenir d'un herbicide après pulvérisation sur les cultures est un phénomène complexe qui dépend (i) de la présence et de la nature du couvert végétal (traitement en pré- ou post-levée, taille des plantes), (ii) des propriétés physico-chimiques de l'herbicide, (iii) des caractéristiques des milieux récepteurs, (iv) des conditions climatiques (température, humidité, ensoleillement).

- La présence et la nature du couvert végétal conditionnent la répartition de l'herbicide entre le sol et la plante. Les traitements en post-levée réduisent le pourcentage d'herbicide atteignant le sol dans des proportions très larges, dépendant de la taille des plantes et de leur densité de plantation.
- Les herbicides sont généralement peu volatils mais parfois très solubles dans l'eau. Ils sont susceptibles d'être entraînés vers les eaux souterraines par lixiviation ou par lessivage, et vers les eaux de surface au cours d'épisodes de ruissellement et/ou d'érosion. De leur affinité avec le sol, de leur formulation et de leur aptitude à être dégradés dépend l'importance de leur mobilité et de leur transfert.

- La nature du sol (texture, nature de la matière organique, nature de la phase minérale, pH) influence grandement l'adsorption de l'herbicide et sa dégradation.
- Les conditions climatiques (température, ensoleillement) influencent les processus de dégradation. La vitesse de biodégradation augmente avec la température et l'humidité du sol (jusqu'aux maxima compatibles avec l'activité des microorganismes dégradant) et la vitesse de photodégradation avec l'intensité de lumière incidente. Elles seront donc plus importantes au printemps ou en été qu'en hiver.

4.2. Données de laboratoire et de terrain sur les herbicides associés aux VTH

Patrick Mazellier, Claire Richard, Elisabeth Navarro

4.2.1. Propriétés physico-chimiques

Chaque composé chimique se voit affecter par le Chemical Abstract Service (CAS) d'un numéro d'enregistrement (RN) qui lui est propre. Ce numéro est composé de 3 séries de chiffres. Les 2 premières sont données arbitrairement, la troisième est une clé de vérification. Les données physico-chimiques que nous avons relevées sont les suivantes (voir définition dans l'encadré 4-2) :

- Les propriétés acido-basiques ; le pKa renseigne sur la capacité de la molécule à s'ioniser. Le pKa correspond à la valeur du pH auquel la concentration en forme neutre est égale à la concentration en forme ionisée. Plus il est bas, plus la molécule est acide. Toutes les molécules ne se dissocient pas.
- La solubilité dans l'eau qui conditionne fortement la mobilité.
- L'affinité relative de la molécule pour l'air et l'eau, donnée par la constante de Henry. Plus la constante de Henry est petite, moins la molécule est volatile.
- La capacité de la molécule à s'adsorber sur la matière organique du sol, donnée par le coefficient de distribution sol-eau, K_d , ou le coefficient d'adsorption sur la matière organique des sols, K_{OC} . Plus ces paramètres sont grands, plus l'adsorption sur le sol est importante.
- L'affinité relative de la molécule pour le n-octanol et l'eau, K_{ow} . Cette affinité dépend du pH si la molécule s'ionise. Plus ce paramètre est grand, plus l'affinité pour la phase organique est importante.
- La capacité de la molécule à absorber le rayonnement solaire, donnée par des coefficients d'absorption molaires qui sont fonction de la longueur d'onde.

L'ensemble de ces données figurent dans les dossiers de demande d'homologation (EFSA) ou les documents de travail de la commission européenne (EC). Certains compléments d'information ont été trouvés dans la littérature scientifique.

Encadré 4-2. Définition et unités des principaux paramètres physico-chimiques

pKa : égal au logarithme de la constante d'acidité, paramètre sans dimension.

K_d : coefficient de distribution sol-eau, paramètre sans dimension.

K_{OC} : coefficient de partage carbone organique-eau, exprimé en ml/g.

Constante de Henry : caractérise l'aptitude d'une molécule à se volatiliser, exprimée en Pa m³/mol. Elle est donnée dans le texte à 25°C.

Coefficient d'absorption molaire : caractérise l'aptitude d'une molécule à absorber la lumière, exprimée en l/mol/cm. Elle dépend de la longueur d'onde.

Coefficient octanol-eau : coefficient de partage octanol-eau, paramètre sans dimension.

Cycloxydime (CD) (EFSA, 2010)

La cycloxydime (CAS RN : 101205-02-1) présente un pKa égal à 4,17 et peut donc exister sous forme ionique dans l'eau. Sa solubilité dans l'eau augmente fortement avec le pH, passant de 50 mg/l à pH 4, à 0,9 g/l à pH 7 et à 8 g/l à pH 9. Sa volatilité est assez faible (constante de Henry égale à $6,1 \cdot 10^{-5}$ Pa m³/mol). CD est faiblement adsorbé sur la matière organique du sol ($K_{OC} = 59$ ml/g). Le coefficient de partage octanol/eau est de 1230 à pH 5, 23 à pH 7 et 0,38 à pH 9 (25°C). CD absorbe le rayonnement solaire. Le coefficient d'absorption molaire de la forme moléculaire est de 4199 l/mol/cm (méthanol/HCl) à 290 nm, et celui de sa forme anionique de 18080 l/mol/cm (méthanol/NaOH) à 290 nm.

Tribénuron-méthyl (TM) (EFSA, 2004)

Le tribénuron-méthyl (CAS RN : 101200-48-0) présente un pKa égal à 4,7 et peut donc exister sous forme ionique dans l'eau. Sa solubilité dans l'eau augmente fortement avec le pH, passant de 49 mg/l à pH 5, à 2,05 g/l à pH 7 et à 18,3 g/l à pH 9. Sa volatilité est faible (constante de Henry égale à 1.10^{-8} Pa m³/mol). TM est faiblement adsorbé sur le sol ($K_{oc} = 9,8-74$ ml/g), les plus faibles valeurs de l'adsorption étant mesurées en milieu alcalin (à pH > 7, $K_{oc} = 9,8-15$ ml/g) (Riise, 1994). Le coefficient de partage octanol/eau est de 398 à pH 5, de 6,0 à pH 7 et de 2,0 à pH 9 (25°C). TM absorbe peu le rayonnement solaire. Son coefficient d'absorption molaire n'est que de 500 l/mol/cm à 290 nm, et ne fait que diminuer lorsque la longueur d'onde augmente (Bottaro et al., 2008).

Chlorsulfuron (CS) (EFSA, 2008)

Le chlorsulfuron (CAS RN : 64902-72-3) présente un pKa égal à 3,6 et peut donc exister sous forme ionique dans l'eau. Sa solubilité dans l'eau augmente fortement avec le pH, passant de 587 mg/l à pH 5 à 31,8 g/l à pH 7. Sa volatilité est faible (constante de Henry égale à $3,5.10^{-11}$ Pa m³/mol) (EFSA, 2008). CS est faiblement adsorbé sur le sol ($K_{oc} = 13-54$ ml/g). CS absorbe peu le rayonnement solaire. Son coefficient d'absorption molaire est inférieur à 500 l/mol/cm à 290 nm, et ne fait que diminuer lorsque la longueur d'onde augmente (Caselli et al., 2001). Le coefficient de partage octanol/eau est de 2,13 à pH 5, de 0,1 à pH 7 et de 0,04 à pH 9 (25°C).

Imazamox (IM) (European Commission, 2002a)

L'imazamox (CAS RN : 114311-32-9) est utilisé sous forme d'ester ou du sel d'ammonium. IM possède trois fonctions chimiques avec des protons échangeables. Les pKa rapportés sont 2,3 ; 3,3 et 10,8. IM est donc un composé ionisé aux pH rencontrés dans l'environnement. IM est très soluble dans l'eau quel que soit le pH (> 100 g/l). Il est très peu volatil (constante de Henry égale à $9,76.10^{-7}$ Pa m³/mol) et très hydrophile ($\log K_{ow} = 0,7$). Les K_{oc} de l'IM varient de 2 à 374 ml/g avec une valeur moyenne de 67 déterminée sur 27 sols étudiés. IM absorbe la lumière avec plusieurs bandes d'absorption dont une centrée vers 275 nm avec un coefficient d'absorption molaire de 6120 l/mol/cm. Il est donc vraisemblable que cette absorption se prolonge vers 300 nm.

Bromoxynil (BX) (European Commission, 2004)

Le bromoxynil (CAS RN : 1689-84-5) présente un pKa égal à 3,9 (présence de groupes électroattracteurs sur le cycle) et peut donc exister sous forme ionique dans l'eau. Sa solubilité dans l'eau est de 539 mg/l à pH 5 et >3100 mg/l à pH 9. La constante de Henry de BX est égale à $5,3.10^{-4}$ Pa m³/mol, impliquant une certaine volatilité du produit. Ainsi, BX se volatilise à partir des plantes et du sol. Au bout de 24 h sous ventilation, cette volatilisation est de 16,4% dans le premier cas et de 7,7 % dans le deuxième. Les valeurs de la constante K_{oc} de BX sont comprises entre 108 et 239 ml/g entre pH 5,3 et 7,4. Il est susceptible d'être entraîné vers les eaux souterraines par lixiviation (Hill et al., 2000). BX absorbe le rayonnement solaire. Son maximum d'absorption est situé à 287 nm ; à cette longueur d'onde, le coefficient d'absorption molaire est égal à 18300 l/mol/cm. Le coefficient de partage octanol/eau est de 21 à pH 2, et de 11 à pH 7.

Glyphosate (GP) (European Commission, 2002b)

Le glyphosate (CAS RN : 1071-83-6) est souvent utilisé sous la formulation de son sel d'isopropylammonium (GIP, CAS RN : 38641-94-0) ou de son sel de triméthylsulfonium (GSP, CAS RN : 81591-81-3). Certaines propriétés physico-chimiques sont très significativement différentes selon qu'il s'agit de GP, de GIP ou de GSP : par exemple la solubilité dans l'eau passe de 12 g/l pour GP à 1050 g/l pour GIP et GSP; la constante de Henry passe de $2,1.10^{-7}$ Pa m³.mol⁻¹ pour GP à $<2.10^{-9}$ Pa m³.mol⁻¹ pour GSP; le coefficient de partage octanol-eau passant de 6×10^{-4} (GP) à 10^{-3} (GSP). Ces données permettent de considérer les deux composés comme solubles dans l'eau, très faiblement volatils et très hydrophiles. De nombreuses données rapportées dans la littérature concernent le glyphosate GP. La structure chimique de GP ne génère pas de possibilité d'absorption de la lumière solaire avec un coefficient d'absorption molaire inférieur à 10 l/mol/cm à 290 nm. GP possède quatre fonctions chimiques avec des protons échangeables (2 ; 2,25 ; 5,5 ; 10,34 à 0,1 mol/l et 20°C. Le glyphosate est généralement fortement adsorbé dans les sols donc peu mobile, mais cette mobilité dépend du sol considéré (Grunewald et al., 2001). L'adsorption du GP dépend essentiellement du pH du sol : elle varie dans une très large gamme et diminue lorsque le pH augmente ($K_{oc} = 300-59000$ ml/g) (Mamy, 2004) (Mamy & Barriuso, 2005).

Glufosinate (GN) (EFSA, 2005)

Le glufosinate est principalement utilisé sous la forme du sel d'ammonium correspondant (CAS RN : 77182-82-2). Le glufosinate-NH₄⁺ (GN) est donc un composé ionique avec un second groupement chimique potentiellement ionisable (pKa = 9,15 à 23°C). GN est très soluble dans l'eau (> 500 g/l) aux pH rencontrés dans l'environnement. Il est très peu volatil (constante de Henry égale à 4,5.10⁻⁹ Pa m³/mol) et très hydrophile (K_{ow} – autour de 10⁻⁴). La structure chimique de GN ne génère pas de possibilité d'absorption de la lumière solaire. Par conséquent, le glufosinate-NH₄⁺ ne donnera pas lieu à des phénomènes de photodégradation. L'adsorption de GN dans les sols est assez variable : les Koc varient entre 10 et 1500 ml/g. Les études rapportées n'ont pas montré de corrélation entre les valeurs des coefficients d'adsorption et la teneur en carbone organique du sol. Par contre, une variation est observée avec le pourcentage d'argile contenu dans le sol.

Atrazine (AT) (Fiche_PPDB_Atrazine)

L'atrazine (CAS RN : 1912-24-9) est très majoritairement sous forme non ionisée aux pH des eaux naturelles. Elle est moyennement soluble dans l'eau (33 mg/l). La constante de Henry est évaluée à 1,5.10⁻⁴ Pa m³/mol et le K_{ow} de 500. L'adsorption de l'atrazine dans les sols est faible, les Koc sont généralement inférieurs à 100 ml/g (Coquet & Barriuso, 2002). L'atrazine n'absorbe que peu le rayonnement solaire.

4.2.2. Transformation et persistance

En ce qui concerne la transformation et la persistance, les paramètres que nous avons retenus sont la DT₅₀ (voir définition dans l'encadré 4-1) et la nature des produits de transformation. Les données rapportées sont issues d'expériences de laboratoire ou de mesures en champ. Trois milieux sont considérés: le sol, l'eau pure ou tamponnée et les systèmes eau-sédiment qui sont plus représentatifs du milieu aquatique réel que l'eau pure car ils incluent l'effet des matières en suspension. Les données présentées sont issues des dossiers EFSA (référence donnée en début de paragraphe) et d'articles scientifiques.

4.2.2.1. Transformation physico-chimique

Cycloxydime (CD), famille des cyclohexanediones

- *Nature des produits de dégradation de CD (voir structures en annexe) (EFSA, 2010)*

De très nombreux métabolites ont été identifiés. Ils résultent de l'oxydation de l'atome de soufre en sulfoxyde ou en sulfone, de la perte du groupe éthoxy porté par l'atome d'azote, d'une cyclisation en benzoxazole et d'une hydroxylation du cycle portant les fonctions carbonyles. Dans le sol, le principal métabolite est le sulfoxyde CD1. Sept autres composés mineurs sont détectés, dont 3 à plus de 5% (CD2, CD3, CD4). Dans l'eau, CD subit une hydrolyse en CD5 et de façon plus minoritaire une oxydation en CD1. Dans les systèmes eau-sédiment, CD1 est de nouveau le produit majoritaire et CD6 un métabolite secondaire. Par photolyse dans l'eau, CD donne CD7 comme photoproduit majoritaire. Quatre autres composés sont observés CD1, CD3, CD5, CD8. La photolyse sur le sol conduit principalement à CD1 et CD3. Les métabolites CD1 et CD2 sont très faiblement adsorbés dans les sols et présentent donc des risques de contamination des eaux souterraines. L'adsorption de CD et de ses métabolites ne dépend pas du pH, sauf pour CD2.

- *Mesure de la persistance de CD et de ses métabolites en laboratoire (EFSA, 2010)*

Dans le sol (pH 5,4 à 7,2), CD est très peu persistant avec une DT₅₀ inférieure à 1 jour. Après 90 jours et en présence d'oxygène, CD est minéralisé à 40-60%. Les résidus liés atteignent 14 à 39% au bout de 90 à 119 jours. En milieu anaérobie, la DT₅₀ n'est plus que de 51 jours. CD1 et CD2 sont plus persistants que CD avec des DT₅₀ de 8,9 et 10,6 jours respectivement. CD3 et CD4 sont nettement plus persistants que CD, avec des DT₅₀ de 47-155 et 40-132 jours respectivement. La vitesse d'hydrolyse en milieu stérile est conditionnée au pH. A pH 7 et 9, CD est stable avec une DT₅₀ > 172 jours. En revanche, CD disparaît rapidement en milieu acide (DT₅₀ = 1,7 jour à pH 3 et 8,3 jours à pH 5). Une mesure dans un système eau-sédiment (pH 8,6-8,8) a donné une DT₅₀ égale à 20 jours. La vitesse de photolyse dans l'eau est importante, avec des valeurs de DT₅₀ de 5,8 h, 17,6 h et 22,3 h à pH 5, pH 7 et pH 9, respectivement. Seul CD8 est stable à pH 7 et pH 9. Tous les autres métabolites sont rapidement photolysés (DT₅₀ < 4 jours).

- *Mesure de la persistance de CD et de ses métabolites en champ (EFSA, 2010)*

Des études de terrain ont été réalisées pour mesurer la persistance de CD1 et de CD2. Sur des sols présentant des pH compris entre 5,7 et 7,4, la DT_{50} = 4,9 jours pour CD1 et 3,8 jours pour CD2. Ces valeurs sont plus faibles que celles mesurées en laboratoire.

Tribénuron-méthyl et chlorsulfuron, famille des sulfonyle-urées

Les herbicides de la famille des sulfonyle-urées sont caractérisés par un taux d'application faible, une bonne sélectivité et une faible toxicité vis-à-vis des mammifères. Cependant, leur temps de persistance dans les sols est souvent relativement long (plus de 100 jours) dans les sols alcalins, ce qui entraîne des problèmes pour les rotations culturales et des risques environnementaux.

Tribénuron-méthyl (TM)

- *Produits de dégradation (voir structures en annexe) (EFSA, 2004)*

De nombreux métabolites sont mentionnés dans la littérature (Bottaro et al., 2008) (Bhattacharjee & Dureja, 1999). Dans le sol, les trois principaux métabolites identifiés sont par ordre d'importance : la triazine amine (TM1), la N-déméthyl triazine amine (TM2) et la saccharine (TM3). Tous sont produits avec des rendements chimiques supérieurs à 10%. Un autre composé majeur est observé en conditions anaérobies : l'O-déméthyl tribénuron-méthyl (TM4). Ce dernier se transforme rapidement pour donner les trois composés préalablement mentionnés. Dans les eaux de surface et les systèmes eau-sédiment, les trois principaux métabolites identifiés sont par ordre d'importance : TM1, l'acide 2-(aminosulfonyl)benzoïque (TM5) et TM3. Le métabolite TM1 est plus fortement adsorbé que TM sur le sol (K_{oc} = 53-138 ml/g), le métabolite TM2 également (K_{oc} = 17-226 ml/g) ; en revanche, le métabolite TM3 est plus faiblement adsorbé (K_{oc} = 12-20 ml/g). Pour aucun d'entre eux l'adsorption ne dépend du pH.

- *Persistance de TM et de ses métabolites en laboratoire (EFSA, 2004)*

Les microorganismes du sol sont capables de minéraliser TM avec formation de CO_2 (5,5-54% après 90 jours). La stabilisation sous forme de résidus liés peut atteindre 31% après 90 jours. D'après (Berger et al., 1998), TM disparaît essentiellement par hydrolyse en milieu acide. La DT_{50} de TM dans le sol est comprise entre 5 et 20 jours. Les valeurs les plus longues sont mesurées dans les sols présentant un pH >6,5. Dans les eaux de surface, TM a une durée de vie de 1 jour vers pH 5 et de 3 à 6 jours à pH 7. Au-delà de pH 9, TM est stable. Dans les systèmes eau-sédiment, TM a une DT_{50} qui est là aussi fonction du pH, et comprise entre 2 et 30 jours (Roberts & David, 1998). La photolyse est possible mais c'est une voie de dissipation très mineure. Dans le sol, TM1 est très persistant (DT_{50} = 110-220 jours) ; TM2 est modérément persistant (DT_{50} = 22-39 jours) et TM3 est de modérément à très persistant (DT_{50} = 33-230 jours). Ces composés sont stables dans l'eau. Seule la persistance de C a été mesurée dans les systèmes eau-sédiment. TM3 a une DT_{50} de 5 jours.

- *Persistance de TM et de ses métabolites en champ (EFSA, 2004)*

Des essais en champ réalisés sur des sols de pH 5,8 et 6,9 ont permis de mesurer une DT_{50} < 10 jours pour TM, ce qui est de l'ordre de grandeur des mesures faites en laboratoire.

Chlorsulfuron (CS)

- *Nature des produits de dégradation obtenus en laboratoire (voir structures en annexe) (EFSA, 2008)*

De très nombreux produits de dégradation sont mentionnés (Strek, 1998a; EFSA, 2008) (Strek, 1998b). Les principaux métabolites (CS1 et CS2) sont formés après hydrolyse de la fonction sulfonyle-urée et élimination de monoxyde de carbone. Plusieurs autres métabolites mineurs sont signalés : CS3, CS4, CS5, CS6 et CS7. Ils proviennent de réactions d'hydrolyse, de coupure ou d'ouverture du cycle triazine. Dans le sol, la dégradation en milieu aérobie conduit principalement aux métabolites CS1 et CS2, et secondairement aux métabolites CS4, CS5 et CS6.

Dans l'eau et les systèmes eau-sédiment, les principaux produits sont CS1, CS2, CS3 et CS4. En présence de lumière, il se forme additionnellement CS7. L'adsorption de CS2 dans les sols est faible (K_{oc} = 21,2 – 48,2 ml/g), celle de CS1 est faible à modérée (K_{oc} = 16,7 – 225,5 ml/g), de même que celle de CS4 (K_{oc} = 14,7 – 114,0 ml/g). Ces métabolites sont donc susceptibles de contaminer les eaux souterraines.

- Mesure de la persistance du chlorsulfuron et de ses métabolites en laboratoire (EFSA, 2008)

CS est stable à l'hydrolyse en solution aqueuse neutre et basique, avec une $DT_{50} > 365$ jours, mais s'hydrolyse assez rapidement aux pH plus faibles. A pH 5, la DT_{50} est de 24 jours. (Sarmah et al., 2000) (Strek, 1998a). La biodégradation de CS est possible, mais la minéralisation est assez lente, la production de CO_2 étant comprise entre 1,9 et 5,5% après 120 jours. Dans le sol (pH de 5,7 à 8,7), la DT_{50} de CS varie entre 6,7 et 232 j (Sarmah et al., 1999) (James et al., 1999) (EFSA, 2008). Elle a tendance à augmenter avec le pH, comme observé dans l'eau. Dans les sols basiques la biodégradation est le processus prépondérant, alors que dans les sols acides il y a surtout de l'hydrolyse (Sarmah et al., 1998).

Dans les systèmes eau-sédiment (pH = 7,8-8,1), la DT_{50} est égale à 26 jours en milieu aérobie et à 375 jours en l'absence d'oxygène. En présence de lumière, la DT_{50} du chlorsulfuron est de 62,2 jours contre 355 jours à l'obscurité (Strek, 1998a). La vitesse de disparition sous irradiation restant assez faible, la photolyse peut être considérée comme un processus de dissipation mineur. Il manque toutefois un effet de l'intensité lumineuse sur cette mesure de DT_{50} . CS ne se volatilise pas dans les conditions normales. Sa DT_{50} dans l'atmosphère est de 2,1 jours du fait d'une rapide photodégradation.

Les métabolites principaux ont également fait l'objet d'une étude cinétique de dégradation. CS1 présente une DT_{50} de 43,2 à 65,9 jours dans le sol à l'obscurité. CS2 a une DT_{50} de 175 à 436 jours et est donc très persistant. Enfin, CS4 avec une DT_{50} de 91,6 à 107,4 jours dans le sol est persistant.

- Mesure de la persistance de CS et de ses métabolites en champ (EFSA, 2008)

Des essais en champ réalisés sur des sols de pH 6,3-6,9 à 8,5-8,7 avec des teneurs en carbone organique variant entre 0,2 et 1,3% ont permis de mesurer des DT_{50} pour CS comprises entre 2,5 et 70 jours.

Imazamox (IM), famille des imidazolinones

Les imidazolinones en général sont utilisées de manière intensive car elles présentent une forte activité, des doses d'application faibles (moins de 25 g/ha) (Battaglin et al., 2000) et un large spectre. Leur persistance dans le sol est dépendante du type de sol, de l'humidité, du pH et de la matière organique. Elle varie entre 60 et 360 jours, ce qui peut entraîner des problèmes lors de rotations culturales.

- Nature des produits de dégradation de IM obtenus en laboratoire (European Commission, 2002a)

Deux produits de dégradation sont rapportés pour IM dans les sols en conditions aérobies :

- IM1, également produit de dégradation de l'imazapyr (Fiche_PPDB_Imazamox).
- CL 354825 pour lequel aucune structure n'est proposée.

IM subit des réactions de phototransformation dans l'eau (peu d'hydrolyse). 4 produits de dégradation sont rapportés : IM2, IM3, IM4, IM5. Les conditions expérimentales précises de ces études ne sont pas explicitées.

Des données d'adsorption existent également pour deux des produits de dégradation : l'adsorption de IM1 est faible à modérée : $27 \text{ ml/g} < K_{oc} < 279 \text{ ml/g}$; celle de CL 354 825 est élevée : $331 \text{ ml/g} < K_{oc} < 1624 \text{ ml/g}$ (Fiche_PPDB_Imazamox).

- Mesure de la persistance de IM et de ses métabolites en laboratoire (European Commission, 2002a)

Dans les sols, la DT_{50} de IM varie entre 12 jours et 207 jours en conditions aérobies à 20°C selon différents types de sols. La dégradation est lente en milieu acide. Aucune dégradation n'est observée en conditions anaérobies.

Dans les eaux, IM est photodégradé assez rapidement, avec une durée de vie évaluée à 6,8 heures (Harir et al., 2007). La dégradation biologique dans les systèmes eaux-sédiments a lieu avec des DT_{50} variant entre 12 et 207 jours.

Le produit de dégradation IM1 se dégrade rapidement dans les sols, avec une durée de demi-vie de 11 jours, il subit également une réaction d'hydrolyse avec une demi-vie de 30 jours et des réactions de photodégradation avec une demi-vie de 2,1 jours (Fiche_PPDB_Imazamox).

- Mesure de la persistance de IM et de ses métabolites en champ (European Commission, 2002a)

Plusieurs études de dissipation sur les sols ont été réalisées, aboutissant à des DT_{50} variant entre 4,5 et 41 jours avec une valeur moyenne de 14,3 jours.

Bromoxynil (BX)

- *Nature des produits de dégradation obtenus en laboratoire (voir structures en annexe)* (European Commission, 2004)

BX est généralement utilisé pour remplacer l'atrazine. Les deux principaux composés issus de la transformation du bromoxynil (BX1 et BX2) proviennent de sa biodégradation (voir section 4.2.2.2). Sa biodégradation est similaire à celle du dichlorobénil ; il est dégradé en benzamide (BX1) par une nitrile hydratase puis en acide benzoïque (BX2) par une amidase. Une nitrilase permet la métabolisation directe en acide benzoïque (Holtze et al., 2008). BX exerce un effet important sur les communautés microbiennes du sol. Cet effet s'étend, selon les auteurs, d'un effet fongicide et bactéricide drastique (Baxter & Cummings, 2008) à une modification de la structure des communautés bactériennes (Pampulha & Oliveira, 2006). Il a été aussi montré qu'il inhibait la nitrification. Cependant, des bactéries dégradant BX ont été isolées. Les bactéries capables de convertir BX en BX1 appartiennent aux genres *Pseudomonas*, *Rhizobium* et *Variovorax*, et sont incapables de dégrader ensuite BX1. Un isolat de *Pseudomonas putida* réalisant la dégradation de BX1 en BX2 a été décrit. A partir d'un sol traité avec du bromoxynil, une souche de *Klebsiella pneumoniae* dégradant BX en BX1 a également été obtenue mais, comme précédemment, elle ne peut métaboliser BX2. Enfin, une souche de *Streptomyces fellus* semble métaboliser BX sans qu'il y ait accumulation de composés intermédiaires ; il n'a pas été déterminé si une voie de dégradation alternative était présente ou si elle était capable de rapidement dégrader les métabolites intermédiaires présentés plus haut (Baxter & Cummings, 2008) (Holtze et al., 2008). Des composés polaires non identifiés mais mineurs sont également mentionnés. Certains travaux indiquent que les composés ayant perdu respectivement 1 et 2 atomes de brome (BX3 et BX4) sont produits par photolyse, alors que d'autres démontrent qu'il se forme le composé hydroxylé BX5 (Machado et al., 1995). La formation de BX3 et BX4 suppose une photoréduction avec remplacement de Br par H. Ce type de réaction nécessite la présence dans le milieu d'un donneur d'atome H. Ce n'est le cas que si des traces de méthanol ont été ajoutées à la solution de BX. Cette opération est souvent faite pour faciliter la solubilisation dans l'eau des molécules. Dans un milieu purement aqueux et à faible avancement de la réaction une photohydrolyse de BX conduisant à une substitution de Br par OH semble plus probable.

- *Mesure de la persistance de BX et de ses métabolites en laboratoire* (European Commission, 2004)

BX est résistant à l'hydrolyse. La photolyse en solution aqueuse est rapide ($DT_{50} < 10h$). BX subit une dégradation biologique dans le sol comme dans l'eau (Baxter & Cummings, 2008). Dans le sol, la minéralisation est de 27,2 à 33,6% après 28 jours. Les résidus liés sont compris entre 73 et 74%. La minéralisation passe par la formation de BX1 et de BX2, dont la concentration est maximale au bout de 24 heures.

La vitesse de dégradation de BX a été mesurée dans 4 sols de pH compris entre 5,3 et 7,4 : elle est très rapide avec $DT_{50} < 1$ jour. Dans des conditions équivalentes, le métabolite BX1 présente une DT_{50} comprise entre 0,42 et 5,2 jours et le métabolite BX2 une $DT_{50} < 0,5$ jour.

Dans les systèmes eau-sédiment, la DT_{50} de BX est comprise entre 9,6 et 16 jours.

Sous lumière artificielle mimant le rayonnement solaire, BX se transforme rapidement ($DT_{50} < 10 h$). Dans l'air, il subit une photodégradation ; une DT_{50} comprise entre 12 et 51 jours est rapportée mais sans aucune précision sur les conditions de mesure.

Glufosinate (GN)

GN est dégradé dans le sol essentiellement par des processus microbiens (voir section 4.2.2.2). GN n'est pas dégradé par hydrolyse ou photolyse en eau purifiée.

Glyphosate (GP)

- *Nature des produits de dégradation obtenus en laboratoire* (European Commission, 2002b)

L'AMPA (acide aminométhylphosphonique) est le principal produit de dégradation de GP.

- *Mesure de la persistance de GP et de ses métabolites en laboratoire*

En contact avec le sol, GP est rapidement lié aux particules du sol, le rendant essentiellement immobile (Roy et al., 1989) (Feng & Thompson, 1990) (Feng et al., 1990) (Mamy & Barriuso, 2005) (Mamy et al., 2008b). La dégradation du glyphosate dans le sol est essentiellement microbienne.

La demi-vie du glyphosate dans le sol est en moyenne de 2 mois, mais peut varier de quelques jours à des années (Nomura & Hilton, 1977) (Rueppel et al., 1977) (Roy et al., 1989; Feng & Thompson, 1990) (Anton et al., 1993) (Mamy & Barriuso, 2005).

La minéralisation de GP dépend du type de sol, avec des taux de minéralisation variant de 5,8 à 9,3% en 112 jours à 79,6% en 100 jours. Pour le produit GSP, la minéralisation de GP atteint 75% en 150 jours et celle de la partie triméthylsulfonium 74% en 150 jours. La persistance du glyphosate dépend des caractéristiques du sol, de 2,5 j dans des sols calcaires à 43 j dans des sols sablo-limoneux (Mamy, 2004) (Mamy & Barriuso, 2005). Comme mentionné ci-dessus, les phénomènes de phototransformation sont très faibles (Rueppel et al., 1977). Cependant, des études ultérieures ont montré qu'une phototransformation, certes lente, était possible et dépendante de la composition des eaux et de la forme de GP utilisée (substance active ou produit formulé) (Lund-Hoie & Friestad, 1986) (Carlisle & Trevors, 1988) avec une durée de demi-vie de quatre jours dans l'eau pure sous lumière UV. L'AMPA, est un composé beaucoup plus stable que le glyphosate dans les sols qui peut persister dans les sols 1 an après l'application de glyphosate (Mamy & Barriuso, 2005).

- *Mesure de la persistance de GP et de ses métabolites en champ*

En plein champ, la DT_{50} du glyphosate varie beaucoup en fonction du lieu géographique où sont faites les mesures ; des DT_{50} entre 1 et 130 jours sont rapportées (European Commission, 2002b). Pour l'AMPA, DT_{50} varie entre 76 et 240 jours (Fiche_PPDB_glyphosate). Il existe donc un risque d'accumulation dans le sol et/ou de transport vertical pour le métabolite AMPA (Mamy et al., 2008b).

Atrazine

- *Devenir dans l'environnement et nature des produits de dégradation (Fiche_PPDB_Atrazine)*

L'atrazine est assez stable en solution aqueuse aux pH rencontrés dans l'environnement, avec une durée de demi-vie de 86 jours. La photodégradation de l'atrazine dans l'eau est lente. A la surface des sols, la dégradation est deux fois plus rapide en présence de lumière solaire qu'à l'obscurité, montrant ainsi les propriétés de photosensibilisation des sols (Konstantinou et al., 2001). Les données issues des bases PPDB donnent des DT_{50} comprises entre 28 et 150 jours dans le sol en laboratoire, contre 6 à 108 en champ.

Les produits de dégradation de l'atrazine sont relativement bien connus : déséthyl-atrazine, déisopropyl-atrazine, hydroxy-atrazine.

La quantité de résidus liés peut atteindre plus de 40% de la quantité appliquée (Schiavon, 1980) (Barriuso & Houot, 1996). En ce qui concerne les dérivés de l'atrazine, Schiavon (1980) rapporte un taux de formation de résidus liés de 45% pour la déséthyl-atrazine, 35% pour la déisopropyl-atrazine, 30% pour la diamino-atrazine après un an. Par contre, seuls 6,5% de l'hydroxy-atrazine initialement appliquée sont non extractibles (Schiavon, 1980).

4.2.2.2. Transformation biologique

On observe dans la littérature une forte dominance des publications concernant l'atrazine, qui apparaît donc comme un cas modèle. Les références relatives aux autres herbicides sont plus rares. Aussi, en dehors de l'atrazine, seuls quelques exemples de dégradations d'herbicides sont présentés ci-dessous. Ceux-ci se rapportent aux cas du glufosinate (classe H), le glyphosate (classe G), les sulfonylurées et les imididazoles (classe B), l'atrazine et le bromoxynil (classes C).

Sulfonyl-urées

Bien qu'il existe une hydrolyse chimique, plus rapide dans les sols humides et à pH faible (Gu et al., 2007; Ma et al., 2009), la dégradation biologique est souvent prédominante pour cette famille d'herbicides. Des bactéries et des champignons dégradants ont été isolés (*Aspergillus*, *Pseudomonas*, *Méthylophila*, etc.). En général, la première étape de dégradation est le clivage du pont sulfonyl-urée produisant une sulfonamide et une amine hétérocyclique (Ma et al., 2009).

De nombreux produits appartiennent à la classe des sulfonylurées. Deux exemples d'herbicides pour lesquels des souches dégradantes ont été isolées peuvent être cités. Tout d'abord, une bactérie appartenant au genre *Pseudomonas*, dégradant le chlorimuron-éthyl et l'utilisant comme seule source d'azote, a été isolée récemment après enrichissement sur un milieu de culture minimum supplémenté par du chlorimuron-éthyl (Ma, et al., 2009).

Elle est capable de dégrader d'autres sulfonilurées, tels l'éthametsulfuron, le pyrazosulfuron et le trisulfuron. Deux produits majeurs de dégradation ont été identifiés en culture pure : le N-formyl-benzosulfimide et le 4-chloro-méthoxy-pyrimidine-2-amine. Ces produits sont eux-mêmes dégradables. D'une façon générale, le taux de dégradation du chlorimuron-éthyl dans les sols est faible (2,8% en 30 jours). L'inoculation avec la souche de *Pseudomonas* permet de porter ce taux à environ 70% de dégradation dans le même laps de temps.

Une souche de *Pseudomonas* dégradant l'éthametsulfuron-méthyl a été isolée d'un sol. Comme précédemment, l'inoculation d'un sol par cette souche augmente la dégradation de l'herbicide de 6 à 88%. En culture pure, cinq produits de dégradation ont été identifiés : (1) N-desméthyl-O-desméthyl éthametsulfuron-méthyl, (2) 4-éthoxy-6-(méthylamino)-1,3,5-triazine-2-amine, (3) méthyl 2-sulfamoylbenzoate, (4) N-desméthyl éthametsulfuron-méthyl, (5) methyl 2-[[[amino[(aminocarbonyl)imino] méthyl] amino] carboxyl]. A partir de ces produits, deux voies métaboliques ont été proposées. La première implique le clivage du pont sulfonilurée en donnant les produits 2 et 3. La seconde implique la perte d'un radical alkyle puis un clivage du cycle triazine. Les cinq produits ont été mis en évidence lors de dégradations dans les sols (Si, *et al.*, 2005).

Imidazolinones

Il existe peu de données bibliographiques sur la dégradation microbienne de ces herbicides. Trois souches appartenant à des genres différents (*Alcaligènes*, *Arthrobacter* et *Pseudomonas*) ont été isolées. Elles sont capables d'utiliser comme seule source de carbone les imidazolinones et dégradent plusieurs de ces composés (ex. imazapyr, imazapic, et imazamox).

Une tentative d'identification des métabolites a été réalisée pour la dégradation de l'imazaquin par une souche d'*Arthrobacter*. Sur deux métabolites, un seul a été identifié, il s'agit d'une quinoline qui proviendrait du clivage du cycle imidazolinone (Wang, *et al.*, 2007).

Bromoxynil

Sa biodégradation est similaire à celle du dichlorobénil ; il est dégradé en benzamide (BX1) par une nitrile hydratase puis en acide benzoïque (BX2) par une amidase. Une nitrilase permet la métabolisation directe en acide benzoïque (Holtze *et al.*, 2008). BX exerce un effet important sur les communautés microbiennes du sol. Cet effet s'étend, selon les auteurs, d'un effet fongicide et bactéricide drastique (Baxter & Cummings, 2008) à une modification de la structure des communautés bactériennes (Pampulha & Oliveira, 2006). Il a été aussi montré qu'il inhibait la nitrification. Cependant, des bactéries dégradant BX ont été isolées. Les bactéries capables de convertir BX en BX1 appartiennent aux genres *Pseudomonas*, *Rhizobium* et *Variovorax*, et sont incapables de dégrader ensuite BX1. Un isolat de *Pseudomonas putida* réalisant la dégradation de BX1 en BX2 a été décrit. A partir d'un sol traité avec du bromoxynil, une souche de *Klebsiella pneumoniae* dégradant BX en BX1 a également été obtenue mais, comme précédemment, elle ne peut métaboliser BX2. Enfin, une souche de *Streptomyces fellus* semble métaboliser BX sans qu'il y ait accumulation de composés intermédiaires ; il n'a pas été déterminé si une voie de dégradation alternative était présente ou si elle était capable de rapidement dégrader les métabolites intermédiaires présentés plus haut (Baxter & Cummings, 2008) (Holtze *et al.*, 2008).

Glufosinate

La dégradation microbienne du GN conduit à la formation de plusieurs métabolites avant d'être minéralisé en CO₂ : l'acide 3-méthylphosphinopropionique (MPP) ; le 2-acétamido-glufosinate (NAG) ; et l'acide 2-méthylphosphinicoacétique (MPA).

Dans les plantes, le métabolite principal est NAG.

Dans les sols, le taux de minéralisation varie entre 20 et 62% en 120 jours, avec formation intermédiaire de MPP et MPA majoritaires en conditions aérobies. La dégradation de GN en conditions anaérobies est plus lente qu'en conditions aérobies.

Dans des systèmes eau-sédiment, en conditions aérobies, les produits de dégradation formés avec des rendements supérieurs à 10% sont MPP, MPA, NAG, ainsi que l'acide méthylphosphinico formique (MPF) et l'acide 3-méthylphosphinico acrylique (MPA2).

Les produits de dégradation principaux sont assez rapidement dégradés à leur tour en conditions aérobies dans les sols : les DT₅₀ du MPP varient entre 6 et 24 jours ; celles du MPA entre 8 et 50 jours ; et celle du NAG est égale à 1 jour.

A la fin des années 1980, deux souches (*Rhodococcus* sp. ; *Pseudomonas paucimobilis*) capables d'utiliser le PTT comme seule source de carbone ont été isolées. Ce phénomène reste rare, la plupart des bactéries étant en effet capables de dégrader le PTT mais pas de l'utiliser comme source de carbone. Les métabolites majeurs identifiés en culture pure sont le PPO (acide 2-oxo-4[(hydroxyl)-(methyl)phosphinoyl] butyrique, résultant de la déamination du PTT) et le N-acetyl-PTT (résultant de son acétylation). Le PPO est ensuite transformé en MPPA (par décarboxylation), composé détecté seulement à l'état de trace. Le PPO et le N-acétyl-PTT ne sont pas détectés dans le sol ; ceci serait dû à leur instabilité dans cet environnement. En résumé, la première attaque du glufosinate par les micro-organismes se fait par la partie amino-terminale et non pas par la liaison C-P, comme pour beaucoup d'autres herbicides. En conséquence, la dégradation du glufosinate ne libère pas de phosphore, ce qui explique qu'aucune bactérie capable d'utiliser le glufosinate comme seule source de phosphore n'ait pour le moment été identifiée (Karpouzas & Singh, 2006).

Les gènes codant les protéines impliquées dans l'acétylation du glufosinate (PTT-N-acetyltransférases) ont été identifiés pour deux espèces de *Streptomyces*. Ces gènes sont très proches et les protéines qu'ils déterminent sont très voisines (85% de similarité). Récemment, une nouvelle enzyme (la MAT, méthionine sulfone N-acétyl transférase) a été isolée d'une souche de *Nocardia*. Ce gène a été utilisé pour construire une plante transgénique (*Arabidopsis thaliana*) résistante au glufosinate (Yun, et al., 2009).

Dans les sols, cet herbicide peut entraîner une diminution des densités des populations bactériennes et fongiques. Cependant, lors d'applications répétées, l'apparition de bactéries résistantes a été observé (Bartsch & Tebbe, 1989). De plus, pour les bactéries, un effet de stimulation transitoire est perceptible durant les deux premières semaines. La même observation a été faite pour les bactéries et les champignons cellulolytiques ainsi que pour les bactéries nitrifiantes. Un effet négatif sur d'autres activités microbiennes a été aussi rapporté (Pampulha, et al., 2007).

Glyphosate

Plusieurs études ont montré une corrélation positive entre la biomasse microbienne, la densité et l'activité des communautés microbiennes et la dégradation de glyphosate dans les sols qui ne semble pas faire l'objet d'une adaptation des sols, ce qui suggère que la capacité de dégradation préexistait à l'apport de cet herbicide (Borggaard & Gimsing, 2008).

La part libre de GP est dégradée à un rythme régulier et relativement rapidement par les micro-organismes du sol (Nomura & Hilton, 1977) (Rueppel et al., 1977), alors que la part liée est également dégradée biologiquement mais beaucoup plus lentement.

Deux voies de dégradation ont été décrites. La première, nommée voie AMPA, existe chez les bactéries et les champignons. Elle débute par le clivage de la liaison C-N par une glyphosate oxidoreductase produisant de l'AMPA et du glyoxylate. Ce dernier est métabolisé via le cycle du glyoxylate (variante du cycle de Krebs). L'AMPA est soumis à une déphosphorylation (par une C-P lyase) qui conduit à la formation de phosphate inorganique et de méthylamine, minéralisée en CO₂ et NH₃. L'activité C-P lyase est induite lors d'une carence en phosphate. La seconde voie métabolique a été décrite à la fin des années 80, et nommée voie sarcosine. Elle commence par le clivage de la liaison C-P par une C-P lyase qui produit du phosphate et de la sarcosine. Cette dernière est dégradée en glycine et formaldéhyde par une sarcosine oxydase. Ces deux produits sont ensuite transformés par des voies classiques en CO₂ et NH₃. Toutes les bactéries présentant cette voie sont capables d'utiliser le glyphosate comme seule source de phosphore. Parmi les microorganismes, la voie AMPA est plus représentée dans les milieux contaminés par le glyphosate, alors que la voie sarcosine est répandue dans les autres environnements. Il est difficile d'évaluer le rôle relatif de ces deux voies métaboliques dans le sol. Cependant, la sarcosine n'a jamais été détectée en sol, probablement parce que plus rapidement dégradable que l'AMPA, qui est plus résistant et peu adsorbé (Karpouzas & Singh, 2006; Borggaard & Gimsing, 2008; Ermakova et al., 2010).

Atrazine

L'atrazine est la molécule dont la dégradation est la mieux décrite (Barriuso & Houot, 1996), et illustre le phénomène d'"adaptation des sols aux xénobiotiques" qui peut être observé. Dans les premières périodes d'application, aucune dégradation n'était observée dans les sols traités. Après plusieurs années d'application, une dégradation microbienne relativement rapide a été mise en évidence. La voie principale de dégradation

conduit à l'acide cyanurique par déshalogénéation, *N*-dealkylation, et désamination sous l'action des produits des gènes *atzA,B,C* (Ralebitso et al., 2002). Ces gènes ont par ailleurs été observés sur toute la planète chez différents genres bactériens ce qui suggère une origine unique récente puis une dispersion globale (Wackett et al., 2002; Devers et al., 2008). Ceci montre l'importance du transfert de gène dans l'adaptation bactérienne pour la dégradation des herbicides. D'autres voies de métabolisme de l'atrazine existent et ne conduisent pas toutes à sa minéralisation (Ralebitso et al., 2002).

4.2.3. Toxicité à l'égard d'organismes de référence

Pour évaluer la toxicité potentielle d'une molécule, l'une des méthodes consiste à suivre la réponse d'organismes sélectionnés à cette molécule. On mesure alors la concentration létale ou à effet selon des tests normalisés. Les paramètres collectés dans ce paragraphe sont les CL_{50} , DL_{50} et les CE_{50} (voir définition dans l'encadré 4-1). Les seuils de toxicité ont été mesurés sur les organismes de référence mentionnés dans le texte.

Le **tribénuron-méthyl** (Fiche_PPDB_Tribénuron-méthyl; EFSA, 2004) présente une forte toxicité aiguë sur les plantes aquatiques et les algues, avec une valeur de CE_{50} comprise entre 0,0024 et 0,11 mg/l. Lors des tests pratiqués en laboratoire, *Lemna gibba* et *Pseudokirchneriella subcapitata*, espèces représentatives du groupe des plantes aquatiques et des algues respectivement, se sont révélées être les plus sensibles au tribénuron-méthyl. TB est également toxique pour les plantes de culture. Sa toxicité est cependant plus faible que celles des autres sulfonyle-urées (chlorsulfuron, triasulfuron, and metsulfuron-méthyl) (Kotoulasyka et al., 1993).

Les algues et les plantes aquatiques sont très sensibles au **chlorsulfuron** (Fiche_PPDB_Chlorosulfuron; EFSA, 2008) (Junghans M. et al., 2003) (Fairchild et al., 1997) (Nyström et al., 1999). La valeur de CE_{50} est égale à 0,46 µg/l pour *Lemna gibba* et de 50 µg/l pour *Pseudokirchneriella subcapitata* lors des tests pratiqués en laboratoire.

Le **bromoxynil** est toxique pour les abeilles, avec une DL_{50} de 5 µg/abeille par voie orale et de 150 µg/abeille par contact. En ce qui concerne les organismes aquatiques, la toxicité aiguë est moyenne pour le poisson *Oncorhynchus mykiss* avec une CL_{50} de 8,8 mg/l après 96 h. La toxicité à long terme est plus importante (CL_{50} = 2 mg/l). Pour l'invertébré *Daphnia magna*, la CE_{50} est de 12,5 mg/l en forme aiguë et la CE_{50} est de 3,1 mg/l pour l'effet chronique. La CE_{50} est égale à 0,12 mg/l pour l'algue *Navicula pelliculosa*. Enfin, sur la plante aquatique *Lemna gibba*, la CE_{50} est de 0,033 mg/l après 14 j. (European Commission, 2004) (Fiche_PPDB_Bromoxynil).

La **cycloxydime** fait courir un risque à long terme aux oiseaux insectivores. A noter que la préparation BAS 517 22 H (CD formulé) semble toxique pour un aquatique invertébré (*Daphnia magna*) et pour le poisson *Oncorhynchus mykiss*. Le risque *via* les métabolites CD1, CD4, CD8 est apparemment faible. (EFSA, 2010) (Fiche_PPDB_Cycloxydime).

L'**imazamox** n'est pas bioaccumulable. Il est faiblement toxique à l'égard de *Daphnia magna* (CE_{50} > 122 mg/l) mais modérément toxique vis-à-vis de l'algue *Raphidocelis subcapitata* (CE_{50} > 0,037 mg/l en 72 h) et *Lemna gibba* (CE_{50} > 0,011 mg/l). Il est aussi modérément toxique pour les abeilles, avec une DL_{50} > 40 µg/abeille par voie orale. (Fiche_PPDB_Imazamox) (European Commission, 2002a).

La toxicité du **glyphosate** vis-à-vis de la bactérie *Vibrio fischeri* conduit à un classement "dangereux" selon les catégories établies par l'UE (Hernando et al., 2007). Sa toxicité à l'égard de *Daphnia magna* (CE_{50} = 40 mg/l), *Oncorhynchus mykiss* (CL_{50} = 38 mg/l) et *Americamysis bahia* (CL_{50} = 40 mg/l) est modérée selon les tests répertoriés dans (Fiche_PPDB_Atrazine). De nombreuses études ont montré que la formulation du glyphosate impacte significativement la toxicité (Mann & Bidwell, 1999). L'AMPA, son principal produit de biodégradation, est plus toxique sur les algues que le glyphosate (CE_{50} = 0,64 mg/l contre 4,4 mg/l mais espèce non précisée; (Fiche_PPDB_glyphosate). Des travaux récents montrent que GP affecte le milieu aquatique, modifiant la qualité de l'eau et les fonctionnalités des écosystèmes (Vera et al., 2010).

La toxicité du **glufosinate-ammonium** est modérée à l'égard de *Americamysis bahia* (CL_{50} = 7,5 mg/l), *Lemna gibba* (CE_{50} = 1,47 mg/l) et le lombric *Eisenia foetida* (CL_{50} > 1000 mg/l) selon les tests répertoriés dans (Fiche_PPDB_Glufosinate) .

Ces mesures de toxicité ne considèrent que l'herbicide lui-même. Or, le risque de l'exposition aux polluants est possiblement aggravé par la multiplicité des substances présentes dans l'environnement (McCarty & Borgert,

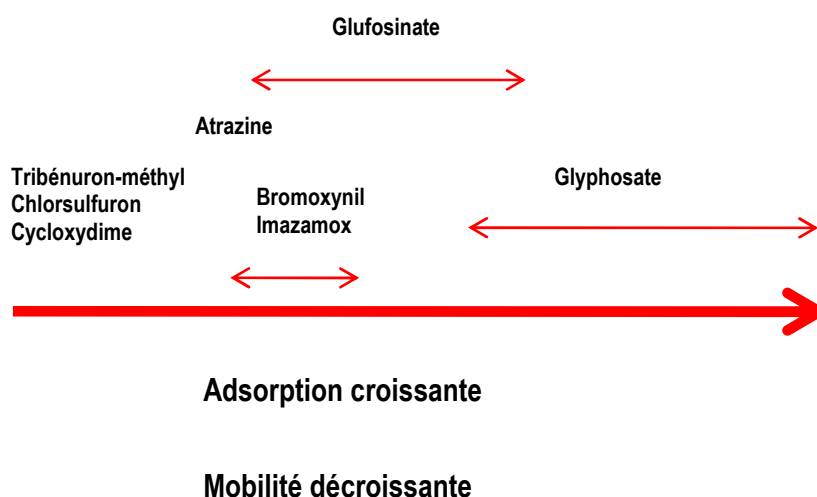
2006). La question du comportement des herbicides étudiés en mélange avec d'autres substances (effets combinés, antagonistes ou synergiques) reste donc posée car nous n'avons pas trouvé de littérature sur ce sujet. Il est vrai que ce problème est vaste et complexe.

4.2.4. Synthèse

4.2.4.1. Propriétés physico-chimiques

Les herbicides étudiés, à l'exception de l'atrazine, sont entre solubles et très solubles dans l'eau, et sont donc potentiellement transférables vers les eaux de surface par ruissellement, comme les herbicides en général. Par ailleurs, leur mobilité dans le sol et donc leur aptitude potentielle à rejoindre les eaux souterraines est fonction de leur capacité à s'adsorber sur la matière organique du sol. Plus l'adsorption est faible, plus la mobilité est grande et plus la molécule est susceptible de rejoindre les eaux souterraines. La capacité à s'adsorber des herbicides étudiés varie comme le montre la Figure 4-2. Tous les herbicides à l'exception du glufosinate et du glyphosate présentent des K_{OC} inférieurs à 400 ml/g et sont donc mobiles. Pour le glufosinate et surtout pour le glyphosate, l'adsorption varie dans une large gamme en fonction du type de sol. Le glyphosate peut être très adsorbé sur le sol. Enfin, les transferts vers l'atmosphère dans les conditions d'usage recommandées sont négligeables car les composés sont peu volatils. Seul le bromoxynil peut passer en phase gazeuse de façon mineure.

Figure 4-2. Adsorption des herbicides sur la matière organique du sol.



Source : C. Richard

4.2.4.2. Voies de transformation

L'étude bibliographique montre que tous les herbicides étudiés se dégradent par hydrolyse, biodégradation et/ou photolyse. L'importance relative de ces différentes voies est fonction de la structure chimique de la molécule.

- Le tribénuron-méthyl et le chlorsulfuron subissent une hydrolyse à partir de la forme protonnée et se biodégradent. Leur cinétique de disparition est très dépendante du pH, ralentissant lorsque le pH augmente. La stabilité de ces composés augmente avec le pH du sol ou de l'eau, surtout pour le chlorsulfuron.

- La cycloxydime se dégrade assez vite par voie biologique et par hydrolyse à partir de la forme protonnée. Elle est aussi dégradée par photolyse dans l'eau. C'est dans les systèmes eau-sédiment qu'elle est la plus persistante.

- Le bromoxynil et l'imazamox sont résistants à l'hydrolyse, mais sont dégradés par voie biologique et par photodégradation. Le bromoxynil a une durée de demi-vie assez courte dans le sol et l'eau. L'imazamox se photolyse rapidement mais sa biodégradation dans le sol est lente et fonction des caractéristiques du sol ; dans les sols acides, il est assez persistant.

- Le glufosinate et le glyphosate sont dégradés par voie biologique. La nature du sol et leur adsorption à la matière organique influence aussi largement leur cinétique de biodégradation.

Les études de laboratoire ont permis d'identifier une grande partie des produits de dégradation. Tous les herbicides étudiés donnent naissance à de nouveaux produits, parfois assez nombreux, car les produits de dégradation primaires sont souvent eux-mêmes dégradés et conduisent donc à des produits de dégradation secondaires et ainsi de suite. Le cas remarquable est celui du glyphosate dont le produit de dégradation primaire AMPA est relativement stable. Si les principaux produits de dégradation sont en général identifiés, en revanche l'étude de leurs propriétés n'est le plus souvent que très partielle. De nombreuses interrogations subsistent donc.

Les vitesses de dégradation des herbicides sont fonction du compartiment dans lequel il se trouve. Trois compartiments sont généralement considérés : sol, mélange eau-sédiment, eau. Les études sur sol menées en laboratoire se font avec des sols prélevés en conditions contrôlées (température, humidité), ce qui limite la variabilité des observations effectuées. Les échantillons de sol sont soit intacts si l'on souhaite conserver les caractéristiques de texture et de structure, soit remaniés pour diminuer la variabilité liée à l'hétérogénéité des échantillons. Le milieu aqueux est généralement de l'eau pure ou tamponnée afin de fixer la forme ionique dans laquelle l'herbicide se trouve. Les mélanges eau-sédiments sont réalisés à partir de mélanges eau/sol ou sédiment. Dans le sol, il peut se produire de la biodégradation et de l'hydrolyse, éventuellement un peu de photolyse à la surface. Dans les eaux de surface, traitées en tant que système eau-sédiment, la biodégradation par les micro-organismes fixés sur les particules, l'hydrolyse, et la photolyse sont les trois phénomènes possibles.

4.2.4.3. Persistance (cf tableau 4-4)

Les réactions de transformation vont limiter la persistance des herbicides et donc leurs transferts vers les milieux aquatiques. Ce sont alors les produits de transformation qui seront susceptibles de rejoindre les eaux de surface et les eaux souterraines. Les expériences de laboratoire permettent d'estimer le temps au bout duquel la concentration de l'herbicide est réduite de moitié (DT_{50}) dans des conditions contrôlées bien déterminées.

Persistance dans le sol : Sur la base des DT_{50} mesurées en laboratoire, on conclut que le bromoxynil et la cycloxydime sont très peu persistants, le tribénuron-méthyl et le glufosinate peu persistants, le glyphosate de peu persistant à persistant et le chlorsulfuron et l'imazamox de moyennement persistants à assez persistants. Les DT_{50} mesurées en plein champ sont souvent un peu plus faibles que celles mesurées en laboratoire, c'est-à-dire que les disparitions sont plus rapides lors des expérimentations aux champs que lors des expériences en laboratoire. Cela est vraisemblablement dû à la conjonction des différentes voies de dissipation au champ (dégradation, transferts verticaux en profondeur, etc.) et aux variations des conditions climatiques, température et humidité en particulier. Les deux approches, laboratoire et terrain, sont complémentaires.

Sur la base des DT_{50} mesurées en champs et en supposant que la cinétique de disparition des herbicides suit une loi du premier ordre, on peut par extrapolation évaluer la persistance des herbicides après pulvérisation. Ces estimations sont données Figure 4-3. TM, CD, GN et BX ont disparu de 90% un mois après la pulvérisation, CX et IM en février de l'année n+1 et GP en mai de l'année n+1. Dans le cas de GP, les DT_{50} étant très variables, nous avons retenu la valeur de 4 mois pour faire le calcul.

Persistance dans les systèmes eau-sédiments : Sur la base des valeurs de DT_{50} , on conclut que le tribénuron-méthyl et le glufosinate sont peu persistants, le chlorsulfuron, le bromoxynil et la cycloxydime sont moyennement persistants, le glyphosate de moyennement à assez persistant et l'imazamox de moyennement à très persistant. Ces mesures ont été réalisées à l'obscurité. Or, la photodégradation du bromoxynil, de la cycloxydime et de l'imazamox étant significative, on peut supposer que les DT_{50} sont surestimées et que les persistances seraient plutôt plus faibles dans les conditions naturelles que dans les conditions de laboratoire choisies.

L'ensemble des données (solubilité dans l'eau, adsorption sur la matière organique et transformation) peut être utilisée pour déterminer quels sont les herbicides ou les produits majeurs que l'on pourrait s'attendre à retrouver dans les milieux aquatiques (voir Figure 4-4). Pour les eaux de surface, il s'agit du glyphosate, du chlorsulfuron et de l'imazamox. L'AMPA, principal produit de dégradation du glyphosate, est aussi attendu. Pour les eaux souterraines, il s'agit du chlorsulfuron, de l'imazamox, de l'atrazine et de l'AMPA. Le même type d'analyse pourrait être fait avec les produits de dégradation si l'on possédait suffisamment d'informations sur eux.

Figure 4-3. Persistance des herbicides après traitement estimée sur la base des DT₅₀ mesurées en champ. On suppose que l'herbicide a disparu quand son pourcentage de transformation atteint 90%.

DT₅₀ = temps pour une réduction de 50%

Sol	Tribénuron-méthyl Cycloxydime Bromoxynil Glufosinate	Chlorsulfuron Imazamox Atrazine	Glyphosate
DT ₅₀ /labo	< 20 j	< 6 mois	2 mois à 1 année
DT ₅₀ /champ	< 10 j	< 3 mois	1 j à 4 mois
Présence possible jusqu'en	mai	février (année N+1)	mai (année N+1)

Si Traitement en avril

Figure 4-4. Analyse des données (solubilité dans l'eau, adsorption sur la matière organique et transformation) et estimation des herbicides transférables dans les milieux aquatiques.

Eaux de surface	Solubilité dans l'eau	Adsorption	Transformation
Glyphosate			
Chlorsulfuron			+ / ++
Imazamox	+++		
AMPA	+++		+
Eaux souterraines			
Chlorsulfuron	+++	+	++
Imazamox	+++	++	++
Atrazine	+++	++	+
AMPA	+++	++	+

produits

L'AMPA est le principal produit de dégradation du glyphosate.

4.3. Données sur la présence des herbicides étudiés dans les eaux de surface et souterraines

Patrick Mazellier, Claire Richard

Encadré 4-3. Définition des termes utilisés en matière de suivi des molécules dans l'environnement

Fréquence de détection : pourcentage d'échantillons dans lesquels la présence de la molécule est certaine.

Fréquence de quantification : pourcentage d'échantillons dans lesquels la limite de quantification est dépassée.

Limite de quantification : concentration à partir de laquelle le laboratoire menant l'analyse peut indiquer avec certitude la concentration d'une substance. Cette limite est fonction des performances analytiques du laboratoire. Elle est variable d'une substance à une autre et pour une même substance entre deux laboratoires.

Tribénuron-méthyl dans les eaux de surface et souterraines

Un programme de recherche développé en Suède a eu pour objectif de suivre sur une période de 9 ans (1998-2006), la contamination aux sulfonyle-urées des eaux de surface situées dans une zone de cultures intensives où 536 échantillons ont été prélevés. TM qui était l'herbicide le plus utilisé (sur 16 à 33% des zones cultivées) n'a été retrouvé que dans 7% des cas et à des concentrations comprises entre 0,005 et 0,07 µg/l. Très occasionnellement, la valeur de 0,12 µg/l a été atteinte (Kreuger & Adielsson, 2008). D'autres études ne font état d'aucune détection (Spliid & Køppen, 1998).

Chlorsulfuron dans les eaux de surface et souterraines

CS fait partie des herbicides régulièrement suivis dans l'environnement. Plusieurs études montrent qu'il n'est pas ou très peu détecté (DASS, 2009) (Spliid & Køppen, 1998) (Battaglin et al., 2000) (Carabias-Martinez R et al., 2000).

Cycloxydime dans les eaux de surface et souterraines

CD ne fait pas partie des herbicides suivis dans le milieu naturel.

Bromoxynil dans l'environnement

En France, BX n'est pas détecté (DASS, 2009) dans le milieu aquatique comme en Allemagne. Des études au Canada font état de concentrations moyennes pouvant cependant atteindre 0,27-0,33 µg/l dans les étangs ou les fossés (Grover et al., 1997), et jusqu'à 0,5 µg/l dans les eaux souterraines (Miller et al., 1995).

Remarque : BX est retrouvé dans l'air. Une étude canadienne dans des zones très agricoles a montré que BX, qui était à l'époque un des herbicides le plus utilisé, pouvait atteindre des concentrations dans l'air de 0,8 ng/m³ (Yao et al., 2006). Les échantillons collectés sur 3 sites conduisaient au même résultat, suggérant un certain transport de cet herbicide.

Glufosinate dans les eaux de surface et souterraines

GN fait partie des pesticides recherchés dans le suivi de la qualité des eaux en France. A notre connaissance, ce pesticide est peu détecté (SOeS, 2010). Une étude réalisée en Espagne avait également conduit à une absence de détection de GN (Ibanez et al., 2005).

Imazamox dans les eaux de surface et souterraines

IM ne fait pas partie des composés phytosanitaires recherchés dans les ressources en eau. Il n'existe d'ailleurs aucun laboratoire accrédité en France pour la détermination de IM dans les différentes matrices (COFRAC, 2011).

A défaut de données sur le territoire français, on trouve des exemples à l'étranger. Ainsi, une étude américaine a eu pour objectif de suivre des imidazolinones et des sulfonyle-urées dans les milieux aquatiques qui sont utilisées à très faibles doses du fait de leur grande efficacité (25 g/ha). Dans les 11 Etats américains concernés, il s'est

vendu en 1998 1 100 tonnes de sulfonyle-urées et d'imidazolinones contre par exemple 20 000 t d'atrazine et de métalochlor. Les analyses de 212 échantillons issus de 75 eaux de surface et 25 eaux souterraines ont permis de détecter au moins une des sulfonyle-urées ou des imidazolinones suivies à des concentrations variant entre 0,01 et 0,1 µg/l (Battaglin et al., 2000).

Une autre étude, cette fois au Brésil, a montré que l'imazéthapyr et l'imazapic, tous deux utilisés sur des cultures de riz résistantes à ces herbicides sont retrouvés dans les eaux de surface à des concentrations atteignant 0,2 µg/l (Souza Caldas et al., 2011).

Glyphosate et AMPA dans les eaux de surface et souterraines

Le glyphosate et son produit de dégradation l'AMPA sont régulièrement détectés dans les eaux superficielles, mais leur fréquence de quantification dans les cours d'eau est plutôt stable de 2002 à 2005, et semble diminuer légèrement depuis 2007 (SOeS, 2010) (Figure 4-5). L'AMPA est, en 2007, la substance la plus souvent détectée dans les cours d'eau ; le glyphosate se situe en troisième position. Les concentrations relevées, aussi bien pour le glyphosate que pour son métabolite, sont assez importantes, souvent plus de 0,1 µg/l en moyenne annuelle et tout particulièrement en région Île-de-France et le long du Rhône.

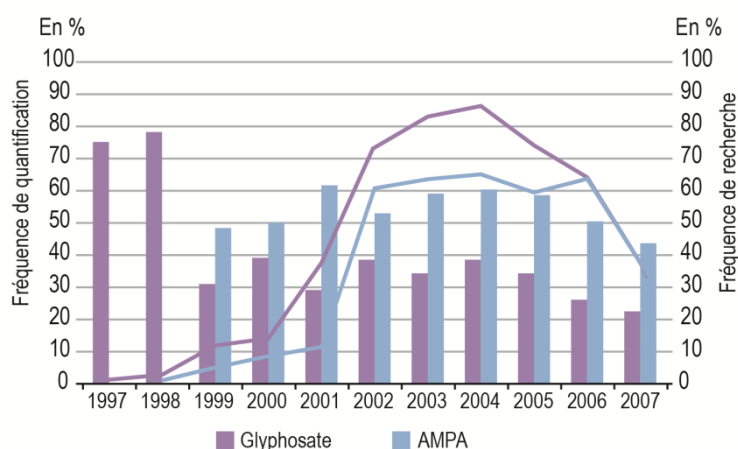


Figure 4-5. Evolution de la quantification du glyphosate et de l'AMPA dans les cours d'eau entre 1997 et 2007. (SOeS, 2010)

Dans les eaux souterraines, l'AMPA est très souvent recherché mais peu souvent quantifié (1,7 %) (SOeS, 2010).

N.B. : fréquence de quantification en diagramme à bâtons et fréquence de recherche en courbe.

Atrazine et ses produits de dégradation dans les eaux de surface et souterraines

Malgré son interdiction en 2003, l'atrazine et l'un de ses produits de dégradation, notamment la déséthyl-atrazine, sont encore souvent quantifiées dans les eaux de surface (SOeS, 2010). L'évolution de la quantification de l'atrazine et de ses métabolites au cours des années est donnée dans la Figure 4-6.

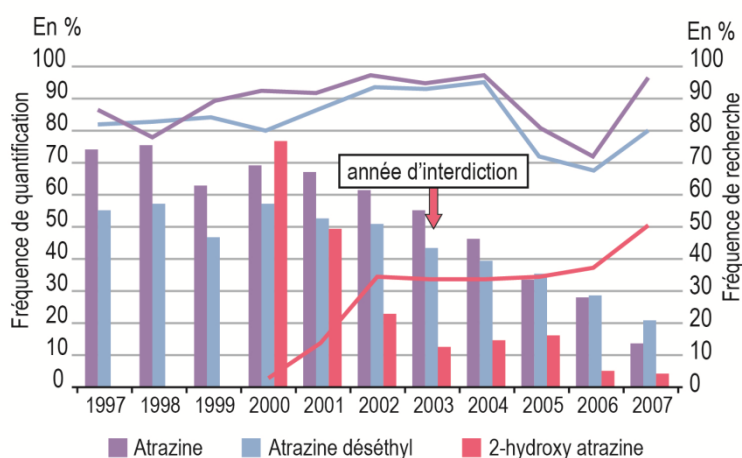


Figure 4-6. Evolution de la quantification de l'atrazine et de ses métabolites dans les cours d'eau entre 1997 et 2007 (SOeS, 2010)

N.B. : fréquence de quantification en diagramme à bâtons et fréquence de recherche en courbe.

Pour l'atrazine, les concentrations dans les eaux de surface restent le plus souvent inférieures à 0,05 µg/l en moyenne annuelle. Seule la région Île-de-France présente des concentrations plus importantes, pouvant aller jusqu'à près de 0,5 µg/l en 2007, notamment en Seine-et-Marne. Les concentrations sont plus importantes pour le métabolite que pour la molécule mère, interdite depuis 2003 (SOeS, 2010).

En ce qui concerne les eaux souterraines, la déséthyl-atrazine est quantifiée à près de 43% et l'atrazine à 27%. La désisopropyl-atrazine l'est à 6,7%. La déséthyl-atrazine et l'atrazine sont les 2 molécules les plus quantifiées. Pour ce qui est des concentrations moyennes, la déséthyl-atrazine est également la molécule qui présente les concentrations les plus élevées, avec 12% des stations présentant une concentration moyenne supérieure à 0,1 µg/l et plusieurs points dépassant 0,5 µg/l. L'ensemble du territoire est touché, à l'exception du sud du Massif central, des massifs des Alpes et des Pyrénées où le maïs n'est pas cultivé. C'est toutefois dans le grand bassin parisien que les concentrations élevées sont les plus fréquentes. La contamination par l'atrazine est moindre que celle de la déséthyl-atrazine, mais elle est aussi largement répandue avec environ 13% des stations présentant des concentrations moyennes entre 0,03 et 0,1 µg/l, en 2007, localisées sur presque l'ensemble du territoire. Toutefois, près de 70% des points ne montrent pas de quantification (SOeS, 2010).

La détection des herbicides dans l'environnement est à mettre en regard des quantités vendues en France (voir Tableau 4-1, données issues de la base fournie par l'ONEMA). Le glyphosate est de loin l'herbicide le plus vendu. Cela explique en partie sa fréquente détection ou celle de son métabolite dans les milieux aquatiques.

Tableau 4-1. Quantités vendues d'herbicides en France par année depuis 2008. (ONEMA, 2011).

Molécule	2008 (kg)	2009 (kg)	2010 (kg)
Tribénuron-méthyl (TM)	8643	9837	9727
Chlorsulfuron (CS)	56	55	30
Cycloxydime (CD)	15640	23455	31822
Bromoxynil (BX)	63358	25871	21764
Glufosinate (GN)	104700	104995	159748
Imazamox (IM)	3756	6516	12445
Glyphosate (GP)	7923657	6243837	7054755

4.4. Outils de suivi et de prévision

Patrick Mazellier, Claire Richard

4.4.1. Présentation des différentes méthodes

Il existe différentes méthodes d'évaluation des risques environnementaux liés à l'utilisation des pesticides (Mamy et al., 2008a). Les plus simples reposent sur la comparaison du nombre de pesticides ou des doses appliqués, de la mobilité et de la persistance des pesticides. D'autres méthodes plus complexes donnent des informations qualitatives (indice GUS, indicateur I-Phy) ou quantitatives (modèles numériques : PRZM, USES). Ces méthodes constituent une alternative aux mesures *in situ* qui sont coûteuses, contraignantes et affectées d'une grande variabilité en fonction des conditions agropédologiques (Reus et al., 2002) (Calvet et al., 2005), même si elles ne les remplacent pas.

• **L'indicateur de fréquence de traitement (IFT)** permet de suivre l'évolution des consommations de pesticides par culture ou par catégorie de produits. L'IFT d'une parcelle est calculé par la formule :

$$IFT_{\text{parcelle}} = \sum_T \frac{DA_T}{DH_T}$$

où DA_T est la dose appliquée par hectare pour le traitement T et DH_T est la dose homologuée pour le même traitement T (c'est-à-dire la dose efficace d'application du produit sur la culture pour l'organisme ciblé). L'IFT correspond à la somme des traitements effectués sur la parcelle. Il est calculé sur la base des enquêtes de pratiques culturales et à partir des doses homologuées (Pingault, 2007). A titre d'exemple, une même valeur d'IFT de 1 sera obtenue pour un traitement à 1 kg/ha avec un herbicide homologué à cette dose et pour un traitement à 50 g/ha avec un autre herbicide homologué à cette autre dose, beaucoup plus faible. Les 2 traitements paraîtront équivalents en termes d'IFT, alors qu'ils ne le sont pas d'un point de vue environnemental. La quantité d'intrant est beaucoup plus faible dans le deuxième cas que dans le premier. Cependant, si le deuxième herbicide est beaucoup plus toxique que le premier, la pression exercée sur le milieu et les risques pourront être les mêmes voire pire dans le deuxième cas que dans le premier (Bonny, 2008).

• **Le nombre de doses unitaires (NODU)** est égal à la somme des quantités totales de matières actives vendues rapportée à la dose unitaire homologuée spécifique de la matière active.

L'IFT et le NODU permettent de comparer les doses appliquées, le nombre de matières actives utilisées ou la fréquence de traitement. Ils sont mis en avant dans le cadre du Plan ECOPHYTO 2018 pour évaluer et suivre les efforts dans la diminution de l'usage des pesticides en agriculture. En revanche, ils ne renseignent pas sur l'importance des impacts potentiels car ils ne prennent pas en compte les caractéristiques physico-chimiques et la toxicité des produits utilisés.

• **La mobilité et la persistance** sont également deux paramètres essentiels dans l'évaluation des risques. Plus la valeur du K_d ou du K_{oc} est grande, plus l'adsorption du pesticide est importante, plus sa mobilité est faible et moins les risques de contamination des eaux souterraines seront élevés. Cependant, lorsque l'adsorption est élevée, des phénomènes de mobilisation par transfert particulaire entraînant l'herbicide vers les milieux aquatiques sont tout à fait possibles. La mesure de la persistance est également une donnée importante. Elle nécessite l'étude de la dégradation des pesticides, l'un des processus clés du devenir des pesticides dans les sols, puisqu'il influence fortement leur dissipation et leur élimination des milieux naturels. La dégradation peut conduire à la formation de produits de dégradation dont il faut tenir compte. Par exemple, le désherbage exclusif ou intensif utilisant du glyphosate, dans le cas d'introduction des cultures tolérantes, peut entraîner l'accumulation de son métabolite, l'AMPA.

La combinaison des paramètres de rétention et de dégradation peut ainsi être utilisée pour évaluer les risques de contamination des eaux souterraines.

• **L'indice GUS (Groundwater Ubiquity Score)** (Gustafson, 1989) classe les pesticides par rapport à leur aptitude à être transférés vers les eaux souterraines. Il a été établi en confrontant des mesures de concentrations en pesticides dans les eaux, obtenues *in situ*, aux K_{OC} et DT_{50} des molécules. C'est donc un indice qui nécessite la connaissance des DT_{50} et des K_{OC} :

$$GUS = \log DT_{50} [4 - \log (K_{OC})]$$

Les pesticides présentent un risque de contamination des nappes élevé pour $GUS > 2,8$ et un risque de contamination des nappes faible pour $GUS < 1,8$.

A partir des valeurs de DT_{50} et des valeurs de K_{OC} relevées dans la bibliographie, nous avons calculé les indices GUS pour les huit herbicides étudiés dans ce rapport, présentés dans le tableau 4-2.

Tableau 4-2. Calcul des indices GUS

Molécule	DT_{50} dans le sol (en jours)	K_{OC} (mg/l)	GUS
Tribénuron-méthyl (TM)	5-20	10-74	1,5-3,9
Chlorsulfuron (CS)	6,7-232	13-54	2,38-5,36
Cycloxydime (CD)	1	59	0
Bromoxynil (BX)	1	108-239	0
Glufosinate (GF)	11	10-1500	0,86-3,15
Imazamox (IM)	12-207	2-374	1,54-8,5
Glyphosate (GP)	3-45	300-59000	-0,36-2,5
Atrazine	28-150	100	2,89-4,35

Il apparaît que les molécules peu persistantes (CD, BX) ou s'adsorbant fortement (GP) présentent un risque faible de contaminer les eaux souterraines. A l'opposé, IM est susceptible de contaminer les eaux souterraines si le sol est acide car sa dégradation devient faible. Pour CS et aussi TM dans une moindre mesure, le résultat dépend de DT_{50} et donc du pH du sol. Ils n'atteindront les nappes souterraines qu'en milieu basique. Enfin, l'atrazine présente un risque de contamination élevé, ce qui est conforme aux observations *in situ* (cf. 4.3).

Cet indice GUS a de nombreuses limites. D'une part, il se base sur des grandeurs qui sont très dépendantes de la nature du sol et qui sont souvent assorties d'une incertitude importante. Les variations se situent aussi bien sur les DT_{50} que sur les K_{OC} . D'autre part, l'indice GUS ne tient pas compte du transport des pesticides, des propriétés du milieu ou des divers autres phénomènes susceptibles de se produire (Mamy et al., 2008a).

• **L'indicateur I-Phy** permet d'évaluer les impacts potentiels des produits phytosanitaires sur différents compartiments de l'environnement (Bockstaller, 2004). La construction de I-Phy repose sur l'hypothèse que l'impact d'un pesticide dans l'environnement dépend de la quantité de produit, de la dispersion hors de la parcelle par dérive, volatilisation, ruissellement ou lixiviation et de la toxicité du produit sur divers organismes cibles (Van der Werf & Zimmer, 1998). I-Phy est donc composé de quatre modules : "Dose", "Risques de contamination des eaux souterraines" (Reso), "Risques de contamination de l'eau de surface" (Resu) et "Risques de contamination de l'air" (Rair).

L'utilisation de ce type d'indicateur doit être bien circonscrite en relation avec les hypothèses et les objectifs utilisés pour son élaboration. En particulier, les facteurs de milieu ne sont pas explicitement pris en compte, ce qui sans doute est à l'origine d'une partie de l'incertitude sur les sorties. De plus, I-Phy ne permet pas de réaliser des évaluations à long terme puisqu'il ne considère qu'une saison culturale. L'utilisation de modèles numériques permet d'intégrer ces points (Mamy et al., 2008a).

• **L'indicateur EIQ** (quotient d'impact environnemental) permet à l'instar de l'indicateur I-Phy de mesurer l'impact environnemental des pesticides. Il intègre dans son calcul l'effet toxique des pesticides sur les cibles potentielles (agriculteur, consommateur, faune), la durée de demi-vie des pesticides, leur aptitude au transfert et les quantités de pesticides utilisées. Chacune des données est représentée par un nombre compris entre 1 et 5 (la valeur de 1 correspond au moins toxique ou au moins dangereux, et la valeur de 5 au plus toxique ou au plus dangereux). Chaque pesticide se voit alors affecté d'une valeur EIQ. Plus cette valeur est faible, moins le pesticide présente de risque. Généralement, la valeur EIQ est ensuite pondérée par la dose de pesticide utilisée à l'hectare. Par

exemple, le glyphosate a un EIQ de 15,33 et un EIQ au champ de 13,7 pour une dose d'utilisation de 1 kg/ha. Le tribénuron-méthyl présente un EIQ de 17,2 et un EIQ au champ de 0,4 pour une dose d'utilisation de 25 g/ha.

• **Les modèles numériques** sont des outils permettant de décrire les transferts de pesticides dans les différents compartiments de l'environnement. Ils prennent en compte un maximum de paramètres : les conditions environnementales et hydrologiques, les propriétés chimiques et les pratiques agronomiques (Calvet et al., 2005). Il existe plusieurs modèles, qui diffèrent par le nombre de phénomènes décrits et les approximations introduites. Ils permettent d'évaluer le transfert potentiel des pesticides et de leurs produits de dégradation vers les eaux souterraines et les eaux de surface. Certains sont utilisés dans les dossiers d'homologation. A partir des concentrations environnementales prévisibles (PEC) fournies par les modèles, il est possible d'estimer les TER (voir § 4-1-4) et donc les impacts sur les organismes de référence considérés. Ces modèles constituent une première approche mais ils ne peuvent remplacer les mesures de terrain dans le temps qui permettent de mieux évaluer l'impact toxicologique réel des molécules.

4.4.2. Evaluations des concentrations environnementales par les modèles numériques

Dans le cadre des dossiers de demande d'autorisation de mise sur le marché des pesticides, il est nécessaire d'évaluer les concentrations (PEC) en pesticides dans le sol, les eaux souterraines et les eaux de surface.

Pour le tribénuron-méthyl (EFSA, 2004), en supposant une dose d'application de 30 g/ha, une DT_{50} de 26 jours et une cinétique de dégradation d'ordre 1, une eau de surface (système eau-sédiment) située à 1 m de la zone d'application de l'herbicide et une contamination par dérive uniquement, la concentration en herbicide dans l'eau serait de 0,25 µg/l au bout de 4 jours et de 0,083 µg/l au bout de 42 jours. Avec ces mêmes hypothèses et en utilisant la DT_{50} des métabolites dans les systèmes eau-sédiments, la concentration du produit de dégradation TM1 serait de 0,046 µg/l, celle de TM2 de 0,091 µg/l et celle de TM3 de 0,041 µg/l au bout de 4 jours.

Pour évaluer la contamination en tribénuron-méthyl des eaux souterraines, les modèles numériques FOCUS-PRZM, FOCUS-PEARL et FOCUS PELMO ont été utilisés en considérant une dose d'application de 30 g/ha au printemps et 15 g/ha à l'automne, des DT_{50} et des K_{OC} moyens. Dans ces conditions, TM est susceptible d'être retrouvé dans les eaux souterraines à la limite de 0,1 µg/l. Cette valeur n'est dépassée que dans 5 des 9 scénarios agro-pédo-climatiques étudiés, avec une valeur maximale de 0,47 µg/l en conditions alcalines et avec une application automnale. En revanche, ce seuil n'est jamais dépassé dans les conditions simulant des sols non alcalins et une application de printemps. Ces prévisions sont assez conformes aux données de suivis (EFSA, 2004). Pour déterminer si TM présente un danger pour la faune et la flore, il reste à calculer les rapports TER. Par exemple pour les plantes aquatiques, la CE_{50} est de 2,5 µg/l à l'égard de *Lemna Gibba* alors que la PEC peut atteindre 0,25 µg/l. TER n'est donc que de 10 et le danger pour ces espèces est réel.

Concernant le chlorsulfuron, les scénarios "pire cas" montrent que les concentrations pourraient atteindre le seuil de 0,1 µg/l dans les eaux souterraines. Dans les eaux de surface, les concentrations varieraient entre 2,48 et 6,12 µg/l (EFSA, 2008). Avec une PEC moyenne de 4 µg/l et une CL_{50} de 0,45 µg/l à l'égard de *Lemna Gibba*, le TER n'est que de 0,11. Le danger est donc potentiellement très grand pour cette espèce.

Pour la cycloxydime (EFSA, 2010), en utilisant le modèle FOCUS-PEARL, il apparaît que le risque de retrouver la cycloxydime ou ses métabolites dans les eaux souterraines à un seuil supérieur à 0,1 µg/l est faible. Pour ce qui est des eaux de surface, une simulation basée sur 2 applications de 600 g/ha sur pommes de terre espacées de 28 jours, une DT_{50} dans le sol de 1 jour et une DT_{50} de 20,8 jours dans les systèmes eau-sédiment conduit à une concentration de cycloxydime pouvant atteindre 6,5 µg/l dans les ruisseaux avoisinants. La photolyse de la cycloxydime n'est pas prise en compte dans ce scénario. Etant donné qu'elle est assez rapide, ce résultat est vraisemblablement très conservateur. Cependant, les valeurs de CE_{50} étant assez élevées, les TER sont grands.

Les valeurs de PEC dans les eaux de surface ont été évaluées pour le glufosinate et ses 4 produits de dégradation (EFSA, 2005) sur la base d'un scénario correspondant à l'application recommandée (1,5 et 1,0 kg/ha avec un intervalle de 30 jours entre les deux applications, DT_{50} de 13 jours pour GN, 150 jours pour MPP, contamination par dérive). Les valeurs initiales obtenues sont 0,039 mg/l pour le glufosinate et 0,024 mg/l pour MPP ; à 7 jours, 0,027 mg/l pour GN et 0,023 mg/l pour MPP (EFSA, 2005). Dans le cas de l'utilisation des formulations représentatives, les PEC eaux de surface initiales sont évaluées à 0,015 µg/l (EFSA, 2005). La contamination des eaux souterraines serait possible par MPP, un des produits de dégradation du glufosinate,

selon les simulations réalisées avec le modèle FOCUS-PELMO 1.1.1. Ce produit de dégradation n'est pas suivi. Des TER <10 sont obtenus pour les oiseaux qui seraient donc les espèces les plus en danger du fait de la présence de glufosinate.

4.4.3. Utilisation des indicateurs pour comparer l'impact environnemental des cultures tolérantes et des cultures conventionnelles

Comme il est expliqué au chapitre 3, établir une comparaison entre culture conventionnelle et culture TH au niveau des quantités d'herbicides utilisées n'est pas aisé. Cela dépend en particulier des herbicides associés aux TH utilisés, des herbicides remplacés, des pratiques culturales adoptées et des conditions au champ (Bonny, 2008).

Les cultures TH peuvent conduire à un gain environnemental si pour un même résultat les herbicides utilisés sur cultures TH sont plus efficaces et donc utilisés à plus faibles doses que les herbicides utilisés sur cultures conventionnelles tout en ayant un profil écotoxicologique acceptable. Par exemple, les sulfonyle-urées et les imidazolinones ne sont employées qu'à 25 g/ha alors qu'ils présentent des EIQ/g équivalents aux autres. Donc, l'emploi de ces herbicides peut permettre une réduction de l'EIQ/ha, toutes choses égales par ailleurs. Cependant :

- ces facteurs EIQ sont loin de prendre en compte tous les paramètres d'évaluation des risques et leur fiabilité reste à démontrer. Par exemple, l'impact potentiel des produits de transformation n'est pas assez pris en compte (Mamy et al., 2008a) ;
- la réduction des quantités d'herbicides utilisés n'est pas certaine si le nombre de traitements doit être au final augmenté (cf. Chapitre 3).

Pour mesurer l'évolution de l'impact environnemental qui accompagne le passage culture conventionnelle-culture TH, des données de terrain sont nécessaires. Les seules données disponibles globalisent les informations recueillies sur des systèmes de culture très différents mais apportent cependant un certain éclairage sur la question (Brookes & Barfoot, 2011). Cette revue consigne les informations collectées entre 1996 et 2009. Pour tenir compte du fait que les cultures conventionnelles sont réalisées dans des conditions plus favorables que les cultures TH, les auteurs ont appliqué un coefficient qui augmente les quantités d'herbicides utilisés sur cultures conventionnelles. Moyennant ceci, ils concluent que, d'une façon générale, les cultures TH conduisent à une baisse de l'EIQ. Sur les cultures de soja, en données cumulées et corrigées, cette baisse atteint 26% (données USA). Des résultats du même ordre de grandeur sont obtenus pour le maïs. Dans le cas du coton, l'EIQ n'est réduit que de 6,2%. A noter que l'EIQ a bien baissé sur les premières années mais qu'il remonte depuis 2001 (Bonny, 2011; Brookes & Barfoot, 2011).

Dans les publications ou les travaux comparant cultures conventionnelles et cultures TH, le glyphosate est généralement utilisé en remplacement des autres herbicides. Se pose donc le problème de l'AMPA, son métabolite. Ce composé est persistant, il pourrait donc s'accumuler dans le sol puis finir par migrer dans les eaux souterraines, or il présente une toxicité supérieure à celle du glyphosate. Le travail de Mamy (2008) montre que de ce fait, le bénéfice environnemental de l'utilisation des cultures TH ayant recours au glyphosate se réduit lorsque l'on augmente la quantité des paramètres pris en compte.

En résumé, l'étude bibliographique réalisée par Mamy et al. (Mamy et al., 2008a) montre que les méthodes simples comme l'IFT ne permettent qu'une évaluation très limitée des risques. Elles donnent des indications sur l'intensité du recours aux pesticides, mais elles ne fournissent pas une évaluation des risques environnementaux (Calvet et al., 2005) et sont totalement déconnectées des propriétés des molécules et des milieux.

La caractérisation de la mobilité et de la persistance permet de tenir compte des caractéristiques des sols. Cependant, ces paramètres n'intègrent pas les variables agro-climatiques. Ils sont utiles dans la mesure où ils permettent de classer les polluants relativement les uns par rapport aux autres, et de classer les milieux selon leur vulnérabilité (Calvet et al., 2005) .

Les méthodes qualitatives telles que les indices (GUS) ou les indicateurs (I-Phy) considèrent quelques variables de l'environnement et donnent accès à un classement relatif de l'impact potentiel des pesticides sur certains compartiments de l'environnement. L'indice GUS permet de mettre en évidence l'effet du sol, mais reste peu précis car il est uniquement basé sur deux caractéristiques des pesticides (DT_{50} , K_{OC}) qui sont souvent connues

avec peu de précision, et il ne tient pas compte du transport des pesticides. L'indicateur I-Phy est basé sur une représentation très simplifiée des transferts, mais il permet d'intégrer certaines données agro-pédo-climatiques et techniques.

Les méthodes quantitatives nécessitent l'utilisation de modèles numériques. Elles conduisent à une estimation à long terme des flux et concentrations en pesticides dans l'environnement. Ces modèles prennent en compte la durée et la variabilité climatique et pédologique. Ils peuvent permettre d'identifier des sols ou systèmes de culture à risques. Les modèles présentent néanmoins des limites dues à la description des processus, à la connaissance des milieux et des limites relatives aux modalités de mise en œuvre des modèles. D'autre part, les prévisions de ces modèles concernant les évolutions à long terme des contaminations à des échelles larges restent encore soumises à des incertitudes importantes. Il existe par ailleurs très peu de données pour traiter la question de la part relative des pollutions ponctuelles et diffuses (Aubertot et al., 2005).

Les données et méthodes disponibles montrent que les cultures TH ont permis jusqu'à présent une réduction de l'impact environnemental calculé par l'indicateur EIQ.

4.5. Les résidus d'herbicides dans les végétaux

Yves Dessaux

La question des résidus de traitement phytosanitaires est une question centrale en agriculture, et au-delà, pour l'environnement et la santé. Conformément au cahier des charges, cette section ne traite que des résidus dans les végétaux, sans inclure de considérations toxicologiques, situés hors cadre de cette expertise.

Dans le cas des VTH, la question des résidus est également centrale car ces variétés sont, par définition et par destination, amenées à être soumises à un traitement herbicide. Compte tenu des mécanismes de tolérance, une hypothèse était que le devenir de ces molécules pourrait différer selon que l'on se trouve en présence d'une variété tolérante par détoxification (donc par métabolisme de l'herbicide) et ou d'une variété tolérante par résistance de cible. Cette hypothèse n'a pu être évaluée, car la question de l'accumulation des herbicides dans les végétaux traités (aussi appelée bioaccumulation) n'a pu faire l'objet d'une analyse bibliographique approfondie. La première raison est qu'il existe très peu de données issues de littérature scientifique sur ce sujet. En effet, la très grande majorité des travaux concernant les résidus d'herbicides, eux fort nombreux, ont porté soit sur la mise au point de techniques de détection, soit sur l'évaluation de ces résidus dans les ressources eau et sol. De plus, lorsque des résidus ont été recherchés sur feuilles ou sur graines, les végétaux cibles n'étaient pas systématiquement des variétés tolérantes aux herbicides. La deuxième raison est que les instances validant l'usage d'un herbicide sur une espèce cultivée disposent possiblement de ces données, mais qu'elles ne sont pas facilement accessibles, y compris à l'étranger auprès d'agences gouvernementales telles que l'EPA (*Environmental Protection Agency*) ou l'APHIS (*Animal and Plant Health Inspection Service*). En revanche, des données concernant les résidus d'herbicides présents dans différents types d'aliments sur leurs lieux de vente sont, elles, disponibles auprès de la FDA (*Food and Drug Administration*) aux USA, ou auprès des Ministères concernés en France. Ces données n'ont pas été exploitées car elles relèvent de considérations essentiellement toxicologiques qui dépassent le cadre de ce rapport.

En France, une partie des données relatives aux résidus d'herbicides dans les plantes, post-traitement, peut être trouvée auprès de l'AFSAA (Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments), devenue depuis l'ANSES (Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail). Cette agence fournit des avis relatifs à la teneur en pesticides des aliments, mais aussi à la mise sur le marché de ces molécules. Ces avis synthétisent les études confidentielles réalisées à ce sujet. L'accès direct aux études n'étant pas possible, l'expert ne peut garantir ni l'exactitude, ni l'exhaustivité des valeurs présentées ci-dessous. Par ailleurs, ces valeurs sont la résultante de plusieurs phénomènes, le premier étant la bioaccumulation au sens strict (c'est-à-dire l'internalisation de l'herbicide dans les tissus de la plante), le second la persistance de l'herbicide à la surface des végétaux où il peut subir une dégradation physique, chimique, ou biologique (voir Chapitre 4).

Enfin il est utile de préciser :

- que les avis cités ci-dessous par classe d'herbicides concernent l'usage d'herbicides sur une ou plusieurs variétés végétales, sans que ces variétés soient revendiquées comme tolérantes aux herbicides ;
- que les limites maximales de résidus (LMR) ne sont en aucun cas des normes toxicologiques. Pour conserver une cohérence avec les données présentées dans la section 2.1, les informations disponibles sur la bioaccumulation sont présentées ci-dessous par classe d'herbicides.

4.5.1. Examen des résidus détectés, par classe HRAC

4.5.1.1. Herbicide de classe A

Des études sur le riz ont été réalisées pour obtenir le renouvellement d'autorisation de mise sur le marché de préparations à base de cyhalofop-butyl. Le résidu dans le riz est défini comme la somme du cyhalofop-butyl et de ses acides libres, exprimée en cyhalofop-butyl. Les bonnes pratiques agricoles (BPA) revendiquées sur riz sont d'une application à la dose de 300 g/ha de cyhalofop-butyl, avec un délai avant récolte (DAR) de 90 jours. Dans les huit essais menés sur le riz, les niveaux de résidus mesurés sont restés inférieurs à 0,01 mg/kg, respectant la limite maximale de résidus (LMR) en vigueur de 0,02 mg/kg (Agence française de sécurité sanitaire des aliments, 2010b).

4.5.1.2. Herbicides de la classe B

En ce qui concerne les tolérances aux inhibiteurs d'ALS chez le colza, le soja et le tournesol, plusieurs avis de l'AFSSA sont disponibles. Ainsi, des recherches de résidus sur tournesol, conduites dans le nord et le sud de l'Europe, aboutissent à la caractérisation de niveaux d'imazamox maximaux inférieurs à 0,05 mg/kg dans les graines lors d'applications respectant les bonnes pratiques agricoles (BPA). Les BPA revendiquées permettent également de respecter la LMR de 0,05 mg/kg pour le soja (Agence française de sécurité sanitaire des aliments, 2009a).

En ce qui concerne les sulfonyle-urées, les niveaux de résidus de tribénuron-méthyle mesurés dans les graines de tournesol et la distribution des résultats dans les essais confirment que les BPA revendiquées sur tournesol permettent de respecter la LMR européenne en vigueur (Agence française de sécurité sanitaire des aliments, 2009b). Pour le metsulfuron-méthyle, les niveaux de résidus observés dans les grains de céréales au cours de huit études se sont établis à des valeurs inférieures à 0,003 mg/kg, respectant ainsi la LMR de 0,05 mg/kg. Des résultats identiques ont été obtenus pour le thifensulfuron-méthyle (Agence française de sécurité sanitaire des aliments, 2010a).

Pour le prosulfuron, l'AFSSA (Agence française de sécurité sanitaire des aliments, 2008a) indique que *"des études de métabolisme sur maïs ainsi que chez l'animal ont été évaluées dans le dossier européen [note : dossier d'AMM]. Une étude de résidus sur ces cultures montre qu'aucun résidu en quantité significative (> 0,01 mg/kg) n'est retrouvé dans ces cultures (cultures feuille, fruit ou racine). Le niveau de résidus obtenu dans ... [42 nouveaux essais] ... sur maïs est inférieur à la limite de quantification (0,02 mg/kg) et n'entraîne pas de dépassement de la limite maximale de résidus (LMR) européenne. Par conséquent, la répartition des niveaux de résidus dans les essais confirme que les bonnes pratiques agricoles proposées en France (15 g sa/ha – délai avant récolte (DAR) de 60 jours pour le fourrage de maïs, 90 jours pour les grains de maïs et 42 jours pour le maïs doux) assurent le respect de la LMR européenne de 0,02 mg/kg et l'usage est donc acceptable"*.

Dans le cas du nicosulfuron, six essais résidus ont été réalisés sur maïs (3 dans le nord et 3 dans le sud de l'Europe) en conformité avec les BPA (1 application à la dose de 60 g/ha et 1 application à la dose de 45 g/ha de nicosulfuron). Les résultats de ces essais montrent que ce type d'application permet de respecter la LMR du nicosulfuron de 0,1 mg/kg (Agence française de sécurité sanitaire des aliments, 2008b). Cependant, ce dossier précise que *"dans l'éventualité d'un arrêt prématuré de la culture, seule une céréale d'hiver peut être semée en remplacement car cet usage est couvert par l'usage maïs défendu dans la monographie du nicosulfuron. Aucune autre culture ne peut être semée avant le printemps suivant où les résidus dans le sol de nicosulfuron et de ses métabolites seront devenus inférieurs à 0,001 mg/kg"*.

4.5.1.3. Herbicides de la classe C

L'avis de l'AFSSA sur l'ioxynil (nitrile de la classe C3) indique que 18 essais, conduits dans le nord (8 essais) et dans le sud (10 essais) de l'Europe, ont été réalisés sur oignon, espèce naturellement résistante, conformément aux BPA, à savoir 1 application à la dose de 2,5 l/ha de préparation, soit 562,5 g/ha de substance active, avec un DAR de 7 jours. Cet avis indique que *"les niveaux de résidus mesurés dans l'oignon [...] confirment que les BPA revendiquées permettront de respecter la limite maximale de résidus (LMR) européenne de 0,2 mg/kg pour l'oignon"* (Agence française de sécurité sanitaire des aliments, 2009c). Des résultats analogues ont été obtenus avec l'oignon de printemps et le poireau, traités dans les mêmes conditions, et pour lesquels les résidus détectés sont inférieurs à la LMR européenne de 3 mg/kg.

Les travaux de Cessna (1984) portant sur les triticales au stade 3/4 feuilles traités par de l'octanoate de bromoxynil, à raison de 350 ou 420 g d'équivalent phénol/ha, ont montré la présence de résidus foliaires à la concentration de 5 mg/kg 24 heures après application. En revanche, aucune trace de résidus n'a pu être détectée 21 jours après traitement, suggérant une concentration inférieure à la limite de détection, soit 0,025 mg/kg, y compris au niveau des pailles et des graines (Cessna, 1984).

4.5.1.4. Herbicide de la classe G

L'AFSSA fait état d'études visant à évaluer les niveaux de résidus de glyphosate dans différentes espèces cultivées, en vue de l'obtention d'une autorisation de mise sur le marché de préparations à base de cet herbicide

(Agence française de sécurité sanitaire des aliments, 2007). Avec une utilisation à la dose de 2160 g/ha sur du blé et de l'orge, les résidus de glyphosate observés sur paille et dans les graines respectent des LMR déjà fixées pour ces cultures, à savoir 5 mg/kg pour le blé et 20 mg/kg pour l'orge, avec un DAR de 7 jours. L'étude des résidus sur cerise et pêche, avec du glyphosate appliqué à la dose de 4320 g/ha, a révélé que les résidus de glyphosate et de son principal métabolite AMPA étaient inférieurs à la limite de détection. Une absence de résidus quantifiables a également été notée sur des kiwis traités à deux reprises par du glyphosate aux doses de 1440 puis de 2880 g/ha 90 jours environ avant récolte. L'usage sur kiwis respecte donc la LMR européenne de 0,1 mg/kg pour sa culture (Anonyme, 2007).

Contrastant avec ces résultats, les travaux de Honegger *et al.* (1986) indiquent qu'une simple application foliaire de glyphosate sur soja (à la dose de 500 g/ha) peut résulter en une accumulation rapide (quelques heures) de 0,3 mM (soit environ 50 mg/kg) dans les tissus racinaires des plantes sensibles à l'herbicide. Ces valeurs sont par ailleurs susceptibles de variations locales ou annuelles. Ainsi, les résidus de glyphosate ont été dosés sur soja après applications aux doses de 450, 900 et 1700 kg/ha entre août et septembre, ce qui correspond à quatre stades de développement de la plante, sur quatre sites au Canada. D'une façon générale, les concentrations de glyphosate et d'AMPA, augmentent avec la concentration d'application et diminuent lorsque le traitement est appliqué aux stades les plus tardifs du développement. Selon les années, les concentrations en résidu glyphosate étaient inférieures à 1 mg/kg sur les quatre sites étudiés, ou se sont établies entre 1 et 19,7 mg/kg selon les sites (Cessna *et al.*, 2000). Une étude similaire menée en Argentine a permis de mettre en évidence des concentrations résiduelles de glyphosate atteignant 4,4 mg/kg dans les feuilles et 1,8 mg/kg dans les grains (Arregui *et al.*, 2004). D'autres auteurs confirment l'augmentation de la concentration du glyphosate et de l'AMPA lors d'application à haute dose, en comparaison d'application faite à des doses basses, mais indiquent que l'application à des stades tardifs conduit à une augmentation de la concentrations des résidus (Duke *et al.*, 2003).

4.5.1.5. Herbicide de la classe H

Des résidus de glufosinate ont été recherchés dans différents organes végétaux à la suite d'une application en post-levée, sur du maïs et du colza transgéniques tous deux tolérant à cet herbicide. Alors que 90% de l'herbicide appliqué ont été lavés par des pluies, 5 à 6% ont été métabolisés pour former du *N*-acetyl-L-glufosinate à 91% dans le colza et 67% dans le maïs, le reste étant constitué de métabolites résultant de la désamination du glufosinate. Ces résidus ont été retrouvés dans les différents organes de la plante sans exception, les plus fortes concentrations se trouvant dans les feuilles et les plus faibles dans les graines (0,07 à 0,3% pour le maïs, 0,4 à 0,6% dans le colza), sans que celles-ci excèdent les valeurs limites autorisées pour le glufosinate (Ruhland *et al.*, 2004).

4.5.1.6. Herbicide de la classe O

Quatorze essais résidus ont été menés sur céréales en respectant les BPA relatives au traitement par le 2,4-D, et une DAR de 90 jours pour le blé de printemps et d'hiver ainsi que pour l'orge d'hiver, et de 60 jours pour l'orge de printemps. Le niveau des résidus observé dans ces cas permet de respecter la LMR de 0,05 mg/kg (Agence française de sécurité sanitaire des aliments, 2008c). Sur maïs, et bien que les expérimentations aient été effectuées à des doses inférieures aux BPA (à savoir 1200 g/ha), l'AFSSA considère que "l'ensemble des essais sur maïs permet de proposer une LMR de 0,05 mg/kg conforme à la LMR fixée au niveau européen".

Les travaux d'Andersen *et al.* (2004), effectués sur deux sites différents aux USA, deux années différentes, ont porté sur du soja traité au stade 3 feuilles par des doses subléthales de 2,4D, soit un maximum de 112 g/ha (20% de la dose homologuée sur maïs aux USA, de 560 g/ha). A cette dose, les résidus foliaires mesurés après traitement font ressortir des concentrations de 2,4D variant de 35 à 60 mg/kg quelques heures après application, et de 4 à 18 mg/kg, 6 jours après traitement. Aucune trace de 2,4D au niveau foliaire n'est détectée après 24 jours.

En ce qui concerne le dicamba, l'AFSSA précise que "*13 essais résidus sur maïs (9 au nord et 4 au sud de l'Europe) ont été évalués lors de l'inscription du dicamba à l'annexe I de la directive 91/414/CEE. Le niveau de résidus dans le grain est inférieur à la limite de quantification (de 0,01 mg/kg ou 0,05 mg/kg suivant la méthode d'analyse). Pour l'ensilage, le niveau de résidu maximum est de 0,04 mg/kg*" (Agence française de sécurité sanitaire des aliments, 2009d). Ce même rapport indique que sept nouveaux essais ont été réalisés sur maïs en respectant les BPA (150 g sa /ha ; DAR de 60 jours pour le maïs fourrager, 90 pour le maïs grain) et ont conduit

à un niveau de résidus inférieur à la limite de quantification ($< 0,01$ mg/kg), ce qui permet de respecter la LMR européenne de 0,5 mg/kg. Selon les règlements européens, ces données sont extrapolables aux cultures de sorgho, millet et moha.

Par ailleurs, Andersen *et al.* (2004) ont également mesuré des concentrations de résidus foliaires de dicamba sur soja traité par des doses subléthales de cet herbicide, soit un maximum de 56 g/ha (10% de la dose homologuée sur maïs aux USA, de 560 g/ha). Dans ce cas, les résidus mesurés après traitement font ressortir des concentrations de dicamba variant de 21 à 26 mg/kg de soja quelques heures après application, de 7 à 18 mg/kg 6 jours après traitement, et de 2 à 7 mg/kg 12 jours après traitement. Aucune trace de dicamba au niveau foliaire n'est détectée après 48 jours.

4.5.2. Bilan de la section 4.5

La question des résidus d'herbicides intra-plante reste sans doute la section la moins documentée de ce chapitre. En effet, la plupart des documents analysés sont des avis de l'AFSSA relatifs à des demandes d'autorisation de mise sur le marché de produits phytosanitaires, dans lesquels ni les protocoles expérimentaux, ni les valeurs exactes des concentrations de résidus sont données. Curieusement, la littérature scientifique concernant les résidus d'herbicides dans les plantes est très peu fournie. En effet, la très grande majorité des travaux concernant les résidus d'herbicides ont porté, comme indiqué plus haut, soit sur la mise au point de techniques de détection, soit sur l'évaluation de ces résidus dans les ressources eau et sol. Il n'a donc pas été possible de trouver de références qui, par exemple, compareraient les concentrations de résidus d'herbicides détectées dans des variétés rendues tolérantes par expression d'une cible modifiée à celles détectées dans des variétés rendues tolérantes par expression d'une enzyme de détoxification. La seule caractéristique avérée concerne les variétés tolérantes au glyphosate, dans lesquelles, assez logiquement, cet herbicide s'accumule à des doses d'autant plus fortes les concentrations d'herbicide utilisées sont elles-mêmes élevées, et que l'application est tardive dans la saison. Ce qui précède conduit donc les experts à poser un diagnostic de lacune dans les connaissances relatives aux résidus d'herbicides dans les végétaux, et à leur évolution en fonction des différentes pratiques culturales.

4.6. Conclusions

Le devenir des herbicides dans les compartiments environnementaux est complexe. Il dépend de leur structure chimique, mais aussi des caractéristiques du milieu récepteur. Les paramètres sont multiples : aux paramètres physiques, chimiques et biologiques de l'environnement naturel s'ajoutent les facteurs climatiques, la période et le mode de traitement, la présence et la nature du couvert végétal.

Les données obtenues au laboratoire renseignent sur le comportement des herbicides dans l'eau, le sol et les systèmes eau-sédiment (durées de demi-vies et nature des métabolites) dans des conditions contrôlées de pH, de température, d'éclairement et sur des systèmes le plus souvent bien caractérisés. Les mesures de laboratoires s'appliquent à intégrer le maximum des paramètres susceptibles d'influencer les réactions, mais elles correspondent inévitablement à des situations particulières. On observe donc une certaine variabilité dans les résultats due à des différences dans les conditions expérimentales (par exemple, pH du sol ou des solutions, nature des constituants du sol, temps de l'expérimentation, avancement de la réaction...). Cela est tout à fait à l'image de la multitude des situations réelles. Les données de la littérature sont assez partielles et ne donnent pas une vue complète du devenir des 8 composés étudiés, 7 étant associés aujourd'hui à des VTH.

Les conclusions molécule par molécule sont les suivantes. Les tableaux 4-3 et 4-4 rassemblent les principales données sur la transformation et l'écotoxicité des composés.

- Le **tribénuron-méthyl** est majoritairement présent sous forme anionique dans le milieu naturel, ce qui favorise sa solubilité dans l'eau et sa mobilité. Il se transforme par hydrolyse en milieu neutre et acide et par hydrolyse et biodégradation en milieu basique. Trois principaux métabolites sont formés. Le tribénuron-méthyl est assez peu persistant, présentant la plus grande DT_{50} dans les systèmes eau-sédiment (30 jours) et la plus faible dans les eaux acides (1 jour). Ses métabolites sont plus persistants et plus fortement adsorbés sur le sol.

Les modèles numériques de simulation ne prévoient pas de contamination des eaux de surface et souterraines au tribénuron-méthyl supérieure à 0,1 µg/l. Les suivis de contamination des eaux confirment la faible concentration de tribénuron-méthyl dans les eaux de surface. Des données sur le suivi des métabolites en conditions réelles manquent. Le tribénuron-méthyl est assez toxique pour les plantes aquatiques et les algues et modérément toxique pour les abeilles.

- Le **chlorsulfuron** est très majoritairement présent sous forme anionique dans le milieu naturel, ce qui favorise sa solubilité dans l'eau et sa mobilité. Il s'hydrolyse en milieu acide. En milieu basique, la biodégradation est le processus majoritaire mais la DT_{50} devient très élevée. Sur le terrain, le chlorsulfuron n'est pas ou peu retrouvé dans les eaux de surface et souterraines. Quelle que soit la voie de dégradation, de nombreux métabolites sont formés. Ils ne sont pas suivis par les réseaux de surveillance. Le chlorsulfuron est très toxique pour les plantes aquatiques et les algues.

- La **cycloxydime** est majoritairement présente sous forme anionique dans le milieu naturel, ce qui favorise sa solubilité dans l'eau et sa mobilité. Elle absorbe le rayonnement solaire et est donc susceptible de se photolyser. Elle se transforme en de nombreux métabolites à la fois par hydrolyse en milieu acide, par biodégradation et par photolyse. La cycloxydime est peu persistante, présentant la plus grande DT_{50} dans les systèmes eau-sédiment (20 jours) et la plus faible dans les sols (<1 jour). Ses 2 principaux métabolites sont également peu persistants, avec des DT_{50} inférieures à 5 jours dans le sol (conditions réelles).

Le risque de retrouver la cycloxydime ou ses principaux métabolites à une concentration supérieure à 0,1 µg/l dans les eaux souterraines est faible. En revanche, dans le scénario "pire cas" et compte tenu des fortes doses d'application (600 g/ha), une concentration de CD de 6,5 µg/l dans les ruisseaux avoisinants pourrait être atteinte. Cette estimation ne prend pas en compte une éventuelle photolyse et est probablement pessimiste.

Des données sur le suivi de la cycloxydime et de ses métabolites en conditions réelles manquent.

- Le **bromoxynil** (sous sa forme phénolique) est majoritairement présent sous forme anionique dans le milieu naturel, ce qui favorise sa solubilité dans l'eau et sa mobilité. Il absorbe le rayonnement solaire et est donc susceptible de se photolyser. Les principaux métabolites de biodégradation et de photolyse sont identifiés. Le bromoxynil est peu persistant, présentant la plus grande DT_{50} dans les systèmes eau-sédiment (16 jours) et la

plus faible dans les sols (<1 jour). Ses 2 principaux métabolites sont également peu persistants, avec des DT_{50} inférieures à 5 jours dans le sol (conditions réelles).

Les données de terrain indiquent que le bromoxynil est peu retrouvé dans les eaux de surface et souterraines. Bien qu'assez peu volatil, le bromoxynil est mesuré dans l'air à des concentrations ne dépassant pas $0,1 \text{ ng/m}^3$. Des données sur le suivi de ses métabolites en conditions réelles manquent. Le bromoxynil est toxique pour de nombreux organismes dont les abeilles.

- Le **glufosinate** est un herbicide ionique, utilisé sous forme de sel d'ammonium. Il est assez mobile et subit une réaction de dégradation dans les sols avec formation de deux produits de dégradation principaux. Le glufosinate est résistant à l'hydrolyse et à la photolyse. La dégradation biologique est lente, avec formation de 5 produits de dégradation. Les études montrent un potentiel de contamination des eaux souterraines par un des produits de dégradation (l'acide 3-méthylphosphinopropionique).

- L'**imazamox** est un pesticide sous forme ionique en condition naturelle, pour lequel il n'existe quasiment aucune donnée accessible dans les revues internationales à comité de lecture. L'imazamox est stable à l'hydrolyse, subit une phototransformation assez efficace aboutissant à la formation de 4 produits de dégradation. La biodégradation de l'imazamox est faible. Nous n'avons trouvé aucune donnée sur sa présence dans les eaux en France. L'imazamox est modérément toxique pour les plantes aquatiques et les abeilles.

- Le **glyphosate** est lui aussi sous forme anionique. Sa mobilité varie beaucoup avec la nature du sol du fait, notamment, de sa capacité à former des complexes avec certains constituants et donc à s'immobiliser. Sa dégradation est essentiellement biologique et donne naissance à un seul produit très majoritaire, l'AMPA. Le glyphosate et son produit de dégradation AMPA sont régulièrement détectés dans les eaux superficielles à des doses quantifiables. Ceci est dû d'une part à l'importante utilisation du glyphosate qui est de loin l'herbicide le plus vendu en France et d'autre part à la relative stabilité de l'AMPA. Ils sont jusqu'à présent très peu détectés dans les eaux souterraines, mais il y a un risque d'accumulation de l'AMPA dans les sols pouvant conduire in fine à un lent transfert de cette molécule vers les nappes d'eau. La toxicité du glyphosate fait l'objet d'un débat.

- L'**atrazine** est un cas assez singulier. Bien que son usage soit interdit depuis 2003, cette molécule et ses principaux produits de dégradation sont encore retrouvés dans les eaux de surface et souterraines à des doses quantifiables. Il faut donc en déduire qu'elle s'est accumulée dans les sols desquels elle est extraite progressivement. Pourtant les données cinétiques conduisaient à une durée de vie de la molécule assez limitée. Le comportement de cette molécule n'a donc pas répondu aux prévisions, ce qui incite à la prudence sur ce type d'exercice.

Certaines lacunes sont identifiées : les données sont souvent obtenues sur les matières actives seules, non formulées et en l'absence d'autres produits phytosanitaires qui pourraient éventuellement interférer dans les phénomènes qui interviennent juste après la pulvérisation. La réactivité à la surface des feuilles (premier milieu récepteur) n'est pas considérée, alors que la photolyse peut y être rapide. Les études de devenir et d'écotoxicité des produits de dégradation sont très partielles et nécessiteraient d'être réellement approfondies. Les produits de dégradation mineurs ne sont pratiquement pas considérés alors qu'ils pourraient présenter une toxicité aiguë ou à long terme telles qu'ils induisent un réel danger pour les écosystèmes, même à faible concentration. D'une façon générale, l'écotoxicité se réduit à l'étude des impacts toxiques sur des organismes de référence, il serait nécessaire aussi d'étudier les effets de croissance ou de décroissance de populations à plus long terme.

Tableau 4-3. Données sur la rétention et la transformation

Molécule	Adsorption sur la matière organique (K _{oc} en ml/g)	DT ₅₀ mesurées en laboratoire			DT ₅₀ mesurées en champ	Produits identifiés Etude sur leurs propriétés
		sol	eau-sédiment	eau		
Tribénuron-méthyl	9,8 – 74	5-20 j	2-30 j	1-6 j	< 10 jours	Oui partielle
Chlorsulfuron	13 – 54	6,7-232 j	26 j	24 j à pH 5 stable à pH 7 ou plus	2,5-70 j fonction du sol	Oui partielle
Cycloxydime	59	< 1 j	20 j	Par photolyse < 1 j Par hydrolyse 8 j à pH 5 et > 172 j à pH 7 ou plus		Oui partielle
Bromoxynil	108-239	< 1 j	9,6-16 j	Par photolyse, < 10 h		Oui partielle
glufosinate	10 -1500	6-11 j	1,4-30 j	stable		Oui partielle
Imazamox	2 -374	12-207 j	61-154 j	Par photolyse, < 6,8 h	4-41 j	Oui partielle
Glyphosate	300 et 59000	valeur moyenne de 2 mois, mais peut être beaucoup plus long	12 j - 10 semaines	> 35 j par hydrolyse	1-130 j AMPA : 76-240 j	Oui AMPA
Atrazine	100	28-150 j	80 j	Par hydrolyse, 86 j	6-108 j	oui

Tableau 4-4. Données de toxicité sur des organismes de référence

Molécule	Plantes aquatiques	Algues	Invertébrés aquatiques	Poissons	Vers de terre	abeilles
Tribénuron-méthyl	0,0024-0,11 mg/l CE ₅₀ = 0,0056 mg/l <i>Lemna gibba</i>	CE ₅₀ =0,021 mg/l <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> *	CE ₅₀ 120 mg/l <i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ =738 mg/l <i>Oncorhynchus mykiss</i>	> 1000 mg/kg <i>Eisenia foetida</i>	DL ₅₀ >9,1 µg/abeille orale, >98,4 µg/abeille contact
Chlorsulfuron	CE ₅₀ =0,46 µg/l <i>Lemna gibba</i>	CE ₅₀ =50 µg/l <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	CE ₅₀ =371 mg/l <i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ =250 mg/l <i>Oncorhynchus mykiss</i>	> 750 mg/kg <i>Eisenia foetida</i>	DL ₅₀ > 25 µg/abeille
Cycloxydime		CE ₅₀ = 32 mg/l <i>Chlorella sp.</i>	CE ₅₀ =32 mg/l <i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ = 220 mg/l <i>Oncorhynchus mykiss</i>	> 500 mg/kg <i>Eisenia foetida</i>	
Bromoxynil phenol	CE ₅₀ =0,033 mg/l <i>Lemna gibba</i>	CE ₅₀ =0,65 mg/l <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	CE ₅₀ =12,5 mg/l <i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ =8,8 mg/l <i>Oncorhynchus mykiss</i>	45 mg/kg Espèce non indiquée	DL ₅₀ =5 µg/abeille orale DL ₅₀ =150 µg/abeille contact
Glufosinate-ammonium	CE ₅₀ = 1,47 mg/l <i>Lemna gibba</i>		CE ₅₀ =560-1000 mg/l <i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ = 7,5 mg/l <i>Americamysis bahia</i>	> 1000 mg/kg <i>Eisenia foetida</i>	DL ₅₀ > 600 µg/abeille orale DL ₅₀ > 345 µg/abeille contact
Imazamox	CE ₅₀ >0,011 mg/l <i>Lemna gibba</i> CE ₅₀ >0,037 mg/l <i>Raphidocelis subcapitata</i>	CE ₅₀ >0,037 mg/l <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	CE ₅₀ >122 mg/l <i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ >122 mg/l <i>Oncorhynchus mykiss</i>	> 900 mg/kg <i>Eisenia foetida</i>	DL ₅₀ > 40 µg/abeille orale DL ₅₀ > 58 µg/abeille contact
Glyphosate	CE ₅₀ = 12 mg/l <i>Lemna gibba</i>	CE ₅₀ = 4,4 mg/l <i>Scenedesmus sp.</i>	CE ₅₀ = 40 mg/l <i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ = 38 mg/l <i>Oncorhynchus mykiss</i> CL ₅₀ = 40 mg/l <i>Americamysis bahia</i>	> 480 mg/kg <i>Eisenia foetida</i>	DL ₅₀ > 100 µg/abeille orale DL ₅₀ > 100 µg/abeille contact

* *Pseudokirchneriella subcapitata* = ex. *Selenastrum capricornutum*

On peut s'attendre à retrouver dans les eaux de surface les herbicides très solubles dans l'eau et se transformant lentement car ils ont alors le temps de rejoindre les points d'eaux (glyphosate, chlorsulfuron, imazamox). Pour ce qui est de la contamination des eaux souterraines, les molécules les plus susceptibles de contaminer sont celles très solubles dans l'eau qui se transforment lentement et qui s'adsorbent peu sur la matière organique du sol (chlorsulfuron, imazamox, atrazine). Par ailleurs, on pourrait aussi s'attendre à retrouver dans les milieux aquatiques les produits de dégradation des herbicides se transformant vite, surtout si ces produits sont stables (AMPA, déséthyl-atrazine, un des produits de dégradation du glufosinate). Les mesures de contamination des eaux de surface et des eaux souterraines en France par les herbicides sont le plus souvent conformes aux données de laboratoire et aux prévisions.

- Le **tribénuron-méthyl**, le **chlorsulfuron**, le **bromoxynil** et le **glufosinate** sont peu détectés dans les eaux. Les très faibles quantités de tribénuron-méthyl et de chlorsulfuron utilisées jusqu'à présent expliquent que ces molécules soient peu retrouvées dans l'environnement.
- L'**imazamox** et la **cycloxydime** ne sont pas ou très peu suivis en France. Aux USA et au Brésil, l'imazéthapyr, autre herbicide de la famille des imidazolinones, est retrouvé dans les eaux de surface.
- Malgré son interdiction depuis 2003, l'**atrazine** et la **déséthyl-atrazine** font encore partie des molécules détectées dans les eaux de surface et des plus quantifiées dans les eaux souterraines. Les paramètres cinétiques ne prédisaient pas une aussi longue durée de vie dans l'environnement pour l'atrazine.
- Le **glyphosate** et son métabolite **AMPA** qui est stable sont très fréquemment détectés dans les eaux superficielles et font partie des molécules les plus quantifiées. Le glyphosate est de loin la molécule la plus vendue donc la plus utilisée, ce qui explique ce résultat.
- Bien qu'assez peu volatil, le **bromoxynil** est détecté dans l'air.

Pour la grande majorité des herbicides étudiés, les produits de transformation ne sont pas suivis, ce qui est aussi une lacune.

La contamination des différents compartiments environnementaux par les herbicides est un problème multiparamétrique dont l'étendue est difficile à prévoir avec certitude. Les méthodes de simulation existantes ont le mérite de donner des ordres de grandeur mais elles ont des limites. Elles sont basées sur des représentations simplifiées de l'environnement et ne rendent pas compte de la complexité du milieu réel. Sur le plan de la réactivité, seuls les phénomènes les plus classiques sont étudiés, les combinaisons de mécanismes de dégradation, les interactions potentielles entre polluants ou les effets d'adjuvants sont peu étudiés. En ce qui concerne la réactivité chimique, des interférences entre molécules pourraient avoir lieu conduisant par exemple à une modification des DT_{50} ou des photoproduits. Au niveau de la toxicité des effets synergiques ou au contraire antagonistes sont éventuellement possibles. Ceci constitue un vaste champ d'étude. Sur le plan de l'étoxicité, les informations ne sont également que très partielles. Elles ne concernent que les effets toxiques sur des organismes de référence. Il serait aussi utile d'examiner les effets à plus long terme sur la diversité des espèces, leur croissance et /ou leur décroissance. Il est certes plus difficile d'estimer les risques d'exposition chroniques à de faibles doses de polluants que les risques aigus à court terme sur de fortes expositions (Barr et al., 1999).

Enfin, les produits de dégradation ne sont pas assez pris en compte dans les évaluations. Abstraction faite de ces réserves, certaines molécules utilisées sur VTH, comme celles de la famille des imidazolinones et des cyclohexanediones, sont des herbicides très efficaces utilisés à plus faible concentration par traitement que les herbicides sur cultures conventionnelles. Etant données qu'elles sont notées comme présentant un EIQ du même ordre, elles conduisent jusqu'à présent à une diminution de l'impact environnemental. Signalons enfin que le comportement singulier de l'atrazine, herbicide lourdement utilisé par le passé, montre justement que le devenir n'est pas aussi prévisible que l'on pourrait le penser. Ce composé s'est accumulé de façon importante dans les sols du fait d'une utilisation massive et ne s'est pas comporté comme prévu. Ce cas d'école montre qu'il faut rester prudent en matière de prévision pour le cas d'un herbicide dont l'utilisation deviendrait importante.

Références bibliographiques citées

Sections 4.1 à 4.4

- Ahel M., Scully Jr F.E., Hoigné J., Giger W. (1994). Photochemical degradation of nonylphenol and nonylphenol polyethoxylates in natural waters. *Chemosphere* 28(7): 1361-1368.
- Anton F.A., Cuadra L.M., Gutierrez P., Laborda E., Laborda P. (1993). Degradational behavior of the pesticides glyphosate and diflufenburon in water. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 51(6): 881-888.
- Atkinson R., Guicherit R., Hites R.A., Palm W.U., Seiber J.N., De Voogt P. (1999). Transformations of pesticides in the atmosphere: A state of the art. *Water, Air, and Soil Pollution* 115(1-4): 219-243.
- Aubertot J.N., Barbier J.M., Carpentier A., Gril J.J., Guichard L., Lucas P., Savary S., Savini I., Voltz, (éditeurs) M. (2005). Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. Expertise scientifique collective, synthèse du rapport: 64 p.
- Barr D.B., J.R. Barr, W.J. Driskell, R.H. Hill, D.L. Ashley, D.L. Needham, S.L. Head, Sampson E.J. (1999). Strategies for biological monitoring of exposure for contemporary-use pesticides. *Toxicol Ind Health* 15: 168-179.
- Barriuso E., Houot S. (1996). Rapid mineralization of the s-triazine ring of atrazine in soils in relation to soil management. *Soil Biology and Biochemistry* 28(10-11): 1341-1348.
- Bartsch K., Tebbe C. (1989). Initial steps in the degradation of phosphinothricin (glufosinate) by soil bacteria. *Applied And Environmental Microbiology* 55: 711-716.
- Battaglin W.A., Furlong E.T., Burkhardt M.R., Peter C.J. (2000). Occurrence of sulfonylurea, sulfonamide, imidazolinone, and other herbicides in rivers, reservoirs and ground water in the Midwestern United States, 1998. *The Science of The Total Environment* 248(2-3): 123-133.
- Baxter J., Cummings S.P. (2008). The degradation of the herbicide bromoxynil and its impact on bacterial diversity in a top soil. *Journal of Applied Microbiology* 104(6): 1605-1616.
- Bazot S., Lebeau T. (2009). Effect of immobilization of a bacterial consortium on diuron dissipation and community dynamics. *Bioresource Technology* 100: 4257-4261.
- Bedos C., Cellier P., Calvet R., Barriuso E., Gabrielle B. (2002). Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. *Agronomie* 22(1): 21-33.
- Bedos C., Rousseau-Djabri M.F., Loubet B., Durand B., Flura D., Briand O., Barriuso E. (2010). Fungicide Volatilization Measurements: Inverse Modeling, Role of Vapor Pressure, and State of Foliar Residue. *Environmental Science & Technology* 44(7): 2522-2528.
- Berger B.M., Janowitz K., Menne H.J., Hoppe H.H. (1998). Comparative study on microbial and chemical transformation of eleven sulfonylurea herbicides in soil. *Zeitschrift Fur Pflanzenkrankheiten Und Pflanzenschutz-Journal of Plant Diseases and Protection* 105(6): 611-623.
- Bhattacharjee A.K., Dureja P. (2002). Light-induced transformation of tribenuron-methyl on glass, soil, and plant surface. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 37(2): 131-140.
- Bhattacharjee A.K., Dureja P. (1999). Light-induced transformations of tribenuron-methyl in aqueous solution. *Pesticide Science* 55(2): 183-188.
- Bockstaller C. (2004). Elaboration et utilisation des indicateurs. Exemple de I-Phy. Estimation des risques environnementaux des pesticides, (Barriuso E., ed.), INRA, Paris: 75-86.
- Bonny S. (2008). Les cultures transgéniques tolérantes à un herbicide permettent-elles de réduire l'usage des pesticides ? Le cas du soja et du maïs aux Etats-Unis. *Innovations agronomiques* 3: 193-212.
- Bonny S. (2011). Les cultures tolérantes à certains herbicides : adoption, impacts et développement d'adventices résistantes. In "Biotechnologies végétales : Environnement, alimentation, santé" Agnès Ricroch, Yvette Dattée et Marc Fellous (eds), Vuibert: 18 p
- Borggaard O.K., Gimsing A.L. (2008). Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. *Pest management science* 64(4): 441-56.

- Bottaro M., Frascarolo P., Gosetti F., Mazzucco E., Giatiotti V., Polati S., Pollici E., Piacentini L., Pavese G., Gennaro M.C. (2008). Hydrolytic and photoinduced degradation of tribenuron methyl studied by HPLC-DAD-MS/MS. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 19(8): 1221-1229.
- Brignon J.M. (2005). Nonylphenols et Ethoxylates, Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Ineris: 24 p. http://rsde.ineris.fr/fiches/fiche_nonylphenol.pdf
- Brookes G., Barfoot P. (2011). GM crops: global socio-economic and environmental impacts 1996-2009: 173p.
- Calvet R., Barriuso E., Benoit P., Bedos C., Charnay M.P., Y. C. Eds (2005). Les pesticides dans le sol. Conséquences agronomiques et environnementales., (Agricoles E.F., ed.), Paris, 637 p.
- Carabias-Martinez R, R. Rodriguez-Gonzalo, E. Fernandez-Laespada, Roman F.J.S.S. (2000). Evaluation of surface- and ground-water pollution due to herbicides in agricultural areas of Zamora and Salamanca (Spain). *Journal of Chromatography A* 869(1-2): 471-480.
- Carlisle S.M., Trevors J.T. (1988). Glyphosate in the environment. *Water, Air, and Soil Pollution* 39(3-4): 409-420.
- Carvalho G., Marques R, Lopes AR, Faria C, Noronha JP, Oehmen A, Nunes OC, MA. R. (2010). Biological treatment of propanil and 3,4-dichloroaniline: kinetic and microbiological characterisation. *Water research* 44: 4980-4991.
- Caselli M., Ponterini G., Vignali M. (2001). Irradiation-wavelength dependent photochemistry of the bichromophoric sulfonyleurea chlorsulfuron. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* 138(2): 129-137.
- Clark J.M., Kenna M.P. (2001). *Handbook of Pesticide Toxicology*: 203-241.
- COFRAC (2011). Comité Français d'ACréditation, <http://www.cofrac.fr>.
- Coquet Y., Barriuso E. (2002). Spatial variability of pesticide adsorption within the topsoil of a small agricultural catchment. *Agronomie* 22(4): 389-398.
- DASS (2009). Teneurs en pesticides des eaux souterraines et superficielles en Sarthe, données 2002-2007.: 53 p.
- Devers M., Rouard N., Martin-Laurent F. (2008). Fitness drift of an atrazine-degrading population under atrazine selection pressure. *Environmental Microbiology* 10(3): 676-684.
- EFSA (2004). Peer review of the pesticide risk assessment of tribénuron-méthyl, 15: 1-52.
- EFSA (2005). Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance glufosinate, 27: 1-81.
- EFSA (2008). Conclusion on the peer review of chlorsulfuron, EFSA Scientific Report, 201: 1-107.
- EFSA (2010). Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance cycloxydim, 8: 1-73.
- El Sebai T., Devers M., Lagacherie B., Rouard N., Soulas G., Martin-Laurent F. (2010). Diuron mineralisation in a Mediterranean vineyard soil: impact of moisture content and temperature. *Pest Management Science* 66(9): 988-995.
- Ermakova I.T., Kiseleva N.I., Shushkova T., Zharikov M., Zharikov G.A., Leontievsky A.A. (2010). Bioremediation of glyphosate-contaminated soils. *Applied Microbiology and Biotechnology* 88(2): 585-94.
- European Commission (2002a). Commission working document, Final version, Review report for the active substance Imazamox: 24 p.
- European Commission (2002b). European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General Directorate E - Food Safety: plant health, animal health and welfare, international questions E1 - Plant health. Review report for the active substance glyphosate: 56 p.
- European Commission (2004). Review report for the active substance bromoxynil-Appendix I, EU-Plant Health: 103p.
- Fairchild J.F., Ruessler D.S., Haverland P.S., Carlson A.R. (1997). Comparative Sensitivity of *Selenastrum capricornutum* and *Lemna minor* to Sixteen Herbicides. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 32(4): 353-357.
- Feng J.C., Thompson D.G. (1990). Fate of glyphosate in a Canadian forest watershed: 2. Persistence in foliage and soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 38(4): 1118-1125.
- Feng J.C., Thompson D.G., Reynolds P.E. (1990). Fate of glyphosate in a Canadian forest watershed: 1. Aquatic residues and off-target deposit assessment. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 38: 1110-1118.
- Grover R., Waite D.T., Cessna A.J., Nicholaichuk W., Irvin D.G., Kerr L.A., Best K. (1997). Magnitude and persistence of herbicide residues in farm dugouts and ponds in the Canadian prairies. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16(4): 638-643.

- Grunewald K., Schmidt W., Unger C., Hanschmann G. (2001). Behavior of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in soils and water of reservoir Radeburg II catchment (Saxony/Germany). *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde* 164(1): 65-70.
- Gu L.F., Jiang J.D., Li X.H., Ali S.W., Li S.P. (2007). Biodegradation of ethametsulfuron-methyl by *Pseudomonas* sp SW4 isolated from contaminated soil. *Current Microbiology* 55(5): 420-426.
- Gustafson D.I. (1989). GROUNDWATER UBIQUITY SCORE - A SIMPLE METHOD FOR ASSESSING PESTICIDE LEACHABILITY. *Environmental Toxicology and Chemistry* 8(4): 339-357.
- Harir M., Rommberger M., A. Gaspar, D. Martens, A. Kettrup, M. El Azzouzi, Schmitt-Kopplin P. (2007). Characterization of imazamox degradation by-products by using liquid chromatography mass spectrometry and high-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem* 389: 1459-1467.
- Hazen J. (2000). Adjuvant-terminology, classification and chemistry. *Weed technology* 14: 773.
- Hernando M., De Vettori S, Martínez Bueno MJ, AR. F.-A. (2007). Toxicity evaluation with *Vibrio fischeri* test of organic chemicals used in aquaculture. *Chemosphere* 68: 724-730.
- Hill B.D., Miller J.J., Harker K.N., Byers S.D., Inaba D.J., Zhang C. (2000). Estimating the relative leaching potential of herbicides in Alberta soils. *Water Quality Research Journal of Canada* 35(4): 693-710.
- Holtze M., Sorensen S., Sorensen J., Aamand J. (2008). Microbial degradation of the benzonitrile herbicides dichlobenil, bromoxynil and ioxynil in soil and subsurface environments--insights into degradation pathways, persistent metabolites and involved degrader organisms. *Environmental Pollution* 154: 155-168.
- Ibanez M., Pozo O. J., Sancho J. V., Lopez F. J., . H.F. (2005). Residue determination of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in water and soil samples by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1081: 145-155.
- James T.K., Holland P.T., Rahman A., Lu Y.R. (1999). Degradation of the sulfonylurea herbicides chlorsulfuron and triasulfuron in a high-organic-matter volcanic soil. *Weed Research* 39(2): 137-147.
- Junghans M., T. Backhaus, M. Faust, M. Scholze, Grimme L.H. (2003). Toxicity of Sulfonylurea Herbicides to the Green Alga *Scenedesmus vacuolatus*: Predictability of Combination Effects. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 71: 585-593.
- Karpouzias D.G., Singh B.K. (2006). Microbial degradation of organophosphorus xenobiotics: metabolic pathways and molecular basis. *Advances in microbial physiology* 51: 119-85.
- Konstantinou I.K., Zarkadis A. K., A. A.T. (2001). Photodegradation of Selected Herbicides in Various Natural Waters and Soils under Environmental Conditions. *J. Environ. Qual.* 30: 121-130.
- Kotoulasyka E., Eleftherohorinos I.G., Gagianas A.A., Sficas A.G. (1993). Phytotoxicity and persistence of chlorsulfuron, metsulfuronmethyl, triasulfuron and tribenuron-methyl in 3 soils. *Weed Research* 33(5): 355-367.
- Kreuger J., Adielsson S. (2008). Monitoring of sulfonylurea herbicides in stream water draining intensively cultivated areas in southern Sweden during a 9-year period (1998-2006). *Ekohydrologi* 103: 51 p.
- Lickfeldt D.W., Branham B.E. (1995). SORPTION OF NONIONIC ORGANIC-COMPOUNDS BY KENTUCKY BLUEGRASS LEAVES AND THATCH. *Journal of Environmental Quality* 24(5): 980-985.
- Linders J., Mensink H., Stephenson G., Wauchope D., Racke K. (2000). Foliar interception and retention values after pesticide application. A proposal for standardized values for environmental risk assessment. *Pure and Applied Chemistry* 72(11): 2199-2218.
- Lund-Hoie K., Friestad H.O. (1986). Photodegradation of the herbicide glyphosate in water. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 36(5): 723-729.
- Ma J.P., Wang Z., Lu P., Wang H.J., Waseem Ali S., Li S.P., Huang X. (2009). Biodegradation of the sulfonylurea herbicide chlorimuron-ethyl by the strain *Pseudomonas* sp. LW3. *FEMS Microbiology Letters* 296(2): 203-9.
- Machado F., Collin L., Boule P. (1995). PHOTOLYSIS OF BROMOXYNIL (3,5-DIBROMO-4-HYDROXYBENZONITRILE) IN AQUEOUS-SOLUTION. *Pesticide Science* 45(2): 107-110.
- Mamy L. (2004). Comparaison des impacts environnementaux des herbicides à large spectre et des herbicides sélectifs: caractérisation de leur devenir dans le sol et modélisation. Thèse de Doctorat, Institut National Agronomique Paris-Grignon, 333 p
- Mamy L., Barriuso E. (2005). Glyphosate adsorption in soils compared to herbicides replaced with the introduction of glyphosate resistant crops. *Chemosphere* 61(6): 844-855.

- Mamy L., Barriuso E., Gabrielle B. (2008a). Evaluer les risques environnementaux des pesticides. Exemple du désherbage des cultures résistantes ou non au glyphosate. *Innovations Agronomiques* 3: 121-143.
- Mamy L., Gabrielle B., Barriuso E. (2008b). Measurement and modelling of glyphosate fate compared with that of herbicides replaced as a result of the introduction of glyphosate-resistant oilseed rape. *Pest Management Science* 64(3): 262-275.
- Mann R., Bidwell J. (1999). The toxicity of glyphosate and several glyphosate formulations to four species of southwestern Australian frogs. *Arch Environ Contain Toxicol* 36: 193-199
- McCarty L.S., Borgert C.J. (2006). Review of the toxicity of chemical mixtures: Theory, policy, and regulatory practice. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 45(2): 119-143.
- Miller J.J., Foroud N., Hill B.D., Lindwall C.W. (1995). HERBICIDES IN SURFACE RUNOFF AND GROUNDWATER UNDER SURFACE IRRIGATION IN SOUTHERN ALBERTA. *Canadian Journal of Soil Science* 75(1): 145-148.
- Nomura N.S., Hilton H.W. (1977). The adsorption and degradation of glyphosate in five Hawaiian sugarcane soils. *Weed Research* 17: 113-121.
- Nyström B., Björnsäter B., Blanck H. (1999). Effects of sulfonylurea herbicides on non-target aquatic micro-organisms: Growth inhibition of micro-algae and short-term inhibition of adenine and thymidine incorporation in periphyton communities. *Aquatic Toxicology* 47(1): 9-22.
- ONEMA (2010). Base nationale des données de ventes des distributeurs (BNV-d)
- Pampulha M., Oliveira A. (2006). Impact of an herbicide combination of bromoxynil and prosulfuron on soil microorganisms. *Curr Microbiol* 53: 238-243.
- Pampulha ME, Ferreira MA & Oliveira A (2007) Effects of a phosphinothricin based herbicide on selected groups of soil microorganisms. *J Basic Microbiol* 47: 325-331.
- Pingault N. (2007). Améliorer la qualité de l'eau :Un indicateur pour favoriser une utilisation durable des produits phytosanitaires. Atelier OCDE, 19 – 21 mars 2007, Washington, MINISTERE DE L'AGRICULTURE ET DE LA PÊCHE: 10p.
- Ralebitso RK, Senior E, van Verseveld HW (2002) Microbial aspects of atrazine degradation in natural environments. *Biodegradation* 13:11–19
- Reus J., Leendertse P., Bockstaller C., Fomsgaard I., Gutsche V., Lewis K., Nilsson C., Pussemier L., Trevisan M., van der Werf H., Alfarroba F., Blumel S., Isart J., McGrath D., Seppala T. (2002). Comparison and evaluation of eight pesticide environmental risk indicators developed in Europe and recommendations for future use. *Agriculture Ecosystems & Environment* 90(2): 177-187.
- Riise G. (1994). ASSOCIATION OF TRIBENURON-METHYL WITH COLLOIDAL AND PARTICULATE MATERIALS. *Science of The Total Environment* 152(1): 91-99.
- Roberts T.R., David H.H. (1998). Part one. Herbicides and Plant growth regulators, *Metabolic pathways of agrochemicals*, (Roberts T., ed.), Royal Society of Chemistry.
- Roy D.N., Konar S.K., Banerjee S., Charles D.A., Thompson D.G., Prasad R. (1989). PERSISTENCE, MOVEMENT, AND DEGRADATION OF GLYPHOSATE IN SELECTED CANADIAN BOREAL FOREST SOILS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 37(2): 437-440.
- Rueppel M.L., Brightwell B.B., Schaefer J., Marvel J.T. (1977). METABOLISM AND DEGRADATION OF GLYPHOSATE IN SOIL AND WATER. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 25(3): 517-528.
- Sarmah A.K., Kookana R.S., Alston A.M. (1998). Fate and behaviour of triasulfuron, metsulfuron-methyl, and chlorsulfuron in the Australian soil environment: A review. *Australian Journal of Agricultural Research* 49(5): 775-790.
- Sarmah A.K., Kookana R.S., Alston A.M. (1999). Degradation of chlorsulfuron and triasulfuron in alkaline soils under laboratory conditions. *Weed Research* 39(2): 83-94.
- Sarmah A.K., Kookana R.S., Duffy M.J., Alston A.M., Harch B.D. (2000). Hydrolysis of triasulfuron, metsulfuron-methyl and chlorsulfuron in alkaline soil and aqueous solutions. *Pest Management Science* 56(5): 463-471.
- Schiavon M. (1980). Contribution à l'étude du mouvement et de la dégradation de l'atrazine dans deux sols agricoles drainés. Interaction matière organique-pesticide. Thèse de Doctorat, Université de Nancy : INPL, 193p.
- Si Y, Wang S, Zhou J, Hua R & Zhou D (2005) Leaching and degradation of ethametsulfuron-methyl in soil. *Chemosphere* 60: 601-609.
- SOeS (2010). Service de l'observation et des statistiques-Les pesticides dans les milieux aquatiques ; données 2007.

- Souza Caldas S., R. Zanella, Primel E.G. (2011). Risk Estimate of Water Contamination and Occurrence of Pesticides in the South of Brazil, *Herbicide and environment*: 471-493.
- Spliid N.H., Køppen B. (1998). Occurrence of pesticides in Danish shallow ground water. *Chemosphere* 37(7): 1307-1316.
- Strek H.J. (1998a). Fate of chlorsulfuron in the environment. 1. Laboratory evaluations. *Pesticide Science* 53(1): 29-51.
- Strek H.J. (1998b). Fate of chlorsulfuron in the environment. 2. Field evaluations. *Pesticide Science* 53(1): 52-70.
- Tao L., Yang H. (2011). Fluroxypyr biodegradation in soils by multiple factors. *Environmental monitoring and assessment*. 175: 227-238.
- Ter Halle A., Wiszniowski J., Richard C. (2007). Phototransformation of pesticides on plant leaves: the case of sulcotrione. *Communications in agricultural and applied biological sciences* 72(2): 45-52.
- University of Hertfordshire (2011). Atrazine (REF: G 30027). In "Pesticide Properties DataBase (PPDB)". <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/fr/index.htm>
- University of Hertfordshire (2011). Bromoxynil (Ref: ENT 20852). In "Pesticide Properties DataBase (PPDB)". <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/fr/index.htm>
- University of Hertfordshire (2011). Chlorsulfuron (Ref: DPX 4189). In "Pesticide Properties DataBase (PPDB)". <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/fr/index.htm>
- University of Hertfordshire (2011). Cycloxydime (Ref: BAS 517H). In "Pesticide Properties DataBase (PPDB)". <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/fr/index.htm>
- University of Hertfordshire (2011). Glufosinate (Ref: HOE 39866). In "Pesticide Properties DataBase (PPDB)". <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/fr/index.htm>
- University of Hertfordshire (2011). Glyphosate (Ref: MON 0573). In "Pesticide Properties DataBase (PPDB)". <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/fr/index.htm>
- University of Hertfordshire (2011). Imazamox (Ref: BAS 720H). In "Pesticide Properties DataBase (PPDB)". <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/fr/index.htm>
- University of Hertfordshire (2011). Tribenuron-methyle (Ref: DPX L5300). In "Pesticide Properties DataBase (PPDB)". <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/fr/index.htm>
- Van der Werf H.M.G., Zimmer C. (1998). An indicator of pesticide environmental impact based on a fuzzy expert system. *Chemosphere* 36: 2225-2249.
- Vera M., L. Lagomarsino L, M. Sylvester, G.L. Pérez , P. Rodríguez , H. Mugni, R.Sinistro, M. Ferraro, C. Bonetto, H. Zagarese, Pizarro H. (2010). New evidences of Roundup (glyphosate formulation) impact on the periphyton community and the water quality of freshwater ecosystems. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 19: 710-721.
- Wackett L.P., Sadowsky M.J., Martinez B., Shapir N. (2002). Biodegradation of atrazine and related s-triazine compounds: from enzymes to field studies. *Applied Microbiology and Biotechnology* 58(1): 39-45.
- Wang X, Liu X, Wang H & Dong Q (2007) Utilization and degradation of imazaquin by a naturally occurring isolate of *Arthrobacter crystallopoietes*. *Chemosphere* 67: 2156-2162.
- Yao Y., Tuduri L., Harner T., Blanchard P., Waite D., Poissant L., Murphy C., Belzer W., Aulagnier F., Li Y.F., Sverko E. (2006). Spatial and temporal distribution of pesticide air concentrations in Canadian agricultural regions. *Atmospheric Environment* 40(23): 4339-4351.
- Yun C., H. Hasegawa, H. Nanamiya, T Terakawa, Tozawa Y. (2009). Novel bacterial N-acetyltransferase gene for herbicide detoxification in land plants and selection maker in plant transformation. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry* 73: 1000-1006.
- Zamy C., Mazellier P., Legube B. (2004). Hydrolysis and photolysis of two organophosphorus pesticides in dilute aqueous solutions: Kinetics and by products. *Journal Europeen d'Hydrologie* 35(1): 47-58.

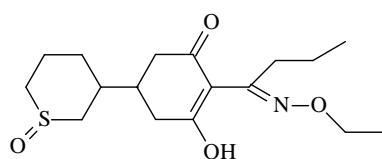
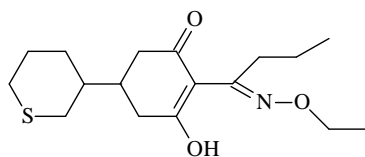
Section 4.5

Agence française de sécurité sanitaire des aliments (2007). Avis relatif à une demande d'autorisation de mise sur le marché de la préparation à base de glyphosate, destinée au traitement des zones agricoles (Freeland) produite par la société Dow Agrosiences, AFSSA, AMM n°2000305.

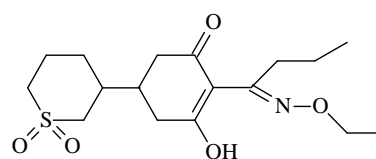
- Agence française de sécurité sanitaire des aliments (2008a). Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à une demande d'autorisation de mise sur le marché de la préparation PEAK, à base de prosulfuron, produite par la société SYNGENTA AGRO S.A.S, AFSSA, dossier n° 2007-3800.
- Agence française de sécurité sanitaire des aliments (2008b). Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à une demande d'autorisation de mise sur le marché de la préparation NISSHIN PREMIUM 6 OD à base de nicosulfuron, produite par la société ISK Biosciences Europe S.A, AFSSA, dossier n° 2007-0152.
- Agence française de sécurité sanitaire des aliments (2008c). Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à une demande d'autorisation de mise sur le marché de la préparation U46D à base de 2,4-D, produite par la société NUFARM SAS. Afssa, dossier 2006-0103- U46D, AFSSA, AMM n° 6500402.
- Agence française de sécurité sanitaire des aliments (2009a). Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à une demande d'autorisation de mise sur le marché de la préparation PULSAR 40 à base d'imazamox, de la société BASF AGRO S.A.S, AFSSA, dossier n° 2008-0026.
- Agence française de sécurité sanitaire des aliments (2009b). Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à une demande d'autorisation de mise sur le marché de la préparation de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à une demande d'extension d'usage majeur pour la préparation EXPRESS SX à base de tribénuron-méthyle, de la société DuPont Solutions (France), AFSSA, dossier n° 2008-0624.
- Agence française de sécurité sanitaire des aliments (2009d). Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à une demande d'autorisation de mise sur le marché de la préparation CASPER à base de prosulfuron et de dicamba, produite par la société SYNGENTA AGRO S.A.S, AFSSA, dossier n° 2007-4222.
- Agence française de sécurité sanitaire des aliments (2009c). Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à une demande d'autorisation de mise sur le marché de la préparation TOTRIL, à base d'ioxynil, de la société Bayer CropScience France, AFSSA, dossier n°2007-1341, AMM n° 7000391.
- Agence française de sécurité sanitaire des aliments (2010a). Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à une demande d'autorisation de mise sur le marché de la préparation ALLIE DUO à base de metsulfuron-méthyl et de thifensulfuron-méthyl, de la société DuPont Solutions (France) S.A.S, AFSSA, dossier n° 2007-0409.
- Agence française de sécurité sanitaire des aliments (2010b). Avis de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à une demande de renouvellement d'autorisation de mise sur le marché pour la préparation CLINCHER, à base de cyhalofop-butyl de la société DOW AGROSCIENCES S.A.S, AFSSA, AMM n° 9900114, dossier n° 2007-4433.
- Andersen S.M., Clay S.A., Wrage L.J., Matthees D. (2004). Soybean foliage residues of dicamba and 2,4-D and correlation to application rates and yield. *Agronomy Journal* 96(3): 750-760.
- Arregui M.C., Lenardon A., Sanchez D., Maitre M.I., Scotta R., Enrique S. (2004). Monitoring glyphosate residues in transgenic glyphosate-resistant soybean. *Pest Management Science* 60(2): 163-166.
- Cessna A.J. (1994). Residues of the herbicides MCPA and bromoxynil in postemergence-treated triticale (x-triticosecale). *Weed Technology* 8(3): 586-590.
- Cessna A.J., Darwent A.L., Townley-Smith L., Harker K.N., Kirkland K.J. (2000). Residues of glyphosate and its metabolite AMPA in canola seed following preharvest applications. *Canadian Journal of Plant Science* 80(2): 425-431.
- Duke S.O., Rimando A.M., Pace P.F., Reddy K.N., Smeda R.J. (2003). Isoflavone, glyphosate, and aminomethylphosphonic acid levels in seeds of glyphosate-treated, glyphosate-resistant soybean. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51(1): 340-344.
- Honegger J.L., Brooks J.M., Anderson E.J., Porter C.A. (1986). Glyphosate transport in plants. In *Phloem transport*, (Cronshaw J., ed.), Liss, New-York: 609-618.
- Ruhland M., Engelhardt G., Pawlizki K. (2004). Distribution and metabolism of D/L-, L- and D-glufosinate in transgenic, glufosinate-tolerant crops of maize (*Zea mays* L ssp *mays*) and oilseed rape (*Brassica napus* L var *napus*)(dagger). *Pest Management Science* 60(7): 691-696.

Annexe : Les substances actives étudiées et leurs produits de dégradation

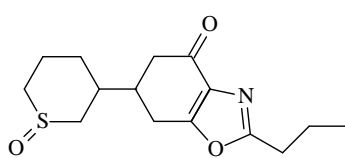
Cycloxydime (classe A)



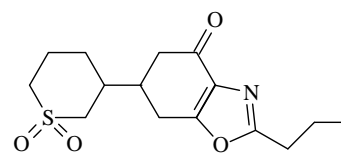
CD1



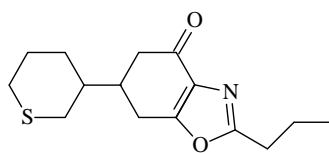
CD2



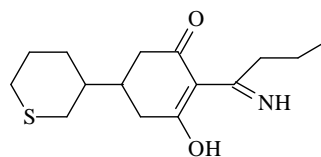
CD3



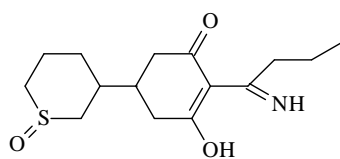
CD4



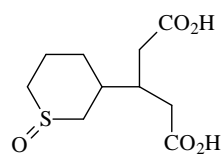
CD5



CD6

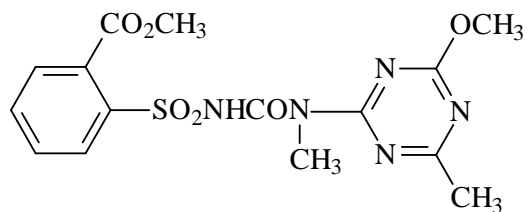


CD7

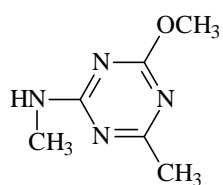
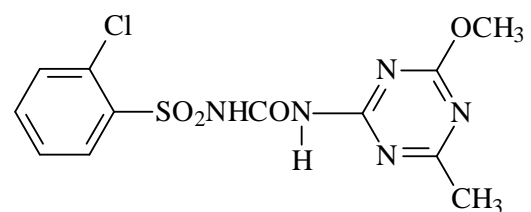


CD8

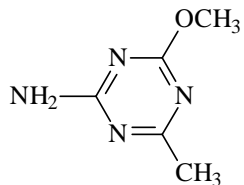
Tribénuron-méthyl (classe B – sulfonyl-urées)



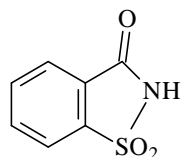
Chlorsulfuron (classe B – sulfonyl-urées)



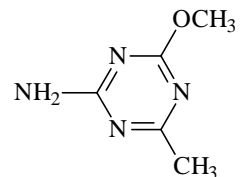
TM1



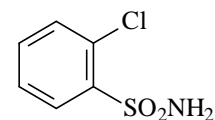
TM2



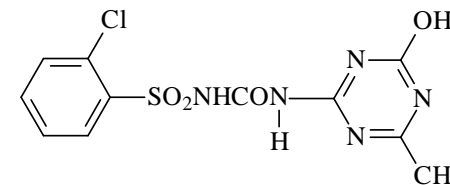
TM3



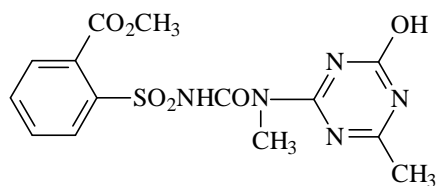
CS1



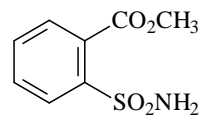
CS2



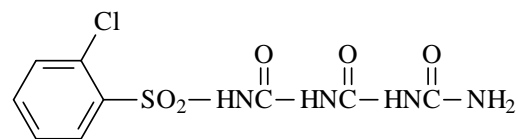
CS3



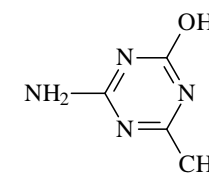
TM4



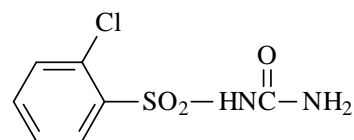
TM5



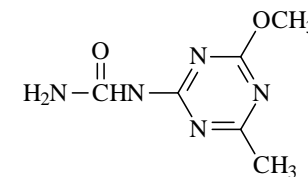
CS4



CS5

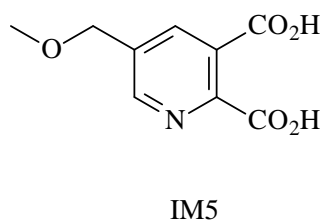
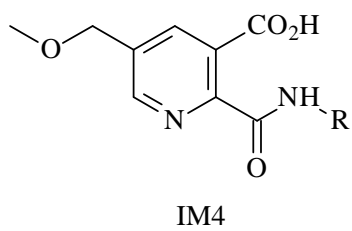
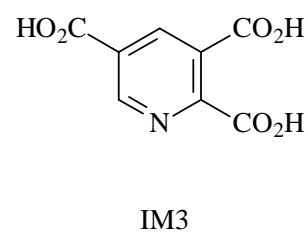
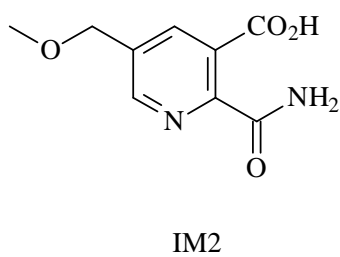
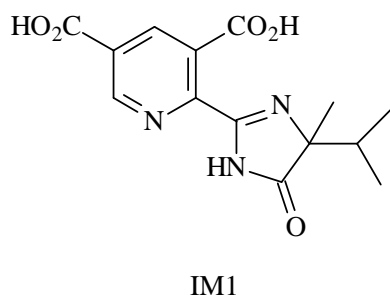
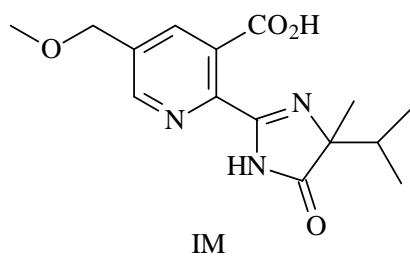


CS6

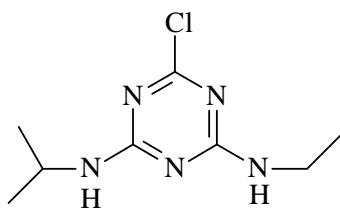


CS7

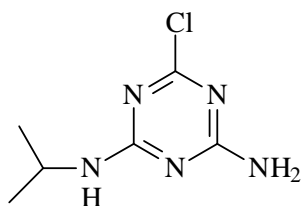
Imazamox (classe B – imidazolinones)



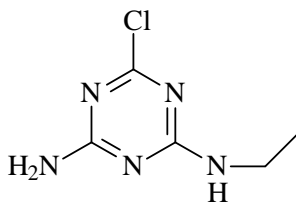
Atrazine (classe C1)



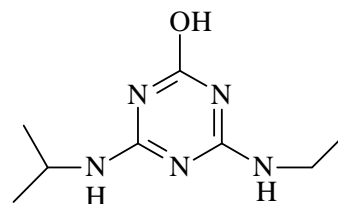
Atrazine



déséthyl-atrazine

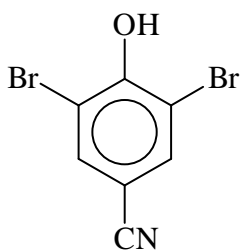


déisopropyl-atrazine

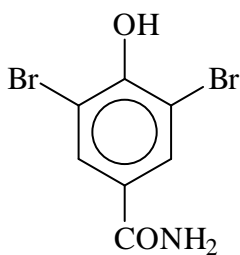


hydroxy-atrazine

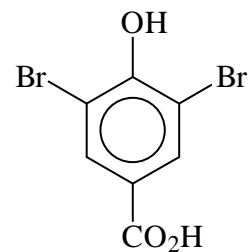
Bromoxynil (classe C3)



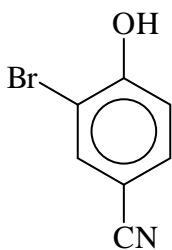
BX



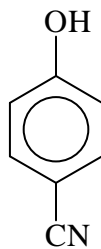
BX1



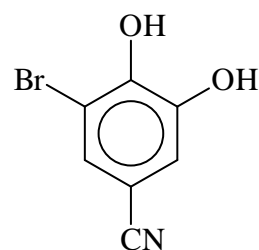
BX2



BX3

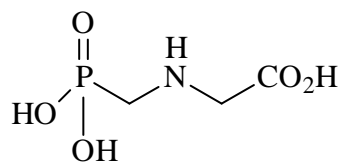


BX4

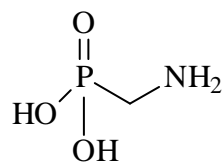


BX5

Glyphosate (classe G)

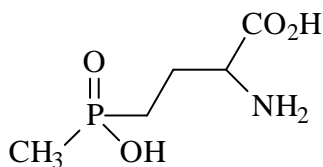


GP

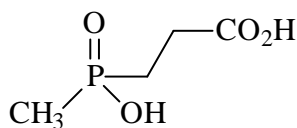


AMPA

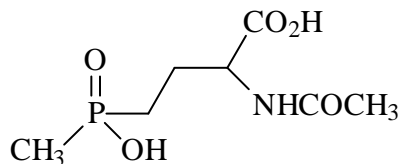
Glufosinate (classe H)



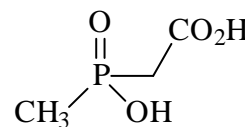
Glu



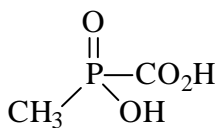
MPP



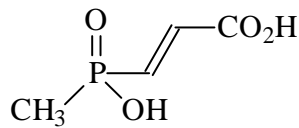
NAG



MPA



MPF



MPA2