

Maisons-Alfort, le 24 mars 2009

## AVIS

LA DIRECTRICE GENERALE

**de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments  
relatif à une demande d'autorisation de mise sur le marché de la préparation  
adjuvante CARBO 3S, à base de triéthanolamine et de copolymère d'oxyde  
d'éthylène et d'oxyde de propylène, produite par la société CARBUR'ARC**

L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments (Afssa) a accusé réception d'une demande d'autorisation de mise sur le marché pour la préparation adjuvante CARBO 3S, produite par la société CARBUR'ARC, pour laquelle, conformément à l'article L.253-4 du code rural, l'avis de l'Afssa relatif à l'évaluation des risques sanitaires et de l'efficacité de cette préparation est requis.

Le présent avis porte sur la préparation adjuvante CARBO 3S à base de triéthanolamine et de copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, destinée à favoriser l'étalement et la persistance des bouillies herbicides sur le végétal, améliorant ainsi l'efficacité des produits.

Il est fondé sur l'examen du dossier déposé pour cette préparation. Les risques consécutifs à l'emploi de la préparation adjuvante en combinaison avec une préparation herbicide n'ont pas été évalués.

La préparation adjuvante CARBO 3S étant destinée à être mélangée avec un certain nombre de préparations phytopharmaceutiques, les caractéristiques de la préparation adjuvante (étalement, persistance, amélioration de la pénétration) sont de nature à modifier certaines des propriétés des préparations avec lesquelles elle sera associée. Dans ce cadre, il conviendra de prêter une attention particulière aux points suivants :

- les propriétés physico-chimiques de la bouillie ;
- les risques pour l'opérateur ;
- le respect de la limite maximale en résidus (LMR) fixée pour la préparation phytopharmaceutique associée ;
- les risques pour les organismes les plus sensibles de l'environnement.

En conséquence,

- le port de gants et d'un vêtement de protection est préconisé, aussi bien pour l'opérateur que pour le travailleur, afin de minimiser le risque d'exposition aux substances actives associées ;
- il est de la responsabilité de l'utilisateur de prendre toutes les mesures qu'il jugera nécessaires (comme par exemple l'allongement du délai avant récolte) afin que le niveau de résidus dans les parties récoltées soit conforme aux Limites Maximales de Résidus<sup>1</sup> en vigueur.

***Après évaluation de la demande, réalisée par la Direction du végétal et de l'environnement avec l'accord d'un groupe d'experts du Comité d'experts spécialisé "Produits phytosanitaires : substances et préparations chimiques", l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments émet l'avis suivant.***

<sup>1</sup> Règlement (CE) n°396/2005 du Parlement européen et du Conseil du 23 février 2005, concernant les limites maximales applicables aux résidus de pesticides présents dans ou sur les denrées alimentaires et les aliments pour animaux d'origine végétale et animale et modifiant la directive 91/414/CEE du Conseil (JOCE du 16/03/2005) et règlements modifiant ses annexes II, III et IV relatives aux limites maximales applicables aux résidus des produits figurant à son annexe I.

**CONSIDERANT L'IDENTITE DE LA PREPARATION**

CARBO 3S est une préparation adjuvante se présentant sous la forme d'un concentré émulsionnable (EC) contenant 107 g/L de triéthanolamine (pureté 99 %) et de 21,4 g/L de copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (pureté 99 %), à ajouter à la bouillie de pulvérisation. Les usages demandés sont mentionnés à l'annexe 1.

**CONSIDERANT LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET LES METHODES D'ANALYSES**

La préparation adjuvante CARBO 3S ne présente pas de propriété explosive, ni comburante. Elle est classée inflammable (R10), mais n'est pas auto-inflammable (pas d'auto-inflammabilité observée jusqu'à 584 °C). Les propriétés techniques de la préparation adjuvante ont été jugées acceptables. Les études de stabilité au stockage pendant 14 jours à 54 °C et à basse température montrent que la préparation est stable dans ces conditions. Il conviendra de fournir une étude de stabilité de la préparation adjuvante après un stockage de 2 ans à température ambiante.

La compatibilité physique et chimique de CARBO 3S avec les herbicides potentiellement utilisés dans les cultures est démontrée.

Une méthode d'analyse pour la détermination de la substance active adjuvante, triéthanolamine, dans la préparation adjuvante est validée. Aucune méthode d'analyse n'est nécessaire pour la détermination des résidus dans les plantes, les denrées d'origine animale, le sol, l'eau et l'air.

**CONSIDERANT LES PROPRIETES TOXICOLOGIQUES**

Les études réalisées avec la préparation CARBO 3S donnent les résultats suivants :

- DL50<sup>2</sup> par voie orale chez le rat supérieure à 2000 mg/kg p.c. ;
- DL50 par voie cutanée chez le rat supérieure à 2000 mg/kg p.c. ;
- Corrosif pour la peau chez le lapin ;
- Non sensibilisant chez le cobaye.

La classification de la préparation, déterminée au regard de ces résultats expérimentaux, de la classification des substances actives et des formulants ainsi que de leur teneur dans la préparation, figure à la fin de l'avis.

**Une Dose Journalière Admissible<sup>3</sup> (DJA) et un niveau acceptable d'exposition de l'opérateur<sup>4</sup> (AOEL) ont été proposées à 0,39 mg/kg p.c.<sup>5</sup>/j pour la triéthanolamine (TEA).** Cette valeur se fonde sur la dose de référence proposée par le NSF<sup>6</sup> (NSF international, 2007) : une BMDL<sub>10</sub><sup>7</sup> de 117 mg/kg a été dérivée d'une étude 2 ans par voie orale (eau de boisson) chez le rat, reprise par l'IARC<sup>8</sup> (2000), avec pour effet critique une augmentation de la taille et des modifications histopathologiques des reins (néphropathie et minéralisation). A cette BMDL<sub>10</sub> a été appliqué un facteur de sécurité de 300.

<sup>2</sup> 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.

<sup>3</sup> DJA : La dose journalière admissible (DJA) d'un produit chimique est une estimation de la quantité de substance active présente dans les aliments ou l'eau de boisson qui peut être ingérée tous les jours pendant la vie entière, sans risque appréciable pour la santé du consommateur, compte tenu de tous les facteurs connus au moment de l'évaluation. Elle est exprimée en milligrammes de substance chimique par kilogramme de poids corporel (OMS, 1997).

<sup>4</sup> AOEL : (Acceptable Operator Exposure Level ou niveaux acceptables d'exposition pour l'opérateur) est la quantité maximum de substance active à laquelle l'opérateur peut être exposé quotidiennement, sans effet dangereux pour sa santé.

<sup>5</sup> p.c. : poids corporel.

<sup>6</sup> Le document du NSF International concernant le risque toxicologique par voie orale de la triéthanolamine a été validé par le "NSF Health Advisory Board" qui compte parmi ses membres des représentants des organismes suivants : US-EPA, Toxicology Excellence for Risk Assessment (TERA), Health Canada, Department of Toxic Substances Control from State of California.

<sup>7</sup> BMDL<sub>10</sub> : Benchmark Dose, dose pour laquelle 10 % de l'effet statistique est obtenu.

<sup>8</sup> International agency for research on cancer.

Aucune Valeur Toxicologique de Référence (VTR) n'a été proposée pour le copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène. Ce composé est fréquemment utilisé en tant que co-formulant, dans des préparations phytopharmaceutiques autorisées, à des teneurs équivalentes à celles retrouvées dans l'adjuvant CARBO 3S. Aussi il est possible de conclure, dans le cas présent, que l'exposition de l'opérateur, des travailleurs et des personnes présentes à ces composés est comparable à celle des mêmes composés présents dans les préparations phytopharmaceutiques autorisées.

**CONSIDERANT LES DONNEES RELATIVES A L'EXPOSITION DE L'OPERATEUR, DES PERSONNES PRESENTES ET DES TRAVAILLEURS**

Au regard des informations disponibles, seule une évaluation de l'opérateur à la TEA a donc été réalisée. Le tableau suivant présente les différents scénarios d'application :

Scénario	Application	Taux d'application maximal	Dose maximale de TEA (g/ha)
Scénario 1 : herbicide pour maraîchage et cultures d'ornement de plein air, vigne, arboriculture, céréales	pulvérisateur à rampe – 20 ha - BBA	0,75 L/ha max. considérant un volume de bouillie de 500 L	80 g/ha
Scénario 2 : herbicide pour maraîchage et cultures d'ornement sous serres	pulvérisateur à dos – 1 ha - POEM	0,75 L/ha max. considérant un volume de bouillie de 500 L	80 g/ha

L'exposition systémique des applicateurs est estimée à l'aide du modèle BBA (German Exposure Model) pour le scénario 1 et à l'aide du modèle POEM (Predictive Operator Exposure Model) pour le scénario 2. Les résultats sont exprimés en pourcentage de l'AOEL :

	Protections	% AOEL	
		BBA	POEM
scénario 1	Sans port de protection	26 %	-
scénario 2	Sans port de protection	-	847 %
	Avec port de gants pendant le mélange/chargement	-	109 %
	Avec port de gants pendant le mélange/chargement et l'application	-	73 %

Dans le cas d'une application avec un pulvérisateur à rampe, l'exposition de l'opérateur sans port de protection représente 26 % de l'AOEL de la TEA. Dans le cas d'une application avec un pulvérisateur à dos, l'exposition de l'opérateur avec port de gants pendant toutes les phases d'utilisation de la préparation représente 73 % de l'AOEL.

Au regard de ces résultats et des propriétés corrosives de la préparation adjuvante, les risques pour l'opérateur sont considérés comme acceptables avec le port de gants, d'un vêtement de protection et d'un appareil de protection des yeux/du visage.

Il est par ailleurs précisé que l'exposition liée à l'utilisation de la préparation CARBO 3S sans port de protection expose l'opérateur à des contaminations nettement supérieures à l'AOEL (847 % AOEL). Le port de protections individuelles adaptées au type de préparation, à l'utilisation et correctement entretenues est donc impératif.

**Estimation de l'exposition des personnes présentes**

L'exposition des personnes présentes à proximité des zones de pulvérisation est estimée à partir des données indiquées dans le rapport EUROPOEM 2, pour un taux d'application maximal de 80 g de triéthanolamine/ha. L'exposition représente 0,26 % de l'AOEL, pour une personne de 60 kg située à 7 m de la pulvérisation et exposée pendant 5 minutes. L'exposition des personnes présentes est donc négligeable.

La préparation adjuvante CARBO 3S étant destinée à être utilisée avec des préparations herbicides, l'estimation de l'exposition des travailleurs n'est pas nécessaire.

Un délai de rentrée est fixé à 24 heures en raison de la classification de la préparation adjuvante sauf si la préparation herbicide, avec laquelle CARBO 3S est destinée à être utilisée, est classée sensibilisante (R42 et/ou R43), auquel cas le délai de rentrée sera de 48 heures.

**CONSIDERANT LES DONNEES RELATIVES AUX RESIDUS ET A L'EXPOSITION DU CONSOMMATEUR**

Sur la base d'un volume de bouillie appliqué de 500 L/ha, les quantités du copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène au moment de l'application représentent environ 16 g/ha ; celles du triéthanolamine environ 80 g/ha.

Considérant que de nombreuses préparations phytopharmaceutiques déjà autorisées contiennent du triéthanolamine et du copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène en tant que co-formulants et que, utilisées à leurs doses autorisées, ces préparations apportent des quantités par hectare équivalentes à celles de CARBO 3S, les risques pour le consommateur, liés à la seule préparation adjuvante peuvent être considérés comme acceptables.

**CONSIDERANT LES DONNEES RELATIVES AU DEVENIR ET AU COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT ET A L'ECOTOXICITE**

**Devenir dans l'environnement**

La préparation est un mélange de triéthanolamine et d'un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène. Elle est proposée comme préparation adjuvante pour bouillies herbicides destinées aux grandes cultures, vigne, cultures légumières et arboriculture, à raison de 1,5 L/ha, apportant, pour 1000 L de bouillie à l'hectare, 165 g de triéthanolamine et 32 g de copolymère.

Aucune information relative au devenir des composants de cette préparation dans l'environnement n'est disponible dans le dossier. En l'absence d'essai, la préparation ne peut être considérée comme biodégradable.

**Effets sur les organismes non cibles**

Le risque pour les oiseaux n'a pas fait l'objet d'une évaluation spécifique, les données pour ces organismes n'étant pas requises.

Une étude de toxicité aiguë chez le rat conduite avec la préparation CARBO 3S indique une  $DL_{50} > 2000$  mg/kg p.c. Une évaluation des risques aigus a été réalisée sur la base de cette donnée et d'une application de 0,15 L/hL soit 1,5 L/ha.

Les  $TER^9$  aigus sont supérieurs à 6,7 pour les céréales et pour des applications précoces en vergers et vignes. Ils sont supérieurs à 11 pour les autres usages. Compte tenu du fait que l'essai de toxicité est un essai limite, il est possible que la marge de sécurité de 10 entre la  $DL_{50}$  et l'exposition soit en réalité atteinte et, cette estimation étant obtenue en se fondant sur des hypothèses d'évaluation de risque avec des scénarios standards (Tier 1), le risque aigu lié à la préparation CARBO 3S peut être considéré comme acceptable.

Des essais conduits avec la préparation CARBOL (similaire à CARBO 3S) sont disponibles pour les trois groupes taxonomiques (poisson, daphnie, algue). L'espèce la plus sensible est l'algue verte. Sur la base des valeurs de  $CEb_{50}^{10}$  (1,29 mg/L), et en l'absence d'essai de biodégradabilité, la préparation est classée toxique pour l'environnement aquatique : N, R51/53.

Les données disponibles portant sur la préparation CARBOL, l'évaluation des risques a été réalisée en comparant la  $PNEC^{11}$  de la préparation avec les  $PEC^{12}$  résultant d'une dérive de

<sup>9</sup> Le TER est le rapport entre la valeur toxicologique ( $DL_{50}$ ,  $CL_{50}$ , dose sans effet, dose la plus faible présentant un effet) et l'exposition estimée, exprimées dans la même unité.

<sup>10</sup>  $CEb_{50}$  : concentration d'une substance produisant 50 % d'effet sur la biomasse algale.

<sup>11</sup>  $PNEC$  : concentration sans effet prévisible dans l'environnement.

pulvérisation de la bouillie herbicide. La PNEC de la préparation CARBOL, fondée sur la CEb50 mesurée sur la biomasse algale affectée d'un facteur de sécurité de 10, est estimée à 129 µg/L. Les PEC ont été calculées pour en usage en bouillie herbicide à 1,5 L de préparation/ha.

La comparaison de la PNEC avec ces PEC conduit à conclure à des risques aigus acceptables pour les organismes aquatiques sous réserve du respect d'une zone non traitée de 5 mètres.

Aucune information relative à la toxicité de cette préparation pour les abeilles n'a été fournie. Des essais de toxicité aiguë sont en principe requis. Au vu de la dose de préparation adjuvante apportée à l'hectare (1500 g environ), une DL<sub>50</sub> orale ou de contact inférieure à 30 µg/abeille entraînerait un HQ > 50 et nécessiterait une évaluation des risques approfondie. Une DL<sub>50</sub> de 30 µg/abeille pour une préparation adjuvante ne peut être exclue a priori<sup>13</sup>. Compte tenu de l'absence de données et d'argumentaire justifiant l'absence de ces données, il n'est pas possible de conclure quant aux effets de cette préparation adjuvante vis à vis des abeilles et des risques associés.

Un essai de toxicité pour le ver de terre est requis si la DT<sub>90</sub><sup>14</sup> d'un des composants de la préparation adjuvante est supérieure à un an. En absence d'informations sur le devenir des composants de cette préparation adjuvante dans l'environnement, il n'est pas possible de se prononcer sur les impacts de cette préparation sur la faune du sol.

En conclusion, les risques aigus liés à l'application de la préparation adjuvante CARBO 3S ont été évalués pour les vertébrés terrestres et les organismes aquatiques et sont considérés comme acceptables sous réserve du respect des conditions d'emploi précisées à la fin de l'avis. L'évaluation des risques pour les abeilles n'a pu être finalisée en raison de l'absence de données dédiées, requises pour les préparations adjuvantes. Il conviendra de fournir des données en post autorisation permettant d'évaluer l'impact de la préparation adjuvante sur les abeilles. De plus, considérant que les composants de la préparation adjuvante ne sont pas biodégradables dans l'environnement, il conviendra de fournir en post-autorisation des données permettant d'évaluer les risques pour la faune du sol, notamment l'impact de cette préparation sur les vers de terre.

#### **CONSIDERANT LES DONNEES BIOLOGIQUES**

##### **Essais d'efficacité**

L'évaluation des effets de la préparation adjuvante est basée sur 10 essais, conduits sur un ensemble de cultures pour lesquelles l'usage est revendiqué (céréales, intercultures et vigne). Au cours de ces essais, CARBO 3S a été testé en association avec des préparations herbicides couramment utilisées sur ces cultures (association avec 3 préparations herbicides sur céréales et 1 préparation en désherbage total) avec un volume de 200 L/ha dans ces essais. 10 essais ont permis de démontrer la similarité de CARBO 3S avec la préparation adjuvante CARBOL déjà autorisée. L'ensemble des résultats ont permis de constater un gain d'efficacité intéressant (environ 15 %) sur un grand nombre d'adventices testées. Cependant, cet effet n'est présent qu'à court et moyen terme, avec une amélioration plus marquée pour les dicotylédones.

##### **Essais de phytotoxicité**

Les notations de sélectivité réalisées dans les essais de phytotoxicité et d'efficacité démontrent que les applications de CARBO 3S ne devraient pas avoir d'incidence négative.

L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments estime que :

- A.** Les caractéristiques physico-chimiques de la préparation CARBO 3S ont été décrites. Elles permettent de s'assurer de la sécurité de son utilisation dans les conditions d'emploi préconisées. Cependant, il conviendra de fournir en post-autorisation les résultats de l'étude stabilité à 2 ans.

<sup>12</sup> PEC : Concentration prévisible dans l'environnement (predicted environmental concentration).

<sup>13</sup> Pour rappel, le test limite est réalisé à 100 µg/abeille.

<sup>14</sup> DT<sub>90</sub> : Durée nécessaire à l'élimination de 90 % de la quantité initiale de la substance.

Le risque pour l'opérateur, les personnes présentes et les travailleurs est considéré comme acceptable pour la préparation adjuvante seule dans les conditions d'emploi précisées ci-dessous.

Compte tenu de la nature de la substance adjuvante, les risques pour le consommateur liés à l'utilisation de la seule préparation adjuvante sont considérés comme acceptables.

Concernant les vertébrés terrestres et les organismes aquatiques, les risques sont considérés comme acceptables pour la préparation adjuvante seule dans les conditions d'emploi précisées ci-dessous. Concernant les abeilles et la faune du sol, en l'absence de données, l'évaluation des risques n'a pas pu être finalisée. Il conviendra de fournir en post-autorisation des éléments permettant de conduire cette évaluation.

- B.** Les éléments fournis ont été jugés suffisants pour démontrer l'intérêt de la préparation CARBO 3S pour l'usage revendiqué.

**Classification<sup>15</sup> de la préparation CARBO 3S, phrases de risque et conseils de prudence :**  
**C, R10 R34**  
**N, R51/53**  
**S36/37/39 S45 S60**

C	:	Corrosif
N	:	Dangereux pour l'environnement
R10	:	Inflammable
R34	:	Provoque des brûlures
R51/53	:	Toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique
S36/37/39	:	Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux et du visage
S45	:	En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette)
S60	:	Éliminer le produit et son récipient comme un déchet dangereux
S61	:	Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales / la fiche de sécurité

#### Conditions d'emploi

- Porter des gants, des vêtements et un appareil de protection des yeux et du visage pendant toutes les phases de mélange/ chargement et de traitement. Le port de protection du visage est obligatoire.
- Délai de rentrée : 24 heures minimum, 48 heures si CARBO 3S est utilisé en combinaison avec une préparation classée R42 ou R43.
- SP1 : Ne pas polluer l'eau avec le produit ou son emballage. [Ne pas nettoyer le matériel d'application près des eaux de surface. /Éviter la contamination via les systèmes d'évacuation des eaux à partir des cours de ferme ou des routes.].
- SPe3 : Pour protéger les organismes aquatiques, respecter une zone non traitée de 5 mètres par rapport aux points d'eau, sauf si la préparation requiert une zone non traitée plus large.

<sup>15</sup> Règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.



En conséquence, considérant l'ensemble des données disponibles, l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments émet un avis **favorable** (annexe 1) pour l'autorisation de mise sur le marché de la préparation adjuvante CARBO 3S pour bouillie herbicide, avec comme fonction l'amélioration de la rétention et de l'étalement. Les données complémentaires demandées sont à fournir à l'Afssa dans un délai de 2 ans. Cet avis pourra être revu à la lumière de ces nouvelles données.

**Pascale BRIAND**

**Mots-clés** : CARBO 3S, préparation adjuvante, triéthanolamine, copolymère, SL, adjuvant pour bouillies herbicides

## Annexe 1

Liste des usages revendiqués et proposés pour la préparation CARBO 3S

Substance	Composition de la préparation	Dose de substance active
Triéthanolamine	107 g/L	160,5 g sa/hl/an
Copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène	21,4 g/L	32,1 sa/hl/an

Usages	Dose d'emploi (substance active)	Nombre maximum d'applications	Stade d'application	Proposition d'avis
<u>31651003</u> - Adjuvant pour bouillie herbicide	<b>0,15 L/hl</b> (160,5 et 32,1 g/hl)	Selon produit associé	Selon produit associé	<b>Favorable</b> , amélioration de la rétention et de l'étalement