

Maisons-Alfort, le 22 septembre 2011

LE DIRECTEUR GENERAL

## AVIS

**de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation,  
de l'environnement et du travail  
relatif à une demande d'autorisation de mise sur le marché de  
la préparation GREENOR à base de clopyralid, de fluroxypyr et de 2,4-MCPA,  
de la société Dow AgroSciences S.A.S., après inscription de la substance active  
clopyralid à l'annexe I de la directive 91/414/CEE**

*L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (qui reprend, depuis le 1<sup>er</sup> juillet 2010, les missions de l'Afssa et de l'Afsset) a notamment pour mission l'évaluation des dossiers de produits phytopharmaceutiques.*

*Les avis formulés par l'agence comprennent :*

- *L'évaluation des risques que l'utilisation de ces produits peut présenter pour l'homme, l'animal ou l'environnement ;*
- *L'évaluation de leur efficacité et de l'absence d'effets inacceptables sur les végétaux et produits végétaux ainsi que celle de leurs autres bénéfices éventuels ;*
- *Une synthèse de ces évaluations assortie de recommandations portant notamment sur leurs conditions d'emploi.*

### PRESENTATION DE LA DEMANDE

L'Agence a accusé réception d'une demande d'autorisation de mise sur le marché pour la préparation GREENOR, à base de clopyralid, de fluroxypyr et de 2,4-MCPA, de la société Dow AgroSciences S.A.S., pour laquelle, conformément à l'article L.253-4 du code rural, l'avis de l'Anses est requis.

Le présent avis porte sur la préparation GREENOR à base de clopyralid, de fluroxypyr et de 2,4-MCPA, destinée au désherbage des gazons de graminées.

Cet avis est fondé sur l'examen par l'Agence du dossier déposé pour cette préparation, en conformité avec les exigences de la directive 91/414/CEE conformément aux dispositions de l'article 80 du règlement (CE) n° 1107/2009<sup>1</sup> applicable à partir du 14 juin 2011 et dont les règlements d'exécution reprennent les annexes de la directive 91/414/CEE.

La préparation GREENOR disposait d'une autorisation de mise sur le marché (AMM n° 9200392). En raison de l'inscription de la substance active clopyralid<sup>2</sup> à l'annexe I de la directive 91/414/CEE, les risques liés à l'utilisation de cette préparation doivent être réévalués sur la base des points finaux de la substance active.

<sup>1</sup> Règlement (CE) n° 1107/2009 du Parlement européen et du Conseil du 21 octobre 2009 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques et abrogeant les directives 79/117/CEE et 91/414/CEE du Conseil

<sup>2</sup> Directive 2006/64/CE de la Commission du 18 juillet 2006 modifiant la directive 91/414/CEE du Conseil, en vue d'y inscrire les substances actives clopyralid, cyprodinil, fosétyl et trinexapac.

## SYNTHESE DE L'EVALUATION

Les données prises en compte sont celles qui ont été jugées valides, soit au niveau communautaire, soit par l'Anses. L'avis présente une synthèse des éléments scientifiques essentiels qui conduisent aux recommandations émises par l'Agence et n'a pas pour objet de retracer de façon exhaustive les travaux d'évaluation menés par l'Agence.

Les conclusions relatives à l'acceptabilité du risque dans cet avis se réfèrent aux critères indiqués dans l'annexe VI de la directive 91/414/CEE. Elles sont formulées en termes d' "acceptable" ou "inacceptable" en référence à ces critères.

Après consultation du Comité d'experts spécialisé "Produits phytosanitaires : substances et préparations chimiques", réuni le 29 mars 2011, l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail émet l'avis suivant.

### **CONSIDERANT L'IDENTITE DE LA PREPARATION**

La préparation GREENOR est un herbicide sous forme d'émulsion aqueuse (EW) contenant 20 g/L de clopyralid<sup>3</sup> (pureté minimale de 95 %), 200 g/L de 2,4-MCPA<sup>4</sup> (pureté minimale de 93 %) et 40 g/L de fluroxypyr<sup>5</sup> (pureté minimale de 95 %), appliqué en pulvérisation. L'usage demandé (culture et doses d'emploi annuelles) est mentionné à l'annexe 1.

Le 2,4-MCPA<sup>6</sup> est une substance active également inscrite à l'annexe I de la directive 91/414/CEE. Le fluroxypyr<sup>7</sup> est une substance active inscrite à l'annexe I de la directive 91/414/CEE dont la réévaluation européenne est en cours (programme AIR<sup>8</sup>).

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

#### **● Spécifications**

Les spécifications des substances actives entrant dans la composition de la préparation GREENOR permettent de caractériser les substances actives et sont conformes aux exigences réglementaires.

#### **● Propriétés physico-chimiques**

Les propriétés physiques et chimiques de la préparation GREENOR ont été décrites et les données disponibles permettent de conclure que la préparation ne présente pas de propriétés explosive, ni comburante. La préparation n'est pas hautement inflammable (pas de point éclair), ni auto-inflammable à température ambiante (température d'auto-inflammabilité supérieure à 400 °C). Le pH de la préparation pure est de 7,9, indiquant que la préparation est neutre.

Les études de stabilité au stockage [1 semaine à 0 °C, 14 jours à 54 °C, 6 mois à 40 °C et 2 ans à température ambiante dans ses emballages (PET<sup>9</sup> et F-PEHD<sup>10</sup>)] permettent de considérer que la préparation est stable dans ces conditions. Néanmoins, la teneur en impureté pertinente, Phénol libre, avant et après 2 ans de stockage à température ambiante n'a pas été fournie. Il conviendra de fournir cette étude en post-autorisation.

<sup>3</sup> Clopyralid apporté sous forme de sel de monoéthanolamine du clopyralid (26 g/L).

<sup>4</sup> 2,4-MCPA apporté sous forme de sel de potassium du 2,4-MCPA (239 g/L).

<sup>5</sup> Fluroxypyr apporté sous forme de fluroxypyr-meptyl (58 g/L).

<sup>6</sup> Directive 2005/57/CE de la Commission du 21 septembre 2005 modifiant la directive 91/414/CEE du Conseil en vue d'y inscrire les substances actives MCPA et MCPB.

<sup>7</sup> Directive 2000/10/CE de la Commission, du 1er mars 2000, inscrivant la substance active fluroxypyr à l'annexe I de la directive 91/414/CEE du Conseil concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques.

<sup>8</sup> AIR : annex I renewal.

<sup>9</sup> PET : Polyéthylène téréphtalate.

<sup>10</sup> F-PEHD : Polyéthylène haute densité fluoré.

Les études montrent que la mousse formée lors de la dilution aux concentrations d'usage reste dans les limites acceptables.

Les caractéristiques techniques de la préparation permettent de s'assurer de la sécurité de son utilisation dans les conditions d'emploi préconisées [0,3 - 2 % (v/v)]. Les études montrent que les emballages (PET et F-PEHD) sont compatibles avec la préparation.

• **Méthodes d'analyse**

Les méthodes d'analyse des substances actives et des impuretés dans chaque substance active technique ainsi que la méthode d'analyse des substances actives dans la préparation sont conformes aux exigences réglementaires. Une méthode CIPAC est disponible pour la détermination de l'impureté pertinente, Phénol libre, dans la préparation.

Les méthodes d'analyse présentées dans les rapports d'évaluation européens des substances actives ont été réévaluées selon les lignes directrices en vigueur. Des données complémentaires sont demandées en post-autorisation de la préparation pour actualisation (voir ci-dessous).

Considérant l'usage revendiqué, aucune méthode n'est nécessaire dans les plantes et les denrées d'origine animale. Plusieurs méthodes sont disponibles au niveau européen et dans le dossier de la préparation pour le dosage des résidus des substances actives dans le sol, l'eau et l'air. Néanmoins, les informations suivantes sont à fournir en post-autorisation pour actualisation du dossier :

- une méthode d'analyse complètement validée pour la détermination du métabolite 2-méthyl-4-chlorophénol dans l'eau ;
- une méthode d'analyse complètement validée pour la détermination des résidus du 2,4-MCPA dans l'air.

Les substances actives n'étant pas classées toxiques (T) ou très toxiques (T+), aucune méthode d'analyse n'est nécessaire dans les fluides et tissus biologiques.

Les limites de quantification (LQ) des substances actives et de leurs métabolites respectifs, dans les différents milieux sont les suivantes :

Substance active	Matrices	Composé analysé	LQ*
Clopyralid	Sol	Clopyralid	0,5 µg/kg
	Eau de boisson	Clopyralid	0,05 µg/L
	Eau de surface	Clopyralid	15 µg/m <sup>3</sup>
2,4-MCPA	Air	Clopyralid	15 µg/m <sup>3</sup>
	Sol	2,4-MCPA	0,01 mg/kg**
	Eau de boisson	2,4-MCPA	0,1 µg/L
	Eau de surface	2-méthyl-4-chlorophénol	Méthode à fournir en post-AMM
Fluroxypyr-meptyl	Air	2,4-MCPA	Méthode à fournir en post-AMM
	Sol	Fluroxypyr	0,01 mg/kg**
	Eau de boisson	Fluroxypyr	0,05 µg/L**
	Eau de surface	Fluroxypyr	24 µg/m <sup>3</sup>

\*La LQ reportée est la plus faible s'il existe plusieurs méthodes validées pour une même matrice

\*\*La LQ reportée provient du dossier de la préparation et évaluée par l'Anses

**CONSIDERANT LES PROPRIETES TOXICOLOGIQUES**

● **Clopyralid**

La dose journalière admissible<sup>11</sup> (DJA) du clopyralid, fixée dans le cadre de son inscription à l'annexe I de la directive 91/414/CEE est de **0,15 mg/kg p.c.<sup>12</sup>/j**. Elle a été déterminée en appliquant un facteur de sécurité de 100 à la dose sans effet néfaste observé obtenue dans une étude de toxicité par voie orale de 2 ans chez le rat.

La fixation d'une dose de référence aiguë<sup>13</sup> (ARfD) pour le clopyralid a été jugée comme non nécessaire dans le cadre de son inscription à l'annexe I de la directive 91/414/CEE.

● **2,4-MCPA**

La DJA du 2,4-MCPA, fixée dans le cadre de son inscription à l'annexe I de la directive 91/414/CEE, est de **0,05 mg/kg p.c./j**. Elle a été déterminée en appliquant un facteur de sécurité de 100 à la dose sans effet néfaste observé obtenue dans une étude de toxicité par voie orale de 2 ans chez le rat.

L'ARfD du 2,4-MCPA, fixée dans le cadre de son inscription à l'annexe I de la directive 91/414/CEE, est de **0,15 mg/kg p.c./j**. Elle a été déterminée en appliquant un facteur de sécurité de 100 à la dose sans effet néfaste observé obtenue dans une étude de toxicité par voie orale de tératogénèse chez le lapin.

● **Fluroxypyr**

La DJA du fluroxypyr, fixée dans le cadre de son inscription à l'annexe I de la directive 91/414/CEE, est de **0,8 mg/kg p.c./j**. Elle a été déterminée en appliquant un facteur de sécurité de 100 à la dose sans effet néfaste observé obtenue dans une étude de toxicité par voie orale de 2 ans chez le rat.

La fixation d'une ARfD pour le fluroxypyr a été jugée comme non nécessaire dans le cadre de son inscription à l'annexe I de la directive 91/414/CEE.

Les études réalisées avec la préparation GREENOR donnent les résultats suivants :

- DL<sub>50</sub><sup>14</sup> par voie orale chez le rat, supérieure à 2000 mg/kg p.c.;
- DL<sub>50</sub> par voie cutanée chez le rat, supérieure à 2000 mg/kg p.c. ;
- CL<sub>50</sub><sup>15</sup> par inhalation chez le rat, égale à 5,52 mg/L/ 4 h ;
- Irritant pour les yeux chez le lapin ;
- Non irritant pour la peau chez le lapin ;
- Sensibilisant par voie cutanée 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.

<sup>11</sup> 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>12</sup> p.c. : poids corporel.

<sup>13</sup> La dose de référence aiguë (ARfD) d'un produit chimique est la quantité estimée d'une substance présente dans les aliments ou l'eau de boisson, exprimée en fonction du poids corporel, qui peut être ingérée sur une brève période, en général au cours d'un repas ou d'une journée, 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>14</sup> DL<sub>50</sub> : la dose létale 50 est une valeur statistique de la dose d'une substance/préparation dont l'administration unique par voie orale provoque la mort de 50 % des animaux traités.

<sup>15</sup> CL<sub>50</sub> : concentration entraînant 50 % de mortalité.

**CONSIDERANT LES DONNEES DE TOXICOVIGILANCE HUMAINE COLLECTEES PAR LE RESEAU PHYT'ATTITUDE DE LA CAISSE CENTRALE DE LA MUTUALITE SOCIALE AGRICOLE**

Aucun signalement de symptômes cliniques imputés à la substance active clopyralid n'est rapporté par le réseau de toxicovigilance Phyt'attitude de la Mutuelle sociale agricole, sur une période allant du 01/01/1997 au 31/12/2007.

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

- **Clopyralid**

Le niveau acceptable d'exposition pour l'opérateur<sup>16</sup> (AOEL) pour le clopyralid fixé dans le cadre de son inscription à l'annexe I de la directive 91/414/CEE, est de **1 mg/kg p.c./j**. Il a été déterminé en appliquant un facteur de sécurité de 100 à la dose sans effet néfaste observé obtenue dans une étude de toxicité par voie orale d'un an chez le chien.

Aucune étude d'absorption cutanée n'a été fournie avec la préparation. Pour le clopyralid, la valeur retenue est de 5 % pour la préparation non diluée et diluée. Cette valeur a été déterminée à partir d'une étude réalisée *in vitro* sur peau humaine avec une préparation de composition comparable.

- **2,4-MCPA**

L'AOEL pour le 2,4-MCPA, fixé dans le cadre de son inscription à l'annexe I de la directive 91/414/CEE, est de **0,04 mg/kg p.c./j**. Il a été déterminé en appliquant un facteur de sécurité de 100 à la dose sans effet néfaste observé obtenue dans une étude de toxicité par voie orale de 90 jours chez le rat.

Pour le 2,4-MCPA, la valeur retenue est de 2,5 % pour la préparation non diluée et diluée. Cette valeur a été déterminée à partir d'études comparatives réalisées *in vitro* sur peau humaine et murine et *in vivo* chez le rat avec une préparation de composition comparable.

- **Fluroxypyr**

L'AOEL pour le fluroxypyr, fixé dans le cadre de son inscription à l'annexe I de la directive 91/414/CEE, est de **0,8 mg/kg p.c./j**. Il a été déterminé en appliquant un facteur de sécurité de 100 à la dose sans effet néfaste observé obtenue dans une étude de toxicité par voie orale de 2 ans chez le rat.

Pour le fluroxypyr, la valeur retenue est de 22 % pour la préparation non diluée et diluée. Cette valeur a été déterminée à partir d'une étude réalisée *in vivo* chez le rat avec une préparation de composition comparable.

**Estimation de l'exposition des applicateurs<sup>17</sup>**

L'exposition a été estimée par l'Anses pour les substances actives selon les modèles BBA (German Operator Exposure Model), UK POEM (Predictive Operator Exposure Model) et selon les études UPJ 2010-2011 pour l'estimation des expositions en Zones Non Agricoles, en tenant compte des taux d'absorption cutanée retenus et en considérant les conditions d'application suivantes de la préparation GREENOR :

<sup>16</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>17</sup> Opérateur/applicateur : personne assurant le traitement phytopharmaceutique sur le terrain.

Usages	Dose d'emploi	Matériel utilisé	Surface traitée /temps de traitement	Modèle ou étude utilisés	Volume minimum de bouillie
<b>Gazons de graminées</b>	4 L/ha	Pulvérisateur à rampe	20 ha	BBA	100 L/ha
<b>Gazons de graminées</b>	4 L/ha	Lance	1,4 ha	UPJ 2010-2011	100 L/ha
<b>Gazons de graminées</b>	4 L/ha	Pulvérisation à dos	0,14 ha/1,8 h*	UK-POEM	100 L/ha

\* Paramètres retenus par l'Anses pour une application vers le bas à l'aide d'un pulvérisateur à dos.

Les expositions estimées par ces modèles, exprimées en pourcentage de l'AOEL, sont les suivantes :

Usages	Matériel utilisé	Equipement de protection individuelle (EPI)	% AOEL		
			Clopyralid	2,4-MCPA	Fluroxypyr
<b>Gazons de graminées</b>	Pulvérisateur à rampe	Sans EPI	<1	64	5,6
<b>Gazons de graminées</b>	Lance	Sans EPI	<1	406	8,7
		Avec gants et vêtement de protection pendant le mélange/chargement et l'application	<1	38	<1
<b>Gazons de graminées</b>	Pulvérisateur à dos	Sans EPI	2,4	309	26
		Avec gants et vêtement de protection pendant le mélange/chargement et l'application	<1	61	4,4

Ces résultats montrent que, **pour des applications avec un pulvérisateur à rampe**, l'exposition des applicateurs sans port d'équipement de protection individuelle pendant les phases de mélange/chargement et traitement représente moins de 1 % de l'AOEL du clopyralid, 64 % de l'AOEL du 2,4-MCPA et 5,6 % de l'AOEL du fluroxypyr pour l'usage revendiqué.

Ces résultats montrent que, **pour des applications avec une lance**, l'exposition des applicateurs avec port de gants et d'un vêtement de protection (combinaison de catégorie III type 5/6) pendant les phases de mélange/chargement et traitement représente moins de 1 % de l'AOEL du clopyralid, 38 % de l'AOEL du 2,4-MCPA et moins de 1% de l'AOEL du fluroxypyr pour l'usage revendiqué.

Ces résultats montrent que, **pour des applications avec un pulvérisateur à dos**, l'exposition des applicateurs avec port de gants et d'un vêtement de protection pendant les phases de mélange/chargement et traitement représente moins de 1 % de l'AOEL du clopyralid, 61 % de l'AOEL du 2,4-MCPA et 4,4 % de l'AOEL du fluroxypyr pour l'usage revendiqué.

Au regard de ces résultats et des propriétés toxicologiques de la préparation, le risque sanitaire pour les applicateurs est considéré comme acceptable, avec port de gants et de vêtements de protection (combinaison de catégorie III type 5/6) pendant les phases de mélange/chargement et traitement, pour l'usage revendiqué, pour les applications à l'aide d'un pulvérisateur à rampe, d'une lance ou d'un pulvérisateur à dos.

Il convient de noter que les vêtements de protection et les équipements de protection individuelle (EPI) doivent, pour apporter le niveau de protection pris en compte dans les modèles utilisés ci-dessus (facteurs de protection déterminés à partir des études supports du modèle BBA et utilisés



dans l'estimation de l'exposition, de 95 % pour les vêtements de travail-protection et de 99 % pour les gants de type nitrile et avec le modèle UK-POEM, de 95-85 % en fonction des parties du corps et de 95 % gants de type nitrile pour les préparations de type liquide et contenant principalement des solvants organiques ou aqueux ; facteurs de protection déterminés à partir de l'étude UPJ et utilisés dans l'estimation de l'exposition, de 95 % pour les vêtements de travail-protection et de 98 % pour les gants de type nitrile pendant la phase de mélange/chargement et 95 % pour les vêtements de travail-protection et de 90 % pour les gants de type nitrile pendant la phase d'application), impérativement être adaptés aux propriétés physico-chimiques du produit utilisé et aux conditions d'exposition. En tout état de cause, le port de vêtements de protection ou d'EPI doit être associé à des réflexes d'hygiène (ex : lavage des mains, douche en fin de traitement) et à un comportement rigoureux (ex : procédure d'habillage/déshabillage). Les modalités de nettoyage et de stockage des vêtements de protection et des EPI réutilisables doivent être conformes à leur notice d'utilisation.

#### **Estimation de l'exposition des personnes présentes<sup>18</sup>**

L'estimation de l'exposition des personnes présentes à proximité des zones de pulvérisation est réalisée à partir du modèle EUROPOEM II<sup>19</sup> pour les doses de substances actives revendiquées. L'exposition estimée représente moins de 1 % de l'AOEL du clopyralid et du fluroxypyr et moins de 1,2 % de l'AOEL du 2,4-MCPA pour un adulte de 60 kg exposé pendant 5 minutes à la dérive de pulvérisation. Le risque sanitaire pour les personnes présentes est considéré comme acceptable.

#### **Estimation de l'exposition des résidents (enfant venant jouer sur la zone traitée)**

L'exposition de l'enfant a été estimée selon le modèle anglais BREAM<sup>20</sup> proposé par le CRD/PSD<sup>21</sup>. Dans ce modèle, l'exposition potentielle d'un enfant (âgé de 2-3 ans et pesant 15 kg), jouant pendant 2 heures sur un gazon fraîchement traité, résulte de contaminations potentielles par voie cutanée et par voie orale (dus aux transferts mains-bouche et objets-bouche).

En utilisant les valeurs par défaut de 5 % pour les résidus transférables à partir du gazon, et de 5200 cm<sup>2</sup>/h pour le coefficient de transfert (TC), et en considérant que la totalité de l'aire de jeu de l'enfant a reçu le traitement, l'exposition de l'enfant représente 0,3 % de l'AOEL du clopyralid, 51 % de l'AOEL du 2,4-MCPA et 2 % de l'AOEL du fluroxypyr.

Compte tenu de ces résultats, les risques pour l'enfant sont considérés comme acceptables. Il conviendra toutefois de prendre les mesures nécessaires pour éviter toute pénétration dans la zone traitée pendant 48 heures après le traitement.

#### **Estimation de l'exposition des travailleurs<sup>22</sup>**

La préparation GREENOR étant destinée au désherbage des cultures ne nécessitant pas l'intervention de travailleurs après traitement, l'estimation de l'exposition des travailleurs n'est pas nécessaire. Il n'est pas attendu d'exposition des travailleurs.

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

L'usage revendiqué ne conduit pas à une exposition humaine au travers de résidus présents dans l'alimentation. L'évaluation du risque pour le consommateur n'est donc pas nécessaire.

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

Conformément aux exigences de la directive 91/414/CEE, les données relatives au devenir et au comportement dans l'environnement concernent les substances actives et leurs produits de dégradation. Pour le clopyralid, le 2,4-MCPA et le fluroxypyr, les données ci-dessous ont été

<sup>18</sup> Personne présente : personne se trouvant à proximité d'un traitement phytopharmaceutique et potentiellement exposée à une dérive de pulvérisation.

<sup>19</sup> EUROPOEM II- Bystander Working group Report.

<sup>20</sup> BREAM : Bystander and Residential Exposure Assessment Model.

<sup>21</sup> Guidance on bystander and residential exposure to pesticide - final version, N. Byron CRD/PSD, April 2008.

<sup>22</sup> Travailleur : toute personne intervenant sur une culture après un traitement phytopharmaceutique.

générées dans le cadre de l'examen communautaire des substances actives. Elles correspondent aux valeurs de référence utilisées dans les modèles permettant d'estimer les niveaux d'exposition attendus dans les différents milieux (sol, eaux souterraines et eaux de surface) suite à l'utilisation de la préparation GREENOR et pour l'usage revendiqué.

L'évaluation des risques a été conduite à une dose supérieure à la dose revendiquée selon une approche "risque-enveloppe". Les risques évalués couvrent donc ceux liés à l'usage de la préparation GREENOR.

### **Devenir et comportement dans le sol**

Pour le fluroxypyr, les valeurs prises en compte dans cette section sont celles qui ont été proposées dans le projet de rapport d'évaluation européen de cette substance active dans le cadre du programme AIR.

#### **Voies de dégradation dans le sol**

- **Clopyralid**

En conditions contrôlées aérobies, le clopyralid est rapidement dégradé dans le sol (DT<sub>50</sub><sup>23</sup> maximale de 23 jours). Le CO<sub>2</sub> est le seul produit de dégradation identifié. Il n'a pas été observé de métabolite majeur ou mineur non transitoire. La minéralisation atteint un maximum de 74,3 % de la Radioactivité Appliquée (RA) après 60 jours et les résidus non-extractibles 32,9 % de la RA après 21 jours.

En conditions anaérobies, la dégradation du clopyralid est très lente (DT<sub>50</sub> > 1 an). Les résidus non-extractibles formés atteignent un maximum de 13,4 % de la RA après 30 jours et aucune minéralisation n'est observée.

La photodégradation n'est pas une voie de dégradation significative du clopyralid dans les sols.

- **2,4-MCPA**

En conditions contrôlées aérobies, le principal processus de dissipation du 2,4-MCPA est la formation de résidus non-extractibles (34,4 % de la RA après 91 jours d'incubation). La minéralisation représente 54,9 % de la RA après 91 jours d'incubation. Aucun métabolite majeur n'est observé dans la seule étude disponible réalisée avec un sol californien et présentée dans le rapport d'évaluation européen du 2,4-MCPA. Le métabolite 2-méthyl-4-chlorophénol a été observé mais son pourcentage maximal de formation dans le sol est toujours inférieur à 5 % de la RA. Une évaluation complète du risque environnemental pour ce métabolite a été publiée dans le cadre du programme SIDS de l'OECD<sup>24</sup>. Les risques liés à une exposition potentielle dans l'environnement au métabolite 2-méthyl-4-chlorophénol ont été considérés comme faibles. Le 2-méthyl-4-chlorophénol a été inscrit à l'annexe I de la directive 67/548/CEE<sup>25</sup> en juillet 2002. Ce dernier étant classé T ; R23, C ; R35 ; N ; R50 ; l'Anses a réalisé une évaluation des risques pour ce métabolite considéré comme mineur non transitoire à partir des données disponibles dans le rapport de l'OECD.

En conditions anaérobies, la dégradation du 2,4-MCPA dans les sols est très faible. Aucun nouveau métabolite n'est formé.

La photodégradation n'est pas considérée comme une voie majeure de dissipation du 2,4-MCPA. Aucun métabolite majeur n'a été observé. Les résidus non-extractibles et la minéralisation représentent, respectivement 19,7 % de la RA et 0,5 % de la RA après 30 jours d'exposition à la lumière.

<sup>23</sup> DT<sub>50</sub>: durée nécessaire à la dégradation de 50% de la quantité initiale de substance.

<sup>24</sup> OECD SIDS, Danish Environmental Protection Agency, 1998. 4-chloro-2-methylphenol – CAS N°1570-64-5, UNEP Publications, 145 pages.

<sup>25</sup> Directive 67/548/CEE du Conseil du 27 juin 1967 concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses.



- **Fluroxypyr**

En conditions contrôlées aérobies, le fluroxypyr-meptyl est rapidement dégradé ( $DT_{50} < 1$  jour) en fluroxypyr (forme acide). L'acide est à son tour rapidement dégradé en deux métabolites majeurs, le pyridinol (maximum 19 % de la RA à 28 jours) et le méthoxypyridine (maximum 38 % de la RA à 56 jours). Le taux de minéralisation est élevé (jusqu'à 65 % de la RA) et la formation de résidus non-extractibles atteint 30 % de la RA après 100 jours.

En conditions anaérobies, le chemin de dégradation est identique à celui observé en conditions aérobies. La minéralisation est très limitée ( $< 0,1$  % de la RA) et les résidus non-extractibles représentent jusqu'à 33,5 % de la RA après 56 jours. Les produits de dégradation majeurs sont le pyridinol, qui se dégrade en 3-monochloropyridinol (3-CP) et 5-monochloropyridinol (5-CP), considérés comme mineurs, et le méthoxypyridine.

La photolyse n'est pas une voie de dégradation majeure du fluroxypyr dans l'environnement.

**Vitesses de dissipation et concentrations prévisibles dans le sol (PECsol)**

- **Clopyralid**

Les PECsol ont été calculées selon les recommandations du groupe FOCUS (1997)<sup>26</sup> et en considérant notamment les paramètres suivants pour le clopyralid :  $DT_{50} = 65$  jours (valeur proposée par le pétitionnaire, considérée comme une valeur conservatrice par rapport à la valeur de 23,1 jours recommandée par l'Anses,  $DT_{50}$  maximale observée en laboratoire, cinétique SFO<sup>27</sup>,  $n=4$ ).

La PECsol maximale correspondante calculée pour les usages revendiqués pour la préparation GREENOR est de 0,064 mg/kg<sub>SOL</sub>.

- **2,4-MCPA**

Les PECsol ont été calculées selon les recommandations du groupe FOCUS (1997) et en considérant notamment les paramètres suivants pour le 2,4-MCPA :  $DT_{50} = 43,7$  jours (valeur maximale au laboratoire, cinétique SFO).

La PECsol maximale correspondante calculée pour les usages revendiqués pour la préparation GREENOR est de 0,640 mg/kg<sub>SOL</sub>.

- **Fluroxypyr**

Les PECsol ont été calculées selon les recommandations du groupe FOCUS (1997) et en considérant notamment les paramètres suivants :

- pour le fluroxypyr-meptyl :  $DT_{50} = 1,8$  jour, valeur maximale au laboratoire, cinétique SFO ;
- pour le fluroxypyr acide : pourcentage maximal dans le sol de 100 % de la RA ;
- pour le métabolite pyridinol : pourcentage maximal dans les études de dégradation dans le sol de 19 % de la RA ;
- pour le métabolite méthoxypyridine :  $DT_{50} = 1416$  jours, valeur au laboratoire, 20°C, pourcentage maximal dans les études de dégradation dans le sol de 38 % de la RA.

La PECsol maximale calculée pour les usages revendiqués est de 0,207 mg/kg<sub>SOL</sub> pour le fluroxypyr-meptyl, de 0,144 mg/kg<sub>SOL</sub> pour le fluroxypyr, de 0,021 mg/kg<sub>SOL</sub> pour le pyridinol et de 0,045 mg/kg<sub>SOL</sub> pour le méthoxypyridine.

**Persistance et risque d'accumulation**

Le clopyralid, le 2,4-MCPA et le fluroxypyr ne sont pas considérés comme persistants au sens de l'annexe VI de la directive 91/414/CEE. Le méthoxypyridine est persistant avec un plateau maximum dans le sol de 0,275 mg/kg<sub>SOL</sub>, atteint après 30 ans.

<sup>26</sup> FOCUS (1997) Soil persistence models and EU registration, Doc. 7617/VI/96, 29.2.97.

<sup>27</sup> SFO : déterminée selon une cinétique de 1er ordre simple (Simple First Order).

### Transfert vers les eaux souterraines

Pour le fluroxypyr, les valeurs prises en compte dans cette section sont celles qui ont été proposées dans le projet de rapport d'évaluation européen de cette substance active dans le cadre du programme AIR.

#### Adsorption et mobilité

##### • Clopyralid

Le clopyralid est considéré comme très mobile selon la classification de McCall<sup>28</sup>. Les quatre études lysimétriques conduites avec le clopyralid (1 application de 100 à 200 g/ha/an de clopyralid) montrent que les concentrations en radioactivité dans les lixiviats ne dépassent 0,1 µg/L que ponctuellement (moyenne annuelle inférieure à 0,055 µg/L). La radioactivité cumulée détectée dans les lixiviats atteint au maximum 0,66 %. Aucune étude lysimétrique prenant en compte des applications en automne n'a été fournie.

##### • 2,4-MCPA

Le 2,4-MCPA est considéré comme très mobile selon la classification de McCall. Les études lysimétriques conduites avec le 2,4-MCPA (1 application de 2000 g/ha/an de 2,4-MCPA) montrent que moins de 0,5 % de résidus sont observés dans le lixiviat dans la période d'étude de 2 ans. La concentration annuelle maximale du 2,4-MCPA n'est pas reportée dans le rapport d'évaluation européen du 2,4-MCPA.

##### • Fluroxypyr

Le fluroxypyr-meptyl est considéré comme étant immobile dans le sol selon la classification de McCall. Le fluroxypyr (forme acide) est considéré comme ayant un fort potentiel de mobilité selon la même classification. Les métabolites pyridinol et méthoxyypyridine sont respectivement considérés comme faiblement et modérément mobiles.

#### Concentrations prévisibles dans les eaux souterraines (PECgw)

##### • Clopyralid

Les risques de transfert du clopyralid vers les eaux souterraines ont été évalués à l'aide du modèle FOCUS-Pelmo 3.3.2, selon les recommandations du groupe FOCUS (2000)<sup>29</sup>, à partir des paramètres d'entrée suivants pour le clopyralid :  $DT_{50} = 7,9$  jours, moyenne géométrique normalisée des données obtenues au laboratoire et au champ ( $n=7$ ), cinétique SFO,  $K_{foc}^{30} = 2,42$  L/kgoc ( $n=6$ ),  $1/n^{31} = 0,858$ .

Après ajustement de la fréquence inter-annuelle entre les applications, l'amplitude des PECgw et le nombre de scénarios dépassant le seuil réglementaire de 0,1 µg/L sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Valeurs des PECgw (µg/L) pour le clopyralid

Usages	PECgw (µg/L)
Gazons installés (application de printemps) 1 application / an à 105 g sa/ha (à partir du 1 <sup>er</sup> mars)	< 0,1 µg/L dans 9 scénarios sur 9 (de 0,001 à 0,080 µg/L)
Gazons installés (application d'automne) 1 application / 3 ans à 60 g sa/ha (avant le 30 septembre)	< 0,1 µg/L dans 9 scénarios sur 9 (de 0,001 à 0,088 µg/L)
Jeunes gazons (application de printemps) 1 application / 2 ans à 80 g sa/ha (à partir du 1 <sup>er</sup> mars)	< 0,1 µg/L dans 8 scénarios sur 9 (de <0,001 à 0,122 µg/L)

<sup>28</sup> McCall P.J., Laskowski D.A., Swann R.L., Dishburger H.J. (1981), Measurement of sorption coefficients of organic chemicals and their use in environmental fate analysis, In: Test protocols for environmental fate and movement of toxicants, Association of Official Analytical Chemists (AOAC), Arlington, Va., USA.

<sup>29</sup> FOCUS (2000) : FOCUS groundwater scenarios in the EU review of active substances, Report of the FOCUS groundwater scenarios workgroup, EC document reference Sanco/321/2000, rev.2, 202pp.

<sup>30</sup>  $K_{foc}$  : coefficient d'adsorption par unité de masse de carbone organique utilisé dans l'équation de Freundlich.

<sup>31</sup>  $1/n$  : exposant dans l'équation de Freundlich.

Les PECgw calculées pour le clopyralid sont toutes inférieures à la valeur réglementaire de 0,1 µg/L dans les cas suivants :

- lorsque 1 application est faite chaque année à la dose de 105 g sa/ha et sur gazons installés (application entre le 1<sup>er</sup> mars et le 30 juin),
- lorsque 1 application est faite une année sur 3 à la dose de 60 g sa/ha sur gazons installés (application entre le 1<sup>er</sup> et le 30 septembre).

Les PECgw calculées pour le clopyralid montrent un dépassement de la valeur réglementaire de 0,1 µg/L dans les cas suivants :

- lorsque 1 application est faite une année sur 2 à la dose de 80 g sa/ha sur jeunes gazons (application entre le 1<sup>er</sup> mars et le 30 juin).

Compte tenu de la date d'application utilisée dans ce scénario qui surestime la valeur de la PEC maximale, les risques de contamination des eaux souterraines pour cet usage sont considérés comme acceptables.

#### • **2,4-MCPA**

Les risques de transfert du 2,4-MCPA et du 2-méthyl-4-chlorophénol vers les eaux souterraines ont été évalués à l'aide du modèle FOCUS-Pelmo 3.3.2, selon les recommandations du groupe FOCUS (2000), et à partir des paramètres d'entrée suivants :

- pour le 2,4-MCPA :  $DT_{50} = 23$  jours (valeur normalisée à 20 °C et à pF2, n=1),  $K_{foc} = 40$  mL/g<sub>OC</sub>,  $1/n = 0,71$  (valeur médiane, n=7) ;
- pour le 2-méthyl-4-chlorophénol :  $DT_{50} = 21,0$  jours (unique valeur disponible dans le rapport de l'OECD),  $K_{foc} = 400$  mL/g<sub>OC</sub> (valeur disponible dans le rapport de l'OECD),  $1/n = 1$  (valeur par défaut), fraction de formation de 1 à partir du parent.

Les valeurs de PECgw calculées pour le 2,4-MCPA et le métabolite 2-méthyl-4-chlorophénol sont inférieures à la valeur réglementaire de 0,1 µg/L pour l'ensemble des scénarios européens évalués (valeur maximale de 0,016 µg/L pour le 2,4-MCPA et valeur maximale de 0,073 µg/L pour le métabolite). Par conséquent, les risques de contamination des eaux souterraines par le 2,4-MCPA et le métabolite 2-méthyl-4-chlorophénol sont considérés comme acceptables.

#### Valeurs des PECgw (µg/L) pour le 2,4-MCPA et le 2-méthyl-4-chlorophénol

Usages	2,4-MCPA	2-méthyl-4-chlorophénol
Gazons installés (application de printemps) 1 application / an à 1050 g sa/ha (à partir du 1 <sup>er</sup> mars)	< 0,1 µg/L dans 9 scénarios sur 9 (< 0,001 µg/L)	< 0,1 µg/L dans 9 scénarios sur 9 (de < 0,001 µg/L à 0,002 µg/L)
Gazons installées (application d'automne) 1 application / an à 1050 g sa/ha (avant le 30 septembre)	< 0,1 µg/L dans 9 scénarios sur 9 (< 0,001 µg/L)	< 0,1 µg/L dans 9 scénarios sur 9 (de < 0,001 µg/L à 0,020 µg/L)
Jeunes gazons (application de printemps) 1 application / an à 800 g sa/ha (à partir du 1 <sup>er</sup> mars)	< 0,1 µg/L dans 9 scénarios sur 9 (< 0,016 µg/L)	< 0,1 µg/L dans 9 scénarios sur 9 (de < 0,001 µg/L à 0,073 µg/L)

#### • **Fluroxypyr**

Les risques de transfert du fluroxypyr et de ses métabolites majeurs ont été évalués à l'aide du modèle FOCUS-PELMO 3.3.2, selon les recommandations du groupe FOCUS (2000), et à partir des paramètres d'entrée suivants :

- pour le fluroxypyr (forme acide) :  $DT_{50} = 13,4$  jours (valeur moyenne géométrique au laboratoire normalisée à 20°C et pF2, cinétique SFO, n=12),  $K_{foc} = 68$  mL/g<sub>OC</sub> (moyenne arithmétique, n=4),  $1/n = 0,92$  (moyenne arithmétique, n= 4) ;
- pour le métabolite pyridinol :  $DT_{50} = 16,2$  jours (valeur moyenne géométrique au laboratoire normalisée à 20°C et pF2, cinétique SFO, n=12),  $K_{oc} = 1288$  mL/g<sub>OC</sub> (valeur

- moyenne arithmétique),  $1/n = 0,84$  (valeur moyenne arithmétique) ; fraction de formation : 0,314 ;
- pour le métabolite méthoxypyridine:  $DT_{50} = 151,8$  jours (valeur moyenne géométrique au laboratoire normalisée à 20°C et pF2, cinétique SFO,  $n=10$ ),  $K_{oc} = 321$  mL/g<sub>OC</sub> (valeur moyenne arithmétique),  $1/n = 0,84$  (valeurs valeur moyenne arithmétique) ; fraction de formation : 0,230.

Les PECgw calculées sont inférieures la valeur réglementaire de 0,1 µg/L pour l'ensemble des usages revendiqués pour le fluroxypyr acide (max 0,013 µg/L), le pyridinol (<0,001 µg/L) et le méthoxypyridine (max 0,061 µg/L). Les risques de contamination des eaux souterraines sont considérés comme acceptables pour l'ensemble des usages revendiqués.

### **Devenir et comportement dans les eaux de surface**

Pour le fluroxypyr, les valeurs prises en compte dans cette section sont celles qui ont été proposées dans le projet de rapport d'évaluation européen de cette substance active dans le cadre du programme AIR.

#### **Voies de dégradation dans l'eau et/ou les systèmes eau-sédiment**

- **Clopyralid**

L'hydrolyse du clopyralid est limitée (inférieure à 10 % de la RA, pour des pH de 4 à 9, à 50°C pendant 5 jours). Par photolyse, la dégradation du clopyralid dans l'eau est très lente ( $DT_{50}$  de 271 jours) et n'est donc pas considérée comme majeure.

Lors des expérimentations dans les systèmes eau-sédiment, le clopyralid ne s'adsorbe que lentement sur les sédiments (30,6 % de la RA après 100 jours). La dégradation du clopyralid est très faible, puisque 91 % de la substance active sont toujours présents dans le système après 100 jours d'incubation. La minéralisation et les résidus non-extractibles ne représentent que 5 à 6 % en fin d'incubation.

- **2,4-MCPA**

Dans le système eau-sédiment et en conditions aérobies, le 2,4-MCPA est minéralisé (68,5 % de la RA après 84 jours d'incubation) et moins de 20 % de la RA s'adsorbe dans le sédiment. La formation de résidus non-extractibles atteint 26,8 % à la fin de l'étude. Le 2,4-MCPA se dégrade rapidement ( $DT_{50}$  eau = 13,6 jours). Aucun métabolite majeur n'a été observé.

Dans le système eau-sédiment et en conditions anaérobies, le 2,4-MCPA n'est pas dégradé.

L'hydrolyse n'est pas une voie majeure de dégradation du 2,4-MCPA (stable aux valeurs de pH entre 5 et 9).

Le 2,4-MCPA est rapidement dégradé par photolyse ( $DT_{50} = 25,4$  jours). Un métabolite majeur a été détecté lorsque l'échantillon a été exposé à la lumière, le 2-méthyl-4-chlorophénol (11,6 % de la RA).

- **Fluroxypyr**

L'hydrolyse du fluroxypyr est négligeable à pH 5 et 7. Une faible dégradation est observée à des pH plus basiques (pH=9). Le fluroxypyr-meptyl et le fluroxypyr-acide sont très peu sensibles à la dégradation par photolyse ( $DT_{50} > 197$  jours).

Dans les systèmes eau-sédiment, le fluroxypyr-meptyl est fortement adsorbé sur la phase sédimentaire. La forme acide est quant à elle peu adsorbée. Au fur et à mesure que l'ester se dégrade, la forme acide est libérée depuis le sédiment jusque dans l'eau où elle est dégradée par voie microbienne en pyridinol (maximum 44 % de la RA dans l'eau, et 13,2 % de la RA dans le sédiment) et en 3-CP (maximum 18,0 % de la RA dans l'eau et 8,9 % de la RA dans le sédiment). Le pyridinol est en équilibre dans l'eau avec sa forme tautomérique le pyridinone.

**Vitesse de dissipation et concentrations prévisibles dans les eaux de surface (PEC<sub>sw</sub>) et les sédiments (PEC<sub>sed</sub>)**

Les valeurs des PEC<sub>sédiment</sub> n'ont pas été calculées pour la substance active et ses métabolites, car l'évaluation écotoxicologique des organismes du sédiment est couverte par celle réalisée pour les organismes des eaux de surface (cf. section "effets sur les organismes aquatiques").

• **Clopyralid**

Les valeurs de PEC<sub>sw</sub> ont été calculées selon les recommandations du groupe FOCUS (2003)<sup>32</sup>. Les étapes 1 et 2 ont été considérées : les résultats de l'approche ainsi appliquée couvrent les risques pour les organismes aquatiques qui seraient potentiellement mis en évidence si les trois voies de contamination (drainage, dérive, et ruissellement) étaient prises en compte indépendamment. Les paramètres suivants ont été appliqués pour le clopyralid : DT<sub>50</sub> eau-sédiment = 720 jours (valeur maximale dans le système eau-sédiment, cinétique SFO, n=2), maximum de 30,6 % de la RA dans les sédiments. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

**Valeurs des PEC<sub>sw</sub> (µg/L) maximales pour le clopyralid pour l'usage sur gazons**  
(approche européenne FOCUS par étape : étapes 1 et 2)

Etape 1	Etape 2
PEC <sub>sw</sub> (µg/L)	PEC <sub>sw</sub> (µg/L)
35,85	6,85

• **2,4-MCPA**

Les valeurs de PEC<sub>sw</sub> ont été calculées selon les recommandations du groupe FOCUS (2003). Les étapes 1 et 2 ont été considérées : les résultats de l'approche ainsi appliquée couvrent le risque pour les organismes aquatiques qui serait potentiellement mis en évidence si les trois voies de contamination (drainage, dérive, et ruissellement) étaient prises en compte indépendamment. Les paramètres suivants ont été appliqués :

- Pour le 2,4-MCPA : DT<sub>50</sub>eau = 13,45 jours (moyenne géométrique, cinétique SFO, n=2), maximum de 20,0 % de la RA dans les sédiments ; DT<sub>50</sub> sédiment = 16,9 jours (moyenne géométrique, cinétique SFO, n=2) ;
- Pour le 2-méthyl-4-chlorophénol : maximum de formation de 11,6 % de la RA dans la phase eau (étude de photolyse).

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

**Valeurs des PEC<sub>sw</sub> (µg/L) maximales pour le 2,4-MCPA et son métabolite**  
(approche européenne FOCUS par étape : étapes 1 et 2)

Scénarios	Gazons installés		Jeunes gazons	
	2,4-MCPA	2-méthyl-4-chlorophénol	2,4-MCPA	2-méthyl-4-chlorophénol
Etape 1	260,52	21,48	260,52	21,48
Etape 2	28,23	2,33	59,65	4,92

Au regard des risques pour les organismes aquatiques, ces estimations ont dû être affinées. Les risques de contamination des eaux de surface ont donc été déterminés selon l'approche FOCUS (étape 3) pour le ruissellement et selon le calcul utilisé au niveau national pour le drainage. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

<sup>32</sup> FOCUS (2001). "FOCUS Surface Water Scenarios in the EU Evaluation Process under 91/414/EEC". Report of the FOCUS Working Group on Surface Water Scenarios, EC Document Reference SANCO/4802/2001-rev.2 final (May 2003) 245 pp.

**Valeurs de PEC<sub>sw</sub> (µg/L) maximales par ruissellement  
pour le 2,4-MCPA et son métabolite (FOCUS : étape 3)**

Scénarios		Gazons installés		Jeunes gazons	
		2,4-MCPA	2-méthyl-4-chlorophénol	2,4-MCPA	2-méthyl-4-chlorophénol
R1	mare	-	-	-	-
	rivière	-	-	-	-
R2	fossé	4,417	0,3642	-	-
R3	rivière	4,702	0,3877	-	-
R4	rivière	-	-	-	-

- scénarios non définis pour la culture

En se basant sur le calcul appliqué au niveau national pour évaluer les risques de contamination des eaux de surface par drainage, les valeurs de PEC<sub>sw,drainage</sub> présentées dans le tableau suivant ont par ailleurs été obtenues.

**Valeurs spécifiques de PEC<sub>sw</sub> par drainage  
déterminées pour l'évaluation nationale**

Usages	Substance	PEC <sub>sw</sub> (µg/L)
Jeunes gazons	2,4-MCPA	2,4
	2-méthyl-4-chlorophénol	0,20

La dérive de pulvérisation n'est pas considérée comme une voie majeure de contamination des eaux de surface par comparaison au ruissellement et au drainage. Les valeurs de la PEC dérive obtenues à l'aide du modèle FOCUS eau de surface varient entre 0,17 et 5,14 g/L pour le 2,4-MCPA et entre 0,01 et 0,42 µg/L pour le métabolite selon le scénario considéré.

• **Fluroxypyr**

Les PEC<sub>sw</sub> sont calculées pour la dérive de pulvérisation et le drainage en considérant notamment les paramètres suivants :

- pour le fluroxypyr-MHE :  $DT_{50\text{eau}} = 38,1$  jours (valeur maximale dans les systèmes eau-sédiments, n=2) ;
- pour le fluroxypyr (forme acide) :  $DT_{50\text{eau}} = 38,1$  jours (valeur maximale dans les systèmes eau-sédiments, n=2) ;
- pour le pyridinol et sa forme tautomérique le pyridinone : pourcentage maximum de formation de 44% dans l'eau ;
- pour le 3-CP : pourcentage maximum de formation de 18% dans l'eau.

Les PEC<sub>sw</sub> sont présentés dans le tableau suivant (µg/L) :

Voie d'entrée	Distance au champ traité	Fluroxypyr-meptyl	Fluroxypyr (acide)	Pyridinol (+pyridinone)	3-CP	Méthoxyypyridine
Dérive	1 m	2,133	1,477	0,503	0,168	-
	Forte (10 m)	0,223	0,155	0,053	0,018	-
	Moyenne (30 m)	0,077	0,053	0,018	0,006	-
	Faible (100 m)	0,023	0,016	0,005	0,002	-
drainage	-	-	0,032	0,001	-	0,010



### Suivi de la qualité des eaux

Les analyses recensées pour le clopyralid dans la banque nationale d'Accès aux Données sur les Eaux Souterraines (ADES) de 2002 à 2010 concernant les eaux souterraines indiquent que le clopyralid a pu être quantifié dans 41 analyses sur un total de 26587 (0,01-7,23 µg/L ; moyenne de 0,29 µg/L ; valeur médiane de 0,06 µg/L).

Il convient de souligner que les données mesurées et recensées dans la banque nationale ADES résultent d'un échantillonnage sur une période et à un temps donné. Elles présentent l'intérêt de mesures dans l'environnement, complémentaires des estimations réalisées dans le cadre réglementaire de l'évaluation *a priori*. Néanmoins, l'interprétation de l'ensemble des différences entre les données mesurées et calculées reste difficile dans l'état actuel des informations disponibles.

### Comportement dans l'air

- **Clopyralid**

Compte tenu de sa pression de vapeur ( $V_p = 1,36 \times 10^{-3}$  Pa à 25°C, extrapolée avec la méthode d'Atkinson), le clopyralid présente un potentiel de volatilisation élevé. De plus, le potentiel de transport atmosphérique sur de longues distances est considéré comme non-négligeable ( $DT_{50\text{air}}$  de 19,5 jours par la méthode d'Atkinson). Cependant, des expérimentations ont montré une faible volatilisation du clopyralid (volatilisation en 24 heures inférieure à 2 % depuis la surface du sol et inférieure ou égale à 4 % depuis la surface des plantes). En se fondant sur ces données, l'évaluation conduit à considérer la contamination du compartiment air et le transport sur de courtes ou de longues distances comme négligeables (FOCUS AIR, 2008<sup>33</sup>).

Recensées dans le dernier rapport de l'ORP (2010)<sup>34</sup>, les analyses de la qualité de l'air menées par le réseau AASQA<sup>35</sup> depuis 2001 ne révèlent aucune détection du clopyralid.

- **2,4-MCPA**

Le 2,4-MCPA présente un potentiel de volatilisation faible ( $V_p = 4 \times 10^{-4}$  Pa à 32°C). De plus, le potentiel de transport atmosphérique sur de longues distances est considéré comme négligeable ( $DT_{50\text{air}} = 0,78$  jours). Sur la base de ces dernières données, l'évaluation conduit à considérer la contamination du compartiment air et le transport sur de courtes ou de longues distances comme négligeables.

- **Fluroxypyr**

La pression de vapeur du fluroxypyr-meptyl et du fluroxypyr à 20°C est de  $1,3 \times 10^{-6}$  Pa et  $3,78 \times 10^{-9}$  Pa, respectivement indiquant un très faible potentiel de volatilisation. La  $DT_{50}$  du fluroxypyr-meptyl et du fluroxypyr dans l'air sont estimées à 3,5 et 4,4 heures. En conséquence, le potentiel de transfert du fluroxypyr-meptyl et du fluroxypyr dans l'atmosphère est acceptable.

Il convient de souligner que ces données de suivi de la qualité de l'air résultent d'un échantillonnage sur une période et à un temps donné. Elles présentent l'intérêt de la mesure dans l'environnement en comparaison avec des estimations réalisées dans le cadre réglementaire de l'évaluation *a priori*. L'interprétation de l'ensemble des différences entre les données mesurées et calculées reste cependant difficile dans l'état actuel de la connaissance.

<sup>33</sup> FOCUS AIR (2008). Pesticides in Air : considerations for exposure assessment. Report of the FOCUS working group on pesticides in air, EC document reference SANCO/10553/2006 rev 2 June 2008.

<sup>34</sup> ORP (2010). Exposition de la population générale aux résidus de pesticides en France Synthèse et recommandations du comité d'orientation et de prospective scientifique de l'observatoire des résidus de pesticides (ORP) Rapport scientifique Octobre 2010 ANSES, 354 p.

<sup>35</sup> Réseau National des Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air.

**CONSIDERANT LES DONNEES D'ECOTOXICITE**

**Effets sur les oiseaux**

**Risques aigu, à court-terme et à long-terme pour des oiseaux herbivores et insectivores**

Les risques pour les oiseaux ont été évalués selon les recommandations du document guide européen Sanco/4145/2000 sur la base des données de toxicité issues de l'évaluation européenne des substances actives.

● **Clopyralid**

- pour une exposition aiguë, sur la  $DL_{50}$  = 1465 mg/kg p.c. (étude de toxicité aiguë chez le canard colvert) ;
- pour une exposition à court-terme, sur la  $DL_{50}$  > 1033 mg/kg p.c./j (étude de toxicité par voie alimentaire chez le colin de Virginie) ;
- pour une exposition à long-terme, sur la  $NOEL$ <sup>36</sup> = 118 mg/kg p.c./j (étude de toxicité sur la reproduction chez le canard colvert).

● **2,4-MCPA**

- pour une exposition aiguë, sur la  $DL_{50}$  = 220 mg/kg p.c. (étude de toxicité aiguë chez le colin de Virginie) ;
- pour une exposition à court-terme, sur la  $DL_{50}$  > 802 mg/kg p.c./j (étude de toxicité par voie alimentaire chez le canard colvert) ;
- pour une exposition à long-terme, sur la  $NOEL$  = 93,2 mg/kg p.c./j (étude de toxicité sur la reproduction chez le colin de Virginie).

● **Fluroxypyr-meptyl**

- pour une exposition aiguë, sur la  $DL_{50}$  > 2000 mg/kg p.c. (étude de toxicité aiguë chez le colin de Virginie et le canard colvert).

● **Fluroxypyr**

- pour une exposition à court-terme, sur la  $DL_{50}$  > 757,1 mg/kg p.c./j (étude de toxicité alimentaire chez le colin de Virginie) ;
- pour une exposition à long-terme, sur la  $NOEL$  = 40,1 mg/kg p.c./j (étude de toxicité sur la reproduction chez le canard colvert).

Les rapports toxicité/exposition ( $TER$ <sup>37</sup>) ont été calculés, pour les substances actives, conformément à la directive 91/414/CEE, et comparés aux valeurs seuils proposées à l'annexe VI de la directive 91/414/CEE, de 10 pour le risque aigu et à court-terme et de 5 pour le risque à long-terme, pour la dose de préparation et l'usage revendiqué.

Pour le clopyralid, le fluroxypyr et le fluroxypyr-meptyl, les  $TER$  aigus, court-terme et long-terme, calculés en première approche, en prenant en compte des niveaux de résidus standard dans les végétaux et dans les insectes étant supérieurs aux valeurs seuils, les risques aigus, à court-terme et à long-terme sont considérés comme acceptables pour les oiseaux herbivores et insectivores pour l'usage revendiqué.

Pour le 2,4-MCPA, seuls les  $TER$  court-terme pour les oiseaux herbivores et insectivores et le  $TER$  long-terme pour les oiseaux herbivores, calculés en première approche, en prenant en compte des niveaux de résidus standards dans les végétaux et dans les insectes sont supérieurs aux valeurs seuils. Les risques à court-terme pour les oiseaux herbivores et insectivores et à long-terme pour les oiseaux herbivores sont donc considérés comme acceptables pour les usages revendiqués. Les autres  $TER$  établis en première approche étant inférieurs aux valeurs seuil, une évaluation affinée a été réalisée.

<sup>36</sup>  $NOEL$  : No observed effect level (dose sans effet).

<sup>37</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. 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 toxicité issue de l'étude d'exposition par voie alimentaire traduisant d'une manière plus réaliste le comportement alimentaire d'une espèce que celle issue de l'étude par gavage, la valeur de toxicité issue de l'étude de toxicité alimentaire a été utilisée pour évaluer les risques aigus.

Pour les oiseaux herbivores, en prenant en compte des mesures de résidus sur céréales et prairies, cette évaluation permet de conclure à des risques aigus acceptables suite à l'application de la préparation GREENOR, tout en considérant que l'animal se nourrit exclusivement sur la zone traitée.

Pour les oiseaux insectivores, en prenant en compte des données alimentaires de la bergeronnette printanière comme espèce focale, cette évaluation permet de conclure à des risques aigus et à long-terme acceptables suite à l'application de la préparation GREENOR, tout en considérant que l'animal se nourrit exclusivement sur la zone traitée.

	Oiseaux	Usages	TER	TER affiné	Seuil d'acceptabilité du risque
Clopyralid					
Exposition aiguë	Herbivores	Gazons de graminées	293	-	10
	Insectivores	Gazons de graminées	339	-	
Exposition à court-terme	Herbivores	Gazons de graminées	> 386	-	10
	Insectivores	Gazons de graminées	> 428	-	
Exposition à long-terme	Herbivores	Gazons de graminées	87,7	-	5
	Insectivores	Gazons de graminées	48,9	-	
2,4-MCPA					
Exposition aiguë	Herbivores	Gazons de graminées	4,40	25,1	10
	Insectivores	Gazons de graminées	5,09	18,5	
Exposition à court-terme	Herbivores	Gazons de graminées	> 29,9	-	10
	Insectivores	Gazons de graminées	> 33,2	-	
Exposition à long-terme	Herbivores	Gazons de graminées	6,61	-	5
	Insectivores	Gazons de graminées	3,86	11,9	
Fluroxypyr-meptyl					
Exposition aiguë	Herbivores	Gazons de graminées	> 138	-	10
	Insectivores	Gazons de graminées	> 159	-	
Fluroxypyr					
Exposition à court-terme	Herbivores	Gazons de graminées	> 141	-	10
	Insectivores	Gazons de graminées	> 157	-	
Exposition à long-terme	Herbivores	Gazons de graminées	14,2		5
	Insectivores	Gazons de graminées	8,31		

#### **Risques d'empoisonnement secondaire**

Le clopyralid et le 2,4-MCPA ayant un faible potentiel de bioaccumulation (log Pow<sup>38</sup> inférieur à 3), les risques d'empoisonnement secondaire sont considérés comme négligeables.

Le fluroxypyr-meptyl ayant un potentiel de bioaccumulation (log Pow supérieur à 3), les risques d'empoisonnement secondaire par consommation de vers de terre et de poissons devraient être évalués. Néanmoins, compte tenu de sa rapide dégradation dans le sol et dans l'eau, l'exposition à long-terme au fluroxypyr est plus pertinente. Le fluroxypyr ayant un faible potentiel de

<sup>38</sup> Log Pow : Logarithme décimal du coefficient de partage octanol/eau.

bioaccumulation (log Pow inférieur à 3), les risques d'empoisonnement secondaire sont considérés comme négligeables.

Le méthoxyypyridine (métabolite du fluroxypyr-meptyl) ayant un potentiel de bioaccumulation (log Pow supérieur à 3), les risques d'empoisonnement secondaire par consommation de vers de terre et de poissons ont été évalués et sont considérés comme acceptables (TER= 6,3 et 1026, pour les oiseaux vermivores et piscivores).

#### ***Risques aigus liés à la consommation de l'eau de boisson***

Les risques d'empoisonnement des oiseaux via l'eau de boisson contaminée lors de la pulvérisation ont été évalués pour les substances actives et sont considérés comme acceptables (TER = 9407, = 478 et  $> 5,5 \times 10^6$  pour le clopyralid, le 2,4-MCPA et le fluroxypyr-meptyl, respectivement).

#### **Effets sur les mammifères**

##### ***Risques aigus et à long-terme pour des mammifères herbivores et insectivores***

Les risques pour les mammifères ont été évalués selon les recommandations du document guide européen Sanco/4145/2000 sur la base des données de toxicité issues de l'évaluation européenne des substances actives.

- ***Clopyralid***

- pour une exposition aiguë, sur la  $DL_{50} > 5000$  mg/kg p.c. (étude de toxicité aiguë chez le rat) ;
- pour une exposition à long-terme, sur la  $NOAEL^{39} = 110$  mg/kg p.c./j (étude de toxicité sur le développement chez le lapin).

- ***2,4-MCPA***

- pour une exposition aiguë, sur la  $DL_{50} = 962$  mg/kg p.c. (étude de toxicité aiguë chez le rat) ;
- pour une exposition à long-terme, sur la  $NOEL = 8$  mg/kg p.c./j (étude de toxicité sur la reproduction sur 2 générations chez le rat).

- ***Fluroxypyr-meptyl***

- pour une exposition aiguë, sur la  $DL_{50} > 2000$  mg/kg p.c. (étude de toxicité aiguë chez le rat).

- ***Fluroxypyr***

- pour une exposition à long-terme, sur la  $NOAEL = 100$  mg/kg p.c./j (étude de toxicité sur le développement chez le lapin).

Les rapports toxicité/exposition (TER) ont été calculés, pour les substances actives, conformément à la directive 91/414/CEE, et comparés aux valeurs seuils proposées à l'annexe VI de la directive 91/414/CEE, de 10 pour le risque aigu et de 5 pour le risque à long-terme, pour la dose de préparation et l'usage revendiqué.

Pour le clopyralid, le fluroxypyr et le fluroxypyr-meptyl, les TER aigus et long-terme, calculés en première approche, en prenant en compte des niveaux de résidus standard dans les végétaux et dans les insectes étant supérieurs aux valeurs seuils, les risques aigus et à long-terme sont considérés comme acceptables pour les usages revendiqués.

Pour le 2,4-MCPA, seul le TER aigu pour les mammifères insectivores, calculé en première approche, en prenant en compte des niveaux de résidus standard dans les insectes est supérieur à la valeur seuil. Les risques aigus pour les mammifères insectivores sont donc considérés comme acceptables pour les usages revendiqués. Les autres TER établis en première approche étant inférieurs aux valeurs seuils, une évaluation affinée a été réalisée.

<sup>39</sup> NOAEL : No observed adverse effect level (dose sans effet néfaste).

Pour les mammifères herbivores, en prenant en compte des mesures de résidus sur céréales et prairies et des données comportementales et alimentaires du lièvre comme espèce focale, cette évaluation permet de conclure à des risques aigus et à long-terme acceptables suite à l'application de la préparation GREENOR pour les usages revendiqués.

Pour les mammifères insectivores, cette évaluation prend en compte des données alimentaires du mulot sylvestre comme espèce focale (espèce omnivore dont un régime exclusivement insectivore a été utilisé en pire cas dans ce dossier). En considérant que l'animal se nourrit exclusivement dans le champ traité, TER obtenus étant supérieurs à la valeur seuil, l'évaluation affinée permet de considérer que les risques à long-terme sont acceptables suite à l'application de la préparation GREENOR pour les usages revendiqués.

	Mammifères	Usages	TER	TER affiné	Seuil d'acceptabilité du risque
Clopyralid					
Exposition aiguë	Herbivores	Gazons de graminées	> 317	-	10
	Insectivores	Gazons de graminées	> 7086	-	
Exposition à long-terme	Herbivores	Gazons de graminées	24,7	-	5
	Insectivores	Gazons de graminées	428	-	
2,4-MCPA					
Exposition aiguë	Herbivores	Gazons de graminées	6,09	47,4	10
	Insectivores	Gazons de graminées	136	-	
Exposition à long-terme	Herbivores	Gazons de graminées	0,18	7,77	5
	Insectivores	Gazons de graminées	3,11	4,44	
Fluroxypyr-meptyl					
Exposition aiguë	Herbivores	Gazons de graminées	> 43,7	-	10
	Insectivores	Gazons de graminées	> 977	-	
Fluroxypyr					
Exposition à long-terme	Herbivores	Gazons de graminées	11,2	-	5
	Insectivores	Gazons de graminées	195	-	

#### **Risques d'empoisonnement secondaire**

Le clopyralid et le 2,4-MCPA ayant un faible potentiel de bioaccumulation (log Pow inférieur à 3), les risques d'empoisonnement secondaire sont considérés comme négligeables.

Le fluroxypyr-meptyl ayant un potentiel de bioaccumulation (log Pow supérieur à 3), les risques d'empoisonnement secondaire par consommation de vers de terre et de poissons devraient être évalués. Néanmoins, compte tenu de sa rapide dégradation dans le sol et dans l'eau, l'exposition à long-terme au fluroxypyr est plus pertinente. Le fluroxypyr ayant un faible potentiel de bioaccumulation (log Pow inférieur à 3), les risques d'empoisonnement secondaire sont considérés comme négligeables.

Le méthoxypyridine (métabolite du fluroxypyr-meptyl) ayant un potentiel de bioaccumulation (log Pow supérieur à 3), les risques d'empoisonnement secondaire par consommation de vers de terre et de poissons ont été évalués et sont considérés comme acceptables (TER= 12,7 et 4133, pour les mammifères vermivores et piscivores).

### **Risques aigus liés à la consommation de l'eau de boisson**

Les risques d'empoisonnement des mammifères via l'eau de boisson contaminée lors de la pulvérisation ont été évalués pour les substances actives et sont considérés comme acceptable (TER > 61536, = 4008 et >  $1,1 \times 10^7$  pour le clopyralid, le 2,4-MCPA et le fluroxypyr-meptyl, respectivement).

### **Effets sur les organismes aquatiques**

Les risques pour les organismes aquatiques ont été évalués sur la base des données des dossiers européens du clopyralid, du 2,4-MCPA, du fluroxypyr-meptyl et de leurs métabolites. De plus, des données de toxicité de la préparation GREENOR sont disponibles pour les poissons, les invertébrés aquatiques, les algues et une plante aquatique. Ces données n'indiquent pas une toxicité de la préparation plus élevée que la toxicité attendue à partir des données sur les substances actives. L'évaluation des risques est donc basée sur les données de toxicité des substances actives et des métabolites et selon les recommandations du document guide européen Sanco/3268/2001. Compte tenu du profil écotoxicologique des substances actives, l'évaluation des risques pour les organismes pélagiques couvre celle des organismes benthiques.

Les valeurs de toxicité pour chaque organisme sont comparées aux PEC calculées à l'aide des scénarios FOCUS pour les usages revendiqués.

Les valeurs de TER sont toutes supérieures à 100 (pour le risque aigu) et à 10 (pour le risque long-terme) pour les poissons, les invertébrés aquatiques, les algues et la plante aquatique en 1<sup>ère</sup> approche pour le clopyralid (TER aigu > 2762 et TER long-terme > 301), le fluroxypyr-meptyl (TER aigu > 113 et TER long-terme > 10,9) et ses métabolites (TER aigu > 252 et TER long-terme > 80). Conformément à l'article 14 de l'arrêté du 12 septembre 2006<sup>40</sup>, il conviendra de respecter une zone non traitée de 5 mètres en bordure des points d'eau.

Pour le 2,4-MCPA, le TER long-terme pour la plante aquatique est inférieur à 10 (TER = 0,48) et pour le métabolite 2-méthyl-4-chlorophénol, le TER aigu pour les invertébrés aquatiques est inférieur à 100 (TER = 58,9) en première approche. Une évaluation affinée a donc été réalisée pour le 2,4-MCPA et le métabolite.

A l'issue de cette évaluation, les risques de transferts liés à la dérive de pulvérisation sont considérés comme acceptables avec le respect d'une zone non traitée de 5 mètres en bordure des points d'eau (TER > 19 pour le MCPA et TER > 529 pour le 2-méthyl-4-chlorophénol).

Pour l'évaluation des risques par drainage, une comparaison PEC/PNEC<sup>41</sup> a été effectuée.

La PNEC du 2,4-MCPA est basée sur la CE<sub>50</sub><sup>42</sup> issue d'une étude des effets chroniques chez *Lemna gibba*, à laquelle est appliqué un facteur de sécurité de 10 (PNEC 2,4-MCPA = 12,4 µg/L).

La PNEC du 2-méthyl-4-chlorophénol est basée sur la CE<sub>50</sub> issue d'une étude des effets aigus chez la daphnie, à laquelle est appliqué un facteur de sécurité de 100 (PNEC 2-méthyl-4-chlorophénol = 2,90 µg/L).

Ces comparaisons permettent de conclure à des risques acceptables par cette voie de transfert (PEC/PNEC MCPA = 0,32 et PEC/PNEC 2-méthyl-4-chlorophénol = 0,11).

### **Effets sur les abeilles**

Les risques pour les abeilles ont été évalués selon les recommandations du document guide européen Sanco/10329/2002. L'évaluation des risques pour les abeilles est basée sur les données de toxicité aiguë par voie orale et par contact des substances actives (clopyralid : DL<sub>50</sub> contact > 98,1 µg sa/abeille et DL<sub>50</sub> orale > 100 µg sa/abeille ; 2,4-MCPA : DL<sub>50</sub> contact et orale >

<sup>40</sup> Arrêté du 12 septembre 2006 relatif à la mise sur le marché et à l'utilisation des produits visés à l'article L.253-1 du code rural. JO du 21 septembre 2006.

<sup>41</sup> PNEC : concentration sans effet prévisible dans l'environnement.

<sup>42</sup> CE50 : concentration entraînant 50 % d'effets.



200 µg sa/abeille ; fluroxypyr-meptyl : DL<sub>50</sub> contact et orale > 100 µg sa/abeille) et sur les données de toxicité aiguë par contact de la préparation GREENOR. Dans le test de toxicité orale de la préparation, la dose réelle ingérée par les abeilles n'ayant pas été mesurée, la DL<sub>50</sub> orale n'a pas été utilisée pour l'évaluation des risques. Cependant, les données des substances actives sont considérées suffisantes pour évaluer les risques. Conformément aux termes de l'arrêté du 6 septembre 1994 portant application du décret n° 94-359 du 5 mai 1994 relatif au contrôle des produits phytopharmaceutiques, les quotients de risque (HQ<sup>43</sup><sub>O</sub> et HQ<sub>C</sub>) ont été calculés pour la dose revendiquée.

Les valeurs de HQ par contact et par voie orale étant inférieures à la valeur seuil de 50 proposée à l'annexe VI de la directive 91/414/CEE (HQ par contact < 7,91 pour la préparation, HQ par contact < 0,82 et par voie orale < 0,80 pour le clopyralid, HQ par contact et par voie orale < 4,0 pour le 2,4-MCPA et HQ par contact et par voie orale < 2,32 pour le fluroxypyr-meptyl), les risques pour les abeilles sont considérés comme acceptables.

#### **Effets sur les arthropodes autres que les abeilles**

L'évaluation des risques pour les arthropodes non-cibles est basée sur des tests de laboratoire sur substrat naturel réalisés avec la préparation GREENOR sur les deux espèces standard (*Aphidius rhopalosiphii* et *Typhlodromus pyri*) et sur une espèce supplémentaire (*Chrysoperla carnea*). Les effets observés étant inférieurs à 50 % à une dose d'emploi de 6 L/ha couvrant l'usage revendiqué, les risques en champ pour les arthropodes non-cibles sont donc considérés comme acceptables pour tous les usages revendiqués.

#### **Effets sur les vers de terre et autres macro-organismes non-cibles du sol supposés être exposés à un risque**

Les risques pour les vers de terre et les autres macro-organismes du sol ont été évalués selon les recommandations du document guide européen Sanco/10329/2002, sur la base des informations disponibles sur le clopyralid, le 2,4-MCPA, le fluroxypyr-meptyl et ses métabolites et la préparation GREENOR.

Les TER aigus pour les substances actives et les métabolites calculés en première approche étant supérieurs à la valeur seuil de 10 proposée à l'annexe VI de la directive 91/414/CEE, les risques en aigu sont considérés comme acceptables pour les usages revendiqués (TER aigu > 15620 pour le clopyralid, = 508 pour le 2,4-MCPA, > 2415 pour le fluroxypyr-meptyl et compris entre 569 et 3762 pour les métabolites). Les TER long-terme pour le clopyralid et le fluroxypyr étant supérieurs à la valeur seuil de 5, les risques à long-terme pour les substances actives sont considérés comme acceptables (TER long-terme = 31,3 pour le clopyralid et = 23,8 pour le fluroxypyr).

Pour le métabolite méthoxyypyridine (métabolite du fluroxypyr-meptyl), la dose maximale revendiquée et une interception foliaire minimale (40 % sur jeunes gazons) aboutissent à un TER de 4,25. En considérant une interception de 60 % (sur gazons installés), le TER est égal à 4,8. La NOEC étant la plus forte concentration testée, la marge de sécurité est suffisante et les risques chroniques sont considérés comme acceptables sur gazons installés tous les ans.

En l'absence de données complémentaires, les risques sont acceptables sur jeunes gazons seulement pour une application tous les 2 ans.

#### **Effets sur les microorganismes non-cibles du sol**

Des essais de toxicité sur la respiration du sol et sur la minéralisation de l'azote du clopyralid, du 2,4-MCPA, du fluroxypyr-meptyl, de ses métabolites et de la préparation GREENOR sont disponibles. Les données sur la minéralisation de l'azote pour le fluroxypyr-meptyl et le pyridinol ne sont pas valides mais les données sur la préparation sont considérées suffisantes pour évaluer les risques. Les résultats de ces essais ne montrent aucun effet sur la minéralisation de l'azote et du carbone du sol à des doses supérieures aux PEC de chacune des trois substances actives. Aucun effet néfaste sur la minéralisation de l'azote et du carbone du sol n'est donc attendu suite à l'application de la préparation GREENOR pour l'usage revendiqué.

<sup>43</sup> QH (HQ) : Hazard quotient (quotient de risque).

### Effets sur d'autres organismes non-cibles (flore et faune) supposés être exposés à un risque

Des essais de toxicité de la préparation GREENOR sur la levée des plantules et la vigueur végétative en conditions de laboratoire sur 10 espèces ont été soumis dans le cadre de ce dossier. Les résultats indiquent que les espèces les plus sensibles sont la carotte (pour la levée) et l'oignon (pour la vigueur végétative).

Le nombre d'espèces testées étant suffisant, une approche probabiliste a été réalisée. La comparaison de la  $HC_5$ <sup>44</sup> basée sur les effets sur la germination des plantules avec les doses correspondant à la dérive de pulvérisation permet de conclure à des risques acceptables pour les plantes non-cibles avec le respect d'une zone non traitée de 5 mètres ( $HC_5 > PEC$  5 mètres :  $32,1 > 22,8$  mL/ha).

### CONSIDERANT LES DONNEES BIOLOGIQUES

Le clopyralid et le fluroxypyr appartiennent à la famille des acides picoliniques carboxyliques, le 2,4-MCPA à la famille des acides phénoxyalcanoïques. Ces substances sont administrées en post-levée et, après absorption par les feuilles, migrent dans le phloème vers les méristèmes. Ces substances sont des mimétiques de l'auxine. On ne connaît pas avec précision leur mode d'action : la croissance est désordonnée par activation de la division et surtout de l'élongation cellulaire. Ces substances pénètrent par voie foliaire, avec une possible absorption par voie racinaire. Elles sont dotées de propriétés systémiques. Le clopyralid, le fluroxypyr et le 2,4-MCPA sont actifs contre les dicotylédones.

### Essais d'efficacité

Un résumé des anciennes données d'efficacité a été fourni. La préparation GREENOR présente un bon niveau d'efficacité contre *Plantago lanceolata*, *Bellis perennis*, *Taraxacum officinale*, *Trifolium sp*. Selon les adventices, une relation dose-effet est notée justifiant le choix de la dose de 4 L/ha sur gazon de graminées. 3 nouveaux essais sur gazon de graminées ont également été fournis. La dose de 4 L/ha permet d'obtenir une meilleure efficacité avec la préparation GREENOR contre *Plantago lanceolata* et *Bellis perennis*.

Suite de l'évaluation des risques pour l'environnement, il a été mis en évidence que l'application de la préparation GREENOR à la dose revendiquée comporte des risques de contamination des eaux souterraines. Une réduction des doses durant les périodes critiques en termes de risque environnemental a été proposée. L'intérêt de la préparation à ces doses réduites a donc dû être justifié.

Pour les gazons installés, une réduction de dose à 3 L/ha est proposée pour les applications d'automne. Peu de données sont disponibles à cette dose. Toutefois, l'intérêt de la préparation GREENOR à cette dose, malgré une perte légère d'efficacité sur certaines adventices comme *Taraxacum officinalis*, n'est pas remis en cause.

Pour les gazons à l'implantation, une réduction de dose est proposée à 3 L/ha, pour les applications d'automne. Aucune donnée n'est disponible à cette dose. Toutefois, le spectre d'efficacité de la préparation GREENOR à 3 L/ha a été montré ci-dessus et la flore visée reste identique. Cette réduction de dose est acceptable en termes d'efficacité.

### Essais de phytotoxicité

Un résumé de 2 essais fournis lors de la première autorisation a été fourni. Quelques symptômes transitoires (tassement) sont observés. Toutefois, la préparation GREENOR peut être considérée sélective des graminées constituant les gazons.

### Résistance

Compte tenu des informations disponibles, le risque d'apparition ou de développement de résistance peut être considéré comme faible dans le cadre de l'utilisation de la préparation GREENOR dans les conditions françaises.

<sup>44</sup>  $HC_5$  = "Hazardous Concentration" : concentration correspondant à un niveau de protection de 95 % des espèces.

Afin de limiter ce risque, le pétitionnaire recommande, à juste titre, d'alterner ou d'associer sur une même parcelle des préparations à base de substances actives à modes d'action différents tant au cours d'une saison culturale que dans la rotation.

## CONCLUSIONS

En se fondant sur les critères d'acceptabilité du risque définis dans la directive 91/414/CEE, sur les conclusions de l'évaluation communautaire de la substance active, sur les données soumises par le pétitionnaire et évaluées dans le cadre de cette demande, ainsi que sur l'ensemble des éléments dont elle a eu connaissance, l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail estime que :

- A.** Les caractéristiques physico-chimiques de la préparation GREENOR ont été décrites. Elles permettent de s'assurer de la sécurité de son utilisation dans les conditions d'emploi préconisées. Il conviendra de fournir, en post-autorisation dans un délai d'un an :
- la teneur en Phénol libre avant et après 2 ans de stockage à température ambiante,
  - une méthode d'analyse complètement validée pour la détermination du métabolite 2-méthyl-4-chlorophénol dans l'eau ;
  - une méthode d'analyse complètement validée pour la détermination des résidus du 2,4-MCPA dans l'air.

Les risques pour les applicateurs, liés à l'utilisation de la préparation GREENOR, sont considérés comme acceptables dans les conditions d'emploi précisées ci-dessous pour l'usage revendiqué. Les risques pour les travailleurs et les personnes présentes sont considérés comme acceptables. Les risques pour l'enfant venant jouer sur la zone traitée sont considérés comme acceptables, il conviendra toutefois de prendre les mesures nécessaires pour éviter toute pénétration dans la zone traitée pendant 48 heures après le traitement.

Les risques de contamination des eaux souterraines liés à l'utilisation de la préparation GREENOR, sont considérés comme acceptables uniquement dans les conditions suivantes :

- lorsque 1 application est faite chaque année à la dose de 4 L/ha sur gazons installés (entre le 1<sup>er</sup> mars et le 30 juin)
- lorsque 1 application est faite une année sur 2 à la dose de 4 L/ha sur jeunes gazons (entre le 1<sup>er</sup> mars et le 30 juin)
- lorsque 1 application est faite une année sur 3 à la dose de 3 L/ha sur gazons installés (entre le 1<sup>er</sup> et le 30 septembre).

Les risques pour les organismes terrestres et aquatiques, liés à l'utilisation de la préparation GREENOR pour les usages revendiqués, sont considérés comme acceptables dans les conditions d'emploi précisées ci-dessous. Les risques pour les vers de terre et les autres macro-organismes du sol sont considérés comme acceptables uniquement lorsque 1 application est faite une année sur 2 pour les usages sur jeunes gazons.

- B.** Le niveau d'efficacité et de sélectivité de la préparation GREENOR pour l'usage revendiqué est considéré comme acceptable à la dose d'emploi revendiquée.

Le risque de développement de résistance vis-à-vis de l'utilisation de la préparation GREENOR est considéré comme faible.

En conséquence, considérant l'ensemble des données disponibles, l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail émet un avis **favorable** pour l'autorisation de mise sur le marché de la préparation GREENOR pour les usages revendiqués (annexe 2) et dans les conditions d'emploi précisées ci-dessous.

#### Classification des substances actives

Substance active	Référence	Ancienne classification	Nouvelle classification	
			Catégorie	Code H
Clopyralid	Règlement (CE) n° 1272/2008 <sup>45</sup>	Xi, R41	Lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 1	H318 Provoque des lésions oculaires graves
2,4-MCPA (sels et esters)	Règlement (CE) n° 1272/2008	Xn, R20/21 R22 N, R50/53	Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 4  Toxicité aiguë (par voie cutanée), catégorie 4  Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 4  Dangers pour le milieu aquatique – Danger aigu, catégorie 1 Dangers pour le milieu aquatique – Danger chronique, catégorie 1	H302 Nocif en cas d'ingestion  H312 Nocif par contact cutané  H332 Nocif par inhalation  H400 Très toxique pour les organismes aquatiques H410 Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long-terme
Fluoroxypyr-meptyl	Règlement (CE) n° 1272/2008	N, R50/53	Dangers pour le milieu aquatique – Danger aigu, catégorie 1  Dangers pour le milieu aquatique – Danger chronique, catégorie 1	H400 Très toxique pour les organismes aquatiques  H410 Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long-terme

**Classification<sup>46</sup> de la préparation GREENOR, phrases de risque et conseils de prudence:**  
**Xi, R36 R43**  
**N, R51/53**  
**S36/37 S61**

Xi : Irritant  
N : Dangereux pour l'environnement

R36 : Irritant pour les yeux  
R43 : Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau  
R51/53 : Toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long-terme pour l'environnement aquatique

S36/37 : Porter un vêtement de protection et des gants appropriés  
S61 : Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité

<sup>45</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.

<sup>46</sup> Directive 1999/45/CE du Parlement européen et du Conseil du 31 mai 1999 concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des Etats membres relative à la classification, à l'emballage et à l'étiquetage des préparations dangereuses.

### Conditions d'emploi

- Porter des gants et un vêtement de protection (combinaison de catégorie III type 5/6) pendant toutes les étapes de manipulation de la préparation.
- Délai de rentrée : 48 heures.
- Eviter toute pénétration dans la zone traitée pendant 48 heures après le traitement.
- SP1 : Ne pas polluer l'eau avec le produit ou son emballage. [Ne pas nettoyer le matériel d'application près des eaux de surface. /Eviter la contamination via les systèmes d'évacuation des eaux à partir des cours de ferme ou des routes.].
- SPe1 : Pour protéger les organismes du sol ne pas appliquer la préparation GREENOR ou toute autre préparation à base de fluroxypyr plus d'une fois tous les 2 ans sur jeunes gazons.
- SPe1 : Pour protéger les eaux souterraines, ne pas appliquer la préparation GREENOR ou toute autre préparation contenant du clopyralid :
  - plus d'une fois tous les 3 ans à la dose de 80 g sa/ha sur **gazons installés** (entre le 1<sup>er</sup> et le 30 septembre),
  - plus d'une fois tous les 2 ans à la dose de 80 g sa/ha sur **jeunes gazons** (entre le 1<sup>er</sup> mars et le 30 juin),
- SPe3 : Pour protéger les organismes aquatiques, respecter une zone non traitée de 5 mètres par rapport aux points d'eau.
- SPe3 : Pour protéger les plantes non-cibles, respecter une zone non traitée de 5 mètres par rapport à la zone adjacente non cultivée.
- Ne pas utiliser les composts, mulchs et fumiers issus des cultures traitées avec du clopyralid sur les cultures maraîchères et florales.

### Données post-autorisation

Fournir dans un délai d'un an :

- la teneur en phénol libre avant et après 2 ans de stockage à température ambiante,
- une méthode d'analyse complètement validée pour la détermination du métabolite 2-méthyl-4-chlorophénol dans l'eau ;
- une méthode d'analyse complètement validée pour la détermination des résidus du 2,4-MCPA dans l'air.

Marc MORTUREUX

**Mots-clés** : GREENOR, herbicide, clopyralid, fluroxypyr, 2,4-MCPA, EW, gazons de graminées, PREX.

Annexe 1

Usages revendiqués pour une autorisation de mise sur le marché  
de la préparation GREENOR

Substance	Composition de la préparation	Dose de substance active
Clopyralid	20 g/L	60 à 80 g sa/ha/application
2,4-MCPA	200 g/L	600 à 800 g sa/ha/application
Fluroxypyr	40 g/L	120 à 160 g sa/ha/application

Usages	Dose d'emploi (substance active)	Nombre maximum d'applications	Stade d'application (stade de croissance et saison)	DAR (en jours)
<b>18505801</b> Gazons de graminées * désherbage	<p><b>Jeunes gazons (moins de 1 an):</b>  <u>Mars à fin juin :</u>  4 L/ha tous les 3  ans  (80 g/ha + 800 g/ha  + 160 g/ha)</p> <p>3 L/ha  (60 g/ha + 600 g/ha  + 120 g/ha)</p> <p><b>Gazons installés :</b>  <u>Mars à fin juin :</u>  4 L/ha  (80 g/ha + 800 g/ha  + 160 g/ha)</p> <p><u>Septembre :</u>  3 L/ha  (60 g/ha + 600 g/ha  + 120 g/ha)</p>	1	Mars à octobre	/



Annexe 2

Usages proposés pour une autorisation de mise sur le marché  
de la préparation GREENOR

Usages	Dose d'emploi (substance active)	Nombre maximum d'applications	Stade d'application (stade de croissance et saison)	DAR (en jours)	Avis
<b>18505801</b> Gazons de graminées * désherbage	<p><b>Jeunes gazons (moins de 1 an)</b> : <u>Mars à fin juin :</u> 4 L/ha tous les 2 ans (80 g/ha + 800 g/ha + 160 g/ha)</p> <p><b>Gazons installés :</b> <u>Mars à fin juin :</u> 4 L/ha (80 g/ha + 800 g/ha + 160 g/ha)</p> <p><u>Septembre :</u> 3 L/ha (60 g/ha + 600 g/ha + 120 g/ha)</p>	1	<p><u>Mars à fin Juin :</u></p> <p>Septembre</p>	/	<p><b>Jeunes gazons</b></p> <p><u>1<sup>er</sup> mars</u> <u>au 30 juin</u> Favorable pour 1 application tous les 2 ans (4 L/ha)</p> <p><b>Gazons installés</b> <u>1<sup>er</sup> mars</u> <u>au 30 juin</u> Favorable pour 1 application tous les ans (4 L/ha)</p> <p><u>1<sup>er</sup> au 30</u> <u>septembre</u> Favorable pour 1 application tous les 3 ans (3 L/ha)</p>