



21356 RM

MINISTÈRE
DE L'AGRICULTURE
DE LA PÊCHE ET
DE L'ALIMENTATION

DIRECTION DE L'ESPACE RURAL ET DE LA FORÊT
Sous-Direction de l'Aménagement Foncier et de l'Hydraulique Agricole
Bureau Agriculture, Ressources Naturelles et Sols
19, avenue du Maine - 75732 Paris Cedex 15

Substances actives phytosanitaires

Guide de lecture et recueil de fiches synthétiques

**Caractéristiques utiles pour l'évaluation
du comportement de quelques substances actives
dans l'environnement**

Document de travail

Avant-propos

Les produits phytosanitaires sont nécessaires aux activités agricoles pour lesquelles ils assurent une garantie en terme de rendement mais aussi de qualité. Mais aujourd'hui, leur utilisation dépasse largement l'agriculture puisque les usages domestiques (bombes insecticides, activités de jardinage...), les usages par les collectivités publiques l'entretien des réseaux routiers, des routes, des parcs et les usages par les entreprises (SNCF, aéroports...) ont aussi pris de l'importance.

La France dispose d'une réglementation ancienne puisque la première loi en la matière, progressivement complétée et actualisée, date de 1903. C'est donc un cadre législatif et réglementaire strict qui s'applique. La mise sur le marché d'un produit nouveau est soumise à une procédure d'homologation particulièrement rigoureuse.

Malgré ces précautions, des études récentes montrent que certaines substances actives sont présentes dans divers compartiments environnementaux, notamment dans l'eau. A la suite de ce constat de contamination de certaines ressources en eau, les pouvoirs publics ont rapidement réagi en travaillant sur l'amélioration de la réglementation et sur les modalités de l'utilisation de ces produits, renforçant ainsi les travaux déjà réalisés sur le terrain par les SRPV, l'INRA, l'UIPP et les organismes de développement agricole.

Le champ de compétence du Comité d'orientation pour la Réduction des Pollution des Eaux par les nitrates et le phosphates provenant des activités agricoles (**CORPEN**) a été étendu aux produits **phytosanitaires** en 1993. Un **programme d'action** a été approuvé par les ministres chargés de l'agriculture et de l'environnement. Une première brochure, relative à la protection des cultures et à la prévention des risques de pollution **des** eaux par les produits phytosanitaires utilisés en agriculture a été réalisée en 1995. Une structure de concertation interministérielle, le **Comité de Liaison « eau-produits antiparasitaires »** a été mise en place. Ce comité a proposé notamment des **listes de substances actives prioritaires pour la surveillance de la qualité des eaux**. Parallèlement, plusieurs structures régionales pluridisciplinaires ont vu le jour pour traiter ces questions de pollution des eaux par les produits phytosanitaires.

La Direction de l'Espace Rural et de la Forêt a souhaité, en étroite relation avec la Direction Générale de l'**Alimentation** du ministère de l'agriculture, la Direction de l'Eau et la Direction de la Prévention des Pollutions et des Risques du ministère de l'environnement, apporter une contribution supplémentaire à cette action de lutte **contre** la pollution des eaux par les produits phytosanitaires, en réalisant ce premier document qui présente quelques notions relatives au comportement des substances actives dans l'environnement, dans le sol et l'eau en particulier. Pour la première fois, des informations jusqu'alors dispersées sont **rassemblées**. Certes ce document n'est pas pour autant exhaustif; il devra évoluer, notamment pour prendre en compte les nouvelles substances homologuées et pour actualiser les informations. Il ne remplace pas les volumineux dossiers à partir desquels **les** experts de la Commission d'étude de la toxicité des produits antiparasitaires formulent un avis. Il ne traite que des substances actives et ne prend donc pas en compte le type de formulation et les adjuvants qui entrent dans la composition des produits commercialisés. Destiné d'abord aux différents techniciens qui s'intéressent aux substances actives phytosanitaires et qui recherchent des informations complémentaires, ce document peut aussi trouver son utilité auprès des enseignants et des formateurs.

La mise à disposition de ces informations qui complètent dans certains cas celles qui sont déjà inscrites sur l'étiquette des produits phytosanitaires ou dans l'index phytosanitaire de l'ACTA, contribuera à faire mieux connaître **les** substances actives **phytosanitaires** et à en apprécier leur utilité mais aussi les risques encourus lors de **leurs** utilisations.



Georges-André Morin

Présentation

Chacune des substances actives homologuées en France (environ 500) a un comportement spécifique dans le milieu naturel (il existe cependant des similarités de comportement entre substances appartenant à une même famille chimique ou au même groupe de substances). La rétention par les constituants du sol est variable d'une substance active à l'autre. Les voies de dégradation sont multiples : certaines substances sont dégradées dans le sol exclusivement par des micro-organismes alors que d'autres le sont par des processus abiotiques. La toxicité pour les organismes non ciblés est aussi très variable. Toutefois, malgré cette complexité, différentes données caractéristiques de chaque substance active permettent d'apprécier son comportement dans l'environnement.

Les données caractéristiques des substances actives sont mesurées selon des protocoles reconnus par des instances nationales ou internationales (protocoles de l'agence américaine de protection de l'environnement, protocoles OCDE, principes uniformes de la CEE). Elles sont pour la plupart mesurées au laboratoire, mais certaines nécessitent la mise en place d'essais en plein champ. Sauf exception, la mesure standardisée de certaines caractéristiques au laboratoire ne pose pas de difficulté particulière (la solubilité dans l'eau par exemple). En revanche, d'autres sont dépendantes des conditions expérimentales et notamment de facteurs non contrôlés. Il convient de déterminer ces grandeurs dans diverses conditions de manière à apprécier leur variation en plus d'une valeur moyenne représentative. Par exemple, le coefficient de partage carbone organique-eau (K_{oc}) n'est pas totalement indépendant des propriétés du sol utilisé dans le test. Il doit donc être déterminé avec divers sols couvrant une gamme suffisante de pH, de teneur en argile et en matière organique. Certaines caractéristiques comme la persistance dans le sol peuvent être mesurées au cours d'études en plein champ qui apportent des compléments précieux aux données de laboratoire. Ces données sont particulièrement variables car elles sont dépendantes des conditions pédoclimatiques dans lesquelles l'étude est réalisée.

D'autres données, relatives au comportement dans l'environnement, ont un caractère synthétique et sont calculées à partir de diverses caractéristiques des substances actives. De nombreux auteurs ont proposé de tels indicateurs synthétiques. Le reproche généralement fait aux données synthétiques est de ne prendre en compte qu'un nombre restreint de paramètres, ce qui limite la portée de leurs prédictions. Le recours à des modèles mathématiques plus complexes permet d'intégrer un plus grand nombre de paramètres dans la mesure où ils sont disponibles. Une fois calibrés et validés pour une application spécifique, les modèles permettent de décrire d'une manière plus ou moins précise le comportement d'une substance dans divers compartiments de l'environnement. Ils constituent un complément remarquable des études expérimentales en aidant à leur interprétation et en autorisant dans certaines limites, une extension de leurs conclusions à des situations non expérimentées.

Le comportement d'une substance active phytosanitaire dans l'environnement est donc difficile à appréhender car il dépend fortement des conditions du milieu physique et fait intervenir de nombreux processus. Néanmoins, en dépit de cette complexité et de la forte variabilité de certaines caractéristiques (qui peut atteindre 200 %), l'expert est en mesure de se faire une idée satisfaisante du comportement d'une substance dans l'environnement.

Le jugement de l'expert est donc primordial. Il intègre également une appréciation de la pertinence des données utilisées pour parvenir aux conclusions. La Commission d'Etude de la Toxicité des Produits Antiparasitaires à Usage Agricole et des produits Assimilés¹ rassemble des experts dans différents domaines. Ils ont pour mission d'évaluer les risques liés à l'emploi des produits phytosanitaires, aussi bien pour l'homme que pour l'environnement. Ils utilisent à cet effet les informations contenues dans les dossiers d'homologation de chaque substance active ou formulation, déposés par les firmes agro-pharmaceutiques. Les risques pour le milieu physique (eau, sol, air) sont appréciés par des experts rapporteurs à partir de différentes caractéristiques de la substance active : données physico-chimiques (solubilité dans l'eau, pression de vapeur, volatilité, stabilité dans l'eau à différents pH, photodégradation, coefficient de partage n-octanol/eau...), résultats d'études de laboratoire permettant d'évaluer la persistance et la mobilité des molécules dans le sol (étude de la dégradation et du métabolisme avec mesure de la demi-vie de la substance active et de ses métabolites majeurs, étude de l'adsorption/désorption pour déterminer le coefficient de partage carbone organique-eau, étude de la mobilité sur colonnes de sol...), études de terrain complétant les études de laboratoires concernant la persistance et la mobilité et également les conditions d'emploi du produit (dose d'emploi, délai avant récolte).

L'évaluation des risques pour les espèces non cibles aquatiques et terrestres s'effectue à partir de données de base et d'études spécifiques de toxicité (toxicité aiguë en général) sur différentes espèces animales représentatives. Des études sont ainsi conduites sur mammifères, oiseaux, poissons (au moins deux espèces), microflore du sol, vers de terre, abeilles, daphnies et algues (test d'inhibition de croissance). Des études dans des conditions plus proches de la réalité (études en mésocosme) peuvent apporter des compléments d'information. Les experts utilisent le rapport toxicité/exposition pour évaluer le risque encouru par la faune et la flore non cibles.

A partir de l'ensemble du dossier toxicologique et des jugements d'experts, un avis est donné par la Commission au Comité d'Homologation. Celui-ci examine également le "dossier biologique" qui permet d'apprécier l'efficacité du produit. Ce comité décide ensuite d'autoriser ou non la vente d'un produit phytosanitaire pour les usages mentionnés dans le dossier. L'autorisation délivrée peut correspondre à une durée de quatre ans (Autorisation Provisoire de Vente) ou à une durée de dix ans renouvelable (homologation).

Tous les produits phytosanitaires sont ainsi soumis à une évaluation du risque pour l'homme et l'environnement avant leur mise sur le marché. Les substances actives font l'objet d'un réexamen régulier aussi bien par la commission que par des instances internationales. De plus, dans le cadre de la directive 91/414/CEE relative à la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques et de ses « directives filles », l'ensemble des substances fait actuellement l'objet d'une réévaluation complète, réalisée à partir de dossiers établis conformément aux exigences de la directive.

¹Pour plus d'informations, consulter la communication de Mlle de Lavour (1992) dans les annales du colloque Phyt'eau "eau produits phytosanitaires-usages agricoles et connexes". Recueil des communications orales, A.N.P.P..

Ce document tente de répondre aux attentes des personnes en quête d'informations permettant d'évaluer le comportement des substances actives et le risque éventuel qu'elles représentent vis-à-vis de l'environnement, en particulier le sol et l'eau. Il a été conçu comme un outil de travail rassemblant des informations qui jusqu'à présent étaient dispersées dans divers documents ou bases de données.

Ce document comprend deux parties :

La première partie est composée :

- d'un **texte** qui indique, pour chacune des rubriques contenues dans les fiches, les sources d'information et les critères de décision appliqués pour le choix des valeurs retenues (ces renseignements sont indiqués en italique afin de permettre une lecture rapide). Il donne également quelques éléments sur la signification des différents paramètres et sur l'interprétation qu'il est possible d'en faire. Signalons ici que la source d'information retenue en priorité est la base de données Agritox accessible par Minitel, du département de phytopharmacie de l'Institut National de la Recherche Agronomique (référence notée [1]). Les informations qu'elle contient ont été communiquées par les firmes agropharmaceutiques. Un grand nombre de données provient également d'une compilation (référence [w]) rassemblant les résultats disponibles aux Etats-Unis (valeurs contenues dans différentes bases de données, reportées dans la bibliographie ou communiquées par les firmes). D'autres données proviennent, soit directement des sociétés phytosanitaires, soit de la bibliographie internationale.

La deuxième partie est composée :

- de 135 fiches qui rassemblent sous forme synthétique, pour chaque substance active, les données caractéristiques de son comportement dans l'environnement et des données sur sa toxicité. Elles ne contiennent pas l'ensemble des données disponibles pour chacune des substances actives. Elles ont été conçues comme des outils de travail regroupant les données "de base" sous une forme facilement accessible. Ainsi, les rubriques retenues sont celles qui correspondent aux besoins de la majorité des utilisateurs. D'autres informations plus précises ou concernant d'autres caractéristiques sont souvent disponibles dans les références consultées et auxquelles le lecteur pourra se reporter pour complément. Certaines données comme la classification et l'étiquetage peuvent subir des modifications notamment le classement « écotoxicologique » qui est une obligation récente. Elles sont régulièrement réactualisées sur AGRITOX tout comme les autres données (DJA,... ..).

Certaines fiches ont déjà fait l'objet d'une diffusion préliminaire et des sociétés de produits de protection des plantes nous ont fait parvenir des remarques qui ont été prises en compte. D'autres, inscrites en caractère italique ci-après sont de nouvelles fiches qui pourront par la suite faire l'objet de quelques modifications.

Ainsi, ce document contient une fiche descriptive pour chacune des substances actives suivantes :

1,3- dichloropropène	<i>diflufénicanil</i>	métolachlore
2,4 - D	diméthoate	métoxuron
2,4 - DB	dinoterbe	métribuzine
2,4- MCPA	diquat	<i>metsulfuron méthyle</i>
2,4- MCPB	diuron	néburon
acéphate	endosulfan	<i>oryzalin</i>
alachlore	<i>EPTC</i>	oxadixyl
aldicarbe	<i>esfenvalérate</i>	oxyquinoléate de cuivre
<i>amétryne</i>	<i>éthéphon</i>	paraquat
aminotriazole	éthofumesate	parathion
<i>amitraze</i>	<i>éthoprophos</i>	parathion - méthyl
atrazine	fénarimol	pendiméthaline
<i>aziphos-méthyl</i>	<i>fénitrothion</i>	<i>perméthrine</i>
<i>bénalaxyl</i>	<i>fénoxaprop-p-éthyl</i>	phenmédiaphame
bentazone	fenpropidine	<i>phorate</i>
bifénox	fenpropimorphe	<i>phosalone</i>
bromacil	<i>flurochloridone</i>	<i>piclorame</i>
<i>bromopropylate</i>	fluroxypyr	prochloraze
bromoxynil	flusilazole	procymidone
captane	flutriafol	prométryne
carbendazime	folpel	<i>propamocarbe-HCl</i>
carbétamide	fosétyl - aluminium	<i>propargite</i>
carbofuran	glyphosate	propiconazole
chloridazone	hexaconazole	propyzamide
chlorméquat chlorure	<i>hexazinone</i>	pyridate
chlorothalonil	<i>imazaméthabenz-méthyl</i>	<i>p. rimicarbe</i>
<i>chloroxuron</i>	<i>imazaquine</i>	<i>quinmérac</i>
<i>chlorpyriphos-éthyl</i>	ioxynil	simazine
chlortoluron	iprodione	<i>tau-fluvalinate</i>
<i>clomazone</i>	<i>isophenphos</i>	<i>TCA ou trichloroacétate de sodium</i>
clopyralid	isoproturon	tébuconazole
cyanazine	lambda - cyhalothrine	terbufos
cymoxanil	<i>lénacile</i>	<i>terbuméton</i>
cyperméthrine	lindane	terbuthylazine
cyproconazole	linuron	terbutryne
deltaméthrine	malathion	<i>thiométon</i>
<i>desmédiaphame</i>	mancozèbe	<i>thirame</i>
<i>diazinon</i>	<i>manèbe</i>	triadiménol
dicamba	mécoprop	triallate
<i>dichlobénil</i>	mécoprop - p	<i>triclopyr</i>
dichlorprop	métamitrone	tridémorphe
dichlorprop - p	métazachlore	trifluraline
<i>dichlorvos</i>	méthabenzthiazuron	<i>vernolate</i>
difénoconazole	<i>méthamidophos</i>	vinclozoline
diflubenzuron	<i>méthidathion</i>	
	méthomyl	
	métobromuron	

Guide de lecture des fiches

- origine des informations
- éléments sur la signification des différentes caractéristiques

IDENTIFICATION ET USAGE DE LA SUBSTANCE ACTIVE

L'en-tête des fiches indique :

- le nom français de la substance active considérée;
- son activité (herbicide, fongicide ou insecticide);
- la famille chimique dont elle fait partie.

D'autres **éléments** permettent d'identifier la molécule. Ainsi, le **Chemical Abstracts Service** Registration Number « CAS Reg n° », attribué par l'**American Chemical Society**, permet d'identifier chaque substance indépendamment du nom commun sous lequel elle est utilisée (en effet, ce nom peut varier d'un pays à l'autre). Si une substance active existe sous différentes formes, par exemple acide, sel ou ester, chacune de ces formes possède un numéro CAS particulier. Le nom commun anglais **agréé** par l'**International Organization for Standardization (E-ISO)** est le plus souvent utilisé au niveau international, en particulier dans les bases de données **étrangères**. Il est indiqué à la fin des fiches, avec d'autres noms employés.

Les informations relatives à l'usage du produit concernent exclusivement son utilisation en France et sont extraites de l'index phytosanitaire de l'**ACTA** (référence [2]). Seules les principales utilisations sont **rappelées**. Les formulations ainsi que les différentes associations commercialisées sont **indiquées** à la fin des fiches, dans la rubrique "autres données".

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Solubilité dans l'eau

La solubilité dans l'eau est indiquée en milligrammes par litre (mg/l), accompagnée quand l'information est disponible de la température à laquelle la mesure a été réalisée (généralement entre 20 et 25 °C). Les valeurs retenues en priorité sont celles de la base de données Agritox (référence [1]).

“La solubilité d'un liquide ou d'un solide dans un autre est la masse de substance contenue dans une solution qui est en équilibre avec un excès de cette substance à une température donnée. Dans ces conditions la solution est dite saturée.” (Handbook of **Chemistry and Physics**, 64th Edition, CRC Press)

La mesure de la solubilité dans l'eau pure d'un composé organique est obtenue en plaçant un excès de produit en présence d'eau à température constante. La solubilité correspond à la concentration dans la phase aqueuse lorsque l'équilibre est atteint. Elle dépend de la température et en général augmente avec elle.

La **répartition** d'une **molécule** entre les **différents** compartiments du milieu est conditionnée par les différents coefficients de partage qui sont caractéristiques de cette molécule. De nombreux auteurs ont mis en évidence des corrélations entre ces **coefficients** de partage et la **solubilité** dans l'eau. Ainsi, dans le cas où les coefficients n'ont pas été mesurés expérimentalement et font défaut, la solubilité peut renseigner sur le comportement d'une substance active dans l'environnement. Ces corrélations ne sont pas universelles et ne peuvent s'appliquer qu'avec beaucoup de **précautions**.

La solubilité est notamment déterminante dans le contrôle de l'absorption des produits **systemiques** par les plantes. Elle est aussi un indicateur de la tendance d'un produit à être entraîné par les eaux de pluie ou d'irrigation. Toutefois, la **solubilité** seule n'est pas un critère **adéquat** pour **décrire** le mouvement d'un produit dans le sol.

- exemple d'appréciation de la solubilité S:
 $S < 10 \text{ mg/l}$: substance peu soluble
 $10 < S \leq 200$ substance moyennement soluble
 $S > 200$ substance soluble

Coeffkient de partage n-octanol - eau (Kow) (ou Pow)

*Ce paramètre est indiqué sous la forme du logarithme décimal du coefficient de partage **Kow**, noté **log Kow**. Les conditions expérimentales de la mesure sont rapportées lorsqu'elles sont **précisées**. Aucune estimation à partir d'autres **paramètres** ou de la structure chimique n'a été faite, les **méthodes** existantes ne fournissant pas toujours des valeurs acceptables.*

Le coefficient de partage n-octanol - eau est une mesure de la distribution à l'équilibre d'une substance entre une phase lipophile et une phase hydrophile :

$$Kow = C \text{ octanol} / C \text{ eau}$$

où : C octanol = concentration-du produit dans l'octanol normal

C eau = concentration du produit dans l'eau

Diverses relations ont été proposées pour estimer le Kow à partir de différents paramètres (par exemple solubilité) ou de la structure chimique. Ces relations fournissent souvent des estimations éloignées de la **réalité**, il est donc nécessaire de disposer des résultats de mesures.

La valeur de Kow **caractérise** la lipophilie de la substance. C'est un indicateur de sa tendance à s'accumuler dans les membranes biologiques, donc dans les organismes vivants. Ce coeffkient est dans certains cas fortement **corrélé à** l'affinité d'une molécule pour la matière organique du sol. Pourtant, Kow ne peut pas être **considéré** comme un bon indicateur de cette affinité dans le cas général : Kow représente un partage entre deux phases bien identifiées, le n-octanol et l'eau, alors que la "sorption" sur le sol met en jeu des mécanismes divers (partage, adsorption, échange d'ions, complexation, précipitation) en interaction avec une phase complexe, le sol.

- Il est admis qu'une substance dont le logarithme de Kow est supérieur à 3 représente un risque de bioaccumulation élevé. Ce risque est aussi mesuré expérimentalement par le facteur de bioconcentration (BCF). C'est un des paramètres qui est utilisé pour attribuer des phrases de risques pour l'environnement aquatique (voir classification et étiquetage)

Constantes de dissociation

Certaines substances sont susceptibles de se dissocier en milieu aqueux pour former des ions. Les constantes de dissociation acide et basique représentent l'aptitude d'une molécule à s'ioniser.

- constante de dissociation acide, K_a : soient AH la forme non ionisée de la molécule, A^- sa forme ionique et H^+ l'ion hydrogène. $[A^-]$, $[H^+]$ et $[HA]$ représentent les concentrations des **différentes** espèces à l'**équilibre**. La réaction d'ionisation et sa constante d'équilibre s'écrivent alors:



Cette constante est généralement indiquée par **pKa**, défini par : $pKa = -\log(Ka)$

Plus la valeur de **pKa** est élevée, plus l'acidité est faible et moins la substance a tendance à s'ioniser.

- constante de dissociation basique, **Kb**, définie de façon similaire et indiquée par **pKb** : soient B la molécule sous sa forme non dissociée, **(BH)⁺** sa forme cationique et OH⁻ l'ion hydroxyde. Les valeurs entre crochets **représentent** les concentrations à l'équilibre :



Plus la valeur de **pKb** est élevée, plus la **basicité** est faible et moins la substance a tendance à s'ioniser.

Pour une molécule donnée, les valeurs de **pKa** et **pKb** sont liées par la relation : $pKa + pKb = 14$. Cette relation représente le produit ionique de l'eau : $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$

Pour une molécule susceptible de s'ioniser, la proportion des espèces ionisée et non ionisée dépend du pH. Lorsque le pH de la solution et le **pKa** sont égaux, 50 % du produit est sous forme ionisée. Il est possible de calculer les proportions des différentes formes à partir du pH de la solution et du **pKa** ou du **pKb** :

pour un acide : $[A^-] / [HA] = 10^{(pH-pKa)}$
 pour une base : $[(BH)^+] / [B] = 10^{(14-pH-pKb)}$

Sachant que les charges à la surface des particules de sol sont majoritairement négatives, il est possible de voir les conséquences de ces phénomènes d'ionisation : les **anions** seront faiblement retenus et donc susceptibles de migrer alors que les **cations** seront fortement retenus par les particules de sol.

Les conséquences de ces **propriétés** acides et basiques de certains pesticides sur leur comportement dans l'environnement ont **été résumées** par Wauchope et al.¹ :

valeur pKa ou pKb	forme dominante (1)	conséquences
pKa < 3	A ⁻ anion	très mobile dans le sol sauf si des complexes se forment; moins mobile en conditions très acides; très soluble; non volatil
3 < pKa < 10	à calculer	si pH ~ pKa, mobilité, solubilité et volatilité sont sensibles au pH
pKa > 10	AH neutre	se comporte comme un produit non ionique sauf en conditions très alcalines; moins mobile et moins soluble que l'anion; volatilisation possible
pKb < 4	(BH) ⁺ cation	quasiment immobile (sorption sur les argiles); très soluble, une sorption importante sur le sol conduit à une longue persistance et à une activité biologique faible; non volatil
4 < pKb < 11	à calculer	si (14 - pH) ~ pKb, mobilité, solubilité et persistance sont sensibles au pH
pKb > 11	B neutre	se comporte comme un produit non ionique sauf en conditions très acides; beaucoup plus mobile et moins soluble que le cation; volatilisation possible

(1) dans la gamme normale de pH des sols, soit entre 5 et 8.

¹ Wauchope R.D., T.M. Butler, A.T.G. Homsby, P.M.W. Augustin-Beckers and J.P. Burt (1992). The **SCS/ARS/CES Pesticides Properties Database** for Environmental Decision-Making. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Vol. 123.

Pression de vapeur saturante

La pression de vapeur saturante est **exprimée en pascab (Pa), unité du système international. La température à laquelle la mesure a été effectuée est précisée (en général à température ambiante comprise entre 20 et 25 °C).**

Les valeurs retenues en **priorité** sont celles de la base de **données Agritox ([1]).**

Le cas échéant, des conversions ont été effectuées au moyen des relations suivantes :

$$1 \text{ mm Hg} = 101325 / 760 \text{ Pa} \qquad 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

“La pression de vapeur saturante est la pression exercée par un solide ou un liquide en équilibre avec sa propre vapeur” (Handbook of Chemistry and Physics, 64th Edition, CRC Press).

C'est la propriété fondamentale gouvernant la distribution d'un corps entre la phase liquide et la phase gazeuse ou la phase solide et la phase gazeuse. Toutefois, sa mesure est délicate en particulier pour les composés à faible pression de vapeur comme les produits de protection des plantes. Elle n'est pas toujours mesurable expérimentalement à température ambiante et est souvent extrapolée à partir de mesures effectuées à des températures plus élevées (équation de Clapeyron).

Constante de Henry

Cette valeur est **calculée à partir de la solubilité dans l'eau et de la pression de vapeur à la même température :**

$$H = \frac{\text{pression de vapeur}}{\text{fraction molaire dans l'eau}}$$

(en Pa.m³.mol⁻¹) (en Pa) (en mol.m⁻³)

La constante de Henry est une grandeur sans dimension. Une unité calculée à partir de l'équation aux dimensions est **indiquée dans les fiches afin d'éviter toute confusion avec des valeurs provenant d'autres sources (beaucoup de bases de données contiennent des valeurs obtenues à partir d'une pression de vapeur exprimée dans une autre unité).**

D'après la loi de Henry, la masse d'un gaz modérément soluble, en solution dans une masse donnée de liquide à une température donnée, est quasiment proportionnelle à la pression partielle de ce gaz. Ceci est valable pour les gaz qui **n'établissent** pas de liaisons chimiques avec le solvant (Handbook of Chemistry and Physics, 64th Edition, CRC Press).

La loi de Henry relie donc la solubilité et la pression de vapeur saturante dans des conditions où la concentration du produit en solution est faible. La constante de Henry représente le rapport, à l'équilibre, entre la fraction molaire du-produit dans l'air et sa fraction molaire dans l'eau. Il s'agit donc d'un coefficient de partage eau-air. Elle est calculée en effectuant le rapport entre la pression de vapeur saturante et la solubilité dans l'eau de la substance **considérée à** une température donnée :

$$H = P / X_e$$

où : P = pression de vapeur saturante (en Pa)

X_e = **fraction** molaire dans l'eau (en mol.m⁻³)

La constante de Henry permet d'évaluer la tendance d'un produit à se volatiliser, c'est-à-dire à passer de l'état dissout dans l'eau à l'état gazeux. Plus la valeur de H est élevée, plus le produit a tendance à se volatiliser.

La constante de Henry est un indicateur de la volatilisation plus adapté que la seule pression de vapeur parce qu'il s'agit d'un coefficient de partage. Même si des classes de volatilité ont été établies à partir de la pression de vapeur, la constante de Henry est plus représentative du phénomène de

volatilisation. Ceci est particulièrement vérifié pour la volatilisation à partir du milieu aquatique et même du sol dans lequel les mécanismes de rétention et les barrières de diffusion constituent souvent le facteur limitant du transfert vers le milieu atmosphérique. Une faible pression de vapeur ne signifie pas nécessairement une faible volatilisation : le DDT a par exemple une pression de vapeur faible mais également une faible solubilité et sa volatilisation ne peut être négligée.

- Des composés pour lesquels cette valeur est inférieure à 10^{-5} sont peu susceptibles de se volatiliser.

COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT

Coefficient de partage carbone organique - eau (Koc)

Ce coefficient est exprimé en centimètres cubes par gramme (cm^3/g). Les valeurs indiquées dans ce champ sont toujours des valeurs mesurées sauf mention contraire. Dans le cas où une valeur a été estimée, pour quelques produits non ioniques, elle est accompagnée de la mention "estimation à partir de la solubilité". Dans ce cas, la relation utilisée est la même que celle de la référence [w] (de nombreux auteurs ont proposé des relations pour estimer Koc à partir d'autres paramètres).

La référence [7] n'est citée que pour les substances où peu d'informations sont disponibles, certaines valeurs qui en sont extraites sont peut-être des estimations.

La valeur "sélectionnée" correspond à une "valeur consensus" d'après la référence [w] et (ou) [cl].

L'adsorption d'une substance chimique sur le sol est un processus important qui affecte sa distribution dans l'environnement. Elle désigne un processus réversible mettant en jeu l'attraction des molécules par une particule de sol et leur rétention à sa surface pendant une durée qui dépend de l'affinité des molécules pour le sol. La réaction d'adsorption est supposée plus rapide que la dégradation, c'est la première réaction qui se produit dans le sol. L'adsorption d'une substance ne se distingue pas facilement des autres processus de rétention sur les particules de sol. On préfère le terme plus général de "sorption" qui signifie un processus plus général, incluant adsorption, absorption par la biomasse du sol et précipitation. C'est un facteur important qui influence tous les aspects du comportement des produits dans le sol : transport vers d'autres compartiments (eaux superficielles et souterraines, atmosphère), dégradation par les micro-organismes ou efficacité du traitement.

La constante de sorption K du modèle de Freundlich (le plus fréquemment utilisé) représente la quantité de produit adsorbée en équilibre avec une solution aqueuse de concentration unité. La rétention d'une substance dans le sol dépend des propriétés de la substance et de la composition du sol, notamment de son contenu en matière organique (ou carbone organique). Le coefficient de partage carbone organique - eau Koc est la forme normalisée de la constante de sorption rapportée au carbone organique de sol :

$$K_{oc} = K / (\% \text{ OC})$$

où :

- K est le coefficient de partage sol-eau mesuré expérimentalement (en mettant en présence une solution de produit et une masse donnée de sol). Il est exprimé en cm^3/g (la grandeur de

K est celle d'un rapport de concentration en produit dans le sol, en $\mu\text{g/g}$ de sol et dans l'eau, en $\mu\text{g/cm}^3$ de solution)

- % OC est le pourcentage en carbone organique du sol **considéré**

Koc s'exprime donc en cm^3/g

Le Koc est une grandeur relativement indépendante du sol qui permet de comparer les produits entre eux. C'est en effet une bonne estimation de la mobilité moyenne quand la sorption s'effectue sur la matière organique du sol. La principale exception concerne les produits dont la constante de sorption n'est pas corrélée à la matière organique du-sol. Ces substances, souvent de nature ionique, ont une forte **affinité** pour les colloïdes **minéraux** du sol (argiles, oxydes de fer, oxydes de manganèse...).

Toutefois, le coefficient de sorption mesure dépend des conditions expérimentales et des caractéristiques du sol utilisé pour réaliser la mesure. Il doit être mesuré sur divers sols avec des caractéristiques différentes (teneur en matière organique, composition texturale...) afin de rendre compte de la gamme de variation.

Des corrélations ont été établies avec d'autres paramètres tels que le coefficient de partage octanol-eau ou la solubilité dans l'eau, mais aucune ne peut être utilisée pour une prévision adéquate de coefficient de sorption.

De nombreux **mécanismes** sont responsables de la rétention à la surface des particules de sol, le processus de sorption ne met pas uniquement en jeu des liaisons faibles et **réversibles**. Ceci conduit à des phénomènes d'hystérésis **fréquemment** observés dans les cycles successifs d'adsorption-désorption (dans ce cas, les isothermes d'adsorption et de désorption ne sont pas confondus).

Demi-vie dans le sol $T_{1/2}$

Cette valeur rend compte de la cinétique de dégradation dans le sol. Les valeurs sont indiquées en jours.

Les résultats de mesures réalisées en laboratoire proviennent d'AgriTox (I), la température à laquelle l'étude a été conduite est mentionnée si elle est disponible.

Les résultats de plein champ proviennent essentiellement de la référence [w]. La valeur "sélectionnée" correspond à une "valeur consensus" d'après la référence [w].

La persistance d'un produit dans le sol est un indicateur de l'évolution de sa concentration dans le sol sous l'effet des processus de dégradation ou de dissipation. Elle est différente de la persistance d'action, représentative de la **période** pendant laquelle l'activité biologique du produit est effective. Sous l'hypothèse d'une cinétique du premier ordre (vitesse de dégradation proportionnelle à la concentration), la persistance peut s'exprimer sous forme de demi-vie ou période nécessaire à la dégradation de la **moitié** du produit appliqué. Des mesures de ce paramètre sont réalisées au laboratoire et en plein champ.

Les mesures de laboratoire ont l'avantage d'être réalisées dans des conditions contrôlées (**température** et humidité constantes, obscurité) mais relativement **éloignées** des conditions **réelles**. Elles sont en particulier conduites sur des sols sans végétation, ce qui limite le nombre de **phénomènes** intervenant au niveau de la rhizosphère où l'activité microbienne est intense. Elles ne permettent donc pas de rendre compte de tous les phénomènes conduisant à la disparition du produit dans le milieu (elles intègrent essentiellement les processus de dégradation). Au-delà d'une période estimée à trois mois, la cinétique mesurée n'est plus représentative d'une situation réelle. Ce type d'essai est en général conduit au moyen de molécules radiomarquées ce qui permet d'établir un bilan matière jusqu'à la minéralisation en CO_2 .

Les mesures réalisées en plein champ, dans les conditions de l'utilisation normale du produit, intègrent l'ensemble des processus conduisant à la dissipation du produit. Ainsi, les demi-vies **mesurées** en plein champ intègrent la dégradation (**biotique** ou abiotique) du produit mais aussi les processus de migration (volatilisation, ruissellement, entraînement vertical par l'eau, absorption par les plantes). Naturellement, les résultats sont très dépendants des conditions de milieu, telles que la nature du sol ou du climat, les **caractéristiques** de l'année où est **réalisée** la mesure. De ce fait, les valeurs indiquées présentent une **très** grande variabilité.

- Remarque : la possibilité de transfert d'une substance vers les eaux est appréciée dans une première **approche** par sa mobilité (**affinité** pour les constituants du sol mesurée par le Kd ou le Koc) et sa persistance (mesurée par sa demi-vie dans le sol). De nombreux auteurs ont proposé des grilles d'interprétation relatives à ces deux paramètres ou associant d'autres paramètres pour **apprécier** le risque de contamination des eaux souterraines **et(ou)** superficielles. Par exemple, Cohen, dans « *Potential for pesticide contamination of ground water from agricultural uses; ACS Symposium série 259, 1984 [16]*»; Hollis, dans « *Mapping the vulnerability of aquifers and surface waters to pesticide contamination at the national/regional scale, BCPC Mono n°47 1991* »; Don W. Goss dans « *Screening procedure for soil and pesticides for water quality impacts, Weed Technology, vol 6:701-708 1992* », ainsi que **Gustafson[9]**.

Indice de mobilité de Gustafson (Groundwater Ubiquity Score) [9]

*Les valeurs de cet index sont **calculées** pour chaque substance à partir des valeurs de Koc et des demi-vies en plein champ :*

- *le GUS minimum est **calculé** avec le Koc le **plus grand** et la demi-vie la plus courte;*
- *le GUS maximum est **calculé** avec le Koc le plus petit et la demi-vie la plus longue;*
- *la **dernière valeur** est **calculée** à partir des valeurs de **Koc** et de demi-vie sélectionnées comme valeurs-consensus.*

Gustafson² a mis au point un indice qui peut être utilisé comme indicateur du potentiel de mouvement dans le sol (donc vers les eaux souterraines). Il a pour cela considéré 22 produits pour lesquels le Californian Department of Food and Agriculture disposait de données, à savoir:

- Koc
- demi-vie dans le sol mesurée en plein champ
- solubilité dans l'eau
- demi-vie d'hydrolyse
- **fréquence** de mise en évidence dans les eaux souterraines

Cette dernière **catégorie** d'informations **permet** de distinguer trois groupes de produits : ceux qui ont **été** retrouvés dans les eaux (suite à une utilisation normale), ceux qui n'ont pas été retrouvés, et ceux dont la fréquence de détection est variable. Gustafson a montré que les deux premiers groupes de produits se situent dans deux régions distinctes du plan si l'on représente chaque produit sous **forme** d'un point dans un système de coordonnées Koc (abscisse), demi-vie (ordonnée) sur une échelle logarithmique. Ces deux régions sont délimitées par des branches d'hyperbole correspondant à deux valeurs de la fonction notée GUS **définie** par :

² Gustafson **D.I.** (1989). Groundwater Ubiquity Score: a Simple Method for Assessing Pesticide Leachability. Environmental Toxicology and **Chemistry**, Vol.8, p 339-357.

$$\text{Groundwater Ubiquity Score} = \log(T_{1/2}) \times (4 - \log(\text{Koc}))$$

Les produits retrouvés dans les eaux **présentent généralement** des valeurs de l'indice GUS **supérieures à 2,8**, alors qu'elles sont inférieures à **1,8** pour ceux qui n'ont pas Cte retrouvés. Par extension, Gustafson a proposé l'utilisation de cet indice comme indicateur du potentiel de mouvement d'un produit dans le sol.

L'indice de mobilité de Gustafson présente l'avantage de vouloir prendre en compte simultanément la persistance et la **mobilité** d'un produit pour apprécier son potentiel de mouvement dans le sol et le risque de contamination des eaux souterraines. Cependant, une Analyse en Composantes Principales, réalisée sur 150 substances actives dans le cadre des travaux du groupe « listes » du Comité de Liaison [cl], a montré que le GUS et le Koc sont très fortement corrélés et que le GUS n'est qu'une expression du Koc.

Matrice des carrés de facteurs des variables d'après[cl].

variable	Axe 1	Axe 2	Axe 3
% information	61.1%	35.6%	2.7%
Koc	0.94	0.02	0.03
DT50	0.11	0.99	0.00
GUS	(-)0.89	0.06	0.03

La portée d'un tel indice est aussi limitée par la variabilité **inhérente** au milieu naturel et aux conditions **expérimentales** des données qui permettent de le calculer. Il n'intègre pas des données relatives aux phénomènes d'hydrologie, aux caractéristiques du milieu, aux pratiques d'utilisation... De plus plusieurs substances ayant un indice GUS <1,8 ont déjà été retrouvées dans les eaux souterraines en Europe [derf].

C'est pour ces raisons que nous n'avons pas retenu dans cette version du document les valeurs de l'indice GUS.

Pour l'ensemble de ces données relatives au devenir des produits dans l'environnement, il faut noter l'importante **variabilité** des valeurs. Les mesures dépendent en effet de nombreux paramètres (type de sol, teneur en matière organique, conditions climatiques, méthodes de mesures...) qui peuvent varier d'une mesure à l'autre. Ceci doit conduire à relativiser l'interprétation que l'on peut faire de ces grandeurs : il serait abusif de conclure que deux substances actives ont un comportement différent en raison d'une variation de quelques unités.

Dégradation

Ce champ contient des informations qualitatives concernant les voies principales de dégradation du produit dans le sol (dégradation biologique ou abiotique par exemple).

Stabilité dans l'eau à différents pH

*Ce champ contient les **résultats** d'études d'hydrolyse à **différents pH** (demi-vie exprimée en jours). Il contient également des informations plus qualitatives sur la **dégradation** du produit dans l'eau.*

L'hydrolyse est l'une des réactions de dégradation abiotique les plus communes et constitue une voie importante de dégradation des substances organiques dans l'environnement. Au sens strict, l'hydrolyse est la réaction d'une substance RX avec l'eau dans laquelle le groupement X est échangé avec un groupement OH-.

La cinétique d'hydrolyse est en général du premier ordre, elle **dépend** de la température et du pH. Les études sont conduites en milieu stérile, à température constante et à divers pH (en général à température ambiante et aux pH 5, 7 et 9). Elles renseignent sur la **stabilité** de la molécule dans l'eau mais les conditions expérimentales correspondent à des situations extrêmes par rapport aux compartiments aquatiques du milieu naturel. Elles se rapprochent des conditions de nappe profonde, cette demi-vie peut donc être considérée comme un indicateur des possibilités de dégradation dans les eaux souterraines. Des cinétiques de dégradation dans les eaux souterraines plus représentatives de la **réalité** peuvent néanmoins être obtenues au moyen d'études spécifiques conduites en plein champ. Le suivi de la dégradation d'un produit à l'occasion de contaminations accidentelles des eaux superficielles fournit également des renseignements utiles sur les possibilités de dégradation en conditions naturelles.

Photodégradation

*Ce champ rapporte les **données** disponibles concernant la **photodégradation** du produit dans l'eau, dans l'air ou à la surface du sol.*

La photodégradation est un processus de dégradation sous l'action de la lumière. La photodégradation directe correspond à la rupture de liaisons chimiques **d'un** composé organique suite à l'absorption **d'énergie** lumineuse par la molécule. Elle n'affecte que les molécules **possédant** une absorption significative dans la portion UV-visible du spectre de radiations **électromagnétiques**. Dans l'environnement, la couche d'ozone limite la région active du spectre de radiations solaires au segment 290 - 750 nm. Au niveau du sol, la photodégradation ne concerne que la fraction du produit appliqué qui se trouve à la surface et dans une couche n'excédant pas 4 mm. L'interception par le feuillage des cultures expose également les traitements phytosanitaires au rayonnement solaire où une photodégradation significative a été montrée pour certaines molécules. La **photodégradation** peut constituer une voie de dégradation majeure pour les substances présentes dans les systèmes aquatiques à la suite du traitement direct des eaux ou du transport à partir du **système** terrestre par ruissellement ou lixiviation. Dans l'eau, on parle alors de photolyse.

Les études destinées à étudier la dégradation photochimique d'une substance sont conduites dans des solutions **stériles** sans photosensibilisateur, soumises à un rayonnement lumineux artificiel. La cinétique de photodégradation dans l'eau peut s'exprimer sous forme de demi-vie mais il est préférable de la représenter par le rendement quantique de photodégradation. Cette grandeur est plus représentative de la stabilité de la molécule à la lumière que la demi-vie dont l'estimation pour les radiations du spectre solaire est dépendante d'hypothèses expérimentales. Cette grandeur n'est pas disponible dans les références consultées pour constituer les fiches. Elles apportent toutefois des informations qualitatives qui sont elles rapportées.

TOXICITE - ECOTOXICITE

Etiquette

Les étiquettes sont celles publiées au Journal Officiel des Communautés Européennes (JOCEE) ou bien déterminées par la Commission des Toxiques (C. des Tox).

La liste des étiquettes et les critères utilisés pour la classification des substances actives figurent à la fin de ce chapitre (pages 17 à 26). **Nous avons reporté dans les fiches les étiquettes concernant les substances actives.** L'étiquetage des formulations qui peuvent contenir une ou plusieurs substances actives est **défini** à partir de résultats d'essais, de calculs conformément aux annexes II et III de l'arrêté du 28 mars 1989 ou encore selon des méthodes conventionnelles décrites dans l'arrêté du 21 février 1990.

N.B.: le classement et l'étiquetage sont **régulièrement** mis à jour. Celui relatif à l'environnement aquatique et à l'environnement non aquatique est **récent**, aussi certaines substances ne sont pas encore **classées**. Le classement des formulations pour l'environnement est en cours.

Dose létale 50 (DL₅₀ orale)

Exprimée en mg par kg de poids corporel, c'est la dose entraînant la mort de 50 % des individus après une administration. La valeur indiquée est publiée dans la référence [2] et a été sélectionnée à partir des données d'AgriTox ([1]).

La DL₅₀ caractérise la toxicité aiguë (à court terme) et non pas la toxicité chronique. Cette rubrique concerne les **mammifères**. La toxicité aiguë d'une substance ou d'une préparation est aussi **exprimée** par la DL₅₀ cutanée et la CL₅₀ inhalation que nous n'avons pas retranscrites. Ces données permettent de classer ou non les substances et les préparations dans l'une des catégories de danger T+, T, Xn, Xi.

Dose sans effet (DSE)

Exprimée en milligrammes par kilogramme (mg&) de poids corporel et par jour, ou en parties par million (ppm) (mg par kg de nourriture), c'est la dose ne provoquant pas d'effet chez l'espèce la plus sensible pendant la durée d'exposition indiquée (long terme). Les données de ce champ proviennent exclusivement d'AgriTox ([1]), avec l'unité dans laquelle elles sont indiquées.

- pour le rat, 1 ppm dans le régime alimentaire correspond à 0,05 mg/kg/j;
- pour le chien, 1 ppm dans le régime alimentaire correspond à 0,025 mg/kg/j;
- pour la souris, 1 ppm dans le régime alimentaire correspond à 0,15 mg/kg/j.

Dose Journalière Admissible (DJA)

Appelée aussi Dose journalière tolérable, elle est exprimée en mg par kg de poids corporel et par jour; c'est la dose maximale qui, si elle est ingérée quotidiennement n'entraîne pas d'effets chez l'homme (calculée à partir de résultats d'études de toxicité sur Mammifères modulés par un facteur de sécurité, généralement 100, mais quelquefois 500, 1000 ou 10000). Les informations dans ce champ proviennent de la base de données Agritox ([1]).

Le coefficient de sécurité (F) prend en compte les variations interspécifiques, les variations intraspécifiques, la nature et la gravité des effets.

Ainsi, on peut utiliser la formule suivante : $DJA = DSE/F$

“normes” pour l'eau potable

Appelées abusivement “normes”, les valeurs-guides pour l'eau potable sont exprimées en microgrammes par litre ($\mu\text{g/l}$) ($1 \mu\text{g/l} = 10^{-6} \text{g/l}$).

Dans ce champ figurent :

- la norme **européenne** pour l'eau potable (*directive 80/778/CEE en cours de révision*)
- la valeur-guide (*guideline value*) **fixée** par l'Organisation Mondiale de la Santé (mai 1993)
- la valeur-guide (*Lifetime Health Advisory*) **calculée** par l'EPA (*United States Environmental Protection Agency*)

La valeur **paramétrique** européenne est une « norme » unique, identique pour toutes les substances actives. Elle est basée sur les limites de **détection** des méthodes d'analyse dans l'eau atteintes dans les **années** 1980 et sur le principe de **précaution**. Elle ne prend pas en compte les **données** relatives à la toxicité des substances.

Les valeurs-guides proposées par l'OMS et l'EPA sont elles calculées à partir de résultats d'études toxicologiques sur **mammifères** selon les méthodes suivantes :

$$\text{OMS:} \quad \text{VG} = \frac{\text{DJA} \times \text{pc} \times \text{P}}{\text{C}}$$

- où :
- VG = valeur-guide
 - DJA = dose journalière acceptable
 - pc = poids corporel en kg, 60 kg en général
 - P = proportion de la DJA attribuée à l'eau de boisson, 10% en **général**
 - C = consommation journalière d'eau, 2 litres en général

L'OMS considère qu'un nourrisson de 5 kg consomme **0,75 l/j** et un enfant de 10 kg consomme **1 l/j**. Pour les substances carcinogènes, la valeur-guide retenue correspond à une augmentation du risque de cancer de **10^{-5}** (1 cancer supplémentaire pour 100 000 personnes consommant pendant 70 ans l'eau potable contenant la substance au niveau de la valeur-guide). Ces valeurs-guides sont suivies d'un astérisque (*) dans les fiches.

$$\text{EPA:} \quad \text{LHA} = \frac{(\text{NOAEL ou LOAEL}) \times (70 \text{ kg}) \times 20\%}{\text{UF} \times 2 \text{ l/j}}$$

- où : LHA = Lifetime Health Advisory

NOAEL = No Observed Adverse Effect Level

LOAEL = Lowest Observed Adverse Effect Level

UF = **Uncertainty Factor**, égal à 10, 100, 1000 ou 10000 en fonction des études de toxicité disponibles

en supposant que le poids moyen est de 70 kg, et que la consommation d'eau de 2 litres par jour correspond à 20% de l'apport total en contaminant.

Pour les substances **carcinogènes**, la valeur retenue correspond à une augmentation du risque de cancer de 10^{-4} , 10^{-5} ou 10^{-6} (1 cancer supplémentaire dans une population de 10 000, 100 000 ou 1 000 000 respectivement). Ces valeurs sont suivies d'un astérisque dans les fiches, avec indication du niveau de risque retenu.

Faune et Flore aquatique

Concentration létale 50 (CL₅₀): exprimée en milligrammes par litre (mg/l), c'est la concentration entraînant la mort de 50 % des individus exposés. Dans cette rubrique figurent les résultats d'études de toxicité aiguë sur les poissons et les daphnies. Sauf mention contraire, les résultats correspondent à une exposition de 96 heures. Les valeurs proviennent de la base Agritox ([1]).

Les résultats concernent **différents** types de Poissons : les Salmonidés (dont la truite arc-en-ciel) sont caractéristiques des rivières de première catégorie, les Cyprinidés (dont la carpe) des rivières de seconde **catégorie**.

Des **données** concernant les daphnies et les algues sont également indiquées, elles permettent de préciser le risque vis-à-vis des espèces non cibles. Certaines sont des données de **toxicité** chronique.

Faune sauvage et oiseaux

Dose ou concentration létale pour les oiseaux (CL₅₀ et DL₅₀): Les DL₅₀ sont exprimées en mg par kg de poids corporel (produits administrés par gavage). Les CL₅₀ sont exprimées en ppm (mg par kg de nourriture) sont issues d'études où le produit est ajouté à la ration alimentaire mais la dose ingérée n'est pas connue (beaucoup de produits ont un effet répulsif). Ces études sont conduites avec 5 jours d'administration suivis de 3 jours au moins d'observation. Ces données proviennent d'AgriTox ([1]).

Il faut noter que de nombreux produits ont à dose élevée un effet **répulsif** pour les oiseaux. D'autres études peuvent concerner les effets sur la reproduction.

Les données sur la faune sauvage sont souvent issues de la brochure « Choisissez et Dosez » éditée par l'office National de la Chasse [15].

Auxiliaires

Cette rubrique concerne les insectes pollinisateurs et les auxiliaires des cultures. L'article 8 de l'arrêté du 25 février 1975 concerne la protection des abeilles et autres pollinisateurs. Seuls les produits phytosanitaires (insecticides et acaricides) qui ont sur leur emballage la mention « emploi autorisé durant la floraison ou au cours des périodes d'exsudation du miellat... » peuvent être employés pendant ces périodes.

CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE DES SUBSTANCES ³ ET PREPARATIONS ⁴ DANGEREUSES

La Commission des Communautés européennes a publié une directive régissant la classification et l'étiquetage des substances dangereuses. Il s'agit de la directive de la Commission du 1^{er} mars 1991 portant douzième adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses (91/325/CEE) (publiée au Journal **officiel** des Communautés européennes du 8.7.91).

Ses objectifs sont ainsi définis : "La classification vise à identifier toutes les propriétés physico-chimiques, toxicologiques et écotoxicologiques d'une substance et les propriétés physico-chimiques et toxicologiques d'une préparation pouvant présenter un risque lors de sa manipulation ou de son utilisation normale. Après identification de chaque propriété dangereuse, la substance ou la préparation doit être étiquetée de manière à indiquer le(s) risque(s) afin de protéger l'utilisateur, le grand public et l'environnement".

PRINCIPES GENERAUX POUR LA CLASSIFICATION ET L'ETIQUETAGE

La directive **citée** ci-dessus **précise** les principes qui ont **été définis** pour conduire à la classification des substances sur la base des essais. L'étiquetage est basé sur cette classification et apporte trois types de renseignements en complément du (ou des) nom(s) :

- **un symbole et une indication de danger** (par exemple : Xn NOCIF). Il existe 5 catégories de danger.
- des **phrases indiquant les risques particuliers** (par exemple : **R40** possibilité d'effets **irréversibles**). Ces phrases sont également **appelées** phrases R et doivent figurer en toutes lettres sur **l'étiquette**.
- des **conseils de prudence** (par exemple : S37 porter des gants appropriés). Ces phrases sont également appelées phrases S et doivent figurer en toutes lettres sur l'étiquette.

Ce texte reprend les principaux points de la directive concernant l'attribution des **catégories** de danger et les phrases de risque. D'autre part, il faut noter qu'il existe plusieurs classifications qui conduisent à l'attribution de phrases de risque : sur la base des propriétés physico-chimiques, sur la base des **propriétés** toxicologiques, des effets spécifiques sur la **santé** et des effets sur l'environnement. Seuls les principes des 3 derniers types de classification sont rappelés ici. Le lecteur pourra se reporter utilement au texte de la directive pour plus de **précisions** sur les essais à prendre en compte pour la classification, la classification sur la base des **propriétés** physico-chimiques et les conseils de prudence.

³ "Éléments chimiques et leurs **composés**, comme ils se **présentent à l'état** naturel ou tels que produits par l'industrie, incluant toute impureté **résultant inévitablement** du produit de fabrication".

⁴ "Mélanges ou solutions **composées** de deux ou plusieurs substances, dont au moins une substance active".

1. ATTRIBUTION DES CATEGORIES DE DANGER

Il existe 5 catégories de danger différentes; suivant la catégorie dans laquelle elles sont placées, les substances et **préparations** sont caractérisées par un symbole et une indication de danger :

catégorie de danger	symbole
très toxique	T+
toxique	T
nocif	Xn
corrosif	C
irritant	x i

Il existe également un **symbole** N et une indication de danger **appropriée** pour les substances dangereuses pour l'environnement, applicable dès l'entrée en vigueur de la modification de la directive 67/548/CEE.

L'attribution des substances et préparations aux différentes catégories se fait au vu des résultats d'essais :

Toxicité aiguë : "L'attribution des substances et préparations aux **catégories** très toxiques, toxiques et nocives, est pratiquée selon les critères suivants :

a) L'attribution aux catégories très toxiques, toxiques ou nocives par détermination de la toxicité aiguë de la substance ou de la **préparation** commercialisée sur des animaux, exprimée en **DL₅₀** ou en **CL₅₀**, les **paramètres** ci-après servant de **référence** :

CATEGORIE	DL ₅₀ orale rat (mg/kg)	DL ₅₀ cutanée rat ou lapin (mg/kg)	CL ₅₀ inhalation rat (mg/litre/4 heures)
très toxique	≤ 25	≤ 50	≤ 0,5
toxique	25 - 200	50 - 400	0,5 - 2
nocive	200 - 2000	400 - 2000	2 - 20

b) si les faits démontrent qu'il n'est pas opportun, pour la classification, de se baser principalement sur les valeurs de **DL₅₀** ou de **CL₅₀**, parce que les substances ou préparations entraînent d'autres effets de nature différente, les substances ou préparations doivent être classées en fonction de l'importance de ces effets".

Effets corrosifs : Une substance ou une **préparation** est considérée comme corrosive si, lorsqu'elle est appliquée sur la peau saine et intacte d'un animal, elle produit des destructions tissulaires sur toute la profondeur de la peau, chez un animal **au moins**, au cours des essais d'irritation.

Effets irritants : Les substances et **préparations** non corrosives seront classées comme irritantes conformément aux critères ci-après :

- inflammation de la peau persistant pendant au moins 24 heures après une **période** d'exposition allant jusqu'à 4 heures, avec une notation conventionnelle des **érythèmes** et oedèmes, ou bien
- lésions oculaires survenant dans les 72 heures suivant l'exposition, persistant pendant **au** moins 24 heures, avec une notation conventionnelle des lésions.

2. ATTRIBUTION DES PHRASES INDIQUANT LES RISQUES SUR LA BASE DES PROPRIETES TOXICOLOGIQUES

Il existe des phrases spécifiques à chaque catégorie de danger. Elles s'ajoutent au symbole de danger et précisent les risques.

2.1 substances et préparations très toxiques

Les substances et préparations dangereuses seront classées comme **très** toxiques et caractérisées par le symbole T+. Les phrases de risques sont attribuées conformément aux critères suivants :

- R28 : très toxique en cas d'ingestion
DL₅₀ par voie orale, rat : ≤ 25 mg/kg
- R27 : très toxique par contact avec la peau
DL₅₀ par voie cutanée, rat ou lapin : ≤ 50 mg/kg
- R26 : très toxique par inhalation
CL₅₀ par inhalation, rat : ≤ 0,5 mg/litre/4h
- R39 : danger d'effets irréversibles très graves
preuves très nettes de ce que des dommages irréversibles peuvent être provoqués par une seule exposition par une voie adéquate.

2.2 substances et préparations toxiques

Les substances et **préparations** dangereuses seront **classées** comme toxiques et **caractérisées** par le symbole T. Les phrases de risques sont attribuées conformément aux critères suivants :

- R25 : toxique en cas d'ingestion
DL₅₀ par voie orale, rat : 25 < DL₅₀ ≤ 200 mg/kg
- R24 : toxique par contact avec la peau
DL₅₀ par voie cutanée, rat ou lapin : 50 < DL₅₀ ≤ 400 mg/kg
- R23 : toxique par inhalation
CL₅₀ par inhalation, rat : 0,5 < CL₅₀ ≤ 2 mg/litre/4h
- R39 : danger d'effets irréversibles très graves
preuves **très** nettes de ce que des dommages irréversibles peuvent être provoqués par une seule exposition par une voie **adéquate**.
- R48 : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition **prolongée**
des lésions graves (troubles fonctionnels ou modifications morphologiques ayant une importance toxicologique) peuvent résulter d'une exposition répétée ou prolongée, par une voie **adéquate**.

2.3 substances et préparations nocives

Les substances et préparations dangereuses seront classées comme nocives et **caractérisées** par le symbole Xn. Les phrases de risques sont attribuées conformément aux **critères** suivants :

- R22 : nocif en cas d'ingestion
DL₅₀ par voie orale, rat : $200 < DL_{50} \leq 2000$ mg/kg
- R21 : nocif par contact avec la peau
DL₅₀ par voie cutanée, rat ou lapin : $400 < DL_{50} \leq 2000$ mg/kg
- R20 : nocif par inhalation
CL₅₀ par inhalation, rat : $2 < CL_{50} \leq 20$ mg/litre/4h
- R40 : possibilité d'effets **irréversibles**
preuves très nettes de ce que des dommages irréversibles peuvent être provoqués par une seule exposition par une voie **adéquate**.
- R42 : peut entraîner une sensibilisation par inhalation
si certaines constatations montrent que ces substances et préparations peuvent entraîner chez l'homme une réaction de sensibilisation par inhalation d'une **fréquence** supérieure à celle qui est **prévisible** dans une population normale.
- R48 : risque d'effets graves pour la **santé** en cas d'exposition prolongée
des **lésions** graves (troubles fonctionnels ou modifications morphologiques ayant une importance toxicologique) peuvent résulter d'une exposition **répétée** ou prolongée, par une voie adéquate.

La directive comprend un grand nombre de précisions et commentaires sur l'utilisation de cette phrase R48.

Les substances seront **classées** au moins comme nocives lorsque ces effets sont observés à des doses de l'ordre de :

- voie orale, rat : ≤ 50 mg/kg(poids corporel)/jour
voie **cutanée**, rat ou-lapin : ≤ 100 mg/kg(poids corporel)/jour
par inhalation, rat : $\leq 0,25$ mg/l, 6 h/jour

2.4 substances et préparations corrosives

Les substances et préparations dangereuses seront classées comme corrosives et caractérisées par le symbole C. Les phrases de risques sont attribuées conformément aux critères suivants :

- R35 : provoque des graves brûlures
lésions tissulaires sur toute la profondeur de la peau après un temps d'exposition ≤ 3 minutes.
- R34 : provoque des **brûlures**
lésions tissulaires sur toute la profondeur de la peau après un temps d'exposition ≤ 4 heures.

2.5 substances et préparations irritantes

Les substances et préparations dangereuses seront classées comme irritantes et caractérisées par le symbole 1. Les phrases de risques sont attribuées conformément aux critères suivants :

- R38 : irritant pour la peau
inflammation importante persistant au moins 24 heures **après** une exposition ≤ 4 heures.
- R36 : irritant pour les yeux
lésions oculaires importantes persistant au moins 24 heures après une exposition ≤ 4 heures.
- R41 : risque de lésions oculaires graves
- R43 : peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau
réaction de sensibilisation chez un nombre significatif de personnes ou bien résultats positifs d'expériences réalisées sur l'animal.
- R37 : irritant pour les voies respiratoires
grave irritation du système respiratoire sur la base d'observations pratiques.

2.6 autres propriétés toxicologiques

- R29 : au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques
- R31 : au contact d'un acide, **dégage** un gaz toxique
- R32 : au contact d'un acide, dégage un gaz **très** toxique
- R33 : danger d'effets cumulatifs (substances et préparations susceptibles de s'accumuler dans le corps humain et pouvant ainsi donner lieu à une certaine **inquiétude**, sans toutefois que cette accumulation soit telle qu'elle justifie l'utilisation de la phrase R48.

3. ATTRIBUTION DES PHRASES INDIQUANT LES RISQUES SUR LA BASE DES EFFETS SPECIFIQUES SUR LA SANTE

Il s'agit en particulier ici d'indiquer les risques liés aux substances cancérigènes, mutagènes et tératogènes.

Les substances **cancérigènes** sont classées en 3 catégories :

- **première catégorie** : substances que l'on sait être cancérigènes pour l'homme
- **deuxième catégorie** : substances devant être assimilées à des substances cancérigènes pour l'homme (études à long terme sur l'animal ou autres informations appropriées)
- **troisième catégorie** : substances préoccupantes pour l'homme en raison d'effets **cancérigènes** possibles

Les substances **mutagènes** sont également divisées en trois catégories définies de la même façon (seul le mot **cancérigène** est remplacé par **mutagène** dans les phrases ci-dessus).

Les substances **tératogènes** sont divisées en 2 catégories, définies comme les 2 premières catégories ci-dessus (seul le mot **cancérigène** est remplacé par le mot tératogène).

Les phrases sont attribuées en fonction du classement dans les différentes catégories.

substances **cancérogènes** :

- T; R45 : peut causer le cancer
première et deuxième catégories
- T; R 49 : peut causer le cancer par inhalation
première et deuxième **catégories**
- Xn; R 40 : possibilité d'effets irréversibles
troisième catégorie

substances mutanées :

- T; R 46 : peut causer des **altérations** génétiques héréditaires
première **catégorie**
- Xn; R 46 : peut causer des altérations génétiques héréditaires
deuxième catégorie
- Xn; R 40 : possibilité d'effets irréversibles
troisième catégorie

substances tératogènes :

- T; R47 : peut causer des malformations congénitales
première catégorie
- Xn; R 47 : peut causer des malformations **congénitales**
deuxième catégorie

La directive contient de nombreux commentaires relatifs **à** la catégorisation des substances **cancérogènes** et mutagènes (**définition** des termes, résultats d'essais **à** prendre en compte, **méthodes** appropriées.. .)

4. ATTRIBUTION DES PHRASES INDIQUANT LES RISQUES SUR LA BASE DES EFFETS SUR L'ENVIRONNEMENT

“La classification des substances dangereuses pour l'environnement vise principalement à avertir l'utilisateur des risques que ces substances présentent pour les écosystèmes [...]. Ces substances sont divisées en deux groupes, soit en fonction de leurs effets aigus **et/ou** à long terme dans les systèmes aquatiques, soit en fonction de leurs effets aigus **et/ou** à long terme dans les systèmes non aquatiques”.

4.1 environnement aquatique

- R 50 : très toxique pour les organismes aquatiques
et
- R 53 : peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique
toxicité aiguë : **96 h CL₅₀** (poisson) ≤ 1 mg/l

- ou 48 h **CE₅₀** (daphnie) $\leq 1 \text{ mg/l}$
- ou 72 h **CI₅₀** (algues) $\leq 1 \text{ mg/l}$
- et la substance ne se dégrade pas facilement
- ou le lg POE (expression logarithmique du coefficient de partage **octanol/eau**) $> 3,0$ (sauf si le BCF déterminé expérimentalement < 100) (BCF = coefficient de bioconcentration)

R 50 : **très** toxique pour les organismes aquatiques

- toxicité aiguë :
- 96 h **CL₅₀** (poisson) $\leq 1 \text{ mg/l}$
 - ou 48 h **CE₅₀** (daphnie) $\leq 1 \text{ mg/l}$
 - ou 72 h **CI₅₀** (algues) $\leq 1 \text{ mg/l}$

R 51 : toxique pour les organismes aquatiques

et

R 53 : peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique

- toxicité aiguë :
- 96 h **CL₅₀** (poisson) : $1 \text{ mg/l} \leq \text{CL}_{50} < 10 \text{ mg/l}$
 - ou 48 h **CE₅₀** (daphnie) : $1 \text{ mg/l} \leq \text{CE}_{50} < 10 \text{ mg/l}$
 - ou 72 h **CI₅₀** (algues) : $1 \text{ mg/l} \leq \text{CI}_{50} < 10 \text{ mg/l}$
 - et la substance ne se dégrade pas facilement
 - ou le lg POE (coefficient de partage **octanol/eau**) $> 3,0$ (sauf si le BCF **déterminé** expérimentalement < 100)

R 52 : nocif pour les organismes aquatiques

et

R 53 : peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique

- toxicité aiguë :
- 96 h **CL₅₀** (poisson) : $10 \text{ mg/l} < \text{CL}_{50} \leq 100 \text{ mg/l}$
 - ou 48 h **CE₅₀** (daphnie) : $10 \text{ mg/l} < \text{CE}_{50} \leq 100 \text{ mg/l}$
 - ou 72 h **CI₅₀** (algues) : $10 \text{ mg/l} < \text{CI}_{50} \leq 100 \text{ mg/l}$
 - et la substance ne se dégrade pas facilement. Ce critère s'applique sauf s'il existe des preuves scientifiques supplémentaires concernant la dégradation **et/ou** la toxicité, **suffisantes** pour fournir une garantie **adéquate** que ni la substance, ni les produits de sa dégradation ne constitueront un danger potentiel à long terme **et/ou** différé pour l'environnement aquatique.

4.2 environnement non aquatique

R 54 : toxique pour la flore

R 55 : toxique pour la faune

R 56 : toxique pour les organismes du sol

R 57 : toxique pour les abeilles

R 58 : peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement

R 59 : dangereux pour la couche d'ozone

Des phrases combinées peuvent être attribuées pour préciser le mode d'exposition à la substance ou préparation dangereuse.

R 20/21 :

nocif par inhalation et par contact avec la peau

R 20/22 :

nocif par inhalation et par ingestion

R 20/21/22 :

nocif par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion

R 21/22 :

nocif par contact avec la peau et par ingestion

R 23/24 :

toxique par inhalation et par contact avec la peau

R 23/25 :

toxique par inhalation et par ingestion

R 23/24/25 :

toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion

R 24/25 :

toxique par contact avec la peau et par ingestion

R 26/27 :

très toxique par inhalation et par contact avec la peau

R 26/28 :

très toxique par inhalation et par ingestion

R 26/27/38 :

très toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion

R 27/28 :

très toxique par contact avec la peau et par ingestion

R 36/37 :

irritant pour les yeux et les voies respiratoires

R 36/38 :

irritant pour les yeux et la peau

R 36/37/38 :

irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau

R 37/38 :

irritant pour les voies respiratoires et la peau

R 39/23 :

toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation

R 39/24 :

toxique : danger d'effets irréversibles par contact avec la peau

R 39/25 :

toxique : danger d'effets **irréversibles** très graves par ingestion

R 39/23/24 :

toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation et par contact avec la peau

R 39/23/25 :

toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation et par ingestion

R 39/24/25 :

toxique : danger d'effets irréversibles très graves par contact avec la peau et par ingestion

R 39/23/24/25 :

toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion

R 39/26 :

très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation

R 39/27 :

très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par contact avec la peau

R 39/28 :

très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par ingestion

R 39/26/27 :

très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation et par contact avec la peau

R 39/26/28 :

très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation et par ingestion

R 39/27/28 :

très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par contact avec la peau et par ingestion

R 39126127128 :

très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion

R 40/20 :

nocif : **possibilité** d'effets irréversibles par inhalation

R 40/21 :

nocif: possibilité d'effets irréversibles par contact avec la peau

R 40/22 :

nocif: possibilité d'effets irréversibles par ingestion

R 40/20/21 :

nocif: possibilité d'effets irréversibles par inhalation et par contact avec la peau

R 40/20/22 :

nocif: **possibilité** d'effets irréversibles par inhalation et par ingestion

R 40/2 1/22 :

nocif: possibilité d'effets irréversibles par contact avec la peau et par ingestion

R 40/20/2 1/22 :

nocif: possibilité d'effets irréversibles par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion

R 42/43 :

peut entraîner une sensibilisation par inhalation et par contact avec la peau

R 48/20 :

nocif: risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation

R 48/21 :

nocif : risque d'effets graves pour la **santé** en cas d'exposition prolongée par contact avec la peau

R 48/22 :

nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition **prolongée** par ingestion

R 48/20/21 :

nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et par contact avec la peau

R 48/20/22 :

nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et par ingestion

R 48/21/22 :

nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par contact avec la peau et par ingestion

R 48/20/21/22 :

nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation, contact avec la peau et ingestion

R 48/23 :

toxique : risque d'effets graves pour la **santé** en cas d'exposition **prolongée** par inhalation

R 48/24 :

toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par contact avec la peau

R 48/25 :

toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par ingestion

R 48/23/24 :

toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et par contact avec la peau

R 48/23/25 :

toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et par ingestion

R 48/24/25 :

toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par contact avec la peau et par ingestion

R 48/23/24/25 :

toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation, contact avec la peau et ingestion

CLASSEMENT DES FORMULATIONS EN VIGUEUR EN FRANCE

L'étiquetage des formulations qui peuvent contenir une ou plusieurs substances actives est défini à partir de **résultats** d'essais, de calculs conformément aux annexes II et III de l'arrêté du 28 mars 1989 ou encore selon des méthodes conventionnelles décrites dans l'arrêté du 21 février 1990.

Nous présentons ici le principe des calculs de l'arrêté du 28 mars 1989 :

- **les formulations contenant une seule substance active** et un ou plusieurs supports **et/ou** éléments auxiliaires inertes du point de vue toxicologique sont classés par calcul en appliquant la formule suivante' : $A = (L \times 100) / C$, avec

A = valeur déterminant la classification du pesticide

L = Dose Létale 50 de la substance active par voie orale chez le rat

C = concentration de la substance active en pourcentage de poids

- **formulation contenant plusieurs substances actives** : sont considérées comme toxiques ou nocives les préparations contenant une ou plusieurs substances actives très toxiques, toxiques **et/ou** nocives mentionnées dans les classes I et II de l'annexe publié au Journal Officiel.

A chaque sous-classe est attribué un indice de classement I_1 et un indice d'exonération I_2 figurant dans le tableau ci-dessous.

Tableau des indices de classification des pesticides

classe de la substance		indice I_1 solides	indice I_2 liquides/gaz
très toxiques- toxiques	I/a	500	500
	I/b	100	100
	I/c	25	25
nocives	II/a	5	20
	II/b	2	8
	II/c	1	4
	II/d	0.5	2

Pour classer les formulations, on applique la formule : $S (P \times I)$ où P représente le pourcentage en poids de chacune des substances dangereuses contenues dans le pesticide et I l'indice caractéristique de la sous-classe à laquelle appartient chacune des substances (cet indice étant attribué pour chaque unité centésimale présente de la substance considérée).

* Sont considérés comme toxiques les pesticides pour lesquels $S(P \times I_1) > 500$ pour les solides, et $S(P \times I_2) > 500$ pour les pesticides liquides ou gazeux ;

* Sont considérés comme nocifs les pesticides pour lesquels :

$$25 < S(P \times I_1) \leq 500$$

$$40 < S(P \times I_2) \leq 500$$

* Si $S(P \times I_1) \leq 25$ et $S(P \times I_2) \leq 40$, les pesticides ne sont pas classés.

Le classement par calcul conformément à l'arrêté du 28 mars 1989 lorsqu'il y a plusieurs substances actives donne des résultats beaucoup plus sévères que les essais lorsqu'ils existent.