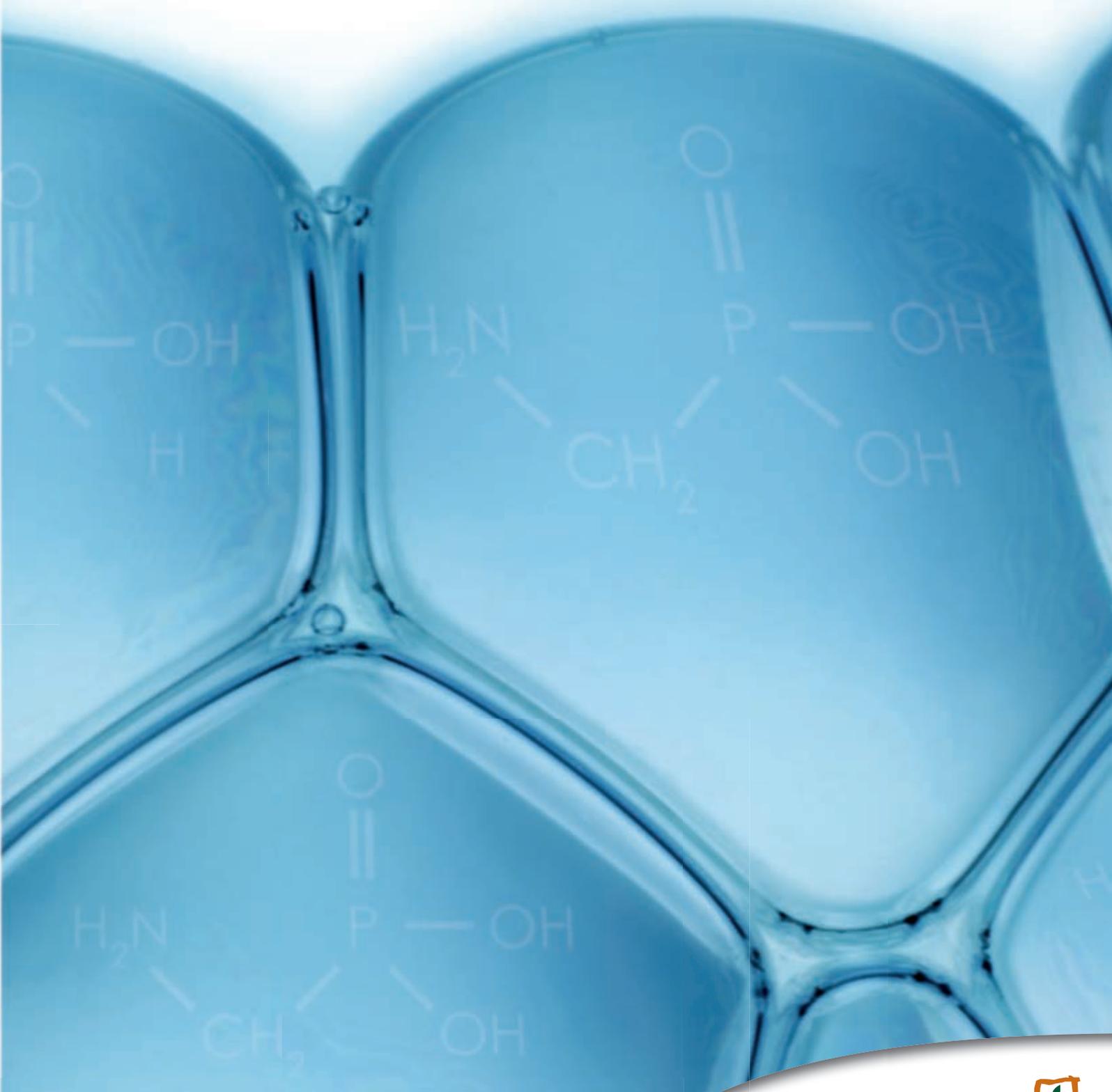


Ampa

Acide aminométhylphosphonique



MONSANTO



SOMMAIRE

Introduction	1
1. Les diverses origines de l'AMPA	2
1.1 Formation à partir de l'herbicide glyphosate	2
1.2 Formation à partir d'autres aminométhylèneposphonates industriels	2
2. L'AMPA est inclus dans un programme de suivi dans les eaux superficielles, mais ces caractéristiques n'en font pas un composé rattaché à la réglementation des substances préoccupantes	3
3. Le comportement de l'AMPA dans l'environnement	4
3.1 L'AMPA fortement fixé puis dégradé au sol, ne migre pas vers les horizons profonds	5
3.1.1 La dissipation dans l'eau	5
3.1.2 La dégradation dans le sol	5
3.2 En dépit de sa demi-vie supérieure à celle du glyphosate, l'AMPA ne montre pas de tendance à s'accumuler dans le sol	6
3.3 L'AMPA est facilement et fortement adsorbé sur le sol et n'a pas tendance à percoler	7
3.4 Lorsque l'AMPA transfère de manière diffuse du sol vers les cours d'eau, il est véhiculé par les eaux de pluie	7
4. Les provenances de l'AMPA retrouvé dans le milieu	8
4.1 La source phytosanitaire	8
4.2 La source industrielle et domestique	9
4.2.1 Les quatre aminométhylèneposphonates largement employés en Europe, sont des sources potentielles d'AMPA dans l'environnement	9
4.2.2 Les lessives contiennent et fournissent de l'AMPA, qu'elles possèdent ou non un label environnemental	9
4.3 Selon les territoires, l'analyse des détections peut présumer de l'origine de l'AMPA	11
4.3.1 L'AMPA présent dans les eaux de surface	11
4.3.2 L'AMPA n'est pratiquement jamais retrouvé dans les eaux souterraines	13
5. Les paramètres d'écotoxicologie démontrent la sécurité vis-à-vis des organismes aquatiques dans les eaux de surface	14
6. L'AMPA est un métabolite "non pertinent" : dans les eaux souterraines comme dans les eaux potables, le seuil de présence de 0,1 µg/L ne s'applique pas	15
6.1 L'absence d'activité biologique de l'AMPA	15
6.2 L'AMPA présente un profil toxicologique favorable	15
7. L'AMPA est facilement extrait des eaux brutes par la simple chloration	16
Conclusion générale	18
Fiche d'informations synthétique	19
Références bibliographiques	25
Annexe : échantillonnage et analyse de l'AMPA et du glyphosate dans des échantillons environnementaux	27

Documents de référence

1. Alferness P.L., Iwata Y. (1994), Determination of glyphosate and (amino methyl)phosphonic acid in soil, plant and animal matrices and water by capillary gas chromatography with mass selective detection J. Agric. Food Chem 42, 2751-2759
2. Börjesson, E., Torstensson, L.(2000), New methods for the determination of glyphosate and (amino methyl) phosphonic acid in water and soil, Journal of Chromatography A, 886, 207 – 216
3. Colin R., Le Fur E., Charreteur C., Dufau C., Perron J-J (2000) Determination of glyphosate herbicide and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in water by liquid chromatography and fluorescence detection. Part II: Direct determination using pre-column derivatisation with NBDCl, Analysis 28, 819-824
4. DFG 405 (1989), Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Band II, 10. Lieferung , Methode 405
5. DIN 38407-22, German standard methods for the examination of water, waste water and sludge – jointly determinable substances (Group F) – Part 22 : Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) by high performance liquid chromatography (HPLC), post-column derivatisation and fluorescence detection (F22)
6. Freuze I., Jadas-Hécart A., Royer A., Communal P-Y (2007) Influence of complexation phenomena with multivalent cations on the analysis of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water, Journal of Chromatography A, 1175, 197-206
7. Hanke I., Singer H., Hollender J. (2008), Ultra-trace level determination of glyphosate, aminomethylphosphonic acid and glufosinate in natural waters by solid phase extraction followed by liquid chromatography and tandem mass spectrometry : performance tuning of derivatisation, enrichment and detection, Anal. Bioanal. Chem 392, 2265-2276
8. Le Fur E., Colin R., Charrêteur C., Dufau C, Peron J-J (2000) Determination of glyphosate herbicide and aminomethylphosphonic acid in natural waters by liquid chromatography using pre-column fluorogenic labeling. Part I : Direct determination at the 0.1 µg/L level using FMOC, Analysis 28, 813-818
9. Reichert N (2005) European round-robin study for glyphosate residues (glyphosate and its metabolite AMPA) in surface water and groundwater, Unpublished report, Study IF-04/00162935
10. Royer A., Beguin, S., Tabet J.C., Hulot, S., Reding, M-A, Communal P-Y, (2000) Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid residues in water by gas chromatography with tandem mass spectrometry after exchange ion resin purification and derivatisation. Application on vegetable matrices. Analytical Chemistry 72, 3826-3832
11. Stalikas C.D. , Konidari C.N. (2001) Analytical methods to determine phosphonic and amino acid group-containing pesticides, Journal of Chromatography A, 907, 1-19
12. Vreecken R.J., Speksnijder P., Bobeldijk-Pastorova I., Noij Th.H.M. (1998), Journal of Chromatography A, 794, 187-199
13. WFD public library- sampling and reporting guidance

Introduction

Les programmes de surveillance de la qualité des eaux en France ont récemment mis en évidence la présence d'acide aminométhylphosphonique, AMPA en abrégé⁽¹⁾, dans les eaux naturelles. D'après les données disponibles, les traces d'AMPA ont été identifiées dans les eaux de surface (fossés, rivières), mais elles n'apparaissent pratiquement pas dans les eaux profondes (nappes), et n'ont jamais causé l'arrêt de la distribution de l'eau potable au robinet.

C'est dans le cadre de la vigilance sur les activités agricoles que l'AMPA est surveillé, tout comme de nombreuses substances chimiques, car il a d'abord été attribué à l'utilisation de produits pour l'agriculture, comme le désherbant glyphosate.

La bibliographie scientifique montre cependant que plusieurs sources non-agricoles d'AMPA existent. Ainsi, de nombreux composés de la famille des aminométhylphosphonates, qui sont employés dans différents procédés industriels et domestiques pour le fonctionnement des systèmes de refroidissement, et dans les détergents, fournissent de l'AMPA. Une étude française révèle que de nombreuses lessives contiennent de l'AMPA, qui ne disparaît pas lors du processus de lavage du linge. Des quantités importantes se retrouvent alors dans les effluents des lave-linge, sans que les systèmes d'épuration des eaux ne les retiennent.

De nombreux travaux menés en France et en Europe démontrent la contribution importante de ces rejets d'origine industrielle et lessivielle à la présence d'AMPA dans les eaux naturelles de surface.

Par ailleurs, la provenance la plus connue de l'AMPA est celle de la dégradation biologique du glyphosate, désherbant autorisé et utilisé en conformité avec la réglementation très stricte des pesticides⁽²⁾. Dans ce cadre, l'AMPA a pu être largement étudié scientifiquement et évalué par plusieurs autorités compétentes, en termes de toxicologie et d'impact sur l'environnement.

Ce document a pour objet de faire le point sur les diverses origines de l'AMPA, de présenter les caractéristiques et données pertinentes sur son comportement dans l'environnement, ses propriétés toxicologiques et écotoxicologiques, qui ont notamment conduit à lui conférer un statut de métabolite "non pertinent". Une analyse des études disponibles en France et en Europe, propose des pistes pour déterminer l'origine de l'AMPA lorsqu'il est détecté dans les eaux naturelles. Enfin, une revue des procédés de traitement de potabilisation permet de confirmer que l'AMPA est facilement extrait des eaux brutes et qu'il ne constitue pas un enjeu pour la distribution d'eau potable.

(1) AMPA est l'abréviation anglo-saxonne d'aminométhylphosphonic acid.

(2) En particulier, le règlement européen entré en vigueur en juin 2011 : 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.

1. Les diverses origines de l'AMPA

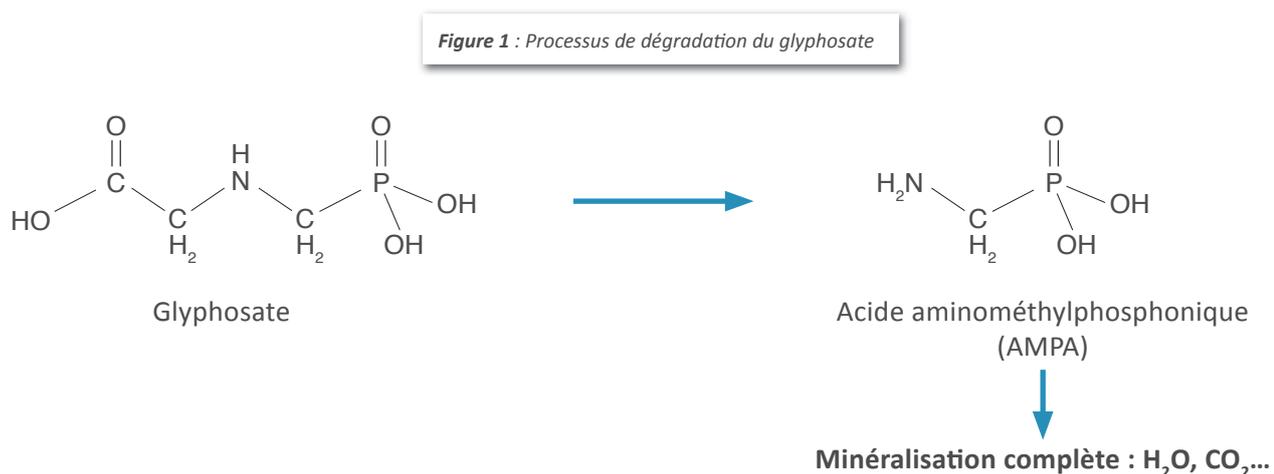
L'acide aminométhylphosphonique est le représentant le plus simple d'une classe importante de composés contenant le groupement $\text{N-CH}_2\text{-PO}_3\text{H}_2$ appelés aminométhylène phosphonates.

Les représentants de cette classe chimique comprennent outre l'herbicide N-phosphonométhylglycine (ou glyphosate), des composants utilisés comme **additifs dans certains détergents** (lessives, produits destinés aux machines à laver la vaisselle) ou encore comme **séquestrants dans les systèmes de réfrigération** (réf. 1).

1.1 Formation d'AMPA à partir de glyphosate

Le glyphosate est un désherbant à large spectre, non sélectif, largement utilisé pour le contrôle en post-levée des adventices annuelles et vivaces en zones agricoles, non agricoles et en jardins d'amateurs. Le devenir de cette substance dans l'environnement terrestre et aquatique a beaucoup été étudié.

Le glyphosate est dégradé jusqu'à minéralisation complète par les microorganismes dans le sol et dans l'eau, en dioxyde de carbone (CO_2) et autres éléments simples (réf. 2). Au cours du processus, l'AMPA est le seul produit intermédiaire de dégradation observé en quantité significative (Figure 1).



Une molécule d'AMPA est formée par la dégradation d'une molécule de glyphosate.

1.2 Formation d'AMPA à partir des autres aminométhylène phosphonates

Quatre aminométhylène phosphonates largement utilisés en Europe sont des sources potentielles d'AMPA dans l'environnement. Le *Tableau 1* ci-dessous liste leur nom commun, leur abréviation, leur principale utilisation en Europe (réf. 1 et 3) ainsi que le nombre de molécules d'AMPA qui peuvent être formées par la dégradation d'une molécule de ces composés.

Tableau 1 : Aminométhylène phosphonates (réf. 3) à l'origine de l'AMPA

Nom du composé	Abbréviation	Utilisation principale (en Europe)	Nombre de molécules d'AMPA potentiellement formées
Amino tris(méthylène phosphonate)	ATMP	Tour de réfrigération, Détergents industriels	1
Ethylènediamine tetra(méthylène phosphonate)	EDTMP	Blanchisserie, Détergents de machines à laver	2
Hexaméthylènediamine tetra(méthylène phosphonate)	HDTMP	Traitement des eaux de refroidissement	2
Diéthylènetriamine penta(méthylène phosphonate)	DTPMP	Détergents domestiques	3

Une à trois molécules d'AMPA peuvent être formées par la dégradation d'une molécule de ces aminométhylène phosphonates industriels.

Conclusion

L'AMPA est le produit de dégradation de différentes substances d'origine phytosanitaire, industrielle et domestique. Ses caractéristiques physico-chimiques sont identiques quelle que soit sa provenance.

2. L'AMPA est inclus dans un programme de suivi dans les eaux superficielles, mais ses caractéristiques n'en font pas un composé relevant de la réglementation des substances préoccupantes

L'AMPA est un composé simple produit par la dégradation d'un certain nombre de substances, qui n'est pas connu pour présenter d'activité biologique particulière. Bien qu'issu pour partie de la dégradation du glyphosate aux propriétés herbicides, **l'AMPA ne se classe pas parmi les produits de protection des plantes**. Il n'est donc pas concerné par la réglementation relative aux produits phytosanitaires⁽³⁾.

Par ailleurs, l'AMPA n'est pas intégré à la liste des substances prioritaires, ou des substances dangereuses prioritaires définies par la Directive Cadre sur l'Eau⁽⁴⁾.

Il ne fait pas partie des substances concernées par le programme national RSDE⁽⁵⁾ de recherche et de réduction des rejets des substances dangereuses dans l'eau.

Il n'est pas mentionné dans la liste OSPAR⁽⁶⁾ des substances potentiellement préoccupantes.

(3) Directive 91/414 + le règlement européen entré en vigueur en juin 2011 : Règlement (CE) n°1107/2009 du 21 octobre 2009 concernant la mise sur le marché des pesticides.

(4) DCE : Directive Européenne Cadre Eau (2000/60/CE)

(5) RSDE : Programme national de recherche et de réduction des Rejets des Substances Dangereuses dans l'Eau par les installations classées.

(6) OSPAR : La Convention pour la Protection de l'Environnement Marin de l'Atlantique du Nord-est ou Convention OSPAR est l'instrument législatif actuel réglementant la coopération internationale sur la protection de l'environnement en Atlantique du Nord-est. Elle a conduit en 2002, à la publication d'une liste dite "liste OSPAR", des substances potentiellement préoccupantes. Actuellement y figurent 315 substances qui pourraient faire l'objet de mesures particulières de par leur persistance, leur potentiel de bioaccumulation et leur toxicité ou tout autre considération équivalente. L'AMPA comme le glyphosate ne sont pas cités dans cette liste.

Sur le plan environnemental, et en particulier celui de la qualité de l'eau, l'AMPA entre dans le cadre d'un programme de surveillance des eaux douces de surface (circulaire du 13 juillet 2006⁽⁷⁾). Ce programme peut être par ailleurs très souvent complété localement, par des analyses réalisées dans le cadre du suivi des masses d'eau destinées à l'alimentation en eau potable.

L'AMPA qui n'est pas un produit phytosanitaire, ni une substance préoccupante, fait l'objet de suivis dans les eaux à l'échelle du territoire.

3. Devenir et comportement de l'AMPA dans l'environnement

Les caractéristiques physico-chimiques des substances, évaluées au laboratoire puis au champ dans différents contextes agro-pédo-climatiques, permettent de définir leur devenir dans l'environnement. Il est ainsi possible de déterminer les voies préférentielles d'écoulement de la substance, les mécanismes impliqués et les vitesses de dégradation dans l'environnement.

Les données disponibles présentées au *Tableau 2* seront discutées dans ce chapitre pour évaluer le comportement de l'AMPA (sa distribution dans les différents compartiments : air, sol et eau) et estimer les potentialités de transferts d'un milieu à l'autre.

Tableau 2 : Constantes de comportement dans l'eau, le sol et l'air

Type d'étude	Paramètre mesuré
Dégradation dans le sol Vitesse de dégradation – laboratoire (réf. 10) Vitesse de dégradation – plein champ (réf. 4)	Demi-vies moyennes à 20°C DT50 moyenne = 77-155 j DT50 moyenne = 135-218 j
Mobilité dans le sol Etude d'adsorption/désorption (réf. 4)	Coefficient de partage eau / carbone organique Koc = 1200 – 25000
Solubilité dans l'eau Valeur estimée par EPIWIN ⁽⁹⁾	1.10 ⁶ mg/L à 25°C
Dissipation dans l'eau Etude eau/sédiment (réf. 5)	Demi-vies moyennes DT50 eau = 2-5 j DT50 système complet = 19-45 j
Volatilisation Valeur estimée par EPIWIN ⁽⁹⁾ Valeur estimée par EPIWIN ⁽⁹⁾	Pression de vapeur saturante : 7,68.10 ⁻³ Pa à 25°C Constante de Henry : 1,27.10 ⁻¹⁰ Pa.m ³ .mol ⁻¹

(7) http://assainissement.developpement-durable.gouv.fr/recueil/05_substances_dangereuses/circulaire_surveillance_2006_07_13.PDF

Sur la période 1998-2009, l'analyse de la base de données IFEN⁽⁸⁾ met en évidence que 47 180 analyses d'AMPA ont été effectuées dans les stations d'eaux superficielles, et que près d'une station de prélèvement sur deux (correspondant à 3 268 stations) réalise des analyses d'AMPA

(8) IFEN : Institut Français de l'Environnement

(9) EPIWIN : US EPA, Estimation Program Interface for Windows (2000). [<http://www.epa.gov/oppt/exposure/docs/episuitedl.htm>]

3.1 L'AMPA est fortement fixé au sol puis dégradé

La voie et les principaux mécanismes impliqués dans la dégradation de l'AMPA sont de nature biotique. Ils sont mis en jeu grâce aux micro-organismes, et à leurs capacités enzymatiques de transformation des substances organiques. Ils aboutissent à la dégradation complète en gaz carbonique, eau et ions minéraux qui seront directement assimilables et/ou incorporables à la matière organique. Les études de dégradation permettent d'évaluer la vitesse de ces transformations, dans l'eau et le sol.

3.1.1 La dissipation dans l'eau

Les études menées fournissent des demi-vies variant de 2 à 5 jours dans l'eau et de 19 à 45 jours pour le système complet eau/sédiment. Cette dissipation rapide dans les eaux naturelles de surface, se produit par adsorption sur les sédiments puis dégradation.

3.1.2 La dégradation dans le sol

Tout comme d'autres membres de la famille des phosphonates, caractérisés par la présence d'une liaison C-P, l'AMPA est relativement résistant à l'hydrolyse chimique, à la décomposition par la chaleur, et à la photolyse.

L'AMPA se dégrade assez lentement dans le sol, présentant une demi-vie se situant entre 77 et 155 jours en moyenne dans les conditions de laboratoire, et entre 135 et 218 jours dans les études européennes menées en plein champ.

La vitesse avec laquelle l'AMPA va pouvoir se minéraliser, dépendra de la nature du sol et de la vie biologique qui y est associée : plus la charge bactérienne sera importante, plus l'AMPA sera dégradé rapidement. Les conditions de température, d'humidité, favorables aux micro-organismes dans le sol favoriseront également sa dégradation.

En France, une étude menée par Mamy en 2005 (réf. 6), a permis de caractériser les demi-vies en laboratoire de l'AMPA à partir d'échantillons de sol de 3 régions différentes : Champagne (Châlons), Bourgogne (Dijon), Midi-Pyrénées (Toulouse).

On observe que les demi-vies rapportées au *Tableau 3* et définies à 28°C, varient selon les différents types de sol, entre 25 et 75 jours. La valeur de ces demi-vies ramenée à la température de 20°C⁽¹⁰⁾, se situe dans une fourchette inférieure à celles décrites au *Tableau 2*.

Tableau 3 : Demi-vies (nombre de jours) de l'AMPA, sur les trois types de sols Châlons, Dijon, Toulouse (réf. 6) Mamy L, Barriuso.E, Benoît G. Environmental fate of herbicides trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione compared with that of glyphosate, a substitute broad spectrum herbicide for different glyphosate-resistant crops. Pest Management Sciences (2005); 61:905-916.

Localisation	Châlons	Dijon	Toulouse
Type de sol	calcaire	argilo-limoneux	sablo-limoneux
Demi-vies à 28°C (jours)	25	34	75
Demi-vies équivalentes à 20°C (jours)	27	77	180

Des travaux menés au Danemark par Simonsen (réf. 7) démontrent dans les conditions de l'étude, que **le glyphosate comme l'AMPA ne s'accumulent pas dans les sols, et que la présence d'AMPA diminue d'un facteur supérieur à 10 en 180 jours.**

En Allemagne, Grünwald (réf. 8) a mis en évidence la **dissipation complète de l'AMPA 5 mois après application.**

(10) D'après l'équation d'Arrhenius : $DT50(20^\circ C) = Q10 \times DT50(28^\circ C) / e^{(1/28-20)} = 2.58 \times DT50(28^\circ C) / e^{(0.125)}$, avec une valeur de Q10 de 2.58

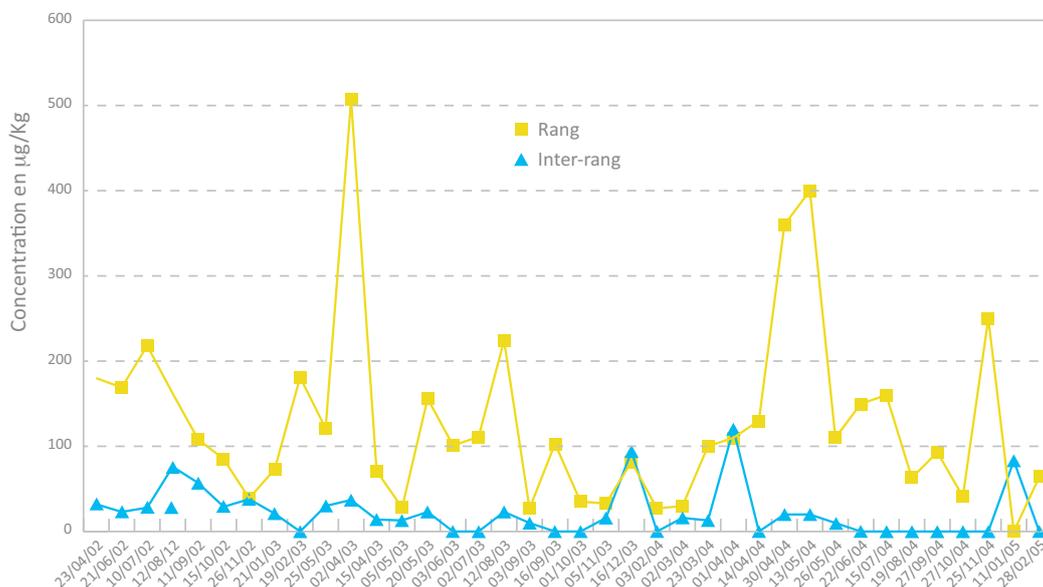
3.2 En dépit de sa demi-vie supérieure à celle du glyphosate, l'AMPA ne montre pas de tendance à s'accumuler dans le sol

Une étude menée durant 3 ans dans un vignoble du sud de la France (réf. 9) a eu pour objet de comparer différentes techniques de désherbage de la vigne. Suite aux traitements, les teneurs en glyphosate et AMPA présentes dans le sol de texture sablo-limoneuse, ont été analysées sur 2 horizons 0-2 cm et 2-5 cm (Grphe 1).

Les résultats ont montré que l'AMPA pouvait être produit très rapidement après l'application de glyphosate à la parcelle, et qu'il ne migrerait pas facilement en profondeur.

Si les quantités de métabolite progressent entre 2 applications de glyphosate (liées à la différence de demi-vie), la fluctuation des teneurs dans le temps démontre que l'AMPA est à la fois soumis à sa propre dégradation et à une augmentation liée à l'application de glyphosate. Pour autant, les résultats n'ont pas montré de tendance de l'AMPA à s'accumuler dans le sol après 3 années consécutives d'application de glyphosate.

Grphe 1 : Evolution des concentrations en AMPA dans le sol sur l'horizon 2-5 cm, en conduite d'enherbement maîtrisé



3.3. L'AMPA est facilement et fortement adsorbé sur le sol et n'a pas tendance à percoler

En dépit d'une solubilité relativement élevée dans l'eau, l'AMPA est facilement adsorbé sur le complexe argilo-humique.

Les valeurs élevées de Koc indiquent qu'il y est fortement fixé, et qu'il n'a pas tendance à se solubiliser dans la solution du sol.

Différents mécanismes de sorption peuvent être mis en jeu, selon les types de sol et leurs propriétés. Si l'on extrapole le comportement du glyphosate à celui de l'AMPA, **son adsorption pourrait s'accroître lorsque le pH de la solution diminue et que la présence d'ions Fer et Aluminium augmente.**

Sa mobilité très limitée révèle un faible potentiel de percolation vers les couches profondes des sols. **De ce fait l'AMPA ne présente pas de tendance à migrer vers les nappes.**

3.4 Lorsque l'AMPA transfère de manière diffuse du sol vers les cours d'eau, il est véhiculé par les eaux de pluie

De nombreux facteurs influencent le transfert de l'AMPA vers les eaux superficielles. Lorsque la substance est présente à la surface ou dans les premiers horizons du sol, elle est exposée à l'entraînement par les eaux et donc aux phénomènes de ruissellements. Ces phénomènes sont dépendants de la pluie (durée et intensité des précipitations), de la perméabilité du sol (capacité à infiltrer l'eau, liée à ses caractéristiques et à son occupation) et des composantes paysagères et hydrographiques.

Trois types de ruissellements différents peuvent aboutir à entraîner l'AMPA :

- **le ruissellement de surface**, qui se produit lorsque l'intensité de la pluie dépasse la capacité d'infiltration à la surface du sol (perméabilité) ;
- **le ruissellement par saturation**, qui se déclenche lorsque le sol est saturé en eau et ne peut plus l'infiltrer ;
- **le ruissellement de sub-surface**, ou hypodermique sous la surface du sol.

Les ruissellements natifs et diffus à l'origine, finissent par se concentrer à la faveur du relief parcellaire (pente, traces de roues, lignes de semis...), de certaines pratiques culturales (sols nus), de l'étendue des superficies cultivées, et des éléments paysagers (zones de talwegs, chemins...). Ils rejoignent des voies d'écoulement plus ou moins temporaires comme les fossés, pour atteindre finalement le réseau hydrographique permanent.

Ces ruissellements sont susceptibles d'entraîner des molécules d'AMPA libres, ou très généralement fixées aux particules de sol (érosion). Dans ce cas des transferts diffus, seule une fraction des particules terreuses atteindra le réseau hydrographique, l'autre étant susceptible de sédimenter sur son parcours.

L'AMPA présent dans les sols perméables est dégradé jusqu'à minéralisation complète.

Les paramètres de demi-vie et les données de monitoring permettent d'établir qu'il n'a pas tendance à s'y accumuler.

Il peut cependant être exposé aux phénomènes de ruissellements liés aux pluies, qui sont susceptibles d'en entraîner une fraction vers les eaux de surface.

Par ailleurs, les constantes de volatilisation indiquent que les phénomènes de transferts du sol vers l'air sont négligeables.

4. Les provenances de l'AMPA retrouvé dans le milieu aquatique

Depuis quelques années, l'AMPA est largement pris en compte par les programmes de surveillance des eaux superficielles et souterraines concernant les produits phytosanitaires, en partie parce qu'il peut être analysé selon le même mode opératoire que le glyphosate (cf Annexe).

Les résultats montrent que l'AMPA est plus fréquemment retrouvé dans les eaux superficielles que le glyphosate, et très souvent à des niveaux plus élevés.

Le *Tableau 4* présente le pourcentage d'échantillons prélevés entre 2007 et 2009, quantifiant l'AMPA. Il indique la proportion d'échantillons présentant une concentration supérieure à la limite de quantification employée. Précisons que pour l'AMPA comme pour le glyphosate, la limite du seuil de quantification est établie à 0,1 µg/L. Par conséquent, la fiabilité des valeurs situées sous 0,15 µg/L n'est pas établie.

Notons par ailleurs d'après la même source et sur la même période, que **98 % des détections d'AMPA dans les cours d'eau se situent sous le seuil de 2 µg/L** (seuil maximal autorisé, de présence d'une substance active dans l'eau brute de surface destinée à être potabilisée).

Tableau 4 : Glyphosate et AMPA quantifiés dans les cours d'eau de métropole de 2007 à 2009
Source Agence de l'Eau, 2010. Traitements SOeS, 2011

2007		2008		2009	
Substance	Taux de quantification (%)	Substance	Taux de quantification (%)	Substance	Taux de quantification (%)
AMPA	43,1	AMPA	52,6	AMPA	51,4
Glyphosate	22,2	Glyphosate	31,9	Glyphosate	25,6

La présence d'AMPA dans les cours d'eau, en proportion quasiment deux fois supérieure à celle de la molécule de glyphosate a incité à faire le point sur la contribution de la molécule herbicide et à rechercher d'autres sources potentielles.

4.1 La source phytosanitaire

Dans les études de dégradation en laboratoire (*réf. 10*) et en système eau/sédiments (*réf. 11*) réalisées selon les méthodes en vigueur, l'AMPA atteint un niveau transitoire maximal de 42,4 % du glyphosate initialement appliqué dans le sol, et de 10,3 % du glyphosate initialement appliqué dans l'eau.

Lorsque l'AMPA provient de la dégradation primaire du glyphosate dans le sol, il suit les mêmes voies de transfert que le glyphosate vers les eaux. Il est essentiellement véhiculé par des mécanismes comme le ruissellement, ou très rarement par le drainage.

Ces différentes voies de transfert conduisent à considérer les pratiques phytosanitaires comme des sources de pollution diffuse de l'AMPA.

4.2 La source industrielle et domestique

A ce jour, la législation européenne sur les produits chimiques industriels est moins contraignante que celle des pesticides. Très peu de données sont disponibles pour renseigner le devenir environnemental de ces substances et identifier les produits de dégradation.

Les additifs des détergents, comme les agents de séquestration étant déversés soit directement dans l'environnement soit par le biais des systèmes de traitement des eaux industrielles, sont considérés comme des sources ponctuelles d'AMPA.

4.2.1 Les quatre aminométhylènéphosphonates largement utilisés en Europe sont des sources potentielles d'AMPA dans l'environnement

Le document de HERA (2004) (réf. 12) sur l'évaluation du risque pour l'homme et l'environnement des produits contenus dans les détergents domestiques ne mentionne pas la formation potentielle d'AMPA.

Toutefois, des preuves de la formation d'AMPA à partir d'ATMP (voir Tableau 1) ont été fournies par une étude menée sur un milieu d'essai minéral et dans de l'eau de rivière (réf. 13). Dans ce contexte, la formation de l'AMPA atteint un maximum de **30-33 % de l'ATMP initial en milieu minéral non aseptique** et d'environ **20 % de l'ATMP initial dans l'eau de rivière**.

Le mécanisme de dégradation de l'EDTMP en AMPA a été estimé comme étant similaire à celui de l'ATMP.

La dégradation de DTPMP et de HDTMP en AMPA n'a pas encore été établie expérimentalement. Néanmoins, d'après leurs similitudes structurales avec l'ATMP et l'EDTMP, il est raisonnable de supposer que ces composés forment aussi de l'AMPA.

Une expérience réalisée avec l'eau de la rivière Ruhr en 1997 (réf. 14) a montré la formation d'AMPA à partir d'ATMP et d'HDTMP. L'ajout de 10 µg/L d'ATMP et d'HDTMP, fournit respectivement 1,5 et 0,8 µg/L environ d'AMPA après 35 jours à 20 °C.

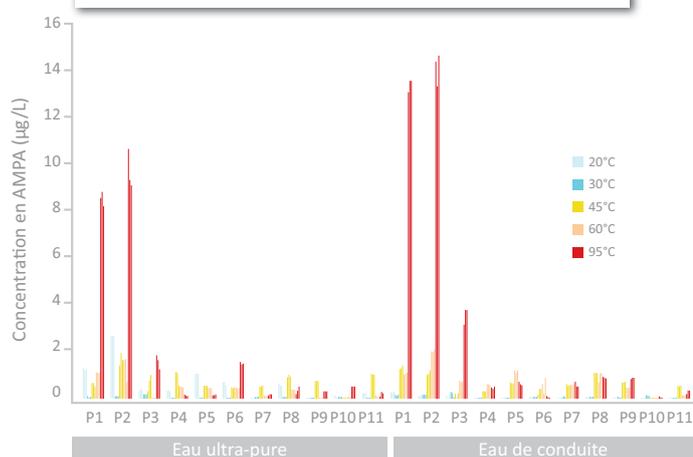
Par ailleurs, la présence de l'AMPA dans les phosphonates techniques est mise en évidence par les données de l'OCDE sur l'ATMP (réf. 15), qui répertorient l'AMPA comme une impureté à 1 % dans l'ATMP technique.

4.2.2 Les lessives possédant ou non un label environnemental contiennent et fournissent de l'AMPA

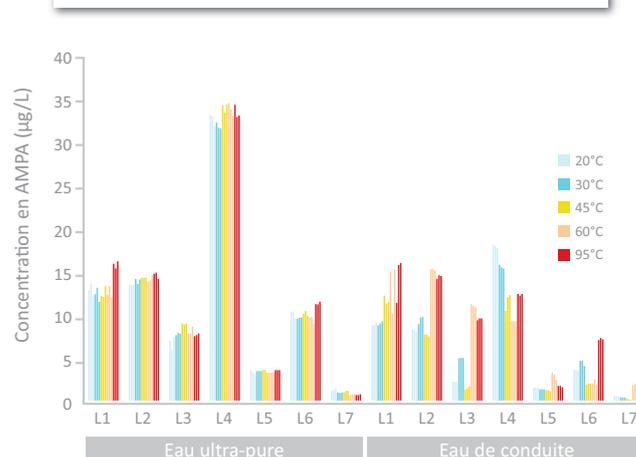
Plus récemment dans une étude menée en laboratoire, Jadas-Hécart en 2009 (réf. 16) a simulé des cycles de lavages proches des usages domestiques avec différentes poudres et liquides détergents, puis a analysé l'AMPA contenu dans les effluents après 1 heure à différentes températures.

Les résultats indiquent la présence d'AMPA dans les effluents de lessive pouvant dépasser 10 µg/L.
(Graphe 2 : lessives en poudre et Graphe 3 : lessives liquides).

Graphe 2 : Concentration en AMPA présent dans les effluents de lessives en poudre (réf. 16)

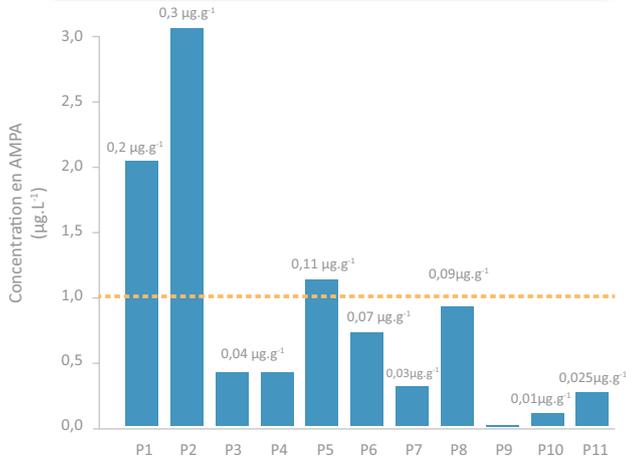


Graphe 3 : Concentration en AMPA présent dans les effluents de lessives liquide (réf. 16)

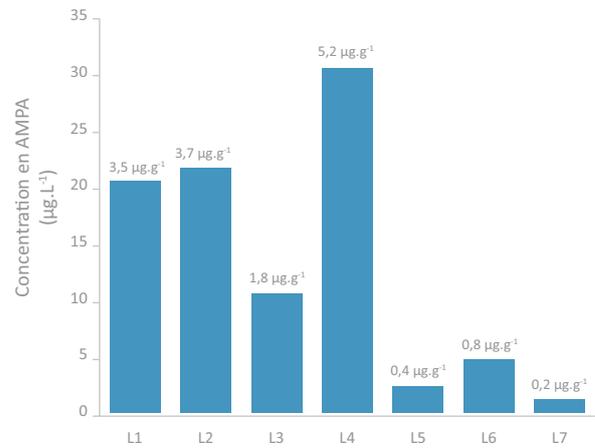


L'étude a également démontré que l'AMPA était initialement présent dans les détergents liquides et, dans une moindre mesure, dans les détergents en poudre (Graphe 4 et Graphe 5).

Graphe 4 : Concentration en AMPA initialement présent dans les lessives en poudre (réf. 16)



Graphe 5 : Concentration en AMPA initialement présent dans les lessives liquides (réf. 16)



Cela peut en partie s'expliquer par la présence d'AMPA dans les phosphonates techniques sous forme d'impureté, ou par une hydrolyse lors du stockage dans les détergents liquides. Dans la plupart des situations, les effluents de lavage des lave-linge sont dirigés vers une station d'épuration avant d'être rejetés vers les eaux de surface.

Le **Tableau 5** ci-dessous récapitule les charges d'AMPA dans l'influent et l'effluent de stations d'épuration aux Pays-Bas (d'après réf. 17).

Tableau 5 : Masse d'AMPA présente dans l'influent et l'effluent de stations d'épuration de 3 villes néerlandaises

Situation/période	Cumul d'AMPA dans l'influent sur la période d'analyse (masse totale en g/ kg)	Cumul d'AMPA dans l'effluent sur la période d'analyse (masse totale en g/ kg)	% effluent/influent
Doordrecht (Mai)	219,5	318,3	145
Doordrecht (Septembre)	407,1	398,3	98
Zwijndrecht (Mai)	259,8	347,4	134
Papendrecht (Juin)	141,5	336,9	238

Selon ces données, l'AMPA n'est donc pas extrait par les traitements d'épuration, et peut même se retrouver en quantité plus importante en sortie de station.

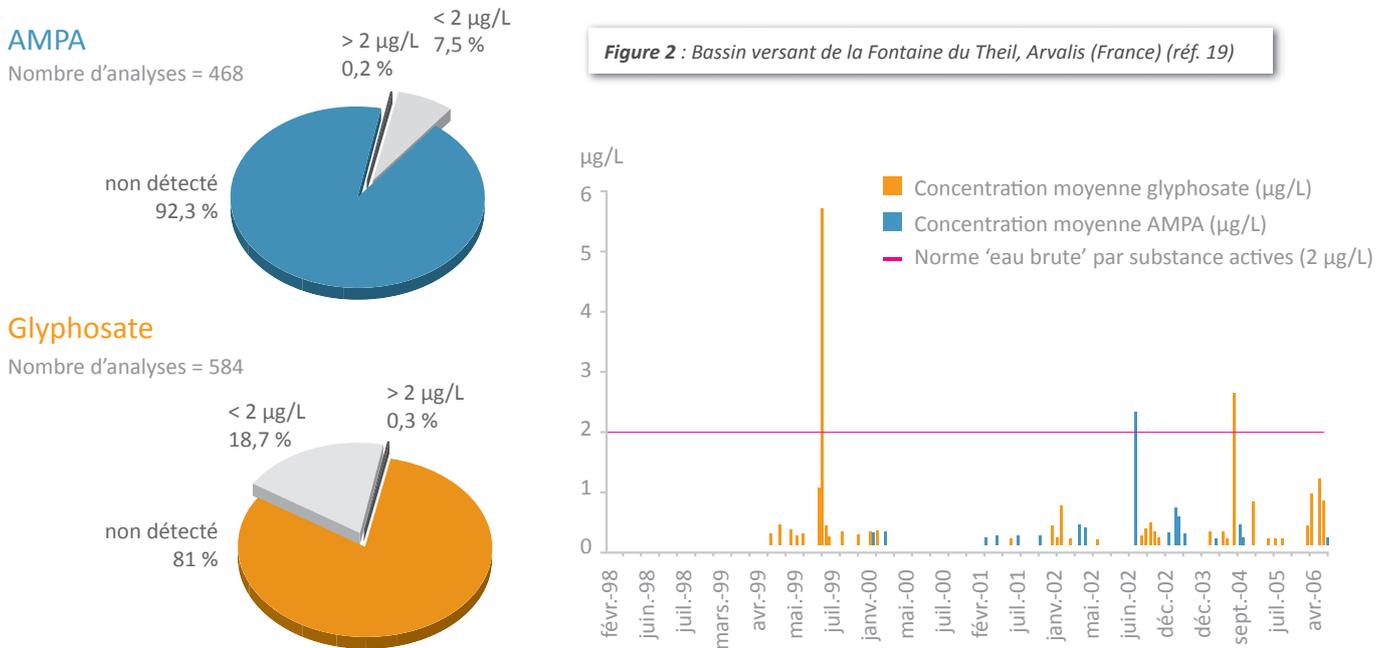
D'autre part, les travaux de l'équipe française "xénobiotiques et environnement" de l'INRA, Versailles-Grignon ont confirmé la présence importante d'AMPA dans les boues de station (1 mg d'AMPA/kg), y compris dans celles issues du traitement d'eaux usées provenant de réseaux séparatifs (eaux pluviales/eaux usées). Ceci laisse supposer que les aminophosphonates provenant des lessives pourraient en être l'origine (réf. 18).

La part de l'AMPA provenant des détergents est significative. Elle ne devrait pas être sous-estimée dans les détections en eau de surface, notamment si on la compare à la contribution indirecte liée à l'emploi de glyphosate.

4.3 Selon les territoires, l'analyse des détections peut présumer de l'origine de l'AMPA

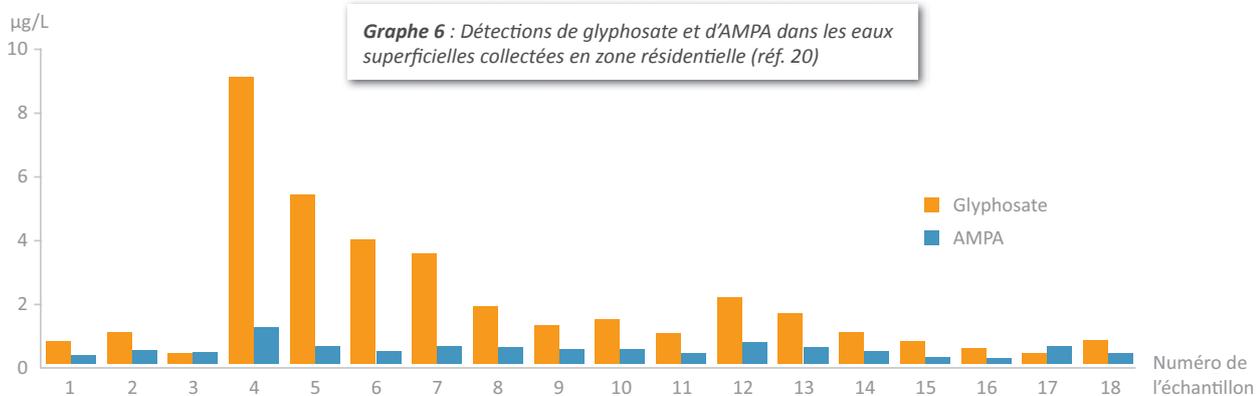
4.3.1 L'AMPA présent dans les eaux de surface

- Sur les bassins versants agricoles, l'analyse des détections en AMPA semble peu fréquente (Figure 2). Les suivis de qualité des eaux réalisés par Arvalis⁽¹¹⁾ sur le bassin versant de la Fontaine du Theil, présentent des concentrations en AMPA régulièrement inférieures à celles du glyphosate.



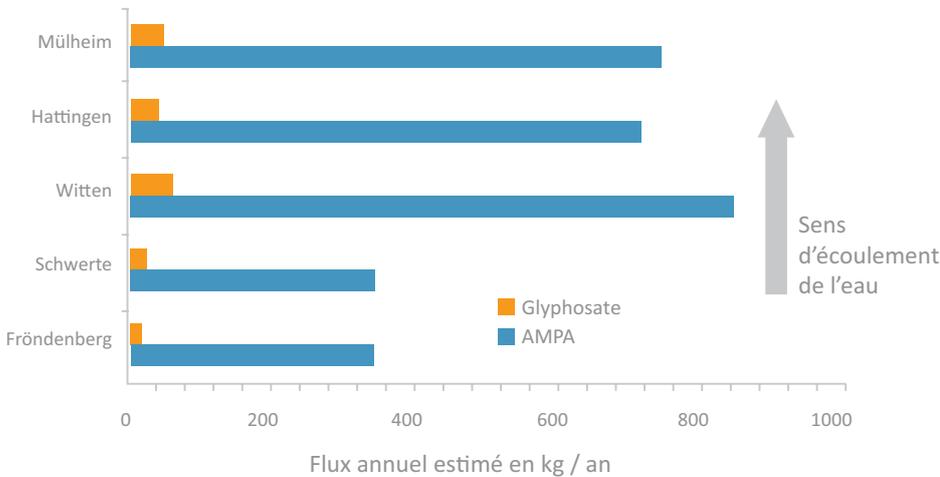
Dans un contexte où la seule source d'AMPA est d'origine agricole, l'AMPA est détecté à des fréquences et des niveaux environ 2 fois inférieurs à ceux du glyphosate.

- Dans une étude anglaise où le glyphosate est appliqué en zone résidentielle urbaine, les quantités d'AMPA détectées sont toujours plus faibles que celles du glyphosate dans les eaux de surface, collectées par système de drainage et séparées des eaux d'égouts (Grappe 6).



(11) ARVALIS - Institut du végétal est un organisme français de recherche appliquée agricole financé et géré par les producteurs.

- Des quantités bien plus importantes d'AMPA que de glyphosate sont retrouvées annuellement dans les grandes rivières ou les fleuves : une étude menée en Allemagne par l'Institut de recherche pour l'eau (Institut für Wasserforschung, *Graphe 7*) a montré que les flux annuels de glyphosate dans la rivière Ruhr ne dépassaient pas 55 kg/an, alors que les flux annuels de l'AMPA pouvaient atteindre 850 kg/an.



Graphe 7 : Flux annuels de glyphosate et d'AMPA estimés sur différents points de passage de la Ruhr (réf.21)

Dans les cours d'eau qui traversent les régions industrielles, les détections d'AMPA sont beaucoup plus importantes que celles du glyphosate.

- Une étude allemande menée par un groupe de travail des usines hydrauliques implantées sur le Rhin, démontre la relation claire entre les quantités d'AMPA et celles des composants typiquement présents dans les effluents ménagers (*Graphe 8*).



Graphe 8 : Evolution des concentrations d'AMPA et d'EDTA entre 1998 et 1999 (réf. 22)

Conclusion

La disproportion entre les quantités de glyphosate et d'AMPA détectées ainsi qu'une corrélation entre la présence d'effluents lessiviels et celle d'AMPA, permettent d'envisager une contribution significative des détergents à la présence d'acide aminométhylphosphonique dans les eaux naturelles superficielles.

(12) EDTA : est l'abréviation anglo-saxonne de Ethylenediaminetetraacetic acid

4.3.2 L'AMPA n'est pratiquement pas retrouvé dans les eaux souterraines

L'analyse des données de suivi de la qualité des eaux souterraines compilées dans la base ADES⁽¹³⁾ met en évidence la quasi absence de l'AMPA dans les eaux profondes : en 2009, **98,9 % des captages présentent des détections en AMPA sous le seuil de 0,1 µg/L** (seuil maximal autorisé de présence pour une molécule dans l'eau souterraine destinée à la production d'eau potable) (Tableau 6).

Tableau 6 : Répartition de l'AMPA en fonction de la norme dans les eaux souterraines de 2007 à 2009 (réf. 23)

Année	Nombre de points relevés RCS/RCO ⁽¹⁴⁾	Taux de recherche (%)	Points sans dépassement (%)	Points avec dépassement (%)	Points sans avis possible (%)
2007	1 589	80,3	97,9	1,0	1,1
2008	1 437	86,3	98,0	0,9	1,1
2009	1 709	91,4	98,9	0,9	0,2

Conclusion

L'AMPA n'est que très rarement présent dans les eaux profondes. Compte-tenu des caractéristiques physico-chimiques de l'AMPA, les détections en eau souterraine sont accidentelles et liées à des conditions très particulières, qui pourraient être soit des écoulements préférentiels (fente de retrait, sol fissuré ou extrêmement filtrant) soit la possibilité d'échange ou de recharge des nappes alluviales par les eaux superficielles.

(13) ADES est la banque nationale d'Accès aux Données sur les Eaux Souterraines qui rassemble sur un site Internet public des données quantitatives et qualitatives relatives aux eaux souterraines.

(14) RCS / RCO : Réseau de Contrôle de Surveillance (RCS) / Réseau de Contrôle Opérationnel (RCO). Le RCS est mis en oeuvre depuis janvier 2007. Il permet d'évaluer l'état général des eaux et les tendances d'évolution au niveau d'un bassin. Le rôle du RCO est d'assurer le suivi de toutes les masses d'eau qui ne pourront pas atteindre le bon état en 2015, ainsi que le suivi de l'amélioration des eaux, suite aux actions mises en place dans le cadre des programmes de mesures, ou le cas échéant de préciser les raisons de la dégradation des eaux.

5. Les paramètres d'écotoxicologie démontrent la sécurité vis-à-vis des organismes aquatiques dans les eaux de surface

Les conséquences environnementales d'une présence de l'AMPA dans les eaux naturelles superficielles peuvent être évaluées au travers des données de toxicité aquatique présentées au *Tableau 7*, et qui ont été décrites grâce aux études scientifiques menées sur l'AMPA dans le cadre du dossier d'homologation du glyphosate.

Tableau 7 : Constantes d'évaluation de la toxicité aquatique de l'AMPA

Organismes testés	Paramètre	Résultat (mg/L)	Références
Truite arc en ciel	CL50 96 h	520	(réf. 24)
	CSEO 96 h	32	
Daphnie	CE50 48 h	690	(réf. 25)
	CSEO 48 h	320	
Algue (<i>Scenedesmus subpicatus</i>)	CEr50* 72 h	452	(réf. 26)
	CSErO 72 h	0,96**	

* La CE50 est basée sur la vitesse de croissance, en accord avec les recommandations de l'OCDE

** Comme mentionné dans la Monographie

Pour établir la protection des écosystèmes aquatiques, la **Directive Cadre sur l'Eau**⁽¹⁵⁾ définit une procédure qui qualifie l'état écologique et chimique des masses d'eau. L'état chimique est décrit grâce à des **NQE**⁽¹⁶⁾ (Normes de Qualité Environnementales), déterminées pour les substances polluantes prioritaires au niveau européen (annexes IX et X de la DCE) et pertinentes au niveau national (annexe VIII de la DCE). Si quelques pesticides figurent sur ces listes, l'AMPA comme le glyphosate en sont exclus. Par conséquent, aucune NQE ne leur est attribuée au niveau européen.

Cependant, la méthodologie de détermination des NQE, intègre les données de **PNEC (Predictible Non Effect Concentration)**. Ces "concentrations prédites sans effet", sont définies au niveau national lors de l'examen des dossiers d'Autorisation de Mise sur le Marché (AMM). Elles sont établies à partir d'un large panel d'études écotoxicologiques conduites sur les substances, et fixées au niveau européen.

- Ainsi, la **PNEC-aqua** qui définit le seuil d'écotoxicité pour les organismes aquatiques, peut être calculée par le rapport (NOEC ou EC 50 ou LC 50) / Facteur de sécurité (FS). En se basant sur ce protocole, la CE 50 la plus faible définie rapportée au facteur de sécurité le plus élevé (1000), permet de déterminer **la PNEC-aqua pour l'AMPA dans les eaux de surface, qui serait de : 452 mg/L/1 000, soit environ 450 µg/L.**
- Cette valeur est en accord avec la valeur guide arrondie proposée par les autorités suédoises pour l'AMPA, fixée à **500 µg/L.**
- La France, a confié à l'INERIS⁽¹⁷⁾ la détermination de NQE pour 136 substances, et a choisi de s'appuyer sur les valeurs de PNEC-aqua définies par l'ANSES⁽¹⁸⁾ pour les autres. **Pour l'AMPA, l'Ineris propose une valeur de 80 µg/L (réf. 27).**

Conclusion

Les valeurs de toxicité aquatique démontrent des marges de sécurité très importantes entre les quantités d'AMPA retrouvées dans les eaux, et l'impact possible sur le milieu aquatique. Ils permettent de conclure que l'AMPA ne constitue pas un facteur déclassant de la qualité chimique des cours d'eau.

(15) DCE : Directive Européenne Cadre Eau (2000/60/CE)

(16) La NQE est définie comme la valeur seuil qui établit la "concentration qui ne doit pas être dépassée afin de protéger la santé humaine et l'environnement".

(17) INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques.

(18) ANSES : Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, l'environnement et du travail.

6. L'AMPA est un métabolite "non pertinent" : dans les eaux souterraines comme dans les eaux potables, le seuil de présence de 0,1 µg/L ne s'applique donc pas

Le document SANCO/221/200 – rév. 10 du 25/02/2003 fournit des lignes directrices pour l'évaluation de la pertinence des métabolites de produits phytosanitaires dans les eaux souterraines. Il décrit une procédure, un processus par étapes, d'identification des "métabolites pertinents" pour lesquels la limite de 0,1 µg/L de la directive sur l'eau potable doit s'appliquer. Bien que l'AMPA soit très peu retrouvé dans les eaux souterraines, il est intégré au programme de surveillance des eaux souterraines et superficielles en particulier dans la gestion régionale des ressources en eaux destinées à la production d'eau potable.

Le classement d'un composé comme métabolite pertinent, s'appuie 2 notions : celle de la pertinence biologique qui doit démontrer une activité (herbicide en l'occurrence), et celle de la pertinence toxicologique qui doit démontrer les effets sur la santé.

6.1 L'absence d'activité biologique de l'AMPA

L'activité herbicide de l'AMPA a été testée à 5,6 kg/ha, soit une quantité bien supérieure à la valeur à laquelle ce métabolite pourrait se trouver dans l'environnement dans des conditions de pratiques agricoles usuelles. A cette dose, qui peut être considérée comme véritablement excessive puisqu'elle dépasse même la recommandation maximale d'application du glyphosate lui-même (4,32 kg/ha) (réf. 28), aucune action visible n'a été observée sur les onze espèces de mauvaises herbes testées.

Par conséquent, l'AMPA ne présente pas d'activité herbicide aux niveaux auxquels il est supposé être retrouvé dans l'environnement.

6.2 L'AMPA présente un profil toxicologique favorable

En 1997, le JMPR⁽¹⁹⁾ (comité mixte FAO⁽²⁰⁾/OMS⁽²¹⁾ sur les résidus de pesticides) a évalué et conclu que l'AMPA présentait un **profil toxicologique comparable au glyphosate** et ne posant pas de problème (réf. 29).

L'examen de nouvelles données toxicologiques sur l'AMPA, lors de l'évaluation du glyphosate par le JMPR⁽¹⁹⁾ en 2004 (réf. 30) a permis de conclure que "l'AMPA était de **faible toxicité aigüe par voie orale et par voie cutanée chez le rat** (DL₅₀ > 5 000 et > 2 000 mg/kg de poids corporel, respectivement), et **n'était pas un sensibilisant cutané chez le cobaye**".

Dans une étude de toxicité subchronique de 90 jours chez le rat (réf. 31), la Dose Sans Effet Observée (DSEO) a été de 1 000 mg/kg de poids corporel par jour, à la plus forte dose testée.

Une étude de toxicité sur le développement a également été réalisée chez le rat (réf. 32). La Dose Sans Effet Observée s'élève à 400 mg/kg/j. **Aucun effet sur les naissances n'a été observé quelque soit la dose.**

Le potentiel mutagène a été testé selon 4 types de tests différents : Ames, Recombinaison (réf. 33), Micronoyau (réf. 34), Synthèse d'ADN non programmée (réf. 35). Les résultats de l'ensemble de ces tests se sont révélés négatifs, permettant ainsi de conclure que **l'AMPA n'est pas génotoxique, ni in vitro, ni in vivo.**

L'AMPA présente ainsi une faible toxicité aigüe et subchronique. Il n'est ni génotoxique, ni mutagène, ni térato-gène et ne constitue donc pas une préoccupation du point de vue toxicologique.

Conclusion

L'AMPA ne démontrant aucune propriété herbicide et présentant un profil toxicologique favorable, est considéré comme un métabolite non pertinent au sens de la réglementation concernant les risques sanitaires pour les mammifères et l'homme. La limite de 0,1 µg/L ne s'applique donc pas à ce composé. Les autorités néerlandaises sont parvenues à la même conclusion après examen de l'ensemble des données disponibles sur l'AMPA (réf. 36).

(19) JMPR : Joint Meeting for Pesticides Residues

(20) FAO : Food and Agriculture Organization of the United Nations

(21) OMS : Organisation Mondiale de la Santé

7. L'AMPA est facilement extrait des eaux brutes par la simple chloration

Les normes de qualité des eaux destinées à la consommation humaine s'appliquent au glyphosate en dépit de sa très faible toxicité. L'AMPA qui est dosé selon le même mode opératoire, est intégré aux programmes de suivi de la qualité des eaux. Dès lors, les normes de qualité des eaux lui sont également appliquées bien qu'il ne soit pas considéré comme un métabolite pertinent.

En France, l'eau distribuée au robinet est fournie par plus de 34 000 captages (*réf. 37*), exploitant à 64 % des nappes d'eau souterraines (*réf. 38*) et à 36 % des masses d'eau de surface.

Toutes ces eaux brutes sont à titre préventif, très généralement chlorées afin d'éviter la contamination par différents germes pathogènes lors du transport dans les réseaux de distribution.

Les eaux de surface plus sensibles aux contaminations, subissent un certain nombre de traitements plus ou moins élaborés, qui sont destinés à assurer la qualité microbiologique et physico-chimique des eaux distribuées. Ils peuvent comprendre une simple désinfection jusqu'à des systèmes beaucoup plus complets du type : prétraitement, coagulation, floculation, décantation, filtration, ozonation, affinage (charbon actif).

Hall (*réf. 39*) a passé en revue toutes les informations disponibles sur l'élimination de l'AMPA lors des processus conventionnels de traitement de l'eau.

Il conclut que dans les conditions habituelles de traitement de l'eau, le chlore – l'un des désinfectants (oxydants) les plus communément utilisés pour traiter l'eau en Europe – a un fort degré d'élimination (> 95 %) sur l'AMPA (comme sur le glyphosate).

Par ailleurs :

- L'ozonation – une autre oxydation couramment utilisée pour éliminer les pesticides – peut également éliminer plus de 95 % de l'AMPA (comme du glyphosate).
- Selon les procédés utilisés, les traitements au chlore peuvent ramener des niveaux de 1-4 µg/L (glyphosate + AMPA) dans l'eau usée à moins de 0,1 µg/L dans l'eau traitée. Cependant, si le traitement inclut aussi une ozonation, des concentrations dépassant 30 µg/L, irréalistes en conditions habituelles, peuvent être traitées.
- Un des procédés de traitement de l'eau bien souvent installé pour éliminer les pesticides est l'adsorption par des granules de charbon actif (GCA). Il ne fournit cependant pas une barrière efficace à l'AMPA (comme au glyphosate).

Le *Tableau 8* présente un récapitulatif de la performance d'élimination des procédés de traitement spécifiques couramment utilisés, ainsi que les diverses valeurs d'élimination.

Pour la chloration et l'ozonation, les faibles taux d'élimination sont à associer à de faibles doses d'oxydant et des temps de contact limités par rapport à ceux utilisés dans le traitement de l'eau, ou à des limitations dues aux seuils de détection.

Pour les autres procédés, les taux d'élimination sont à mettre en relation avec les variations dues aux conditions de l'expérimentation.

Tableau 8 : Elimination de l'AMPA par les procédés de traitement

Procédé de traitement	Elimination d'AMPA (%)
Filtration sur berge et sur dune	25 à 95
Coagulant aluminium et clarification	20 à 25
Coagulant fer et clarification	20 à 85
Filtration sur sable lent	Information insuffisante, mais procédé probablement moins efficace que la filtration sur berge ou sur dune
Chloration	40 à > 95
Dioxyde de chlore	Information insuffisante
Ozonation*	25 à 95
Rayonnement UV	Pas d'information disponible. Efficacité probablement quasiment nulle si le procédé est utilisé seul aux doses appliquées dans le traitement de l'eau
Oxydation avancée	Pas d'information disponible, mais les mécanismes de production de radicaux libres mis en jeu pourraient présenter une efficacité importante
Adsorption par charbon actif**	20 à 70
Filtration membranaire***	> 95 (NF/RO)**** Pas d'information pour UF****
Air stripping	Pas d'information disponible. Les caractéristiques chimiques ne permettent pas d'envisager une efficacité

* Fournit une barrière supplémentaire dans les usines où le procédé est déjà en place pour d'autres pesticides et micropolluants.

** Eliminations élevées en relation avec le GAC vierge, mais peu de chance d'être obtenues dans des conditions pratiques. Pas de barrière fiable pour le glyphosate et l'AMPA.

*** Les procédés membranaires ne sont pas largement utilisés dans le traitement de l'eau et il est peu probable qu'ils soient mis en oeuvre uniquement comme barrière contre les pesticides et autres micropolluants organiques.

**** Deux types de membranes.

Dans le cadre de la gestion des non-conformités des eaux potables, **des Valeurs Sanitaires Maximales (ou Vmax)** ont été fixées suivant la méthodologie de l'OMS. L'ingestion d'une eau contenant un pesticide et/ou un métabolite à une concentration égale ou inférieure à la Vmax n'entraîne, sur la base des critères toxicologiques retenus, aucun effet néfaste pour la santé.

La Vmax fixée pour le glyphosate et l'AMPA (somme) est de 900 µg/L (réf. 40).

Conclusion

Le plus simple des traitements d'eaux brutes qui consiste à chlorer afin de contrôler le taux bactériologique, permet l'élimination de l'AMPA. Le rapport de la DG Santé de 2007 (réf. 41) indique que l'on ne retrouve pas d'AMPA dans les eaux distribuées au robinet.

Conclusion générale

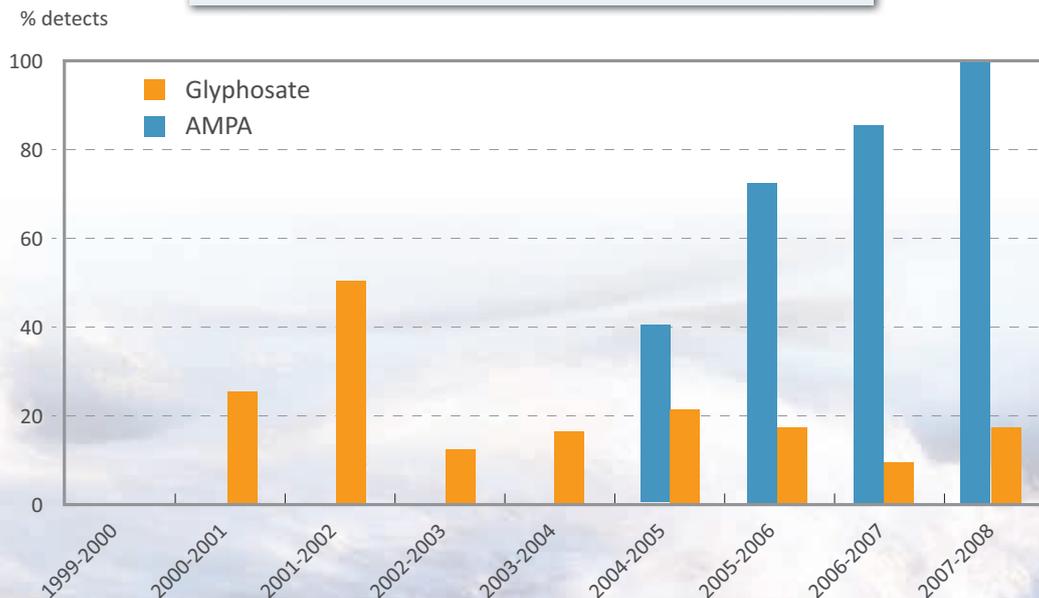
L'AMPA est une substance communément affiliée à l'herbicide glyphosate, dont il présente bon nombre de caractéristiques physico-chimiques ou toxicologiques similaires. Dépourvu cependant de toute activité herbicide, et ne présentant aucun risque significatif pour l'homme et l'environnement, il n'est pas considéré comme un métabolite pertinent.

Bien que sa présence dans les eaux ne relève pas de la norme de qualité des eaux brutes (2 µg/L), et encore moins de celle des eaux potables (0,1 µg/L), l'AMPA est fréquemment dosé et détecté dans les eaux naturelles.

Des études fournissent la preuve que des additifs détergents et des agents séquestrants d'origine industrielle peuvent être source d'AMPA. Lorsqu'ils sont directement libérés dans l'environnement par les réseaux d'assainissement, ou même par les stations d'épuration, ils pourraient contribuer significativement aux détections d'AMPA dans les eaux superficielles.

L'augmentation de la fréquence de détection relevée sur certains bassins versants entre les années 2004-2005 et 2008-2009, coïncide exactement avec la période d'incorporation des phosphonates dans les détergents, en substitution des phosphates (Grphe 9).

Grphe 9 : Evolution des teneurs de Glyphosate et d'AMPA sur le grand bassin de l'Oust entre 1998 et 2008 (réf 42)

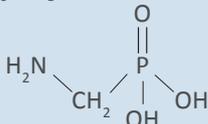


Nous ne disposons pas de données précises sur la consommation des lessives et leurs teneurs en AMPA et en phosphonates. Cependant, si l'on considère qu'environ 20 millions de lessives sont réalisées chaque jour par les Français (<http://www.eau-seine-normandie.fr/index.php?id=4451>), il paraît vraisemblable que les détections d'AMPA dans les eaux superficielles ne peuvent être attribuées au seul glyphosate.

Ces éléments viennent corroborer d'une part les suivis de qualité des eaux présentant un pourcentage de détections bien supérieur pour l'AMPA que pour le glyphosate, et la quasi absence de saisonnalité des détections d'AMPA d'autre part, contrairement aux pratiques liées à l'emploi du glyphosate.

FICHE D'INFORMATIONS SYNTHETIQUE

1. Informations générales

Nom commun	Nomenclature chimique (IUPAC)	Famille	N°CAS	Code Sandre	Molécule
AMPA	Acide aminométhylphosphonique	Aminométhylène-phosphonates	1066-51-9	1907	$\text{CH}_6\text{NO}_3\text{P}$ 

2. Textes réglementaires

DCE directive 2008/105/CE - Annexe III	Substance candidate annexe X DCE
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Non concerné
Pesticides (91/414/EEC)+ (Règlement (CE) n°1107/2009)	Non concerné
Biocides (98/8/EC)	Non concerné
PBT substances	Non concerné
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	Non concerné
POPs (Stockholm convention)	Non concerné
Autres règlements liés aux produits chimiques (produits vétérinaires, médicaments, ...)	Non concerné
Perturbateur endocrinien	Les résultats des études standards sur l'AMPA ne présentent aucun effet indiquant de modulation endocrinienne.

3. Utilisations et sources potentielles d'émission

Identité	<p>L'AMPA est le membre le plus simple de la famille des aminométhylène-phosphonates, qui comporte des composés chimiques, tels des détergents et des agents de séquestration employés dans l'industrie.</p> <p>L'AMPA est le produit de dégradation chimique de certains composés de cette même famille : ATMP, EDTMP, HDTMP, et DTPMP peuvent fournir de 1 à 3 molécules d'AMPA. Il est également le produit de dégradation principal de l'herbicide N-phosphonométhylglycine (glyphosate), par les microorganismes du sol et de l'eau.</p>
Source	Il n'existe pas de source naturelle d'AMPA dans l'environnement.
Usages	L'AMPA n'a pas d'utilisation en lui-même.
Quantités	Le volume total de production des phosphonates employés en Europe n'est pas connu précisément, mais il est estimé entre 10 000 et 50 000 tonnes de base acide/an, dont 12 000 tonnes d'ATMP, HDTMP et de DTPMP entrant dans la composition des détergents ménagers et autres produits de nettoyage (Réf. 43 et 44).

4. Estimation des émissions dans l'environnement

<p>A partir du glyphosate</p>	<p>En laboratoire, les études de dégradation dans le sol et dans les systèmes eau/sédiments ont démontré que l'AMPA atteignait un niveau maximum de 42,4 % du glyphosate appliqué sur le sol (<i>réf. 3</i>) et de 16 % du glyphosate contenu dans l'eau (<i>réf. 45</i>).</p> <p>Le transfert d'AMPA, une fois formé dans le sol à partir de glyphosate, vers les eaux de surface se fait de façon diffuse par le biais du ruissellement (et dans une moindre mesure par drainage).</p>
<p>A partir des phosphonates</p>	<p>Très peu d'informations sont disponibles sur le devenir environnemental des phosphonates utilisés et leur dégradation en AMPA.</p> <p>L'AMPA est présent dans l'ATMP technique au seuil de 1 % d'impureté (International Programme on Chemical Safety : http://www.inchem.org/).</p> <p>La fourniture en AMPA atteint un maximum de 30-33 % d'ATMP initial en milieu minéral non-stérile et approximativement 20 % de l'ATMP initial dans l'eau de rivière (<i>réf. 13</i>).</p> <p>La proportion d'AMPA issue des systèmes de refroidissement industriels a été estimée à 28 %.</p> <p>La contribution des stations d'épuration municipales est estimée du même ordre de grandeur (<i>réf. 46</i>).</p> <p>L'AMPA est présent dans les lessives en poudres et liquides, et se retrouve à des niveaux supérieurs à 30 µg/L dans les effluents de lavage (<i>réf. 16</i>).</p> <p>L'AMPA n'est pas extrait de manière significative par les systèmes de traitement des eaux usées (<i>réf. 17</i>), et les teneurs en AMPA contenues en sortie de système peuvent varier entre 98 et 238 % des teneurs présentes dans l'influent.</p> <p>Le transfert de l'AMPA issu de ces sources industrielles pourrait se produire de façon directe vers les eaux naturelles.</p>

5. Distribution dans l'environnement

		Référence
Solubilité dans l'eau (mg.l⁻¹)	Estimée à 1,10 ⁶ mg/L à 25°C	EPIWIN ⁽⁹⁾
Pression de vapeur (Pa)	Estimée à 7,68.10 ⁻³ Pa à 25°C	EPIWIN ⁽⁹⁾
Constante de Henry (Pa.m³.mol⁻¹)	Estimée à 1,27.10 ⁻¹⁰ Pa.m ³ .mol ⁻¹	EPIWIN ⁽⁹⁾
Adsorption	La gamme est utilisée pour la dérivation des normes de qualité.	
	Non clairement lié à la teneur en matière organique. Une relation avec la teneur en argile pourrait exister	(réf. 47)
Coefficient de partage carbone organique – eau (K_{oc})	K _{oc} = 1160 - 24800	(réf. 45)
Bioaccumulation	La valeur de BCF sur le poisson est utilisée pour la dérivation de normes de qualité.	
Coefficient de partition Octanol-Eau (Log Kow)	Estimé à -2.17 Estimé ClogP- 2.36	EPIWIN ⁹⁾ (réf. 47)
BCF	En raison de la valeur de Log Kow extrêmement faible, la bioaccumulation chez le poisson n'est pas pertinente.	

6. Dégradations biotique et abiotique

		Référence
Hydrolyse		Absence de données, mais relativement stable
Photolyse		Absence de données
Biodégradation	Non rapidement biodégradable Etudes Eau/sédiment : DT _{50 (eau de surface)} = 2-5 j DT _{50 (system complet)} = 19-45 j	Addendum à la monographie (2000) (réf. 48)
	A partir de 2 études eau/sediment, l'AMPA est retrouvé : <ul style="list-style-type: none"> • < 1 à 4 % dans la phase aqueuse après 100 jours • 20 à 32 % dans le sédiment après 100 jours 	(réf. 45)

7. Données écotoxicologiques et normes

EFFETS AIGUS

			Référence
Algues & Plantes aquatiques (mg.l ⁻¹)	Eau douce	Scenedesmus subspicatus / 72h E _r C ₅₀ : 452 mg/L	(réf. 49)
Invertébrés (mg.l ⁻¹)	Eau douce	Daphnia magna / 48 h EC ₅₀ : 690 mg/L	(réf. 49)
Poissons (mg.l ⁻¹)	Eau douce	Oncorhynchus mykiss / 96 h LC ₅₀ : 520 mg/L	(réf. 49)

EFFETS CHRONIQUES

			Référence
Algues & Plantes aquatiques (mg.l ⁻¹)	Eau douce	Scenedesmus subspicatus / 72h NOErC : 8,3 mg/L	(réf. 49)

STANDARDS DE QUALITE PROPOSES EN FRANCE- EAUX DOUCES

	Etude pertinente pour la dérivation du SEQ	Facteur d'extrapolation	Valeur proposée
PNEC-aqua eau douce, eco PNEC chronique / AA-QSwater_eco	Scenedesmus subspicatus / 72h NOErC : 8,3 mg/L	1 000 ⁽¹⁾	Ineris 80 µg.l ⁻¹ (réf. 27)

STANDARDS DE QUALITE PROPOSES EN EUROPE- EAUX DOUCES

	Etude pertinente pour la dérivation du SQ	Facteur d'extrapolation	Valeur proposée
NQE-CMA eau douce, eco	Scenedesmus subspicatus / 72h EC ₅₀ : 452 mg.l ⁻¹	100 ⁽¹⁾	4 520 µg.l ⁻¹
NQE-MA eau douce, eco	Scenedesmus subspicatus / 72h EC ₅₀ : 452 mg.l ⁻¹	1000 ⁽²⁾	452 µg.l ⁻¹

(1) Des valeurs de L/EC50 aiguës sont disponibles pour les algues, les crustacés et les poissons. Le mode d'action de l'AMPA est non spécifique, et l'écart-type du log transformé des valeurs de L/EC50 est 0.51. Selon le TGD sur la dérivation des EQS, un facteur d'extrapolation de 100 devrait être appliqué.

(2) Des données de toxicité aiguë sont disponibles pour des algues, les crustacés et les poissons. Une NOEC est disponible uniquement pour les algues sur une seule étude. Selon le TGD, cependant, la valeur de NQE ne peut pas être définie sur la base d'un seul NOEC pour des algues. La NQE-CMA eau douce est donc définie en appliquant un facteur d'extrapolation de 1000 par rapport à la valeur de toxicité aiguë la plus basse.

8. Classification environnementale

Substance DCE		Non citée
Liste OSPAR		Non citée
Catégorie	C	Non citée
	M	Non citée
	R	Non citée
Indication du danger (T, Xi, Xn ou N)		Non pertinent
Phrases de risque		Non pertinent
Conseils de prudence		Non pertinent

9. Données toxicologiques et normes

- L'évaluation des paramètres de toxicologie via la consommation des produits de la pêche, n'est pas requise.

- Santé humaine via l'eau de boisson

		Référence
Seuil eau de boisson	AMPA étant considéré comme un métabolite non pertinent (<i>réf. 50</i>), le seuil de 0.1 µg/L défini pour les pesticides et leurs métabolites ne s'applique pas.	Directive 98/83/EC
Autres références	L'OMS n'a proposé aucune valeur guide pour le glyphosate et l'AMPA dans son rapport de 2006, considérant qu'ils ne sont présents dans les eaux de boisson, qu'à des concentrations très inférieures à celles susceptibles de produire le moindre effet.	(<i>réf. 51</i>)
Aptitude à la potabilisation	L'AMPA est facilement extrait des eaux brutes par les désinfectants communément employés (chlore et ozone), mais également dans une moindre mesure par d'autres procédés standards. Le monitoring des eaux de boisson démontre que l'AMPA n'est pas un problème pour les producteurs d'eau.	(<i>réf. 52</i>)

10. Techniques analytiques et seuil de quantification

Les techniques d'analyse employées pour doser l'AMPA sont identiques à celles permettant de doser le glyphosate. Un même échantillon peut donc servir à quantifier les deux substances.

Cependant, la fiabilité de l'analyse n'est pas évidente à acquérir du fait des nombreux groupes fonctionnels présents sur les deux molécules, qui rendent ces composés difficiles à analyser et peuvent engendrer des faux-positifs.

Ainsi les méthodes d'analyses en "multi-résidus" s'avèrent totalement inadéquates pour le glyphosate et l'AMPA.

Echantillon	Technique analytique recommandée	Seuil de quantification
Eau	Dérivation au FMOCCL et quantification par LC/MS/MS avec standard interne (<i>réf. 53</i>)	0,03 µg/L
Sol	Extraction en milieu basique (0,5M KOH ou 0,5M NH ₄ OH), purification par échanges d'ions en quantification par GC/MS (après dérivation) ou HPLC (dérivation post-colonne) (<i>réf X, réf Y, réf Z</i>) (<i>réf. 54, 55 et 56</i>)	0,01 mg/Kg

Références bibliographiques

- (1) Anonymous, Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European Household cleaning products – Phosphonates – draft – 06/09/2004.
<http://www.heraproject.com/files/30-F-04-%20HERA%20Phosphonates%20Full%20web%20wd.pdf>
- (2) Mamy, L. 2001. Devenir des résidus de pesticides dans le sol dans les systèmes de culture employant des OGM résistants à ces molécules. Mémoire de DEA "Biosphère continentale : sols, écosystèmes, atmosphère". INRA, Grignon, 54 pages.
- (3) Gledhill W.E., Feijtel T.C.J. (1992) Environmental properties and safety assessment of organic phosphonates used for detergent and water treatment applications. The Handbook of Environmental Chemistry, Vol 3, Part F, Springer Verlag, 261-285.
- (4) Endpoints list of the glyphosate review report :
http://europa.eu.int/comm/food/plant/protection/evaluation/exist_subs_rep_en.htm
- (5) Knoch E., Spirlet M. (1999) Aminomethylphosphonic acid: Water/sediment metabolism. Monsanto unpublished report MSL-19217.
- (6) Mamy L, Barriuso E, Benoît G. Environmental fate of herbicides trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione compared with that of glyphosate, a substitute broad spectrum herbicide for different glyphosate-resistant crops. Pest Management Sciences (2005); 61:905-916.
- (7) Simonsen L., Fomsgaard I, Svensmark B., Spliid N. Fate and availability of glyphosate and AMPA in agricultural soil. Journal of Environmental Science and Health part B (2008) 43, 365-375.
- (8) Grunewald K., Schmidt W., Unger C., Hanschmann G., Behavior of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in soils and water of reservoir Radeburg II catchment (Saxony/Germany) Journal of Plant Nutrition and Soil Science. Volume 164, Issue 1, pages 65-70, February 2001.
- (9) Andrieux P, Louchart X, Negro S, Cambon B, Voltz M. Influence des pratiques d'entretien du sol viticole sur les transferts de glyphosate et d'AMPA par ruissellement. Trois années d'expérimentation. AFPP – Vingt-troisième conférence du COLUMA Journées internationales sur la lutte contre les mauvaises herbes. Dijon – 11 et 12 Décembre 2007.
- (10) Galicia H., Flückiger, J. (1993) Degradation of 14C Glyphosate in three soils incubated under aerobic conditions. Cheminova Report n° RCC 271618. (Les demi-vies de l'AMPA ont été calculées à partir des données de résidus dans le sol de ce rapport).
- (11) Heintze A. (1996) Degradation and metabolism of glyphosate in two water/sediment systems under aerobic conditions – Monsanto Report MLL 31186.
- (12) HERA (2004) - <http://www.heraproject.com/files/30-F-04-%20HERA%20Phosphonates%20Full%20web%20wd.pdf>
- (13) Streber J., Wierich P. (1987) Properties of aminotris(méthylène)phosphonate affecting its environmental fate: degradability, sludge adsorption, mobility in soils and bioconcentration. Chemosphere, 16, 1323
- (14) Reupert R., Schlett C. (1997) Glyphosat in der Ruhr. Wasser-Abwasser GWF 138(11), 559-563
- (15) OECD (2005) Aminotri(méthylène)phosphonic acid) screening information data set
<http://inchemsearch.ccohs.ca/inchem/jsp/search/search.jsp?inchemcasreg=1&Coll=inchemall&serverSpec=charlie.ccohs.ca%3A9900&QueryText1=6419-19-8&QueryText2=&Search.x=0&Search.y=0>
- (16) Jadas-Hecart A., G Morin, P.Y. Communal (2010) Aminophosphonates des lessives : une potentielle source d'AMPA ?. Laboratoire d'Etudes Environnementales des Systèmes Anthropisés (LEEA) – Université d'Angers (Rapport non publié)
- (17) Withagen et al (2004) Resultaten monitoring afspoeling glyphosaat en AMPA en waarnemingen van onkruidbeelden in zeven proefgemeentes (voorjaar en najaar 2003) Plant Research International, Nota 297.
<http://www.dob-verhardingen.nl/nl/Publicaties/>
- (18) INRA Versailles Grignon (2010)
http://www.versaillesgrignon.inra.fr/les_recherches/actualites_scientifiques/innovation_production_agricole_et_environnement/archives/boues2006
- (19) Arvalis Institut du Végétal. 2010. Bassin versant de la Fontaine du Theil, Arvalis (France). Produire et reconquérir la qualité de l'eau ; une démarche active et concertée.
http://www.editions-arvalis.fr/ouvrage.php?id_ouvrage=932
- (20) C.T Ramwell, M.Kah, (2010) Glyphosate use and losses in a residential area in the UK
- (21) Institut für Wasserforschung GmbH, Forschung und Beratung 2006
http://www.ifw-dortmund.de/TotalherbizidGlyphosati_mOberfl_achen-undGrundwasser
- (22) Arbeitsgemeinschaft Rhein Wasserwerke (ARW), Jahresbericht 1999 B. Post, H. Korpien, A. Allendorf, F.T. Lange, T. Landrieux, Untersuchungen zum Vorkommen von Glyphosat und AMPA in Main und Nidda und ihr Verhalten in der Wasseraufbereitung.
- (23) Agences de l'Eau - Offices de l'Eau - Ministère chargé de la Santé - BRGM, Banque de données ADES 2010. Traitements SOeS 2011.
- (24) Bowman J.H. (1991) Acute toxicity of AMPA to rainbow trout. Monsanto report number AB-90-402.
- (25) Burges (1991) Acute toxicity of AMPA to Daphnia magna. Monsanto report number AB-90-401.

- (26) Dengler D., Mende P. (1994) Testing of toxic effects of AMPA on the single cell green algae *S. subspicatus*. Monsanto report MSL-10854.
- (27) Ineris - <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/cas/1066-51-9/3>
- (28) Douglas Prosch S. (2001) Herbicidal Activity of Aminomethylphosphonic Acid in Soil. Monsanto Report MSL- 17096
- (29) JMPR (1997) - <http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v097pr04.htm>
- (30) JMPR (2004) - http://www.fao.org/ag/AGP/AGPP/Pesticid/JMPR/DOWNLOAD/2004_rep/report2004jmp.pdf
- (31) Klier L.D., Stegeman S.D. (1983) Mouse micronucleus study of AMPA. Monsanto report MSL-13243.
- (32) Tomkins E.C. (1991) 90-Day oral toxicity study in dogs with AMPA. Monsanto report number WI-90-354.
- (33) Shirasu Y. (1980) Ames assay and recombination assay with CP50435. Monsanto report number ET-80-402.
- (34) Klier L.D., Stegeman S.D. (1983) Mouse micronucleus study of AMPA. Monsanto report -13243
- (35) Bakke J.P. (1991) Evolution of the potential of AMPA to induce unscheduled DNA synthesis in the in vitro hepatocyte. Report number SR-91-234
- (36) Ctgb (2002) - [http://www.ctb-wageningen.nl/in_the_pesticide_database_\(select_all_pesticides\)_under_Roundup_Dry_registration_number_11229N_-_prolongation_of_authorisation_of_15/03/2002](http://www.ctb-wageningen.nl/in_the_pesticide_database_(select_all_pesticides)_under_Roundup_Dry_registration_number_11229N_-_prolongation_of_authorisation_of_15/03/2002)
- (37) <http://.developpement-durable.gouv.fr/L-eau-potable-en-france,25995.html>
- (38) Service de l'Observation Et des Statistiques, Chiffres et Statistiques, les prélèvements d'eau en France en 2009 et leurs évolutions depuis 10 ans, n°290 février 2012.
- (39) Hall, T. Camm, R. (2007) Removal of Glyphosate by water treatment, WRc UC7374
- (40) Afssa, Evaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement des limites et références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine, Juin 2004 à avril 2007, Tome I.
- (41) http://www.sante.gouv.fr/IMG/pdf/DGS_RA2008_interactif.pdf
- (42) L'observatoire de l'Oust, Septembre 2009 - http://www.grandbassindeloust.fr/index2.php?id_page=5
- (43) HERA (2004) - <http://www.heraproject.com/RiskAssessment.cfm?SUBID=30>
- (44) Jaworska, J., Van Genderen-Takken, H., Hanstveit, A., van de Plassche, E. and Feijtel, T. (2002). "Environmental risk assessment of phosphonates, used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands." *Chemosphere* 47: 655-665.
- (45) E.C. (2002). Review report for the active substance Glyphosate. Finalised in the Standing Committee on Plant Health at its meeting on 29 June 2001 in view of the inclusion of glyphosate in Annex I of Directive 91/414/EEC. http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list1_glyphosate_en.pdf
- (46) Gartiser, S. and Urlich, E. (2002). Environmentally compatible cooling water treatment chemicals. Hydrotox GmbH, Freiburg, on behalf of the German Federal Environmental Agency. http://www.hydrotox.de/english/Projekte/UBA_cooling_water_text_05-11-02.pdf
- (47) Traas, T. and Smit, C. (2003). Environmental Risk Limits for aminomethylphosphonic acid (AMPA). RIVM, National Institute of Public Health and the Environment. <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/601501018.pdf>
- (48) Addendum to Monograph (October 2000) – Volume 3, Part A
- (49) Giesy, et al (2000) Ecotoxicological Risk Assessment for Roundup® herbicide, *Rev Environ Contam Toxicol* 167:35-120
- (50) Ctgb (2001), Conclusion 2 of CTB decision 08/10/99 and 24/11/00 : metabolite mI-AMPA (unofficial translation). Original reference: Dengler D, Mende P. 1994. Testing of toxic effects of aminomethyl phosphonic acid (AMPA) on the single cell green alga *Scenedesmus subspicatus*. IFU report nr. IFU93006/01-Ss, 14-02-1994. Confidential data supplied to Ctgb by Monsanto.
- (51) WHO (2006) Guideline for drinking water-quality : incorporating first addendum Vol1, 3rd ed World Health Organization http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/index.html
- (52) Horth et al (2008), Survey of glyphosate and AMPA in drinking water from selected European Countries (WRc report UC7729.04, September 2008)
- (53) Freuze I., Jadas-Hécart A., Royer A., Communal P-Y (2007) Influence of complexation phenomena with multivalent cations on the analysis of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water, *Journal of Chromatography A*, 1175, 197-206
- (54) DFG 405 (1989), Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Band II, 10. Lieferung , Methode 405
- (55) Alferness P.L., Iwata Y. (1994), Determination of glyphosate and (amino methyl)phosphonic acid in soil, plant and animal matrices and water by capillary gas chromatography with mass selective detection *J. Agric. Food Chem* 42, 2751-2759
- (56) Börjesson, E., Torstensson, L.(2000), New methods for the determination of glyphosate and (amino methyl) phosphonic acid in water and soil, *Journal of Chromatography A*, 886, 207 – 216

ANNEXE

Échantillonnage et analyse de l'AMPA et du glyphosate dans les échantillons environnementaux

L'analyse des résidus de l'AMPA se fait de façon identique et peut être concomitante à celle du glyphosate. Cependant, elle n'est pas chose aisée. La méthode analytique la plus répandue consiste en la dérivation directe d'un échantillon d'eau avec FMOCC, suivie d'une chromatographie liquide à haute performance (HPLC) au moyen d'un détecteur fluorimétrique.

Depuis peu, il est aussi possible d'utiliser d'autres méthodes, plus sensibles et plus efficaces. Des documents d'orientation concernant l'échantillonnage et la communication de données ont été compilés dans le cadre des activités de surveillance de la Directive Cadre Eau. Ce sont les recommandations les plus récentes concernant la surveillance de l'eau.

Introduction

Compte tenu des propriétés physico-chimiques inhabituelles de l'AMPA et du glyphosate dans le sol, il est difficile de procéder à une analyse des résidus par des méthodes simples :

- Composés non volatils de masse molaire relativement faible (glyphosate 169 g/mol, AMPA 111 g/mol) avec deux ou trois groupes fonctionnels (acides carboxylique et phosphonique, amine)
- Composés hautement polaires, en grande partie solubles dans l'eau et presque insolubles dans les solvants organiques.

Les méthodes de la chromatographie gazeuse (GC) et de la chromatographie liquide à haute pression (HPLC) ne peuvent donc être utilisées qu'après avoir procédé à une dérivation des composés, afin d'obtenir une séparation chromatographique et d'améliorer leur détectabilité. Stalikas et al. (2001) ont étudié différentes méthodes mises au point pour analyser les groupes phosphonique et amine contenant des pesticides (dont le glyphosate) dans différentes matrices. Ce résumé porte principalement sur les méthodes utilisées actuellement pour analyser le glyphosate et l'AMPA dans l'eau et dans le sol. Il propose également des liens vers des documents d'orientation expliquant comment procéder pour mener des études sur la surveillance de l'eau et communiquer les résultats.

Échantillonnage et communication des données

Le protocole d'échantillonnage est un élément essentiel des études de suivi car il permet d'obtenir des résultats analytiques fiables et cohérents. De nombreux documents et ouvrages traitent des stratégies d'échantillonnage pour des objectifs de surveillance spécifiques mais, plus récemment, le groupe de travail chargé des activités de surveillance des substances chimiques dans le cadre de la Directive Cadre Eau a compilé une série de documents d'orientation généraux et plus spécifiques. Il s'agit des recommandations les plus récentes concernant les activités de surveillance de l'eau. Ils peuvent être consultés dans la bibliothèque publique du site EU Circa.

- Document d'orientation général sur la surveillance dans le cadre de la directive-cadre relative à l'eau (orientation 07)
- Document d'orientation sur la surveillance des eaux souterraines (orientation 15)
- Surveillance des substances chimiques dans les eaux de surface (orientation 19)
- Communication de résultats dans le cadre de la Directive Cadre Eau (orientation 21)

Analyse dans l'eau

L'eau est une matrice qui nécessite généralement peu de nettoyage, mais cet avantage est contrebalancé par le seuil de quantification peu élevé habituellement requis.

La méthode d'analyse la plus courante consiste à procéder à une dérivation directe d'un échantillon d'eau avec FMOCCL, suivie d'une chromatographie liquide à haute performance (HPLC) au moyen d'un détecteur fluorimétrique (Le Fur et al – 2000). Le seuil de quantification type est d'environ 0,05 – 0,1 µg/L pour cette procédure, qui a l'avantage d'être simple et rapide mais qui manque de spécificité et peut donc livrer de faux positifs.

Il est possible de pallier ces lacunes en recoupant les résultats avec ceux obtenus par un autre agent de dérivation (Colin et al – 2000) ou en confirmant les résultats par spectrométrie de masse (LC/MS/MS) (Vreecken et al – 1998). Cette méthode ne convient pas pour d'autres matrices, sauf si une phase de nettoyage approfondi est ajoutée avant la dérivation. D'autres méthodes d'analyse utilisées dans les laboratoires européens comprennent une phase de nettoyage au moyen d'un agent chélatant et/ou de résines échangeuses d'ions. Ce nettoyage est suivi soit d'une HPLC et d'une dérivation post-colonne avec du o-phtalaldéhyde (méthode DFG 405, DIN 38407-22) soit d'une dérivation avec du TFAA avant l'analyse GC/SM/SM (Alferness et al – 1994 ; Royer et al – 2000 ; Börjesson et al - 2000).

Ces méthodes sont beaucoup plus longues, complexes et onéreuses que la méthode FMOCCL décrite ci-dessus, mais elles sont moins sujettes aux interférences.

Les seuils de quantification types se situent entre 0,05 et 0,1 µg/L. Une étude de validation inter-laboratoires (Reichert, 2005) impliquant 25 laboratoires européens a été réalisée en 2004. Chacun a analysé en aveugle 12 échantillons d'eau souterraine enrichis et 12 échantillons d'eau de surface en utilisant leur méthode habituelle. Si toutes les méthodes ont permis de détecter effectivement le glyphosate et l'AMPA, les résultats ont révélé que certains laboratoires devaient améliorer leur protocole. En effet, les laboratoires utilisant la méthode FMOCCL avaient largement sous-estimé la concentration dans les eaux souterraines, tandis que les laboratoires utilisant une méthode impliquant un nettoyage par échange d'ions avaient quantifié de manière adéquate le glyphosate présent dans les échantillons d'eaux souterraines. En fait, le glyphosate était lié à des cations présents dans l'eau et avait pu être libéré lors du nettoyage par échange d'ions, ce qui n'était pas le cas avec la méthode FMOCCL, qui consistait en une analyse directe de l'eau.

Freuze et al (2007) ont étudié l'influence des phénomènes de complexation sur l'analyse du glyphosate et de l'AMPA dans l'eau. Dans un ouvrage publié récemment, Hanke et al (2008) décrivent une méthode très sensible qui implique un bref nettoyage, une procédure destinée à minimiser la complexation avec des cations, une version affinée de la dérivation et de la détermination par chromatographie liquide de la méthode FMOCCL, associée à une spectrométrie de masse en tandem (LC/MS/MS). Bien que cette procédure soit légèrement plus longue et plus compliquée, elle sera probablement plus efficace et fiable que la procédure FMOCCL standard, et offrira une alternative avantageuse (coût et complexité) aux méthodes actuelles nécessitant des procédures de nettoyage par échange d'ions fastidieuses et coûteuses. Les auteurs font état d'un bon taux de récupération (90 %) sur les échantillons d'eau de surface et d'eau souterraine enrichis à 0,001 – 0,002 µg/L et d'un seuil de détection (LOD) de 0,2 ng/L, une valeur comparable à celles d'autres substances actives des produits phytopharmaceutiques.

Analyse dans le sol

Compte tenu de leur forte capacité de liaison à la matrice du sol, le glyphosate et l'AMPA sont difficiles à extraire. L'extraction en conditions caustiques (0,5 M KOH ou 0,5 M NH₄OH) est la méthode la plus efficace. L'extrait qui en résulte est complexe et nécessite un nettoyage approfondi avant l'analyse. Les méthodes impliquant un nettoyage par échange d'ions conviennent à l'analyse du sol (DFG 405, Alferness et al – 1994 ; Börjesson et al. – 2000).

Les seuils de quantifications types sont d'environ 0,01 mg/kg.

MONSANTO



MONSANTO SAS
Eden Park - Bâtiment B
1 rue Buster Keaton
69800 Saint-Priest