

Synthèse concernant les formes acides carboxyliques et esters des substances actives entrant dans la composition des produits phytopharmaceutiques

JP Ghestem, S Bristeau (BRGM)

Septembre 2021

Avec le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Cette note a été rédigée dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2020/2021 (action A3a) : thème « Recommandations, aide à la décision » et « Eléments d'aide à la décision pour l'élaboration et la mise en œuvre de la politique de surveillance »

Auteur (s) :

JP Ghestem, jp.ghestim@brgm.fr
BRGM

S Bristeau, s.bristeau@brgm.fr
BRGM

Vérification du document :

N Baran, n.baran@brgm.fr
BRGM

L Amalric, l.amalric@brgm.fr
BRGM

A Assoumani, Azziz.ASSOUMANI@ineris.fr
INERIS

Les correspondants

OFB : N. Gaury, nicolas.gaury@ofb.gouv.fr

BRGM : JP. GHESTEM, jp.ghestim@brgm.fr

Référence du document : GHESTEM JP, BRISTEAU S - Synthèse concernant les formes acides carboxyliques/esters des substances phytopharmaceutiques - Rapport Aquaref 2021 - 26p.

Droits d'usage :	<i>Document public</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

1. Introduction

Le règlement européen n°1107/2009 [1] décrit l'ensemble des études devant être conduites par un pétitionnaire dans le cadre d'une demande d'approbation de substances actives au niveau européen, qu'il s'agisse d'une nouvelle substance ou de son réexamen en vue d'un renouvellement dans le cadre de la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques.

Dans ce cadre, la Commission Européenne gère une base de données « EU Pesticide Database » [2] dans laquelle sont listées les substances actives et leur statut au niveau européen sous forme de 5 classes :

- approuvé au niveau européen,
- non approuvé au niveau européen,
- n'est pas un produit phytopharmaceutique,
- en attente d'évaluation,
- interdit.

Cette base donne aussi des informations sur la catégorie d'usage pour laquelle la demande d'autorisation a été faite : acaricide, algicide, bactéricide, fongicide, herbicide... Elle est située dans l'espace du site de la commission dédiée aux substances actives de phytopharmaceutiques en lien avec le règlement CE n°1107/2009.

En France, c'est l'ANSES qui délivre les autorisations de mise sur le marché (AMM) des produits commerciaux incluant une ou plusieurs substances actives autorisées au niveau européen. La base E-Phy de l'ANSES [3] recense au niveau national les produits commerciaux autorisés en France et donc de fait les substances actives susceptibles d'être utilisées. Elle reprend aussi le statut de la substance active au niveau européen.

Les substances à usage phytopharmaceutique sont issues de familles chimiques très diverses. Parmi ces familles, cette note s'intéresse de façon spécifique aux substances organiques pouvant être commercialisées sous des formes dites esters ou acides carboxyliques.

Dans les dossiers d'homologation, ces formes chimiques peuvent être considérées comme « à part » car, elles font l'objet d'un seul dossier qui peut renvoyer à plusieurs substances (acides ou esters) en fonction des formulations des produits commerciaux : les dossiers évoquent ainsi la substance active et un ou des variants.

Il peut s'ensuivre des difficultés, confusions pour identifier clairement dans les listes de surveillance environnementale la ou les substances à surveiller.

L'objectif de cette note est de faire un état des lieux des substances phytopharmaceutiques de type acides carboxyliques/esters référencées notamment dans les dossiers d'homologation. Il s'agira pour ces substances de faire un bilan en termes d'autorisation, de surveillance à travers les données disponibles dans la base ADES [4], des caractéristiques physico-chimiques...

L'objectif final est d'apporter des éléments permettant de valider que les substances actuellement définies au niveau national et notamment dans les listes réglementaires sont bien les substances adaptées pour la surveillance, et que certaines formes acides ou esters n'ont pas été oubliées. En particulier, il s'agira de s'assurer, à travers les dossiers d'homologation, que les formes esters considérées ont une stabilité minimale pour faire l'objet d'une surveillance environnementale.

2. Formes esters et acides carboxyliques

Le terme acide carboxylique désigne une molécule comprenant un groupe carboxyle ($-C(O)OH$) dont la formule peut s'écrire sous la forme $RCOOH$ (figure 1). L'ester correspondant s'écrit $RCOOR'$ où R et R' sont des groupements organiques. Par la suite le terme acide sera utilisé pour acide carboxylique. Il est possible de passer de la forme ester à la forme acide par une réaction d'hydrolyse. La réaction inverse s'appelle une réaction d'estérification. En fonction des substances

et des conditions chimiques (donc des conditions du milieu pour un contexte environnemental), le passage d'une forme à l'autre est plus ou moins facile ou rapide.

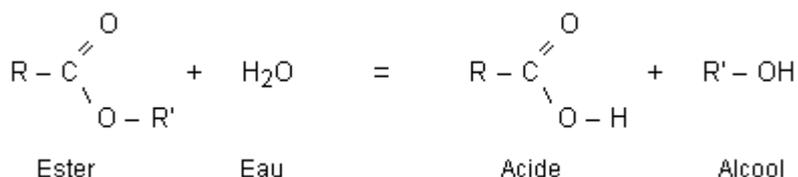


Figure 1 : réaction d'hydrolyse d'une forme ester (formation de la forme acide conjuguée)

Parmi les substances phytosanitaires un nombre significatif se présente soit sous forme acide soit sous forme ester. Les deux formes sont en général traitées au sein d'un même dossier d'homologation.

Exemple du trinexapac (figure 2) : cette substance possède une forme acide de code CAS 143294-89-7 et une forme ester de code CAS 95266-40-3.

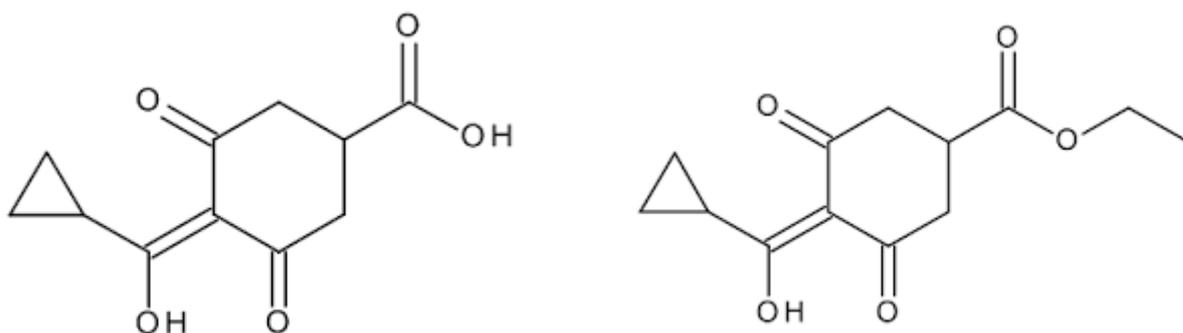


Figure 2 : représentation des formes acide (gauche) et ester (droite) du Trinexapac

Pour cette substance, la base européenne EU Pesticide Database cite la forme acide Trinexapac. Le dossier d'homologation cite également cette forme comme substance active mais indique que la forme qui a été évaluée est la forme ester Trinexapac ethyl (appelée variant). Il s'agit de la forme utilisée dans la formulation de produits commerciaux. Le site E-Phy mentionne également la forme Trinexapac comme substance active et la forme Trinexapac ethyl comme variant. Le trinexapac est mentionné dans le rapport d'évaluation de l'EFSA comme étant le métabolite du trinexapac éthyl.

Une même forme acide peut avoir plusieurs formes esters selon le groupe OR' qui remplace la fonction OH. Par exemple, pour la substance active 2,4D représentée ci-dessous (figure 3), le site E-Phy recense plus d'une vingtaine de variants dont une grande majorité d'esters.

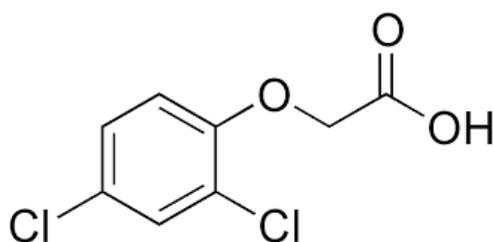


Figure 3 : représentation de la substance 2,4 D (forme acide)

Cette situation dans laquelle la forme acide est considérée comme la substance active représente

la majorité des cas. Dans quelques cas, il peut arriver que la substance active corresponde à une forme « alcool » (figure 1) : exemple du bromoxynil et de sa forme bromoxynil octanoate (représentées ci-dessous – figure 4). On peut citer également le cas du dinoseb.

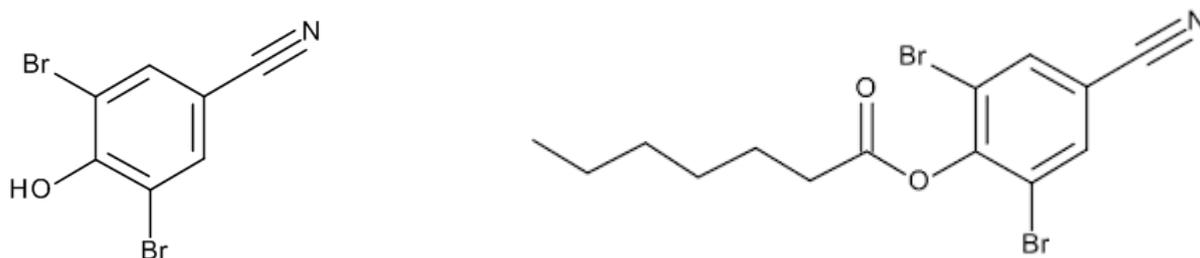


Figure 4 : représentation des substances bromoxynil (forme alcool) et bromoxynil octanoate (forme ester)

3. Bilan des substances phytopharmaceutiques acides/esters

Le tableau 1 recense les principaux produits phytopharmaceutiques dont la substance active considérée dans les dossiers d'homologation est une forme chimique de type acide ou ester. La liste des substances considérées se veut la plus complète possible mais elle n'est pas exhaustive. Elle a été constituée en utilisant un bilan de ces formes publié sur le site <https://pesticidecompendium.bcpc.org/derivatives/index-derivatives-frame.html> [5]. Le tableau 1 mentionne à la fois les formes acides et les formes esters (variants). Une colonne permet de renvoyer tous les variants sous forme ester à une même forme acide.

A partir de cette liste, les informations suivantes ont été recherchées :

- Code SANDRE
- Code CAS
- Forme chimique : acide ou ester. Quatre substances qui, malgré leur nom ne sont ni ester ni acide ont été maintenues dans la liste car leur nom peut prêter à confusion : il s'agit du
 - chlorpyriphos (ou chlorpyriphos éthyl),
 - chlorpyriphos méthyl,
 - pyrimiphos éthyl
 - pyrimiphos méthyl.

Les cas du bromoxynil et du dinoseb ont été décrits plus haut. La substance acibenzolar présente un groupement chimique CSO. Elle a été conservée dans ce bilan mais elle n'est pas une forme acide carboxylique comme les autres.

- Forme acide associée à la forme ester considérée
- Référencement ou pas de la substance dans la base européenne EU Pesticide Database [2]
- Référencement ou pas de la substance dans la base E-Phy [3] en tant que « substance active » (SA) ou « variant » (VA)
- Caractère approuvé ou pas de la substance qu'il s'agisse de la substance active ou des variants (source : base E-Phy [3]) : n.m. = non mentionné. « Autre cas » renvoie en particulier à des molécules « Safener » (capables de protéger une plante contre l'action phytotoxique d'un herbicide) pour lesquelles la base européenne mentionne « Not yet assessed at EU level ».
- La forme de la substance mentionnée dans le rapport d'évaluation disponible sur le site de l'EFSA [6] : les rapports d'évaluation peuvent mentionner une substance dans leur titre mais l'évaluation peut être faite sur un variant (ex : pour le diclofop le titre du dossier d'homologation est « *Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance diclofop (considered variant diclofop-methyl)* ». Dans ce cas c'est la forme ester qui a été évaluée. A l'inverse par exemple pour le dicamba c'est la forme acide qui a été évaluée alors qu'une forme ester semble exister également.

- L'information que la substance est considérée ou pas comme un métabolite (source : site PPDB [7] qui reprend les informations issues des rapports d'évaluation de l'EFSA [6]) : il s'agit notamment des cas où les formes acides sont considérées comme des métabolites des formes esters (les cases vides indiquent que l'information n'est pas disponible ou bien que la substance n'est pas référencée comme métabolite)
- Des informations sur les caractéristiques des substances en termes de stabilité (source PPDB [7]) :
 - DT 50 dans le sol (dégradation aérobie)
 - DT 50 photolyse en milieu aqueux pH7
 - DT 50 hydrolyse à pH 7 et 20°C
- Données de la base ADES [4]
 - Nombre de données du réseau de contrôle de surveillance ou de contrôle opérationnel sur la période 2010/2020
 - Nombre de données quantifiées sur la même période.
- Référencement de la substance dans l'arrêté surveillance 2015/2018 [8].
- Référencement de la substance dans la BNVD [9] (compilation des années 2008-2019)

Code sandre	Nom	Code CAS	Forme (A : acide E : ester)	Forme acide associée	Référencé dans EU Database	E-Phy (SA : substance active ou VA :variant)	Substance approuvée	Évaluation EFSA	Métabolite	DT50 sol (j)	DT50 Photolyse (j)	DT50 Hydrolyse (j)	Nombre de données ADES	Nombre de quantification ADES	Arrêté surveillance	BNVD
5584	Acide naphtylacétique	86-87-3	A	Acide naphtylacétique	oui	SA	oui	oui		42	3	stable				oui
-	Ethyl 1-naphthaleneacetate	2122-70-5	E	Acide naphtylacétique	non	-	n.m.	non								
1264	2,4,5-T	93-76-5	A	2,4,5-T	oui	SA	non	-		350						
-	2,4,5-T-butometyl	7173-98-0	E	2,4,5-T	non	-	n.m.	-								
-	2,4,5-T-butotyl	2545-59-7	E	2,4,5-T	non	VA	non	-								
-	2,4,5-T-2-butoxypropyl	3084-62-6	E	2,4,5-T	non	-	n.m.	-								
-	2,4,5-T-3-butoxypropyl	1928-48-9	E	2,4,5-T	non	-	n.m.	-								
-	2,4,5-T-butyl	93-79-8	E	2,4,5-T	non	VA	non	-								
-	2,4,5-T-etexyl	1928-47-8	E	2,4,5-T	non	-	n.m.	-								
-	2,4,5-T-isobutyl	4938-72-1	E	2,4,5-T	non	VA	non	-								
-	2,4,5-T-isoctyl	25168-15-4	E	2,4,5-T	non	VA	non	-								
-	2,4,5-T-isopropyl	93-78-7	E	2,4,5-T	non	-	n.m.	-								
5686	2,4,5-T methyl ester	1928-37-6	E	2,4,5-T	non	-	n.m.	-								
-	2,4,5-T-pentyl	120-39-8	E	2,4,5-T	non	-	n.m.	-								
-	2,4,5-T ester amylique	non déterminé	E	2,4,5-T	non	VA	non	-								
-	2,4,5-T ester d'octyl glycol	non	E	2,4,5-T	non	VA	non	-								
1141	2,4-D	94-75-7	A	2,4-D	oui	SA	oui	oui		4	38	stable	76 768	650	oui	oui
6552	2,4-D butoxyethyl ester	1929-73-3	E	2,4-D	non	VA	oui	non								
6266	2,4-D butyl ester	94-80-4	E	2,4-D	non	VA	oui	non								
-	2,4-D-doboxyl	1320-18-9	E	2,4-D	non	VA	oui	non								
6942	Acide acétique, 2 (2,4-dichlorophenoxy)-, 2-ethylhexyl ester	1928-43-4	E	2,4-D	non	VA	oui	non								

Tableau 1 : synthèse des données recueillies sur les substances phytopharmaceutiques sous forme ester ou acide (cf corps du texte)

Code sandre	Nom	Code CAS	Forme (A : acide E : ester)	Forme acide associée	Référencé dans EU Database	E-Phy (SA : substance active ou VA :variant)	Substance approuvée	Évaluation EFSA	Métabolite	DT50 sol (j)	DT50 Photolyse (j)	DT50 Hydrolyse (j)	Nombre de données ADES	Nombre de quantification ADES	Arrêté surveillance	BNVD
-	2,4-D-ethyl	533-23-3	E	2,4-D	non	VA	oui	non								
-	2,4-D-isobutyl	1713-15-1	E	2,4-D	non	VA	oui	non								
-	2,4-D-isoctyl	25168-26-7	E	2,4-D	non	VA	oui	non								
2872	2,4-D isopropyl ester	94-11-1	E	2,4-D	non	VA	oui	non					41 073	27		
-	2,4-D-meptyl	1917-97-1	E	2,4-D	non	VA	oui	non								
2873	2,4-Dichlorophenoxyacetic acid methyl ester	1928-38-7	E	2,4-D	non	VA	oui	non					32 193	3		
-	2,4-D-octyl	1928-44-5	E	2,4-D	non	VA	oui	non								
-	2,4-D-pentyl	1917-92-6	E	2,4-D	non	VA	oui	non								
-	2,4-D-propyl	1928-61-6	E	2,4-D	non	VA	oui	non								
-	2,4-D-tefuryl	15146-99-3	E	2,4-D	non	VA	oui	non								
-	2,4-D-terboxyl	1928-45-6	E	2,4-D	non	VA	oui	non								
5687	2,4-D sec-butyl ester	94-79-1	E	2,4-D	non	VA	oui	non								
1142	2,4-DB	94-82-6	A	2,4-DB	oui	SA	oui	oui		3	17	stable	50 194	73		oui
-	2,4-DB-butyl	6753-24-8	E	2,4-DB	non	-	n.m.	non								
-	2,4-DB-isoctyl	1320-15-6	E	2,4-DB	non	-	n.m.	non								
5572	2,4-DB Butoxyethyl ester	32357-46-3	E	2,4-DB	non	-	n.m.	non								
-	Acibenzolar	126448-41-7	autre	Acibenzolar (groupe CSO)	non	-	n.m.	non	oui							
5581	Acibenzolar-S-Methyl	135158-54-2	autre	Acibenzolar (groupe CSO)	oui	SA	oui	oui		0,1	0,1	162	13 913	5		oui
1970	Acifluorfen	50594-66-6	A	Acifluorfen	oui	SA	non	-	oui	54	4	stable	43 315	63		
5696	Acifluorfen methyl ester	50594-67-7	E	Acifluorfen	non	-	n.m.	-					11	0		

Tableau 1 (suite) : synthèse des données recueillies sur les substances phytopharmaceutiques sous forme ester ou acide (cf corps du texte)

Code sandre	Nom	Code CAS	Forme (A : acide E : ester)	Forme acide associée	Référencé dans EU Database	E-Phy (SA : substance active ou VA :variant)	Substance approuvée	Évaluation EFSA	Métabolite	DT50 sol (j)	DT50 Photolyse (j)	DT50 Hydrolyse (j)	Nombre de données ADES	Nombre de quantification ADES	Arrêté surveillance	BNVD
-	benazolin	3813-05-6	A	benazolin	oui	SA	non	-		21	stable	stable				
-	benazolin-ethyl	25059-80-7	E	benazolin	non	VA	non	-		2	stable	stable				
-	bensulfuron	99283-01-9	A	bensulfuron	oui	SA	oui	non	oui	11						
5512	Bensulfuron-methyl	83055-99-6	E	bensulfuron	non	VA	oui	oui		24	43	stable	19 146	29		oui
6392	Benthiavalarb	413615-35-7	A	benthiavalarb	oui	SA	oui	non					341	0		
7460	Benthiavalarb-isopropyl	177406-68-7	E	benthiavalarb	non	VA	oui	oui		14	516	stable	19 219	0		oui
-	benzamacril	127087-86-9	A	benzamacril	non	-	n.m.	non								
-	benzamacril-isobutyl	88107-27-1	E	benzamacril	non	-	n.m.	non								
-	benzoylprop	22212-56-2	A	benzoylprop	oui	SA	non	-								
5705	Benzoylprop ethyl	22212-55-1	E	benzoylprop	non	-	n.m.	-					11	0		
1125	Bromoxynil	1689-84-5	Alcool	bromoxynil (alcool)	oui	SA	non	non	oui	1	0,5	stable	68 498	91	oui	oui
-	bromoxynil butyrate	3861-41-4	E	bromoxynil (alcool)	non	VA	non	non		1	0,1	33				
5549	Bromoxynil heptanoate	56634-95-8	E	bromoxynil (alcool)	non	VA	non	non		1	1	7				
1941	Bromoxynil octanoate	1689-99-2	E	bromoxynil (alcool)	non	VA	non	oui		2	17	15	34 440	0		oui
5749	Carfentrazone	128621-72-7	A	carfentrazone	non	-	n.m.	non	oui	12						
2976	Carfentrazone-ethyl	128639-02-1	E	carfentrazone	oui	SA	oui	oui		1	8	10	51 926	30		oui
-	chloramben	133-90-4	A	chloramben	oui	SA	non	-		14	0,3					
5713	Chloramben methyl ester	7286-84-2	E	chloramben	non	-	n.m.	-								
-	chlorazifop	60074-25-1	A	chlorazifop	non	-	n.m.	non	oui							
-	chlorazifop-propargyl	72880-52-5	E	chlorazifop	non	-	n.m.	non								
-	chlorfenprop	59604-11-4	A	chlorfenprop	oui	SA	non	-								
5717	Chlorfenprop-methyl	14437-17-3	E	chlorfenprop	non	-	n.m.	-								

Tableau 1 (suite) : synthèse des données recueillies sur les substances phytopharmaceutiques sous forme ester ou acide (cf corps du texte)

Code sandre	Nom	Code CAS	Forme (A : acide E : ester)	Forme acide associée	Référencé dans EU Database	E-Phy (SA : substance active ou VA : variant)	Substance approuvée	Evaluation EFSA	Métabolite	DT50 sol (j)	DT50 Photolyse (j)	DT50 Hydrolyse (j)	Nombre de données ADES	Nombre de quantification ADES	Arrêté surveillance	BNVD
-	chlorfluren	24539-66-0	A	chlorfluren	non	-	n.m.	non	oui							
-	chlorfluren-methyl	22909-50-8	E	chlorfluren	non	-	n.m.	non								
5552	Chlorflurenol	2464-37-1	A	chlorflurenol	oui	SA	non	-								
5718	Chlorflurenol-methyl ester	2536-31-4	E	chlorflurenol	non	-	n.m.	-		1,5	0,4					
-	chlorimuron	99283-00-8	A	chlorimuron	oui	SA	non	-								
5522	Chlorimuron-ethyl	90982-32-4	E	chlorimuron	non	-	n.m.	-		40		21	15 131	0		
1867	Chlorthal	2136-79-0	A	chlorthal	non	-	n.m.	non	oui	154			1 140	63		oui
2966	Chlorthal-diméthyl	1861-32-1	E	chlorthal	oui	SA	non	oui		59	stable	stable	49 832	1		
-	clodinafop	114420-56-3	A	clodinafop	oui	SA	oui	non	oui	12		stable				
2095	Clodinafop-propargyl	105512-06-9	E	clodinafop	non	VA	oui	oui		1	24	5	39 802	1		oui
-	clopyralide-methyl	1532-24-7	E	clopyralide	non	-	n.m.	non								
1810	Clopyralide	1702-17-6	A	clopyralide	oui	SA	oui	oui		23	271	stable	52 765	147		oui
-	cloquintocet	88349-88-6	A	cloquintocet	non	-	n.m.	-								
-	cloquintocet-methyl	4367-49-1	A	cloquintocet	non	-	n.m.	-								
2018	Cloquintocet-mexyl	99607-70-2	E	cloquintocet	oui	SAFENER	Autre cas	-		5	3	139	51 996	64		oui
-	cyhalofop	122008-78-0	A	cyhalofop	non	-	n.m.	non	oui	1		stable				
5569	Cyhalofop-butyl	122008-85-9	E	cyhalofop	oui	SA	oui	oui		0,2	27	97	13 329	0		oui
1480	Dicamba	1918-00-9	A	dicamba	oui	SA	oui	oui		4	50	stable	64 742	186	oui	oui
-	dicamba-methyl	6597-78-0	E	dicamba	non	-	n.m.	non								

Tableau 1 (suite) : synthèse des données recueillies sur les substances phytopharmaceutiques sous forme ester ou acide (cf corps du texte)

Code sandre	Nom	Code CAS	Forme (A : acide E : ester)	Forme acide associée	Référencé dans EU Database	E-Phy (SA : substance active ou VA :variant)	Substance approuvée	Évaluation EFSA	Métabolite	DT50 sol (j)	DT50 Photolyse (j)	DT50 Hydrolyse (j)	Nombre de données ADES	Nombre de quantification ADES	Arrêté surveillance	BNVD
1169	Dichlorprop	120-36-5	A	dichlorprop	oui	SA	non	-		10		stable	66 507	211	oui	
5732	Dichlorprop methyl ester	57153-17-0	E	dichlorprop	non	-	n.m.	-								
5601	Dichlorprop-butotyl	53404-31-2	E	dichlorprop	non	VA	non	-								
-	dichlorprop-etexyl	79270-78-3	E	dichlorprop	non	-	n.m.	-								
-	dichlorprop-isooctyl	28631-35-8	E	dichlorprop	non	VA	non	-								
2544	Dichlorprop-P	15165-67-0	A	dichlorprop-P	oui	SA	oui	oui	oui	12	3	stable	38 219	40		oui
-	dichlorprop P 2-EHE	865363-39-9	E	dichlorprop-P	non	VA	oui	oui		1	instable	120				
5501	Diclofop	40843-25-2	A	diclofop	oui	SA	oui	non	oui	24			49	0		
1171	Diclofop-méthyl	51338-27-3	E	diclofop	non	-	n.m.	oui		1	22	32	51 216	69		oui
-	diethatyl	38725-95-0	A	diethatyl	non	-	n.m.	-								
5735	Diethatyl ethyl	38727-55-8	E	diethatyl	oui	SA	non	-		30						
1491	Dinosèbe	88-85-7	A	dinoseb (forme alcool)	oui	SA	non	-	oui	18		stable	41 977	119		
5740	Dinoseb acetate	2813-95-8	E	dinoseb (forme alcool)	oui	VA	non	-								
5741	Dinoseb methyl ether	6099-79-2	E	dinoseb (forme alcool)	non	-	n.m.	-								
1176	Dinoterbe	1420-07-1	A	dinoterb (forme alcool)	oui	SA	non	-		10	16	stable	62 414	978	oui	
5742	Dinoterb acetate	3204-27-1	E	dinoterb (forme alcool)	non	VA	non	-		10						
-	ethametsulfuron	111353-84-5	A	ethametsulfuron	non	-	n.m.	non	oui	92						
5529	Ethametsulfuron-methyl	97780-06-8	E	ethametsulfuron	oui	SA	non	oui		41		stable	15 131	0		
-	fenchlorazole	103112-36-3	A	fenchlorazole	non	-	n.m.	-		2						
7513	Fenchlorazole-ethyl	103112-35-2	E	fenchlorazole	oui	SAFENER	Autre cas	-		3		6	13 281	0		

Tableau 1 (suite) : synthèse des données recueillies sur les substances phytopharmaceutiques sous forme ester ou acide (cf corps du texte)

Code sandre	Nom	Code CAS	Forme (A : acide E : ester)	Forme acide associée	Référencé dans EU Database	E-Phy (SA : substance active ou VA :variant)	Substance approuvée	Évaluation EFSA	Métabolite	DT50 sol (j)	DT50 Photolyse (j)	DT50 Hydrolyse (j)	Nombre de données ADES	Nombre de quantification ADES	Arrêté surveillance	BNVD
-	fenoprop	93-72-1	A	fenoprop	oui	SA	non	-		14						
-	fenoprop-terboxyl	25537-26-2	E	fenoprop	non	-	n.m.	-								
5764	Fenoprop methyl ester	4841-20-7	E	fenoprop	non	-	n.m.	-								
-	fenoprop-isoctyl	32534-95-5	E	fenoprop	non	-	n.m.	-								
-	fenoprop-butyl	13557-98-7	E	fenoprop	non	-	n.m.	-								
-	fenoprop-butotyl	19398-13-1	E	fenoprop	non	-	n.m.	-								
-	fenoprop-butometyl	2317-24-0	E	fenoprop	non	-	n.m.	-								
5691	Fenoxaprop	95617-09-7	A	fenoxaprop	oui	SA	non	-	oui	10		320	7 878	0		
1973	fénoxaprop-éthyl	66441-23-4	E	fenoxaprop	non	-	n.m.	-		5	171	100	43 815	63		
6796	Fenoxaprop-P	113158-40-0	A	fenoxaprop-P	oui	SA	oui	non	oui	5		320				
5628	Fenoxaprop-P-ethyl	71283-80-2	E	fenoxaprop-P	non	VA	oui	oui		0,4	105	22	3 171	0		oui
-	fenridazon	68254-10-4	A	fenridazon	oui	SA	non	-								
-	fenridazon-propyl	78778-15-1	E	fenridazon	non	VA	non	-								
2091	Fentine hydroxyde	76-87-9	acide ni e	fentin hydroxide	oui	SA	non	-		26	18	30	900	0		
2092	Fentine acetate	900-95-8	acide ni e	fentin hydroxide	oui	SA	non	-		140		0,1				
-	flamprop	58667-63-3	A	flamprop	oui	SA	non	-	oui	63						
1840	Flamprop-isopropyl	52756-22-6	E	flamprop	non	VA	non	-					13 741	4		
6539	Flamprop-methyl	52756-25-9	E	flamprop	non	-	n.m.	-		10			13 399	0		
-	Flamprop-L	non	A	Flamprop-L	non	-	n.m.	-								
5631	L-Flamprop-isopropyl	57973-67-8	E	Flamprop-L	non	-	n.m.	-					120	0		
5632	Flamprop-M	90134-59-1	A	flamprop-M	oui	SA	non	-								
-	flamprop-M-isopropyl	63782-90-1	E	flamprop-M	non	VA	non	-		55						
-	flamprop-M-methyl	63729-98-6	E	flamprop-M	non	-	n.m.	-								

Tableau 1 (suite) : synthèse des données recueillies sur les substances phytopharmaceutiques sous forme ester ou acide (cf corps du texte)

Code sandre	Nom	Code CAS	Forme (A : acide E : ester)	Forme acide associée	Référencé dans EU Database	E-Phy (SA : substance active ou VA : variant)	Substance approuvée	Évaluation EFSA	Métabolite	DT50 sol (j)	DT50 Photolyse (j)	DT50 Hydrolyse (j)	Nombre de données ADES	Nombre de quantification ADES	Arrêté surveillance	BNVD
-	florpyrauxifen	943832-81-3	A	florpyrauxifen	non	-	n.m.	non	oui	40						
-	florpyrauxifen-benzyl	1390661-72-9	E	florpyrauxifen	oui	SA	oui	oui		150	0,1	111				oui
6545	Fluazifop	69335-91-7	A	fluazifop	oui	SA	non	-	oui	25	stable	78	21 489	1		
1825	Fluazifop-butyl	69806-50-4	E	fluazifop	non	-	n.m.	-		21			35 347	63		
-	fluazifop-methyl	69335-90-6	E	fluazifop	non	-	n.m.	-								
5634	Fluazifop-P	83066-88-0	A	fluazifop-P	oui	SA	oui	non	oui	25	15	stable				
1404	Fluazifop-P-butyl	79241-46-6	E	fluazifop-P	non	VA	oui	oui		1	6	78	22 429	4		oui
5636	Fluoroglycofen	77501-60-1	A	fluoroglycofen	oui	SA	non	-		2	0,3	14				
-	fluoroglycofen-ethyl	77501-90-7	E	fluoroglycofen	non	-	n.m.	-								
-	flupyrsulfuron	150315-10-9	A	flupyrsulfuron	non	-	n.m.	non								
-	flupyrsulfuron-methyl	144740-53-4	E	flupyrsulfuron	oui	SA	non	non								
2565	Flupyrsulfuron methyl sodium	144740-54-5	E	flupyrsulfuron	non	-	n.m.	oui		18	9	12	30 754	68		oui
-	flurenol	467-69-6	A	flurenol	oui	SA	non	-		1,5	1	stable				
5771	Flurenol-butyl ester	2314-09-2	E	flurenol	non	-	n.m.	-				stable				
5772	Flurenol-methylester	1216-44-0	E	flurenol	non	-	n.m.	-								
1765	Fluroxypyr	69377-81-7	A	fluroxypyr	oui	SA	oui	non	oui	13	stable	223	65 344	142	oui	oui
-	fluroxypyr-butometyl	154486-27-8	E	fluroxypyr	non	-	n.m.	non								
2547	Fluroxypyr-meptyl	81406-37-3	E	fluroxypyr	non	VA	oui	oui		1	63	stable	50 666	82		
8830	halauxifen	943832-60-8	A	halauxifen	non	-	n.m.	non	oui	8						oui
8664	Halauxifen-methyl	943831-98-9	E	halauxifen	oui	SA	oui	oui		1	0	155				oui
-	halosulfuron	135397-30-7	A	halosulfuron	non	-	n.m.	non	oui	247						
5508	Halosulfuron-methyl	100784-20-1	E	halosulfuron	oui	SA	oui	oui		27	stable	14	15 131	0		oui

Tableau 1 (suite) : synthèse des données recueillies sur les substances phytopharmaceutiques sous forme ester ou acide (cf corps du texte)

Code sandre	Nom	Code CAS	Forme (A : acide E : ester)	Forme acide associée	Référencé dans EU Database	E-Phy (SA : substance active ou VA :variant)	Substance approuvée	Évaluation EFSA	Métabolite	DT50 sol (j)	DT50 Photolyse (j)	DT50 Hydrolyse (j)	Nombre de données ADES	Nombre de quantification ADES	Arrêté surveillance	BNVD
2047	Haloxypop	69806-34-4	A	haloxypop	oui	SA	non	-	oui	9	12	stable	45 477	12		
1833	Haloxypop-éthoxyéthyl	87237-48-7	E	haloxypop	non	-	n.m.	-		1	stable	5	28 404	64		
7783	Haloxypop méthyl	69806-40-2	E	haloxypop	non	-	n.m.	-					9 054	0		
-	haloxypop-P	95977-29-0	A	haloxypop-P	oui	SA	non	oui	oui	24	12	stable				
-	haloxypop-P-etotyl	non déterminé	E	haloxypop-P	non	-	n.m.	non								
1909	Haloxypop-P-méthyl	72619-32-0	E	haloxypop-P	non	VA	non	oui		1	20	43	24 446	1		oui
1695	Imazaméthabenz	100728-84-5	A	imazamethabenz	oui	SA	non	-	oui	30			24 133	94		
1911	Imazaméthabenz-méthyl	81405-85-8	E	imazamethabenz	non	-	n.m.	-		47	36	133	63 273	73		
-	iodosulfuron	185119-76-0	A	iodosulfuron	oui	SA	oui	non	oui	6						
2563	Iodosulfuron-méthyl	144550-06-1	E	iodosulfuron	non	VA	oui	non					51 412	68	oui	
6483	iodosulfuron-méthyl-sodium	144550-36-7	E	iodosulfuron	non	VA	oui	oui		3	25	stable	15 621	24		oui
1205	Ioxynil	1689-83-4	A	ioxynil (forme alcool)	oui	SA	non	-	oui	6	5	stable	69 884	72		oui
1942	Ioxynil octanoate	3861-47-0	E	ioxynil (forme alcool)	non	VA	non	-		10	7	6	41 955	67		oui
2871	Ioxynil methyl ether	3336-40-1	E	ioxynil (forme alcool)	non	-	n.m.	-					29 952	0		
-	isoxadifen	209866-92-2	A	isoxadifen	non	-	n.m.	-								
2807	Isoxadifen-éthyle	163520-33-0	E	isoxadifen	oui	SA	Autre cas	-					20 059	3		oui
1212	2,4-MCPA	94-74-6	A	MCPA	oui	SA	oui	-		24	0,1	stable	73 461	404	oui	oui
2747	MCPA-butoxyethyl ester	19480-43-4	E	MCPA	non	-	n.m.	-					24 715	0		
2745	MCPA-1-butyl ester	1713-12-8	E	MCPA	non	-	n.m.	-					25 758	2		
2746	MCPA-2-ethylhexyl ester	29450-45-1	E	MCPA	non	VA	oui	-					24 685	0		

Tableau 1 (suite) : synthèse des données recueillies sur les substances phytopharmaceutiques sous forme ester ou acide (cf corps du texte)

Code sandre	Nom	Code CAS	Forme (A : acide E : ester)	Forme acide associée	Référencé dans EU Database	E-Phy (SA : substance active ou VA :variant)	Substance approuvée	Évaluation EFSA	Métabolite	DT50 sol (j)	DT50 Photolyse (j)	DT50 Hydrolyse (j)	Nombre de données ADES	Nombre de quantification ADES	Arrêté surveillance	BNVD
2748	MCPA-ethyl-ester	2698-38-6	E	MCPA	non	-	n.m.	-					25 762	0		
-	MCPA-isobutyl	1713-11-7	E	MCPA	non	-	n.m.	-								
6946	MCPA isooctyl ester	26544-20-7	E	MCPA	non	VA	oui	-					17	0		
-	MCPA-isopropyl	2698-40-0	E	MCPA	non	-	n.m.	-								
2749	MCPA-methyl-ester	2436-73-9	E	MCPA	non	-	n.m.	-					25 521	0		
-	MCPA ester de butylglycol	1929-73-3	E	MCPA	non	VA	oui	-								
-	MCPA ester amylique	non déterminé	E	MCPA	non	VA	oui	-								
1213	2,4-MCPB	94-81-5	A	MCPB	oui	SA	oui	-		7	3	30	50 327	65		oui
-	MCPB-ethyl	10443-70-6	E	MCPB	non	-	n.m.	-								
5788	MCPB methyl ester	57153-18-1	E	MCPB	non	-	n.m.	-								
1214	Mécoprop	93-65-2	A	mecoprop	oui	SA	non	-					71 496	241		
2753	Mecoprop-2-ethylhexyl ester	71526-69-7	E	mecoprop	non	-	n.m.	-					29 349	0		
-	mecoprop-ethadyl	non	E	mecoprop	non	-	n.m.	-								
2754	Mecoprop-2-octyl ester	28473-03-2	E	mecoprop	non	VA	non	-					31 048	0		
2755	Mecoprop-methyl ester	19-8 et 23844	E	mecoprop	non	-	n.m.	-					31 047	0		
2750	Mecoprop-1-octyl ester	161922-37-8	E	mecoprop	non	-	n.m.	-					40 371	1		
2752	Mecoprop-2-butoxyethyl ester	23359-62-8	E	mecoprop	non	VA	non	-					31 043	4		
2751	Mecoprop-2,4,4-trimethylpentyl ester	217487-13-3	E	mecoprop	non	-	n.m.	-					31 018	0		
2870	Mecoprop-n/iso-butyl ester (mélange)	37-5 et 10101	E	mecoprop	non	-	n.m.	-					31 039	0		

Tableau 1 (suite) : synthèse des données recueillies sur les substances phytopharmaceutiques sous forme ester ou acide (cf corps du texte)

Code sandre	Nom	Code CAS	Forme (A : acide E : ester)	Forme acide associée	Référencé dans EU Database	E-Phy (SA : substance active ou VA : variant)	Substance approuvée	Évaluation EFSA	Métabolite	DT50 sol (j)	DT50 Photolyse (j)	DT50 Hydrolyse (j)	Nombre de données ADES	Nombre de quantification ADES	Arrêté surveillance	BNVD
2084	Mécoprop-P	16484-77-8	A	mecoprop-P	oui	SA	oui	oui		5	44	stable	37 064	34		oui
-	mecoprop-P-isobutyl	101012-85-5	E	mecoprop-P	non	-	n.m.	non								
-	mecoprop P ester isooctylique	non déterminé	E	mecoprop-P	non	VA	oui	non								
-	mécoprop-P-EHE	861229-15-4	E	mecoprop-P	non	VA	oui	non								
-	mecoprop-P-2-butoxyethyl ester	non déterminé	E	mecoprop-P	non	VA	oui	non								
-	mefenpyr	135591-00-3	A	mefenpyr	oui	SAFENER	Autre cas	-								
2930	Méfénpyr diethyl	135590-91-9	E	mefenpyr	non	-	n.m.	-		18	198	41	48 423	67		oui
6815	Mesosulfuron	400852-66-6	A	mesosulfuron	oui	SA	oui	non	oui	56			11	0		
2578	Mesosulfuron méthyle	208465-21-8	E	mesosulfuron	non	VA	oui	oui		44	46	253	53 152	135	oui	oui
-	metsulfuron	79510-48-8	A	metsulfuron	non	VA	oui	non	oui							
1797	Metsulfuron méthyle	74223-64-6	E	metsulfuron	oui	SA	oui	oui	oui	10	stable	stable	66 710	1 577	oui	oui
1083	Chlorpyriphos-ethyl (appelé chlorpyriphos également)	2921-88-2	ni acide ni ester	-	oui	SA	non	oui		386	30	54	67 278	100	oui	oui
1540	Chlorpyriphos-méthyl	5598-13-0	ni acide ni ester	-	oui	SA	non	oui		12	2	21	65 102	74	oui	oui
1708	Piclorame	1918-02-1	A	picloram	oui	SA	oui	oui		83	2	stable	34 069	73	oui	oui
-	picloram-etexyl	36374-99-9	E	picloram	non	-	n.m.	non								
5663	Picloram-isooctyl	26952-20-5	E	picloram	non	VA	oui	non								
5816	Picloram méthyl ester	14143-55-6	E	picloram	non	-	n.m.	non								
-	primisulfuron	113036-87-6	A	primisulfuron	oui	SA	non	-	oui	30	248	stable				
5488	Primisulfuron méthyl	86209-51-0	E	primisulfuron	non	-	n.m.	-		17			854	0		
-	pyraflufen	129630-17-7	A	pyraflufen	non	-	n.m.	non	oui							
5509	Pyraflufen-ethyl	129630-19-9	E	pyraflufen	oui	SA	oui	oui		0,3	1	13	23 535	0		oui

Tableau 1 (suite) : synthèse des données recueillies sur les substances phytopharmaceutiques sous forme ester ou acide (cf corps du texte)

Code sandre	Nom	Code CAS	Forme (A : acide E : ester)	Forme acide associée	Référencé dans EU Database	E-Phy (SA : substance active ou VA :variant)	Substance approuvée	Évaluation EFSA	Métabolite	DT50 sol (j)	DT50 Photolyse (j)	DT50 Hydrolyse (j)	Nombre de données ADES	Nombre de quantification ADES	Arrêté surveillance	BNVD
6385	Pyrazosulfuron	98389-04-9	A	pyrazosulfuron	non	-	n.m.	non								
6386	Pyrazosulfuron-ethyl	93697-74-6	E	pyrazosulfuron	non	-	n.m.	non		15			14 939	0		
5607	Quinclorac	84087-01-4	A	quinclorac	oui	SA	non	-		450						
-	quinclorac-methyl	84087-33-2	E	quinclorac	non	-	n.m.	-								
2069	Quizalofop	76578-12-6	A	quizalofop	oui	SA	non	-	oui	24		stable	34 089	66		
2070	Quizalofop éthyl	76578-14-8	E	quizalofop	non	-	n.m.	-		45	0,01	2	46 346	65		
-	quizalofop-P	94051-08-8	A	quizalofop-P	oui	SA	oui	non								
6637	Quizalofop ethyl P	100646-51-3	E	quizalofop-P	oui	SA	oui	oui		2	38	112	1 096	1		oui
7617	Quizalofop-p-tefuryl	200509-41-7	E	quizalofop-P	oui	SA	oui	oui								
1972	propaquizafop	111479-05-1	E	quizalofop-P	oui	SA	oui	oui		2	32	32	47 063	65		oui
1260	Pyrimiphos-éthyl	23505-41-1	ni acide ni ester	-	oui	SA	non	-		45			45 179	65		
1261	Pyrimiphos-méthyl	29232-93-7	ni acide ni ester	-	oui	SA	oui	oui		39	0,2	117	55605	63	oui	oui
-	Thiencarbazone	936331-72-5	A	Thiencarbazone	non	SA	oui	non	oui							
7517	Thiencarbazone-methyl	317815-83-1	E	Thiencarbazone	oui	VA	oui	oui		12	91	146	8 266	12		oui
-	thifensulfuron	79277-67-1	A	thifensulfuron	non	VA	oui	non	oui	32						
1913	Thifensulfuron méthyl	79277-27-3	E	thifensulfuron	oui	SA	oui	oui		1,39	94	180	63 168	122	oui	oui
-	Tribenuron	106040-48-6	A	Tribenuron	oui (metometur)	SA	oui	non	oui	14						
2064	Tribenuron-Methyle	101200-48-0	E	Tribenuron	non	VA	oui	oui		9	stable	31	46 800	14		oui
1288	Triclopyr	55335-06-3	A	triclopyr	oui	SA	oui	oui	oui	18,8	0,1	8,7	69 584	297	oui	oui
5679	Triclopyr-butotyl	64700-56-7	E	triclopyr	non	VA	oui	oui		1,5						
-	triclopyr-ethyl	60825-27-6	E	triclopyr	non	-	n.m.	non								
2965	Triclopyr méthyl ester	60825-26-5	E	triclopyr	non	-	n.m.	non								

Tableau 1 (suite) : synthèse des données recueillies sur les substances phytopharmaceutiques sous forme ester ou acide (cf corps du texte)

Code sandre	Nom	Code CAS	Forme (A : acide E : ester)	Forme acide associée	Référencé dans EU Database	E-Phy (SA : substance active ou VA :variant)	Substance approuvée	Evaluation EFSA	Métabolite	DT50 sol (j)	DT50 Photolyse (j)	DT50 Hydrolyse (j)	Nombre de données ADES	Nombre de quantification ADES	Arrêté surveillance	BNVD
6799	Triflusulfuron	135990-29-3	A	triflusulfuron	oui	SA	oui	non	oui	7						
2991	Triflusulfuron-methyl	126535-15-7	E	triflusulfuron	non	-	n.m.	oui		15	14	32	37 464	9		oui
-	Trinexapac	104273-73-6	A	Trinexapac	oui (cimetacarb	SA	oui	non	oui	5	31	stable				
2096	Trinexapac-ethyl	95266-40-3	E	Trinexapac	non	VA	oui	oui		0,2	21	868	49 308	66	oui	oui

Tableau 1 (fin) : synthèse des données recueillies sur les substances phytopharmaceutiques sous forme ester ou acide (cf corps du texte)

4. Commentaires

4.1 Stabilité des formes esters

La première conclusion de ce rapport est que les formes esters ont majoritairement une stabilité suffisante en milieu aqueux pour qu'il soit pertinent de les intégrer dans des listes de surveillance. Une grande partie des dossiers EFSA présente des évaluations faites sur les formes esters et pas sur les formes acides (sur les dossiers et les substances étudiées, 10 dossiers concernent une substance active acide et 31 une forme ester). Ceci ne serait pas le cas si ces formes se dissociaient immédiatement en solution. Il n'y a donc pas lieu de remplacer de façon systématique dans les listes de surveillance les formes esters par les formes acides, à l'inverse de ce qui se fait pour les formes dites « salines » (formes chlorures, sodium, ...).

En conséquence dans les dossiers traitant des formes esters, les formes acides correspondantes sont souvent considérées comme des métabolites même si la forme acide est la structure chimique qui « porte » l'effet phytopharmaceutique (et donc également, même si cette forme acide est considérée dans les dossiers comme la substance active).

Les données physico-chimiques rassemblées, même si elles sont partielles, vont dans le même sens. Sur les 42 formes esters pour lesquelles une DT 50 hydrolyse a été recueillie, cette DT 50 est de 2 jours au minimum (pour Quizalofop ethyl) et elle va jusqu'à plus de 800 jours pour le Trinexapac ethyl (à noter cependant que cet ester fait partie des esters ayant une DT50 dans les sols parmi les plus faibles - cf. ci-dessous). Il faut également noter que, pour le quizalofop ethyl qui semble assez facilement hydrolysable, la forme acide est surveillée (données disponibles dans la base ADES).

Certaines formes esters sont peu stables pour ce qui concerne la photolyse avec des DT 50 inférieures ou égales à 1 jour pour les substances du tableau 2. Parmi ces substances, les formes acides dont les cellules sont grisées sont référencées dans la BNVD (en tant qu'ester) mais ne sont pas surveillées. Il s'agit donc de substances pour lesquelles la mise en surveillance pourrait être étudiée.

Code sandre	Nom Ester	Code CAS	Forme associée acide	Code Sandre forme acide
5581	Acibenzolar-S-Methyl	135158-54-2	Acibenzolar (groupe CSO)	-
-	Bromoxynil butyrate	3861-41-4	Bromoxynil	1125
5549	Bromoxynil heptanoate	56634-95-8	Bromoxynil	1125
5718	Chlorflurenol-methyl ester	2536-31-4	Chlorflurenol	5552
-	florpyrauxifen-benzyl	1390661-72-9	Florpyrauxifen	8855 en cours de création
8664	Halauxifen-methyl	943831-98-9	Halauxifen	8830
5509	Pyraflufen-ethyl	129630-19-9	Pyraflufen	-
2070	Quizalofop éthyl	76578-14-8	Quizalofop	2069

Tableau 2 : formes esters pour lesquelles la DT 50 photolyse est inférieure ou égale à 1 jour

En ce qui concerne la persistance dans le sol, les esters du tableau 3 montrent des DT 50 très faibles (inférieures ou égales à 1 jour). Parmi ces substances, les formes acides pour lesquelles les cellules sont grisées sont référencées dans la BNVD (en tant qu'ester) mais ne sont pas surveillées (pour diclofop il existe une surveillance mais très peu de données). Il s'agit là encore de métabolites dont la surveillance pourrait être étudiée en priorité.

Code Sandre	Nom Ester	Code CAS	Forme associée acide	Code Sandre forme acide
5581	Acibenzolar-S-Methyl	135158-54-2	Acibenzolar (groupe CSO)	-
-	Bromoxynil butyrate	3861-41-4	Bromoxynil (alcool)	1125
5549	Bromoxynil heptanoate	56634-95-8	Bromoxynil (alcool)	1125
2976	Carfentrazone-ethyl	128639-02-1	Carfentrazone	5749
2095	Clodinafop-propargyl	105512-06-9	Clodinafop	-
5569	Cyhalofop-butyl	122008-85-9	Cyhalofop	-
-	Dichlorprop P 2-EHE	865363-39-9	Dichlorprop-P	2544
1171	Diclofop-méthyl	51338-27-3	Diclofop	5501
5628	Fenoxaprop-P-ethyl	71283-80-2	Fenoxaprop-P	6796
1404	Fluazifop-P-butyl	79241-46-6	Fluazifop-P	5634
2547	Fluroxypyr-meptyl	81406-37-3	Fluroxypyr	1765
8664	Halauxifen-methyl	943831-98-9	Halauxifen	8830
1833	Haloxyfop-éthoxyéthyl	87237-48-7	Haloxyfop	2047
1909	Haloxyfop-P-methyl	72619-32-0	Haloxyfop-P	-
5509	Pyraflufen-ethyl	129630-19-9	Pyraflufen	-
1913	Thifensulfuron méthyl	79277-27-3	Thifensulfuron	-
2096	Trinexapac-ethyl	95266-40-3	Trinexapac	-

Tableau 3 : formes esters pour lesquelles la DT 50 sol est inférieure ou égale à 1 jour (cf corps du texte)

La conclusion faite en début de paragraphe concernant la stabilité minimale des formes esters amène donc à considérer en règle générale les formes acides comme des métabolites des formes esters utilisées (c'est le cas dans la majorité des dossiers d'évaluation de l'EFSA). La problématique rejoint ainsi la problématique générale de la surveillance des métabolites de phytosanitaires. Il faut considérer le variant sous forme ester comme la molécule mère, et la surveillance des métabolites (dont font partie le plus souvent les formes acides) doit être mise en place suivant les mêmes bases de priorisation que celles des autres métabolites de substances phytosanitaires. Les formes acides pour lesquelles les cellules du tableau sont grisées sont des formes candidates en priorité pour ces exercices de priorisation.

Il faut ajouter que ces « métabolites » (formes acides d'esters) peuvent avoir des caractéristiques particulières par rapport à d'autres métabolites. Ils sont notamment souvent considérés dans les dossiers d'évaluation de l'EFSA comme « substance active » (ex : trinexap, triflusulfuron, triclopyr, ...). Ces formes acides ont donc, pour certaines, une activité phytopharmaceutique entraînant le fait qu'elles sont à considérer dans ce cas comme des métabolites pertinents pour lesquels la valeur seuil réglementaire est de 0,1 µg/l.

4.2 Pratiques de prise en compte des formes esters/acide dans les dossiers d'homologation

Les pratiques dans les dossiers d'évaluation de l'EFSA ne sont pas toujours homogènes quant au référencement de formes acides ou esters. Dans certains cas, c'est la forme ester qui est évaluée : par exemple, c'est le variant trinexapac ethyl qui est évalué alors que la substance active mentionnée est le trinexapac, lui-même considéré comme métabolite. Dans d'autres cas c'est la forme acide malgré l'existence de formes esters, qui est évaluée. Les formes acides suivantes sont dans ce cas :

- 1-naphtylacetic acid (NAA)
- 2,4-D
- 2,4-DB
- clopyralide
- dicamba
- dichlorprop-P
- haloxyfop-P
- mecoprop-P
- picloram
- triclopyr

De façon globale, sur les 41 substances ayant fait l'objet d'une évaluation de l'EFSA, 10 sont des formes acides et 31 sont des formes esters. Il n'a pas été possible d'identifier précisément les raisons de ces différences. Cependant, les formes utilisées dans les produits commercialisés (le plus souvent la forme ester) sont les formes majoritairement évaluées.

4.3 Référencement dans la BNV-D

Parmi les substances étudiées dans cette note, 49 sont référencées dans la base de données de vente de phytosanitaires (BNV-D) dont 16 correspondent à une forme acide (ou alcool). Trois substances sont répertoriées dans la BNV-D à la fois sous forme ester et sous forme acide (ou alcool) :

- Bromoxynil / Bromoxynil octanoate
- Halauxifen /Halauxifen-methyl
- loxynil / loxynil octanoate

Les substances du tableau 4 sont répertoriées dans cette base mais n'ont pas de données de surveillance dans la base ADES. Il faut cependant préciser qu'à part pour l'acide naphtylacétique, les données de ventes semblent récentes (2019 pour florpyrauxifen, 2016 pour halauxifen et 2019 pour halauxifen methyl). La mise en surveillance de ces substances devrait également être étudiée.

Code sandre	Nom	Forme acide associée	Code Sandre forme acide
5584	Acide naphtylacetique	so	so
-	Florpyrauxifen-benzyl	Florpyrauxifen	8855 en cours de création
8830	Halauxifen	so	so
8664	Halauxifen-methyl	Halauxifen	8830

Tableau 4 : substances référencées dans la BNVD mais non surveillées au niveau national

4.4 Référencement dans l'arrêté surveillance

Parmi les substances étudiées dans cette note, 17 substances sont citées dans l'arrêté surveillance. Elles sont donc au minimum surveillées depuis 2005.

- 3 ne correspondent ni à des formes esters ni à des formes acides :

Code sandre	Nom
1083	Chlorpyriphos-ethyl (appelé chlorpyriphos également)
1540	Chlorpyriphos-méthyl
1261	Pyrimiphos-méthyl

Tableau 5: substances référencées dans l'arrêté surveillance et ne correspondant ni à des formes esters ni à des formes acide (parmi les substances de cette note)

- 5 sont des formes esters :

Code sandre	Nom Ester	Code Sandre forme acide	Code Sandre forme acide
2563	Iodosulfuron-méthyl	Iodosulfuron	-
2578	Mesosulfuron methyle	Mesosulfuron	6815
1797	Metsulfuron méthyle	Metsulfuron	-
1913	Thifensulfuron méthyl	Thifensulfuron	-
2096	Trinexapac-ethyl	Trinexapac	-

Tableau 6: substances sous forme ester référencées dans l'arrêté surveillance

L'objectif principal de cette note était d'apporter des éléments sur la pertinence d'inscrire ce type de formes esters dans des listes de surveillance. Ces formes ne se dégradant pas immédiatement dans l'eau (cf 4.1), ayant fait l'objet d'une évaluation par l'EFSA, leur présence dans l'arrêté paraît donc se justifier (pour ce qui concerne la pertinence « analytique »).

Au-delà de la surveillance de ces formes esters, il pourrait être utile de s'intéresser aux formes acides associées. Comme indiqué précédemment, ces formes acides sont considérées dans les dossiers d'évaluation de l'EFSA comme des métabolites des formes esters. La liste des 5 formes acides du tableau 6 ne préjuge pas de la pertinence de la surveillance de ces métabolites : d'autres métabolites peuvent être référencés dans les dossiers d'évaluation au-delà de ces formes acides. Les critères de sélection de métabolites à surveiller ne sont pas du ressort de cette note. Cependant, à titre informatif, deux d'entre eux sont mis en avant dans le tableau 6 sur la base d'une exploitation des informations des dossiers d'évaluation (très faible persistance de la forme ester dans les sols, scénarios probables de contamination des eaux souterraines...) : il s'agit du Thifensulfuron et du Trinexapac.

A noter que la forme ester metsulfuron methyl est une substance active et également un métabolite de l'iodosulfuron methyl/iodosulfuron methyl sodium et de l'iodosulfuron.

- 9 sont des formes acides (ou alcool) potentiellement à considérer comme des métabolites de formes esters. Ces substances sont présentées dans le tableau 7 avec des commentaires sur leur référencement dans la BNVD (donc vente au niveau français) et sur la présence ou pas de données de surveillance dans la base ADES.

Code sandre	Nom	Commentaire
1141	2,4-D	Pas de formes esters référencées dans la BNVD mais 2 formes esters surveillées en plus de la forme acide 2,4 D (isopropyl et méthyl)
1125	Bromoxynil	Forme acide et ester octanoate référencées dans la BNVD et surveillées (aucune quantification pour la forme ester)
1480	Dicamba	Pas de forme ester référencée dans la BNVD et pas de forme ester surveillée
1169	Dichlorprop	Pas de forme ester référencée dans la BNVD et pas de forme ester surveillée (y compris sous les formes dichlorprop P)
1176	Dinoterbe	Pas de forme ester référencée dans la BNVD et pas de forme ester surveillée
1765	Fluroxypyr	Pas de forme ester référencée dans la BNVD / une forme ester surveillée (forme meptyl)
1212	2,4-MCPA	Pas de forme ester référencée dans la BNVD/ Forme ester butoyle, etexyl, ethyl, isoctyl, methyl surveillées (aucune quantification)
1708	Piclorame	Pas de forme ester référencée dans la BNVD et pas de forme ester surveillée
1288	Triclopyr	Pas de forme ester référencée dans la BNVD et pas de forme ester surveillée

Tableau 7: substances sous forme acide référencées dans l'arrêté surveillance

Sur la base des informations de la BNVD il ne semble donc pas qu'il y ait d'esters vendus au niveau national et pour lesquels seule la forme acide (métabolite) serait référencée dans l'arrêté surveillance (et donc pour lesquels on pourrait considérer qu'il y a un oubli de surveillance de la forme ester).

4.5 Formes acides référencées comme métabolites

Parmi toutes les substances étudiées dans cette note, il y a 14 substances sous forme acide (tableau 8), identifiées comme métabolites sur le site PPDB, pour lesquelles :

- au moins une forme ester est référencée dans la BNVD
- il n'existe pas de données de surveillance.

Cette note n'a pas vocation à identifier de façon méthodique les métabolites prioritaires à surveiller. Cependant, l'étude des dossiers d'évaluation de l'EFSA a montré que les substances dont les cellules sont grisées pouvaient être plus particulièrement d'intérêt (information de faible stabilité, référencement dans les formes à surveiller dans le dossier d'évaluation...).

Code sandre	Nom
-	Acibenzolar
-	Bensulfuron
5749	Carfentrazone
-	Clodinafop
-	Cyhalofop
6796/5691	Fenoxaprop-P /Fenoxaprop
-	Florpyrauxifen
5634	Fluazifop-P
8830	Halauxifen
-	Halosulfuron
-	Pyraflufen
-	Thiencarbazone
-	Tribenuron
6799	Triflusulfuron

Tableau 8: substances sous forme acide identifiées comme métabolite sur le site PPDB, référencées sous forme ester dans la BNVD et ne présentant pas de données de surveillance dans la base ADES

5. Synthèse

Cette note a permis de montrer que les formes esters ont, en grande majorité, une stabilité suffisante pour être considérées dans des listes de surveillance. En particulier, sur la base des rapports d'évaluation de l'EFSA, la pertinence de la présence de 5 formes esters de l'arrêté surveillance [8] a été validée (pas d'hydrolyse instantanée).

Les formes acides sont souvent à considérer comme des métabolites des formes esters, même si leur structure chimique est la structure qui porte « l'effet phytopharmaceutique ». Leur mise en surveillance devrait donc suivre les mêmes méthodologies, les mêmes critères de priorisation que la mise en surveillance des métabolites des substances actives hors esters. Il faut cependant prendre en compte le fait que ces « métabolites » peuvent parfois avoir une activité pesticide, entraînant le fait qu'ils devraient être considérés comme des « métabolites pertinents » dans le cadre du règlement CE 1107/2009 auxquels la valeur de 0,1µg/l est associée pour l'évaluation du risque en eau souterraine. En effet la Directive (UE) 2020/2184 du 16 décembre 2020 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine indique « qu'un métabolite de pesticide est jugé pertinent pour les eaux destinées à la consommation humaine s'il y a lieu de considérer qu'il possède des propriétés intrinsèques comparables à celles de la substance mère en ce qui concerne son activité cible pesticide ou qu'il fait peser (par lui-même ou par ses produits de transformation) un risque sanitaire pour les consommateurs ». Dans ce cas la valeur paramétrique de 0,1 µg/L est retenue.

Cette note n'a pas comme objectif de faire une sélection méthodique de métabolites à surveiller mais quelques formes acides (potentiellement d'intérêt pour la surveillance) sont mentionnées pour information, sur la base de données disponibles dans les dossiers d'homologation, notamment les formes :

- Thifensulfuron
- Trinexapac

dont les formes esters sont citées dans l'arrêté surveillance.

Les autres formes acides potentiellement d'intérêt pour la surveillance mises en évidence dans cette note sont les suivantes :

- Acibenzolar
- Florpyrauxifen (code sandre 8855 en cours de création)
- Halauxifen (code sandre 8830)
- Pyraflufen -
- Carfentrazone
- Clodinafop
- Cyhalofop
- Diclofop (code sandre 5501)
- Fenoxaprop (code sandre 5691)

6. Bibliographie

[1] Règlement (CE) N o 1107/2009 du Parlement Européen et du Conseil du 21 octobre 2009 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques et abrogeant les directives 79/117/CEE et 91/414/CEE du Conseil

[2] European Pesticide Database - <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/active-substances/?event=search.as>

[3] E-Phy - Le catalogue des produits phytopharmaceutiques et de leurs usages, des matières fertilisantes et des supports de culture autorisés en France (<https://ephy.anses.fr/>)

[4] ADES - Portail national d'accès aux données sur les eaux souterraines.
<https://ades.eaufrance.fr/>

[5] Alanwood Website - Compendium of Pesticide Common Names - Nomenclature data for over 1800 active ingredients of pesticides, plus indexes of common names, systematic names, molecular formulae and CAS Registry Numbers, and a classification of pesticides (<https://pesticidecompendium.bcpc.org/derivatives/index-derivatives-frame.html>)

[6] EFSA – European Food Safety Authority

[7] PPDB - Pesticide Properties Database (PPDB) website; a comprehensive source of data on pesticide chemical, physical and biological properties. The PPDB, and its two sister databases the Bio-Pesticides Database (BPDB) and the Veterinary Substances DataBase (VSDB), can be accessed via this website. The PPDB is also available via an IUPAC branded portal (<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>)

[8] Arrêté du 17 octobre 2018 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement

[9] BNVD - Banque Nationale des Ventes de produits phytopharmaceutiques par les Distributeurs agréés (<https://bnvd.ineris.fr/>)