



Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux : protection des utilisations de l'eau à des fins agricoles

DICLOFOP-MÉTHYL

Le diclofop-méthyl ($C_{16}H_{14}Cl_2O_4$) est un herbicide utilisé pour lutter contre les mauvaises herbes annuelles dans les cultures céréalières et dicotylédonées.

Le devenir et la persistance du diclofop-méthyl et du diclofop dans le sol pourraient dépendre d'importants mécanismes comme la dégradation chimique et biologique. Des pertes sont en outre attribuables au ruissellement, car le produit est fortement adsorbé aux particules de sol. Jusqu'à 15 % du diclofop-méthyl s'hydrolyse au moment de l'application et s'incorpore dans le sol, et jusqu'à 85 % du produit s'hydrolyse dans les 24 heures qui suivent l'épandage. Par la suite, la vitesse d'hydrolyse du diclofop-méthyl diminue (Smith, 1977; Martens, 1978). En laboratoire, une demi-vie de <3 jours a été mesurée pour des résidus de diclofop-méthyl (Wink et Luley, 1988). La dégradation du produit de l'hydrolyse, le diclofop, se fait surtout par décomposition biologique (Smith, 1979b). Dans des conditions aérobies, la demi-vie du diclofop dans le sol variait entre 6 et 38 jours. Dans des conditions anaérobies, la demi-vie s'établissait à 150 jours ou plus (Martens, 1978). Après un certain temps, la vitesse de biodégradation du diclofop se stabilise, les concentrations résiduelles étant apparemment liées à la matière organique du sol (Martens, 1978; Smith, 1979b).

Les résultats de plusieurs expériences en laboratoire montrent que la persistance du diclofop-méthyl est inversement proportionnelle à la température d'incubation, au pH et à la teneur en humidité du sol (Wu et Santelmann, 1976; Smith, 1977; Gaynor, 1984; Wink et Luley, 1988). Dans des conditions naturelles, une diminution de la persistance du diclofop-méthyl est vraisemblablement attribuable à des chutes de pluie à l'époque de l'application de l'herbicide (Gaynor, 1984).

La faible hydrosolubilité du diclofop-méthyl ($0,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à 20°C), sa faible mobilité dans les sols ($\log K_d = 2,77 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$) et son logarithme du coefficient de partage carbone-eau élevé ($\log K_{co} = 4,2 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$) indiquent que ce produit possède un pouvoir d'adsorption élevé. Des quantités de résidus liés, principalement du diclofop-méthyl ou du diclofop, correspondant à une fraction de 37 à 70 % du diclofop-méthyl appliqué à l'origine, ont été décelées à la suite d'échantillonnages menés dans le cadre

d'études en laboratoire et sur le terrain jusqu'à 5 mois après l'application. En règle générale, la quantité de résidus présents sous une forme inextractible augmente avec le temps après un épandage de diclofop-méthyl (Smith, 1979a, 1979b; Gaynor, 1984; Karanth et coll., 1984). Selon Smith (1979a), la quantité de résidus présents sous forme liée ne dépend ni de la teneur en argile ni de la teneur en matières organiques, mais varie probablement en fonction du pH, car celui-ci détermine l'état chimique, et donc le pouvoir d'adsorption, de l'acide produit. Les résidus inextractibles de diclofop sont généralement liés à la matière organique du sol, en particulier aux fractions des acides fulviques et humiques. Outre leur adsorption aux particules de sol, le diclofop-méthyl ou le diclofop peuvent se mêler à la biomasse microbienne du sol (Karanth et coll., 1984).

Dans des conditions naturelles, le diclofop-méthyl est considéré relativement peu volatil en raison de sa tension de vapeur faible à modérée (Grover, 1983). La disparition post-application du diclofop-méthyl attribuable à la volatilisation du produit à partir des afflorescences ou de la surface du sol a été jugée minime, voire inexistante (Smith et coll., 1986). Le diclofop-méthyl serait peu résistant à la décomposition par les rayons ultraviolets (WSSA, 1989).

En raison de la faible hydrosolubilité et du fort pouvoir d'adsorption du diclofop-méthyl aux particules de carbone organique et de sol, Grover (1983) a classé ce produit parmi les herbicides dont le pouvoir de lixiviation est faible ou nul. Lawrence et coll. (1991), qui ont utilisé un modèle d'aquifère de moyenne échelle pour étudier le transport et la dégradation du diclofop-méthyl, ont noté que le diclofop était transporté vers l'échantillonneur

Tableau 1. Recommandations pour la qualité des eaux établies pour le diclofop-méthyl aux fins de la protection des utilisations agricoles de l'eau (CCME, 1993a).

Utilisation	Recommandation ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Eau d'irrigation	0,18
Eau d'abreuvement du bétail	9*

*Recommandation provisoire.

situé à une profondeur de 8 cm immédiatement après l'application. Dans les échantillonneurs situés à de plus grandes profondeurs, soit 22 et 39 cm, le produit n'a été décelé qu'après une période d'environ 12 jours. La détection de diclofop dans l'échantillonneur situé à 54 cm de profondeur à peine 4 jours après l'épandage est probablement attribuable à la migration du produit selon des voies d'écoulement préférentielles. On a émis l'hypothèse qu'en l'absence de ces éventuelles voies d'écoulement préférentielles, l'herbicide n'aurait pas migré au-delà de l'échantillonneur situé à 39 cm de profondeur.

Pour de plus amples renseignements sur les usages, les concentrations dans l'environnement et les propriétés chimiques du diclofop-méthyl, consulter le feuillet d'information sur ce produit au chapitre 4 des *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement*.

Élaboration des recommandations pour la qualité des eaux

Les recommandations canadiennes pour la qualité des eaux établies pour le diclofop-méthyl aux fins de la protection des utilisations agricoles de l'eau ont été élaborées selon le protocole du CCME (CCME, 1993b).

Eau d'irrigation

Des études de toxicité menées en grande culture, dans des caissons atmosphériques, dans des serres et sur des plaques de gélose ont permis de constater que les semis des espèces non visées subissaient des effets létaux et sublétaux à des doses et à des concentrations dans l'eau de diclofop-méthyl d'à peine $0,036 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ et $0,34 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivement (Shimabukuro et coll., 1978; Hoppe, 1985).

L'action phytotoxique du diclofop serait responsable de l'inhibition de la division cellulaire et de l'élongation méristématique (Tomlin, 1994). La proximité du diclofop-méthyl appliqué des zones apicales et méristématiques des feuilles des plants d'avoine sensibles détermine en partie la mesure de l'inhibition de la croissance des pousses (Hoerauf et Shimabukuro, 1979). Une réduction de l'indice mitotique a été observée au niveau de l'apex des racines adventives du blé à une concentration de diclofop-méthyl de $510 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. On a émis l'hypothèse que le cycle cellulaire était interrompu à

un stade antérieur à la mitose (Morrison et coll., 1981). Une nécrose des zones méristématique et d'élongation des apex radiculaires de semis de maïs en germination a également été observée à des concentrations en diclofop-méthyl $>340 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Hoppe, 1980).

L'action inhibitrice du diclofop-méthyl sur la biosynthèse des acides gras à une concentration de $1700 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a été observée dans des études menées après l'incorporation de précurseurs de la synthèse lipidique marqués au carbone 14 dans les feuilles du blé et dans les parties radicales, les feuilles et les chloroplastes isolés du maïs (Hoppe, 1981, 1985; Hoppe et Zacher, 1982, 1985). Une CSEO de $170,6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a été déduite à partir de données sur la biosynthèse des stérols dans le maïs (Hoppe et Zacher, 1982), tandis qu'une CSEO de $102,36 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a été calculée à partir de données sur la croissance des racines du maïs (Hoppe, 1980). Hoppe (1985) a mesuré une DMEO fondée sur une réduction de la longueur moyenne des pousses de maïs (*Zea mays*) de $0,036 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$. Dans une étude menée en serre, une DMEO de $1,12 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ a été enregistrée pour le trèfle des prés (*Trifolium pratense*), une légumineuse. Les effets observés comprenaient une réduction de 6 % du poids sec des pousses, une diminution de 6 % de la hauteur des pousses et une réduction de 3 % du nombre de nodules radiculaires fixateurs d'azote 40 jours après le traitement (Peters et Zbiba, 1979).

On a calculé la dose acceptable (DA) ($\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ m.a.) pour le foin cultivé et les céréales ainsi que pour les autres cultures en divisant la moyenne géométrique de la DMEO et de la DSEO par un facteur d'incertitude de 10. On a ensuite divisé les DA par le taux annuel approximatif d'irrigation au Canada, qui est de $10^7 \text{ L}\cdot\text{ha}^{-1}$ par an, pour obtenir les CMATE. Parmi le groupe du foin cultivé et des céréales, l'espèce la plus sensible était le maïs, dont la DSEO et la DMEO s'établissaient à 0 et à $0,036 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ m.a. par an, respectivement, valeurs qui ont permis d'obtenir une CMATE de $0,18 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Hoppe, 1985). Parmi le groupe des autres cultures, l'espèce la plus sensible était le trèfle des prés, affichant une DSEO et une DMEO de 0 et de $1,12 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ m.a. par an, respectivement, valeurs qui ont produit une CMATE de $5,6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Peters et Zbiba, 1979). Les CMATE peuvent être considérées comme des recommandations pour chaque groupe de cultures. La recommandation canadienne générale pour la qualité des eaux établie pour le diclofop-méthyl dans l'eau d'irrigation aux fins de la protection de toutes les cultures est de $0,18 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (CCME, 1993a).

Eau d'abreuvement du bétail

Les DL₅₀ orales aiguës pour le rat varient entre 563 et 693 mg·kg⁻¹ (Williamson, 1984; Worthing et Walker, 1987). Chez les oiseaux, les DL₅₀ orales aiguës varient entre 4400 mg·kg⁻¹ pour le colin de Virginie (WSSA, 1989) et >10 000 mg·kg⁻¹ pour la caille du Japon (Worthing et Walker, 1987). Worthing et Walker (1987) ont mesuré des CSEO de 20 mg·kg⁻¹ (prise alimentaire) dans le cadre d'une étude de 2 ans sur le rat et de 8 mg·kg⁻¹ (prise alimentaire) au cours d'une étude de 15 mois sur le chien. Une étude sur la reproduction portant sur trois générations de rats a permis d'établir une CSEO de 30 mg·kg⁻¹ (concentration présumée dans les aliments) (WSSA, 1989). Aucun détail sur le protocole et les méthodes expérimentaux n'a été fourni pour ces études de toxicité chronique et aiguë.

Des mulots sylvestres (*Apodemus sylvaticus*) et des campagnols (*Clethrionomys glareolus*) auxquels on a administré du blé traité au diclofop-méthyl ont subi des effets biochimiques et histologiques liés à la dose alimentaire. Les mulots sylvestres ayant reçu des concentrations alimentaires de 200 mg·kg⁻¹ pendant des périodes de 1, 2 et 4 semaines affichaient une augmentation du poids relatif du foie (173 à 225 %), une augmentation du cytochrome P-450 hépatique (179 %) et une augmentation de la nitrophényl acétate estérase (NPAE) plasmatique (135 à 258 %). Des concentrations alimentaires de 500 et de 1000 mg·kg⁻¹ ont produit les mêmes effets de même qu'une augmentation de la taille des cellules hépatiques et des nécroses cellulaires et une perte de protéines cytoplasmiques dans chaque hépatocyte. Bien qu'une concentration alimentaire de 20 mg·kg⁻¹ puisse être considérée comme une CSEO, une légère augmentation de l'activité de la transaminase glutamo-oxaloacétique (TGO) a été observée à cette concentration (Westlake et coll., 1988).

Chez le campagnol, seules une augmentation du poids du foie (219 à 265 %) et une diminution de la NPAE hépatique (21 à 35 %) ont été observées à des concentrations de 200 et de 1000 mg·kg⁻¹ administrées pendant une période de 2 semaines. Une concentration de 200 mg·kg⁻¹ aurait toutefois des effets histologiques, notamment une augmentation de l'hypertrophie, de l'inflammation et des nécroses, plus prononcés sur le foie des campagnols que sur celui de la souris. La réaction inflammatoire observée dans le foie du campagnol serait plus marquée à 200 mg·kg⁻¹ qu'à 1000 mg·kg⁻¹, tandis qu'à la dose la plus élevée, une régénération des hépatocytes nécrotiques, une importante dégénération lipidique et une diminution des protéines cytoplasmiques

ont été enregistrées (Westlake et coll., 1988). Dans le cadre de cette même étude, des cailles du Japon ont été exposées à des doses alimentaires de 1000 mg·kg⁻¹ pendant 2 semaines et de 20 mg·kg⁻¹ pendant 8 semaines. Une baisse appréciable du cytochrome P-450 hépatique aurait été enregistrée, mais aucune donnée quantitative n'a été fournie à l'appui de cette observation. Les auteurs ont conclu que le diclofop-méthyl appliqué aux doses maximales recommandées ne présente pas de danger pour les petits mammifères et les espèces aviennes.

L'ensemble de données disponible n'était pas suffisant pour qu'il soit possible de déduire une recommandation relative à l'eau d'abreuvement du bétail. La recommandation existante pour l'eau potable, qui est de 9 µg·L⁻¹ (Santé Canada, 1996), a donc été retenue comme recommandation provisoire pour la qualité des eaux visant la protection de l'eau d'abreuvement du bétail (CCME, 1993a).

Références

- CCME (Conseil canadien des ministres de l'environnement) 1993a. Annexe XII — Recommandations pour la qualité des eaux au Canada : mise à jour (avril 1993), bromoxynil, dicamba et diclofop-méthyl, dans *Recommandations pour la qualité des eaux au Canada*, Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement. 1987. Préparée par le Groupe de travail sur les recommandations pour la qualité des eaux.
- . 1993b. Annexe XV — Méthode d'élaboration des recommandations pour la qualité des eaux : protection des utilisations agricoles (octobre 1993), dans *Recommandations pour la qualité des eaux au Canada*, Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement. 1987. Préparée par le Groupe de travail sur les recommandations pour la qualité des eaux. [Mise à jour et reprise avec de légères modifications de fond et d'autres au niveau de la forme dans *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement*, chapitre 5, Conseil canadien des ministres de l'environnement, 1999, Winnipeg.]
- Gaynor, J.D. 1984. Diclofop-méthyl persistence in southwestern Ontario soils and effect of pH on hydrolysis and persistence. *Rev. can. sci. sol.* 64:283–292.
- Grover, R. 1983. Transport of wild oat herbicides in the environment, dans *Wild Oat Symposium Proceedings*, A.E. Smith, éd.
- Hoerauf, R.A. et R.H. Shimabukuro. 1979. The response of resistant and susceptible plants to diclofop-méthyl. *Weed Res.* 19(5):293–300.
- Hoppe, H.H. 1980. Changes in membrane permeability, carbohydrate content, lipid content, and lipid composition in root tips from *Zea mays* after treatment with diclofop-méthyl. *Z. Pflanzenphysiol.* 100s:415–426.
- . 1981. Effect of diclofop-méthyl on protein nucleic acid and lipid biosynthesis in tips of radicles from *Zea mays*. *Z. Pflanzenphysiol.* 102s:189–197.
- . 1985. Differential effect of diclofop-méthyl on fatty acid biosynthesis in leaves of sensitive and tolerant plant species. *Pestic. Biochem. Physiol.* 23:297–308.
- Hoppe, H.H. et H. Zacher. 1982. Inhibition of fatty acid biosynthesis in tips of radicles from *Zea mays*. *Z. Pflanzenphysiol.* 106s:287–298.

- . 1985. Inhibition of fatty acid biosynthesis in isolated bean and maize chloroplasts by herbicidal phenoxy-phenoxypropionic acid derivatives and structurally related compounds. *Pestic. Biochem. Physiol.* 24:298–305.
- Karanth, N.G.K., J.P.E. Anderson et K.H. Domsch. 1984. Degradation of the herbicide diclofop-methyl in soil and influence of pesticide mixtures on its persistence. *J. Biosci.* 6(6): 829–837.
- Lawrence, J.R., M.J. Hendry, R.D. Robarts et D.E. Caldwell. 1991. Degradation and mobility of diclofop-methyl in a model groundwater system. S7N OW0. Final report to Pestfund for fiscal year 1990/1991. National Hydrology Research Institute et University of Saskatchewan, Department of Applied Microbiology and Food Science, Saskatoon, SK.
- Martens, R. 1978. Degradation of the herbicide (¹⁴C)-diclofop-methyl in soil under different conditions. *Pestic. Sci.* 9: 127–134.
- Morrison, I.N., M.G. Owino et E.H. Stobbe. 1981. Effects of diclofop on growth, mitotic index, and structure of wheat (*Triticum aestivum*) and wild oat (*Avena fatua*) adventitious roots. *Weed Sci.* 29: 426–432.
- Peters, E.J. et M.B. Zbiba. 1979. Effects of herbicides on nitrogen fixation of alfalfa (*Medicago sativa*) and red clover (*Trifolium pratense*). *Weed Sci.* 27(1):18–21.
- Santé Canada. 1996. Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada. 6^e éd. Préparées par le Sous-comité fédéral-provincial sur l'eau potable du Comité fédéral-provincial de l'hygiène du milieu et du travail.
- Shimabukuro, M.A., R.H. Shimabukuro, W.S. Nord et R.A. Hoerauf. 1978. Physiological effects of methyl 2-[4(2,4-dichloro-phenoxy) phenoxy] propanoate on oat, wild oat, and wheat. *Pestic. Biochem. Physiol.* 8:199–207.
- Smith, A.E. 1977. Degradation of the herbicide diclofop-methyl in prairie soils. *J. Agric. Food Chem.* 25: 893–898.
- . 1979a. Extraction of free and bound carboxylic acid residues from field soils treated with the herbicides benzoylprop-ethyl, diclofop-methyl, and flamprop-methyl. *J. Agric. Food Chem.* 27(2): 428–432.
- . 1979b. Transformation of (¹⁴C)-diclofop-methyl in small field plots. *J. Agric. Food Chem.* 27(6):1145–1148.
- Smith, A.E., R. Grover, A.J. Cessna, S.R. Shewchuk et J.H. Hunter. 1986. Fate of diclofop-methyl after application to a wheat field. *J. Environ. Qual.* 15(3): 234–238.
- Tomlin, C. (éd.). 1994. The pesticide manual: A world compendium. 10^e éd. (Incorporating the Agrochemicals handbook.) British Crop Protection Council et Royal Society of Chemistry, Thornton Heath, GB.
- Westlake, G.E., K.A. Tarrant et A.R. Hardy. 1988. Biochemical and histological effects of diclofop-methyl in mice and voles under laboratory conditions. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 40(1):153–158.
- Williamson, D.A. 1984. A preliminary investigation into the presence of agricultural pesticides in the LaSalle and Assiniboine Rivers, Manitoba, Canada. Water Standards and Studies Report #84-5. Environnement et sécurité et hygiène du travail Manitoba, Environmental Management Services Branch, Winnipeg.
- Wink, O. et U. Luley. 1988. Enantioselective transformation of the herbicides diclofop-methyl and fenoxaprop-ethyl in soil. *Pestic. Sci.* 22(1): 31–40.
- Worthing, C.R. et S.B. Walker (éd.). 1987. The pesticide manual: A world compendium. 8^e éd. British Crop Protection Council, Thornton Heath, GB.
- WSSA (Weed Science Society of America). 1989. Herbicide handbook. WSSA, Champaign, IL.
- Wu, C-H. et P.W. Santelmann. 1976. Phytotoxicity and soil activity of Hoe 23408. *Weed Sci.* 24(6):601–604.

Comment citer ce document :

Conseil canadien des ministres de l'environnement. 1999. Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux : protection des utilisations de l'eau à des fins agricoles — diclofop-méthyl, dans *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement*, 1999, Winnipeg, le Conseil.

Pour les questions de nature scientifique, veuillez contacter :

Environnement Canada
Division des recommandations et des normes
351, boul. St-Joseph
Hull (Québec) K1A 0H3
Téléphone : (819) 953-1550
Télécopieur : (819) 953-0461
Courrier électronique : ceqg-rcqe@ec.gc.ca
Adresse Internet : <http://www.ec.gc.ca>

Pour obtenir d'autres exemplaires de ce document, veuillez contacter :

Documents du CCME
a/s de Publications officielles du Manitoba
200, rue Vaughan
Winnipeg (Manitoba) R3C 1T5
Téléphone : (204) 945-4664
Télécopieur : (204) 945-7172
Courrier électronique : spccme@chc.gov.mb.ca