



Programme
des Nations Unies
pour l'environnement

UNEP(OCA)/MED WG.25/Inf.4
15 March 1991

FRANCAIS
Original: ANGLAIS

PLAN D'ACTION POUR LA MEDITERRANEE

Réunion conjointe du Comité scientifique et
technique et du Comité socio-économique

Athènes, 6 - 10 mai 1991

EVALUATION DE L'ETAT DE LA POLLUTION DE LA MER MEDITERRANEE
PAR LES COMPOSES ORGANOPHOSPHORES

En coopération avec:



FAO



OMS



AIEA

P N U E
Athènes, 1991

TABLE DES MATIERES

	<u>Page No.</u>
RESUME A L'INTENTION DES DECIDEURS	1
1. RAPPEL DES FAITS	2
2. GENERALITES SUR LES COMPOSES ORGANOPHOSPHORES	3
2.1 Chimie	3
2.2 Caractères physico-chimiques et comportement dans l'environnement	7
2.3 Méthodes d'analyse	10
3. METABOLISME ET TOXICITE	12
3.1 Métabolisme	12
3.2 Mode d'action	12
3.3 Manifestations toxiques	15
3.3.1 Chez l'homme et les autres mammifères	15
3.3.2 Dans les écosystèmes	17
3.4 Niveaux occasionnant des effets	18
3.4.1 En expérimentation animale	18
3.4.2 Chez l'homme	18
3.4.3 Dans les écosystèmes	19
4. PRODUCTION ET UTILISATION	24
5. COMPOSES ORGANOPHOSPHORES DANS LA ZONE DE LA MEDITERRANEE: APPORTS, NIVEAUX ET RISQUES	38
5.1 Sources, apports et niveaux en Méditerranée	38
5.2 Risques pour les biotes marins et pour l'homme	43
5.2.1 Biotes marins	43
5.2.2 Risque pour la santé humaine	43
6. REGLEMENTATIONS NATIONALES ET INTERNATIONALES EXISTANTES POUR LA PREVENTION DE LA POLLUTION MARINE PAR LES COMPOSES ORGANOPHOSPHORES	45
7. JUSTIFICATION SCIENTIFIQUE DE L'INSTAURATION DE MESURES DE LUTTE CONTRE LA POLLUTION MARINE DANS LA REGION MEDITERRANEENNE	48
8. REFERENCES	50

RESUME A L'INTENTION DES DECIDEURS

On désigne par composés organophosphorés un important groupe de composés organiques contenant du phosphore. La recherche de nouveaux composés a conduit à synthétiser plus de 50.000 composés organophosphorés et à homologuer 250 d'entre eux comme pesticides. En outre, un certain nombre de ces composés sont utilisés par l'industrie et sont connus comme non pesticides mais, en général, les composés couramment utilisés ne dépassent pas la centaine.

Les renseignements dont on dispose sur la production et l'utilisation des organophosphorés tant pesticides que non pesticides sont limités, fragmentaires et, dans certains cas, peu fiables. Sur la base des données restreintes reçues des pays méditerranéens, parmi les pesticides organophosphorés, le diméthoate, le chlorpyrifos, le malathion, le métamidophos, le phentoate, le dichlorvos, le fénitrothion et le parathion ont été le plus souvent utilisés au cours des dernières années. Le métidathion, le fenthion et le méthyl-azinphos sont parmi les autres composés importants à avoir été utilisés.

Bien que, dans de nombreux cas, ils soient considérés et traités comme un groupe, les composés organophosphorés possèdent des propriétés physiques et chimiques variables; par exemple, leur solubilité dans l'eau peut varier jusqu'à 10.000 fois. Toutefois, ils sont considérés dans l'ensemble comme des produits instables dans l'eau, mais certains d'entre eux peuvent présenter une très forte toxicité. Le niveau "dénué de tout effet observé" pour les crustacés, lesquels paraissent constituer le groupe de biotes marins le plus sensible aux composés organophosphorés, se situe bien au-dessous de 100 ng l^{-1} .

Les composés organophosphorés atteignent le milieu marin par les cours d'eau, l'atmosphère, le ruissellement sur les terres agricoles et à partir de sources industrielles ponctuelles. Les données concernant leurs niveaux dans le milieu marin méditerranéen sont très rares. Une étude MED POL a indiqué que les composés organophosphorés, tant pesticides que non pesticides, peuvent être décelés dans les estuaires et les zones cotières de la Méditerranée soumis à la pollution par ces composés. Quelques composés ont également été décelés dans le poisson. Mais, dans l'ensemble, ces concentrations sont plus faibles que celles relevées dans les réseaux d'eau douce.

Dans la plupart des pays, ces composés sont régis par la législation générale sur les pesticides et seul un très petit nombre de pays ont pris jusqu'ici des mesures spécifiques de lutte contre la pollution de l'eau par les composés organophosphorés, que ce soit sous forme de normes d'émission ou de critères de qualité de l'eau.

Il est généralement admis que, sur la base des renseignements disponibles, la consommation de produits comestibles de la mer ne fait pas courir de risques à la santé humaine et, par conséquent, des mesures spécifiques ne se justifient pas au stade actuel.

En ce qui concerne les écosystèmes aquatiques, il est évident que les écosystèmes d'eau douce sont exposés à un plus gros risque que les écosystèmes marins. Cependant, eu égard aux doutes suscités par une confiance excessive en des tests de toxicité portant sur une seule espèce, eu égard aussi au manque de données sur les biotopes et sur le comportement des composés organophosphorés dans le milieu marin, il est probable que les incidences potentielles sur les écosystèmes marins ont été largement sous-estimées et que, en conséquence, le principe de l'approche de précaution pourrait être suivi.

1. RAPPEL DES FAITS

Aux termes du Protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique (Protocole tellurique), les Parties contractantes prennent toutes mesures appropriées pour prévenir, réduire, combattre et maîtriser la pollution dans la zone de la mer Méditerranée due aux déversements par les fleuves, les établissements côtiers ou les émissaires, ou émanant de toute autre source terrestre située sur leur territoire.

L'article 5 dudit Protocole stipule que:

- Les Parties s'engagent à éliminer la pollution d'origine tellurique de la zone du Protocole par les substances énumérées à l'annexe I du présent Protocole.
- A cette fin, elles élaborent et mettent en oeuvre, conjointement ou individuellement selon le cas, les programmes et mesures nécessaires.
- Ces programmes et mesures comprennent notamment des normes communes d'émission et des normes d'usage.

Les composés organophosphorés et substances qui peuvent donner naissance à de tels composés dans le milieu marin (à l'exception de ceux qui sont biologiquement inoffensifs ou qui se transforment rapidement en substances biologiquement inoffensives) sont inclus dans l'annexe I au susdit Protocole.

La réunion d'experts pour l'application technique du Protocole tellurique (décembre 1985) a proposé que les mesures à recommander aux Parties contractantes pour chaque groupe de substances devraient se fonder sur un "document d'évaluation" établi par le secrétariat. Selon cette proposition, qui a été adoptée par la Cinquième réunion ordinaire des Parties contractantes à la Convention de Barcelone (septembre 1987), ces documents d'évaluation devaient notamment comporter des chapitres consacrés aux:

- sources, points d'entrée et quantités de polluants pour les rejets industriels, municipaux et autres atteignant la Méditerranée;
- niveaux de pollution;
- effets de la pollution;
- mesures légales, administratives et techniques existant aux niveaux national et international.

Préalablement à l'élaboration du présent document d'évaluation, une réunion spéciale restreinte sur les composés organophosphorés s'est tenue à Athènes en novembre 1987 (FAO/PNU/E/AIEA/OMS, 1987). La réunion est convenue d'une ébauche annotée du document d'évaluation et elle a recommandé le lancement d'une étude pilote de surveillance continue afin de recueillir des données pertinentes dans la région méditerranéenne. L'étude était centrée sur 4 composés pesticides et 2

composés non pesticides, lesquels ont tous servi d'exemples types tout au long du document d'évaluation. Les résultats de l'étude sont à consulter dans le document FIR/MEDPOL/OP/5 (FAO/UNEP/IAEA/WHO, 1989). En outre, l'Unité de coordination a compilé 870 références bibliographiques sur la pollution aquatique par les composés organophosphorés et les a publiés au titre de n°44 de la Série des rapports techniques du PAM (PNUE, 1990).

En 1989, le document UNEP(OCA)/MED WG.12/4 a été établi par le Secrétariat avec l'aide de consultants et en étroite coopération avec la FAO, l'OMS et l'AIEA, et il a été examiné par une réunion spéciale d'experts (Athènes 7 - 8 mars 1990), puis soumis à la réunion conjointe du Comité scientifique et technique et du Comité socio-économique (Athènes, 28 mai-1er juin 1990). Dans ce document on évaluait les renseignements sur la contamination du milieu marin par les composés organophosphorés, les incidences de cette contamination sur le plan économique et sur celui de la santé humaine, et on formulait des recommandations aux Parties Contractantes en prenant également en considération les résultats de l'étude pilote de surveillance continue.

La réunion conjointe a pris note du projet de recommandations figurant dans le document, exprimant notamment la difficulté de réunir des données fiables, continues et pertinentes sur les quantités de composés organophosphorés produites et consommées ainsi que sur leurs niveaux de concentration dans les milieux, leur devenir et leurs effets, et elle est convenue que les Parties contractantes ne devraient ménager aucun effort pour communiquer au Secrétariat d'ici à la fin de septembre 1990: i) les quantités de composés organophosphorés produites et consommées dans chaque pays, ii) les mesures législatives et administratives actuelles adoptées au niveau national pour combattre la pollution par les composés organophosphorés et iii) les données disponibles sur les effets et les niveaux des composés organophosphorés dans les eaux côtières et estuariennes de la mer Méditerranée.

Sur la base des renseignements précités, le Secrétariat pourrait alors proposer, si nécessaire, de nouvelles recommandations qui seraient présentées à la prochaine réunion conjointe des Comités de 1991 et, si elles étaient approuvées, seraient transmises aux Parties contractantes pour adoption.

Le présent document constitue une version actualisée du document UNEP(OCA)/MED WG.12/4 et il comprend les renseignements reçus des Parties contractantes avant la fin de février 1991.

2. GENERALITES SUR LES COMPOSES ORGANOPHOSPHORES

2.1 Chimie

Le composé de base pour la synthèse des composés organophosphorés est la phosphine (PH_3) qui est alkylée ou arylée en R_2PH ou R_3P . L'oxydation des phosphines donne des oxydes de phosphine, $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$, R_3PO , et la conversion de la liaison C-P en liaison C-O-P donne des phosphites, RO_3P . La combinaison de ces deux étapes aboutit à la formation de phosphinate-esters, $\text{R}_2(\text{RO})\text{P}(\text{O})$, de phosphonite-esters, $\text{R}(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})$, et de phosphate-esters, $(\text{RO})_3\text{P}(\text{O})$. Les chaînes latérales peuvent être halogénées, avec substitution de l'oxygène par un soufre ou parfois par un azote. Au sein de l'important groupe des organophosphorés, les esters, et notamment les phosphate-esters, revêtent la plus grande importance.

Les composés organophosphorés et leurs dérivés peuvent être répartis dans les catégories ci-après en fonction de leur utilisation:

- (a) utilisation industrielle:
 - produits ignifuges, plastifiants, solvants, agents antimousse, fluides hydrauliques industriels, lubrifiants, dispersants, détergents;
- (b) pesticides:
 - insecticides, acaricides, nématocides, agents antihelminthiques, fongicides, herbicides.

Dans la plupart des phosphate-esters fabriqués pour usage industriel, les radicaux organiques entrent dans les catégories suivantes:

- (a) triaryl phosphates - soit trois groupements aryles identiques (crésyle, phényle), soit deux groupements phényles et un autre groupement aryle (par ex., monocrésyl diphényl phosphate);
- (b) aryl-alkyl phosphates - soit deux groupements alkyles et un groupement phényle (par ex., dibutyl phényl phosphate) soit un groupement alkyle et deux groupements aryles (par ex., 2-éthylhexyl diphényl phosphate);
- (c) trialkyl phosphates - soit trois groupements alkyles identiques (par ex., tritributyl phosphate);
- (d) trihaloalkyl phosphates - soit trois groupements alkyles halogénés identiques (par ex., tris 2-chloropropyl phosphate).

Comme le comportement biologique et environnemental peut être altéré par des modifications structurales autour du phosphore central, la recherche de composés organophosphorés susceptibles de répondre à un besoin particulier de stabilité et de sélectivité a conduit à synthétiser plus de 50.000 composés organophosphorés et à en homologuer 250 comme pesticides (Hutson et Roberts, 1985). Les 100 composés les plus fréquemment utilisés ont fait l'objet d'une analyse par l'OMS (WHO, 1986). Le tableau I offre une liste des principaux composés organophosphorés actuellement fabriqués et utilisés. Bien que, dans la plupart des pesticides, deux des radicaux organiques soient méthyles ou éthyles, le troisième radical est différent dans presque chacun d'eux. Ainsi, ce troisième radical peut être un groupement alkyle plus long, un dérivé alkyle, un groupement aryle, la combinaison des deux, un cycle soufré ou azoté. La liaison R-O-P est souvent remplacée par la liaison R-S-P et, dans quelques cas, par la liaison R-N-P. Dans le premier composé organophosphoré synthétisé en 1944, la liaison P=O était remplacée par la liaison R=S. La majorité des pesticides organophosphorés répondent aux formules reproduites sur le tableau II.

D'autres structures ne figurant pas sur le tableau II sont les diphosphate-esters et les phosphoroamidates. Les diphosphate-esters se composent de deux portions de molécule de composés organophosphorés identiques (phosphorothionate) qui sont liées soit par un oxygène (sulfotep), soit par un radical organique intercalé entre deux oxygènes (téméphos), soit par un soufre (dioxathione, éthione). Dans les phosphoroamidates, une seule (fénamiphos) ou plusieurs (triamiphos) valences sont occupées par un azote.

Tableau I

Composés organophosphorés actuellement fabriqués et utilisés

A. Pesticides

- | | |
|--------------------------|---------------------|
| - acéphate | - méthamidophos |
| - éthyl-azinphos | - méthidathion |
| - méthyl-azinphos | - mévinphos |
| - bromophoros | - monocrotopos |
| - éthyl-bromophoros | - naled |
| - carbophénothion | - ométhoate |
| - chlorpyrifos | - méthyl-oxydéméton |
| - chlorfenvinphos | - éthyl-parathion |
| - chlorthion | - méthyl-parathion |
| - coumaphos | - phenthoate |
| - déméton | - phorate |
| - méthyl-S-déméton | - phosalone |
| - méthylsulfon-S-déméton | - phosmet |
| - dialifor | - phosphamidon |
| - diazinon | - phoxim |
| - dichlorvos | - éthyl-pirimiphos |
| - dicrotopos | - méthyl-pirimiphos |
| - diméthoate | - prothoate |
| - dioxathion | - pyrazophos |
| - disulfoton | - ronnel |
| - éthion | - sulfotepp |
| - fensulfothion | - téméphos |
| - fenthion | - tétrachlorvinphos |
| - fénitrothion | - thiométon |
| - fonofos | - triamiphos |
| - formothion | - triazophos |
| - leptophos | - trichlorfon |
| - malathion | - vamidothion |
| - amidithion | - zinophos |

B. Non pesticides

- dibutyl phényl phosphate
- crésyl diphényl phosphate
- cumylphényl diphényl phosphate
- 2-éthylhexyl diphényl phosphate
- isodécyl diphényl phosphate
- isopropylphényldiphényl phosphate
- tributyl phosphate
- tricrésyl phosphate
- triphényl phosphate
- tris (2-chloroéthyl) phosphate
- tris (2-chloropropyl) phosphate
- tris (1,3-dichloropropyl) phosphate
- tris (2-éthylhexyl) phosphate

Tableau II

Structures chimiques des pesticides organophosphorés,
(Compilé d'après OMS, 1986). R indique les deux radicaux
alkyles, R' une différence par rapport à R, et X
le troisième radical (dit substitutif).

Groupe phosphoré	Structure schématique	Désignation commune ou autre
Phosphate	$\begin{array}{c} O \\ \\ (R-O)_2-P-O-X \end{array}$	chlorfenvinphos, crotoxyphos, dichlorvos, dicrotophos, heptenphos, mévinphos, monocrotophos, naled, phosphamidon, TEPP, tétrachlorvinphos, triazophos
Phosphorothioate S-phosphoryle	$\begin{array}{c} S \\ \\ (R-O)_2-P-O-X \end{array}$	azothoate, bromophos, éthyl-bromophos, chloropyriphos, méthyl-chloropyriphos, coumaphos, diazinon, dichlofenthion, fenchlorphos, fénitrothion, fenthion parathion, méthyl-parathion, pyrazophos, éthyl-pyrimiphos, méthyl-pyrimiphos, thionazine
O-alkyle	$\begin{array}{c} O \\ \\ (R-O)_2-P-S-X \end{array}$	amiton, déméton-S-méthyl, ométhoate, oxydémeton-méthyl, phoxim, vamidothion
S-alkyle	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-S \backslash P-O-X \\ R'-O / \end{array}$	profénofos, trifénofos
Phosphorodithioate O-alkyle	$\begin{array}{c} S \\ \\ (R-O)_2-P-O-X \end{array}$	amidithion, éthyl-azinphos, méthyl-azinphos, diméthoate, disulfoton, formothion, malathion, mécarbam, ménazon, méthidathion, morphothion, plenthoate, phorate, phosalone, phosmet, prothoate, thiométon
S-alkyle	$\begin{array}{c} S \\ \\ R-S \backslash P-O-X \\ R'-O / \end{array}$	prothiofos, sulprofos
Phosphonothioate	$\begin{array}{c} S \\ \\ R-O \backslash P-O-X \\ R'-O / \end{array}$	EPN, trichlornat, leptophos

2.2 Caractères physico-chimiques et comportement dans l'environnement

Le tableau III indique les propriétés physico-chimiques de six pesticides organophosphorés. Les poids moléculaires des six composés de ce tableau se situent dans une gamme étroite, mais pour l'ensemble des composés organophosphorés l'intervalle de variation est plus étendu. Il s'échelonne de 213 à 466 pour les pesticides et de 140 (triméthyl phosphate) à 518 (3,5,5-triméthylhexyl) pour d'autres composés. A l'exception du tributylphosphate (TBP), les composés organophosphorés ont une tension de vapeur relativement faible et leur déperdition par volatilisation à partir de l'eau est minime. La constante de Henry élevée (soit le rapport des concentrations molaires dans les phase liquide et vapeur à l'équilibre) du tributylphosphate est l'indice de sa volatilisation relativement élevée à partir de l'eau.

La solubilité des composés organophosphorés dans l'eau fait apparaître d'importantes variations. Ainsi, les alkylphosphate-esters à usage industriel sont solubles tandis que les tricrésylphosphates sont pratiquement insolubles dans l'eau. La solubilité des pesticides dans l'eau révèle des variations analogues, de 0,4 mg l⁻¹ pour le chlorpyrifos à 4.000 mg l⁻¹ pour le vamidithion. L'acéphate, qui est extrêmement soluble dans l'eau avec une concentration de saturation de 67%, constitue une exception.

Le coefficient de partition octanol/eau ($\log K_{ow} = P_{ow}$) est habituellement inférieur à 3-4 (Bowman et Sans, 1983). Comme les composés organophosphorés ont des poids moléculaires inférieurs à 600, l'effet de la lipophilicité sur la bioconcentration n'est pas limité par le poids moléculaire. Toutefois, si on les compare avec les composés organochlorés d'une lipophilicité analogue, les composés organophosphorés ont un potentiel de bioconcentration plus faible dans les organismes aquatiques (Saeger et al., 1979). On l'attribue à leur relative instabilité dans l'eau et les organismes en raison de mécanismes d'hydrolyse et de clivage des esters. La figure 1 illustre la disparition assez rapide du méthyl-parathion d'un étang, et la figure 2 la disparition de quatre arylphosphates d'une eau fluviale. La figure 3 donne le schéma de biodégradation du parathion dans divers biotes. Toutefois, pour le parathion, Jones et Zabel (1989) soutiennent avoir obtenu un facteur de bioconcentration de 335 pour un poisson non spécifié dans un écosystème modèle.

L'importance des facteurs biologiques a été démontrée par la différence de persistance du parathion dans les eaux biotiques et abiotiques. La demi-vie du parathion est généralement de quelques jours, mais dans les eaux abiotiques on n'a pas observé de décomposition notable dans un délai de 40 jours (Fisher et Lohner, 1987). La fixation par les végétaux et les particules est un processus important qui limite la quantité de composés organophosphorés disponible pour absorption par le poisson (Huston et Roberts, 1985).

Le comportement des composés organophosphorés dans l'environnement a été évalué par Mackay et al. (1985) à l'aide d'un modèle de fugacité (pression partielle du soluté).

Tableau III

Propriétés physico-chimiques de six composés organophosphorés majeurs.

	Ethyl-parathion	Méthyl-parathion	Fénitrothion	Malathion	TBP	TCEP
Poids moléculaire	291,3	263,2	277,2	330,4	266,3	285,5
Point d'ébullition (°C)	150 à 0,6mmHg	154 à 1mmHg	140 à 0,1mmHg	156 à 0,7mmHg	292 à 760mmHg	214 à 25mmHg
Point de fusion (°C)	6	35-38	0,3	2,85	-80	-55
Tension de vapeur (mmHg/°C)	3,8-6,0X10 ⁻⁶ à 20°C	9,7-11,2X10 ⁻⁶ à 20°C	5,4X10 ⁻⁵ à 20°C	1,2X10 ⁻⁴ à 20°C	127 à 177°C	0,5 à 145°C
Constante de Henry (mmHg/ppm à 25°C)	2,52X10 ⁻⁷	1,0X10 ⁻⁷	9,3X10 ⁻⁷	8,62X10 ⁻⁷	7,08X10 ⁻²	4,82X10 ⁻⁷
Solubilité dans l'eau (mg l ⁻¹)	24 à 25°C	55-60 à 25°C	30 à 20°C	145 à 25°C	280 à 25°C	7000 à 25°C
Poids spécifique	1,265 à 25°C	1,358 à 20°	1,3227 à 25°C	1,23 à 25°C	0,98	1,4 - 2,2
Log Kow	3,8	2-3,4	2,3-3,3	2,9	4	1,5
Log Koc (coefficient de sorption carbone eau)	2,8	3,3	2,8		3,5	2,2
Persistance (demi-vie dans l'eau à pH7 en jours à la température ambiante)	2-8	2-4	1-2	2-8	6	24

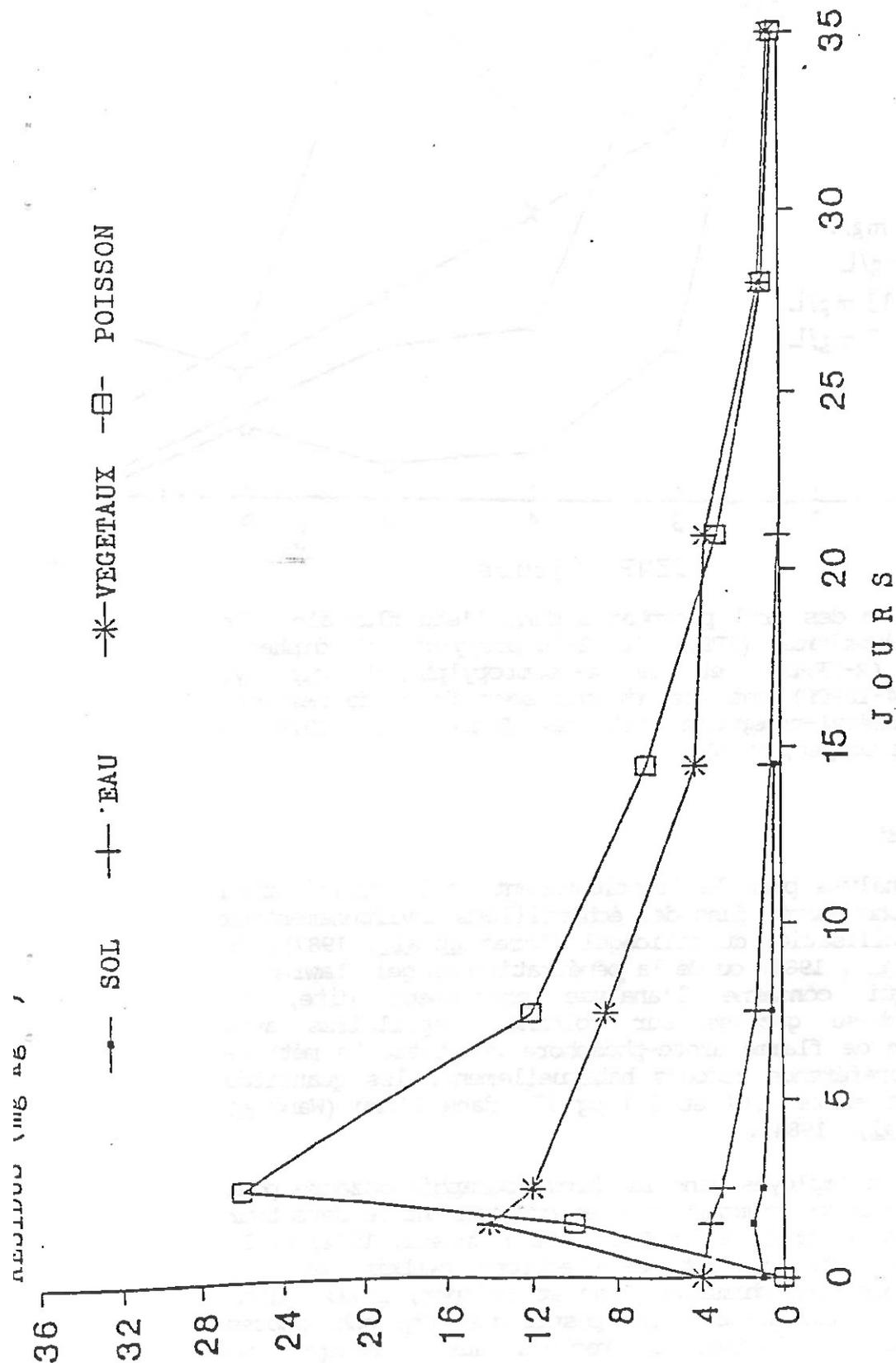


Fig. 1 Persistance du méthyl-parathion dans un étang à carpes (d'après Sabbarhawi et Belsare, 1986)

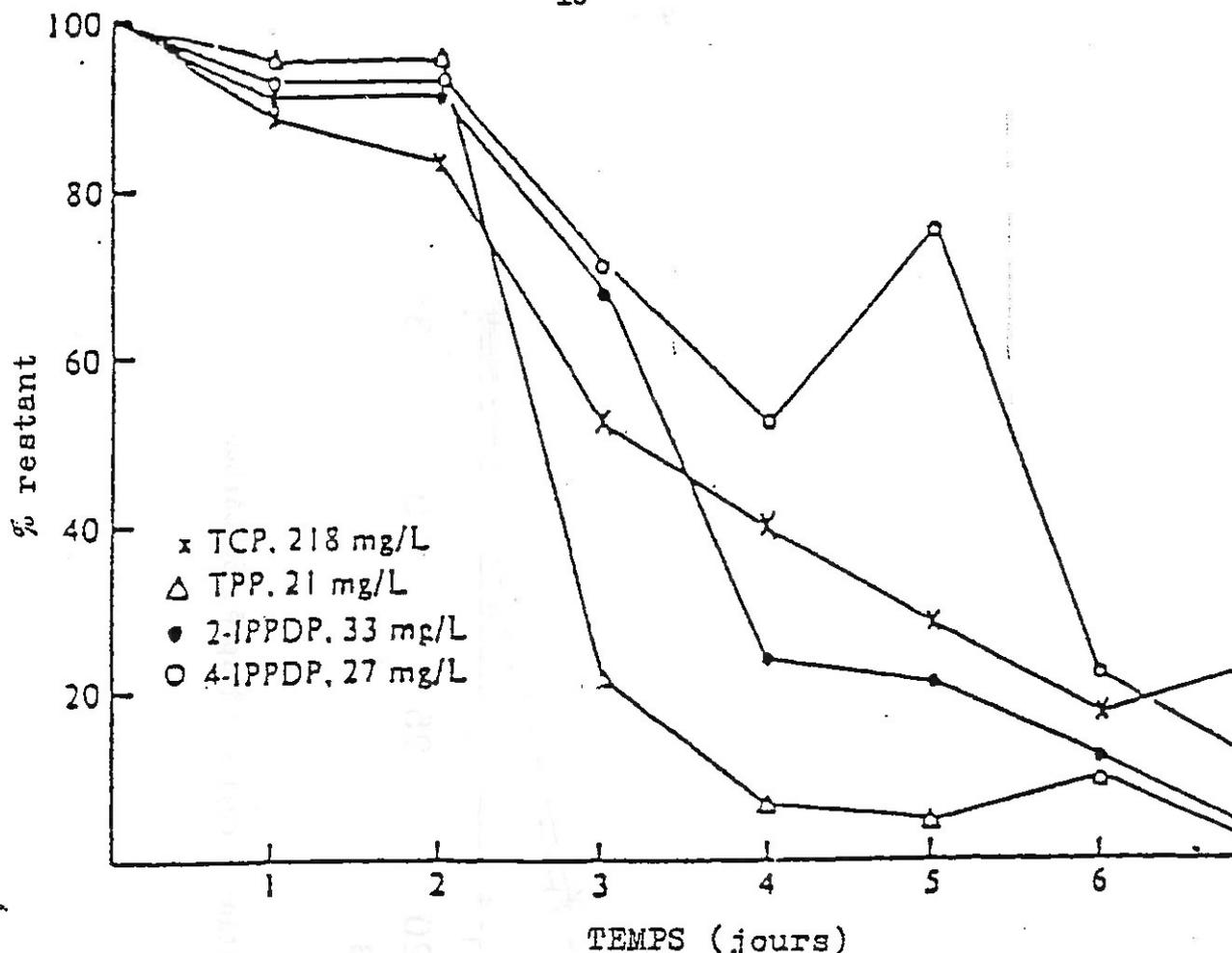


Fig. 2 Biodégradation des aryl phosphates dans l'eau fluviale. Le triphényl phosphate (TPP), le 2-isopropylphényl diphényl phosphate (2-IPPDP) et le 4-isopropylphényl diphényl phosphate (4-IPPDP) ont été ajoutés sous forme de mélange. TCP = tricrésyl-phosphate (d'après Latourette, 1979 in Boethling et Cooper, 1985).

2.3 Méthodes d'analyse

Les méthodes d'analyse pour le fractionnement et la purification des pesticides organophosphorés dans des échantillons environnementaux réels comprennent l'utilisation du silicagel (Lores et al., 1987), du Florisil (Neicheva et al., 1988) ou de la pénétration en gel (Lawrence, 1987). En ce qui concerne l'analyse proprement dite, la chromatographie en phase gazeuse sur colonnes capillaires avec détecteur à ionisation de flamme azote-phosphore constitue la méthode à laquelle on a de préférence recours habituellement, les quantités détectables se situant entre 0,01 et 0,1 $\mu\text{g l}^{-1}$ dans l'eau (Wang et al., 1987, Leistra et al., 1984).

D'autres détecteurs employés dans la chromatographie gazeuse pour la détermination des composés organophosphorés comprennent le détecteur à photométrie de flamme (Prinsloo et De Beer, 1985; Onuska, 1984) ou la spectrométrie de masse dans l'impact des électrons (Wilkins et al., 1985) ou le mode à ionisation chimique (Stan et Kellner, 1982; Cairns et al., 1985). Etant donné que certains pesticides organophosphorés sont thermolabiles et/ou polaires, le recours aux techniques de chromatographie en phase liquide est à conseiller, en utilisant un

détecteur soit à UV (Osselton et Shelling, 1986), soit à dispositif à diode (Greve et Goewie, 1985), soit à ampérométrie réductrice (Clark et al., 1985), soit à spectrométrie de masse (Barceló et al., 1987; Farran et al., 1988; Barceló et al., 1988). Récemment, il a été publié une synthèse sur l'emploi de la chromatographie liquide dans l'analyse des pesticides (Barceló et al. 1988a).

La détection par spectrométrie de masse couplée à la chromatographie gazeuse a été récemment appliquée à la détermination des trialkyl et triaryl phosphates, y compris le tris-2-chloroéthyl phosphate (Cairns et al., 1983; D'Agostino et Provost, 1986; Barceló, 1988).

3. METABOLISME ET TOXICITE

3.1 Métabolisme

Les composés organophosphorés subissent une transformation métabolique dans les systèmes biologiques. Certaines de ces transformations convertissent un composé inactif en un composé actif, d'autres ont l'effet inverse. Dans le cas du parathion, sa toxicité est renforcée par l'oxydation métabolique en diéthyl 4-nitrophényl phosphate. Toute transformation métabolique qui rend la structure des insecticides organophosphorés plus proche de celle des triesters organophosphorés accroît la capacité d'inhiber l'acétylcholinestérase et convertit un proinsecticide en un insecticide actif. Les réactions d'activation comprennent (Hutson et Roberts, 1985):

- (a) désulfuration oxydative d'un groupement thiophosphoryle (conversion de P=S du parathion en P=O du paraoxon);
- (b) oxydation du thioéther en sulfoxyde ou sulfone (conversion de C-S-C en C-S(=O) ou C-S(=O)₂-C du fenthion ou du disulfoton);
- (c) oxydation du S-alkyle (conversion de P-S-R en P-S(=O)-C du métamidophos ou en P-S(=O)₂-R du profénofos);
- (d) N-déméthylation oxydative (conversion de (N-R₃)₂ en NH-R₃ du dicrotophos ou phosphamidon).

Les réactions de désactivation comprennent (Hutson et Roberts, 1985):

- (a) élimination hydrolytique du radical X (groupement substitutif), le plus souvent désarylation;
- (b) désarylation glutathion-dépendante;
- (c) désalkylation glutathion-dépendante;
- (d) désalkylation oxydative.

3.2 Mode d'action

La conversion hydrolytique d'un triester en diester par l'acétylcholinestérase (AChE) représente l'étape la plus importante dans la toxicologie des composés organophosphorés car cette réaction de

détoxification est associée à la toxification de l'acétylcholine. Les rôles physiologiques de l'acétylcholine et de l'acétylcholinestérase sont étroitement liés. L'acétylcholine est un médiateur des influx nerveux au niveau des synapses cholinergiques et AChE prévient l'accumulation de concentrations toxiques d'acétylcholine grâce à l'hydrolyse de l'acétylcholine libérée en choline et en acétate. L'inhibition de AChE est associée aux effets cliniques les plus importants, mais on connaît également un certain nombre d'autres enzymes qui sont phosphorylées. Elles comprennent: la phosphatase, les aliestérases, les lipases, la trypsine, la chromotrypsine, la succinoxydase et la déshydrogénase. Si ces interactions n'entraînent aucun effet clinique marqué chez l'homme, les incidences possibles de réactions similaires avec les systèmes enzymatiques d'organismes de l'environnement plus général restent à élucider. La figure 4 présente les réactions enzymatiques avec a) un substrat b) un organophosphate et c) un organophosphinate protecteur. Dans le premier cas, la libération de l'enzyme libre n'est pas inhibée et pour de bons substrats (l'acétylcholine pour AChE et le phényl valérate pour NTE) le cycle peut se répéter jusqu'à 10.000 fois par minute. Dans le deuxième cas, il se produit une inhibition et le cycle se poursuit à un rythme négligeable à moins d'être aidé par des réactivateurs nucléophiles. L'hydrolyse du diester ne laisse qu'un résidu acide chargé négativement. Ce processus, appelé vieillissement, est une transformation chimique et peut être surveillé sur le plan enzymatique (perte, en fonction du temps, de l'aptitude à répondre aux réactivateurs). Les taux de vieillissement des estérases inhibées par des organophosphates dépendent à la fois de l'organophosphate et de l'enzyme concernés mais, pour les estérases, le groupement R est libéré dans le milieu. Cependant, pour NTE, le vieillissement implique le transfert intra-moléculaire de R à un site secondaire (couramment appelé site Z) sur la molécule de NTE. La présence dans NTE inhibée d'une liaison résiduelle hydrolysable (comme P-O-C provenant de phosphates ou phosphonates ou bien P-NH-C provenant de phosphoramidates) est manifestement nécessaire pour que le vieillissement se produise et elle s'est avérée être une exigence absolue pour les organophosphate-esters responsables de neuropathies. Le mécanisme moléculaire intime du vieillissement n'est pas connu et pourrait être plus complexe qu'une simple hydrolyse; le taux de vieillissement dépend de facteurs stéréochimiques mais il est très élevé ($t_{1/2} = 1-4$ mn) pour de simples diakyl phosphates (Gallo et Lawryk, 1991).

Le mode d'action est le même dans différents embranchements animaux, bien qu'au sein d'une même classe (comme les poissons) il y ait d'importantes différences, selon les espèces, dans l'hydrolyse des composés organophosphorés (Hutson et Roberts, 1985).

Outre l'acétylcholinestérase, les composés organophosphorés peuvent inhiber la pseudocholinestérase, la carboxylestérase et diverses autres estérases, parmi lesquelles la NTE ("Neuropathy Target Esterase" ou estérase à visée neuropathique). La réaction des composés organophosphorés avec l'acétylcholinestérase et la NTE n'est pas différente; la différence est dans le résultat.

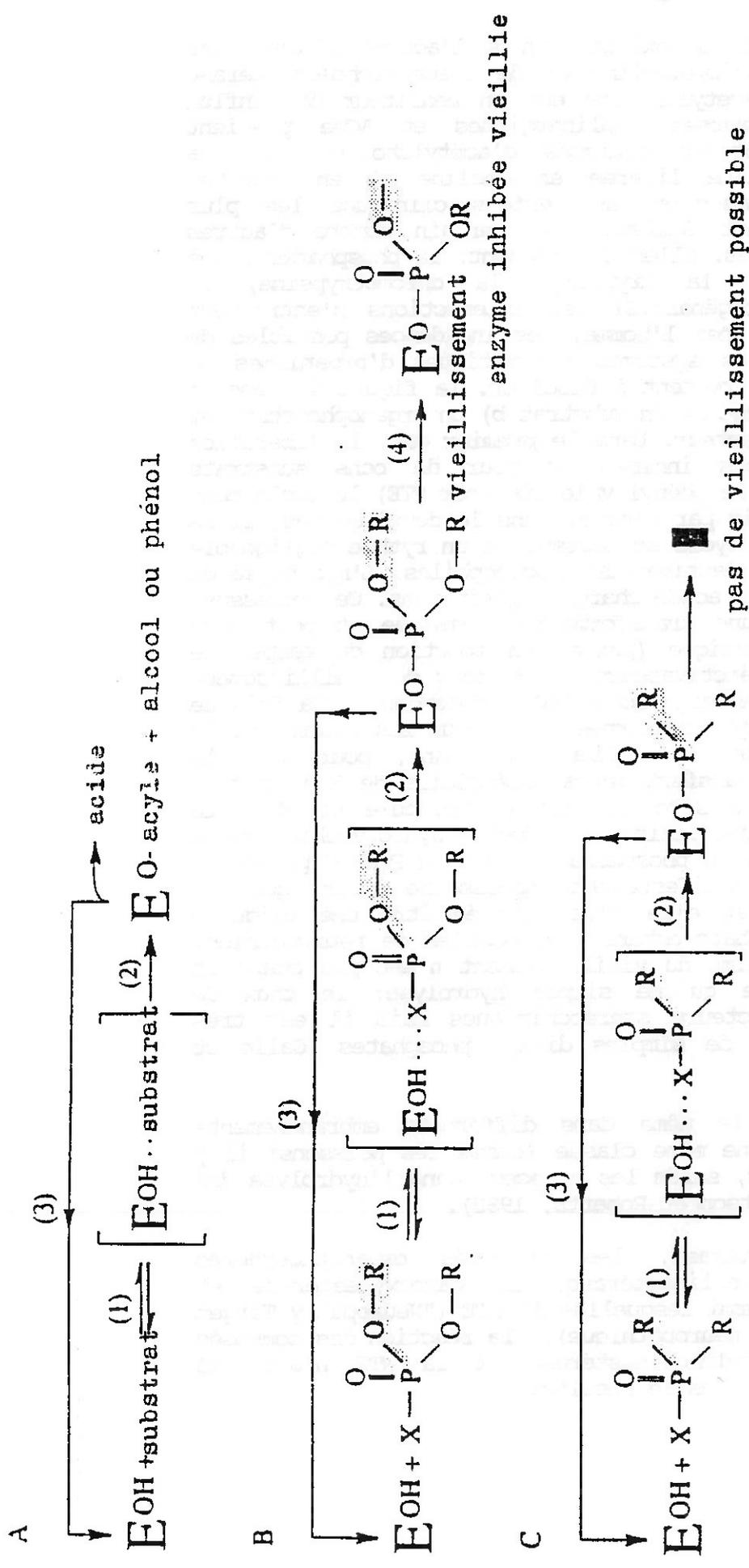


Fig. 4 Etapes de la réaction mettant en jeu une bêta-estérase typique (sérine-hydrolase sensible aux organophosphates). A. Réaction avec un substrat. (1) est la formation réversible d'un complexe de Michaelis. (2) est la formation d'une acyl-enzyme et d'un produit. (3) est la libération de l'autre produit et de l'enzyme libre pour la répétition du cycle. B. Réaction avec un organophosphate. Les réactions (1)-(3) sont analogues à celles de A sauf que, pour la plupart des organophosphates, (3) se poursuit à un rythme négligeable à moins d'être aidé par des réactifs nucléophiles. La réaction (4) est une transformation chimique que l'on peut surveiller sur le plan enzymatique comme "vieillesse" (perte, en fonction du temps, de l'aptitude à répondre aux réactifs). C. Réaction avec un organophosphate protecteur. Les réactions (1)-(3) se produisent mais le vieillissement / réaction (4) ne peut avoir lieu car les liaisons R-P résiduelles de l'estérase inhibée ne sont pas hydrolysables (d'après Gallo et Lawryk, 1991).

3.3 Manifestations toxiques

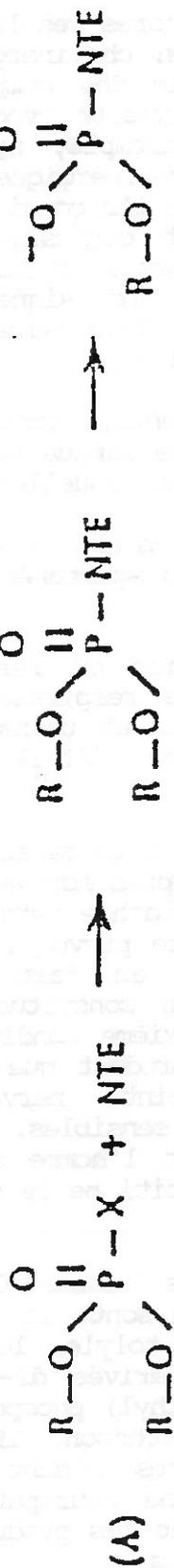
3.3.1 Chez l'homme et les autres mammifères

Les effets toxiques aigus des composés organophosphorés résultent, dans toutes les espèces mammifères, d'une stimulation cholinergique excessive. Chez les patients ayant ingéré ou inhalé des composés organophosphorés, les signes et symptômes aigus de toxicité évoquent les effets cholinergiques de la muscaridine (par exemple, myosis extrême, hypersécrétions bronchiques) ou les effets cholinergiques de la nicotine (comme la fasciculation musculaire), ou bien ils consistent en manifestations nerveuses centrales (anxiété, état confusionnel, etc.). Ces signes apparaissent dans les 30 à 60 minutes et culminent dans un délai de 2 à 8 heures après l'apport toxique. Les signes et symptômes apparaissent dans l'ordre suivant selon que l'intoxication est bénigne, modérée ou grave (Dreisbach et Robertson, 1987):

- a) bénigne - anorexie, céphalées, étourdissements, état de faiblesse, gêne sous-sternale, tremblements de la langue et des paupières, myosis extrême, diminution de l'acuité visuelle;
- b) modérée - nausées, ptyalisme, larmoiement, crampes abdominales, vomissements, sudation, pouls lent, contraction spontanée des fibres musculaires (fasciculation);
- c) grave - diarrhée, myosis extrême et abolition du réflexe photomoteur, hypersécrétions bronchiques, gêne respiratoire, oedème pulmonaire, cyanose, incontinence fécale et urinaire, convulsions, coma. Le décès survient par défaillance respiratoire et bloc cardiaque.

Le déclenchement d'une toxicité acétylcholinique est un caractère commun de tous les composés organophosphorés, du moins après activation métabolique. Un autre effet toxique, appelé polyneuropathie retardée induite par les composés organophosphorés, ne peut être provoqué que par quelques organophosphorés; il faut l'attribuer au fait que l'inhibition de l'estérase NTE par la phosphorylation constitue la première condition de la neuropathie retardée, la deuxième condition étant que le vieillissement de la NTE ne peut être produit que par certains composés organophosphorés et que l'atteinte nerveuse (paralyse) ne peut se produire que chez des espèces sensibles. Le chat, la poule, quelques animaux de grande taille et l'homme sont sensibles, alors que les rongeurs, le singe et le ouistiti ne le sont pas.

Les triesters organophosphorés utilisés à des fins industrielles qui sont en mesure d'entraîner une neuropathie retardée sont: le tri-ortho-crésyl phosphate (TOCP), le mono-, di- et tri-o-tolyle, le o-crésyldiphényle, le o-isopropyl-phényldiphényle, les dérivés di- et monophényles, le tributyl phosphate, le tris-(2-chloroéthyl) phosphate (Clayton et Clayton, 1981; Muir, 1984; Moretto et Johnson, 1987; Pellin *et al.*, 1987). Les méta- et para-crésyl phosphates ne sont pas actifs. Les pesticides susceptibles d'occasionner une neuropathie retardée chez la poule après une dose unique comprennent les produits suivants: amiphros, chloropyrifos, coumaphos, cyanofenphos,



(A)

(3)

(2)

(1)



(B)

Fig. 5 Réaction de l'estérase NTE avec un composé organophosphoré (A) ou un organophosphinate (B) (d'après Moretto et Johnson, 1987)

1. activité enzymatique, pas de rôle physiologique connu;
2. enzyme inhibée, pas d'effet toxique;
3. en A, enzyme inhibée vieillie, déclenchement du mécanisme de la neuropathie retardée;
3. en B, pas de vieillissement possible; déclenchement du mécanisme de la neuropathie retardée impossible, blocage de l'effet des composés organophosphorés responsables de la neuropathie.

desbromoleptophos, EPN, dichlorvos, isofenphos, leptophos, trichlorat (OMS, 1986; Moretto et Johnson, 1987; Vilanova et al., 1987). Chez une espèce sensible, on peut obtenir un effet antagoniste de la NTE par traitement préalable avec un organophosphinate ou des sulfonyl fluorures. Ces derniers se fixent sur la NTE et inhibent son activité, mais comme ils ne possèdent pas de liaison hydrolysable ils ne provoquent pas de vieillissement (OMS, 1986). La figure 5 illustre la réaction de la NTE avec les composés organophosphorés et les organophosphinates.

Les signes et symptômes de la neuropathie retardée consistent en une sensation de fourmillement, une faiblesse et une ataxie. Cette dernière évolue jusqu'à la paralysie des membres inférieurs. Les membres supérieurs ne sont atteints que dans les cas graves.

Il n'existe pas de corrélation entre les propriétés qu'ont les organophosphorés d'inhiber l'acétylcholinestérase et de déclencher une neuropathie retardée.

Il s'avère, sur le plan expérimental, que les esters organophosphorés ne sont pas mutagènes in vitro ou qu'ils ne le sont que faiblement. Des tests plausibles ne mettent pas en évidence de pouvoir cancérigène. Selon un compte rendu, le trichlorophon serait tératogène chez le porc, mais rares sont les effets tératogènes qui ont été signalés pour d'autres composés (OMS, 1986).

3.3.2 Dans les écosystèmes

Les insecticides organophosphorés ont été souvent responsables de morts par intoxication aiguë parmi la faune sauvage. Ainsi, l'emploi du phosphamidon pour lutter contre les chenilles des conifères du Montana, USA, a entraîné une réduction de 87% de la population d'oiseaux (Ramade, 1987). Dans un autre cas, 5.000 à 25.000 oiseaux sont morts après application de fenthion à raison de 95,0 ml/hectare (Seabloom et al., 1973). Contrairement à l'environnement terrestre, on ne possède guère de renseignements concernant les effets des organophosphorés sur l'écosystème aquatique où les mécanismes toxiques pourraient ne pas se restreindre à une action anticholinestérasique.

On ne dispose pas d'éléments sur les perturbations occasionnées par les composés organophosphorés dans les écosystèmes marins. Dans les écosystèmes d'eaux douces, des effets temporaires ont été parfois signalés. Aux niveaux environnementaux ambiants, une intoxication à court terme n'est guère susceptible de se produire et aucun risque n'est à craindre des applications d'éthyl-parathion ou de méthyl-parathion, bien que, dans les zones agricoles, les crustacés puissent être atteints temporairement. S'agissant du fénitrothion, les résultats de vastes programmes de surveillance continue réalisés au Canada dans des zones pulvérisées avec cet insecticide ont mis en évidence une perturbation transitoire des populations d'invertébrés aquatiques mais aucun effet n'a été noté parmi les vertébrés aquatiques. Bien que les doses employées au Japon puissent être jusqu'à dix fois supérieures aux doses du Canada, aucun indice d'une atteinte des écosystèmes aquatiques n'a été signalé dans la littérature scientifique. Pour les pays de la CEE, on n'a pas obtenu de renseignements sur les niveaux ambiants du fénitrothion et ses conséquences éventuelles dans les biotopes aquatiques. En ce qui

concerne le malathion, on a constaté qu'une exposition prolongée à des concentrations de $15 \mu\text{g l}^{-1}$ peut entraîner une mortalité de 80% parmi certaines espèces de crustacés marins; il convient de souligner que ces concentrations sont très proches des niveaux ambiants résultant des taux d'application courants dans les programmes de lutte anti-moustiques.

Aux Etats-Unis, au Canada, en Europe occidentale et au Japon, les études de surveillance des eaux fluviales, de l'eau de boisson, des sédiments et des biotes ont révélé la présence de TBP à des concentrations inférieures à un $\mu\text{g l}^{-1}$; si l'on tient compte de la très faible persistance de ce composé, on peut considérer comme négligeable le risque à d'aussi faibles niveaux ambiants.

De plus, on ne dispose pas de données sur l'interaction des composés organophosphorés avec la microcouche, et étant donné leur lipophilicité et la possibilité que leur dégradation par hydrolyse soit différente (sur le plan cinétique) dans ce biotope chimiquement exceptionnel, il s'impose manifestement de procéder à des études approfondies sur les effets de ces composés vis-à-vis de la communauté neustonique qui comprend les oeufs et stades de développement de nombreuses espèces importantes.

3.4 Niveaux occasionnant des effets

3.4.1 En expérimentation animale

Les toxicités aiguës des pesticides organophosphorés présentent d'amples variations. Les produits les plus toxiques - disulfoton, mévinphos et parathion - ont une DL_{50} orale chez le rat inférieure à 5 mg kg^{-1} et les DL_{50} des composés les moins toxiques - bromophos malathion et primiphos-méthyle- dépassent 2.000 mg kg^{-1} (OMS, 1986). Chez le rat, la plupart des composés organophosphorés ont des valeurs de la DL_{50} orale dépassant 500 mg kg^{-1} .

Comparativement au produit pur, la forme technique peut être davantage ou moins toxique. Les impuretés du malathion technique augmentent sa toxicité (OMS, 1986).

L'OMS (OMS, 1986) présente en tableaux les données concernant 17 pesticides organophosphorés susceptibles de provoquer une neuropathie retardée chez la poule. La dose unique entraînant une neuropathie retardée se situait dans un intervalle de 25 à 150 mg kg^{-1} pour le mipafox (fluorure N,N-diisopropylphosphorodiamidique), l'EPN, le desbromoleptophos, le chlorpyrifos, le cyanofenphos, l'isofenphos, le dichlorvos et le cuamphos.

3.4.2 Chez l'homme

Comme l'effet commun à différents pesticides organophosphorés consiste en une inhibition de l'acétylcholinestérase, l'exposition et la gravité des effets adverses sont habituellement en rapport avec la diminution de l'activité acétylcholinestérasique dans les hématies ou le plasma. Une diminution de 30-50% ou plus est l'indice d'une exposition et nécessite une élimination. Les signes d'intoxication

n'apparaissent pas tant que les niveaux sanguins restent au-dessous de 50%, alors qu'une intoxication grave est généralement associée à des taux sanguins chutant à moins de 20% des valeurs physiologiques. Comme, normalement, l'activité enzymatique présente d'importantes variations, la détermination de celle-ci doit commencer avant l'exposition et par la suite les examens de contrôle devraient être répétés à des intervalles hebdomadaires.

On a exploré la possibilité de contrôler l'exposition aux composés organophosphorés susceptibles d'entraîner une neuropathie retardée, mais l'applicabilité de ce contrôle nécessite des recherches plus poussées.

Les différences de toxicité de divers composés organophosphorés se traduisent par les différences des valeurs seuil prescrites pour l'exposition par inhalation et pour l'apport quotidien admissible. L'American Conference of Governmental Industrial Chemists a fixé les concentrations atmosphériques seuil suivantes pour l'exposition professionnelle par inhalation: 0,05 mg m⁻³ pour le TEPP; 0,1 mg m⁻³ pour le fonofos, le mévinphos, le parathion, la phosdrine et le tri-o-crésyl phosphate; 0,2 mg m⁻³ pour le dioxathion et le méthyl-parathion; 0,5 mg m⁻³ pour l'EPN; 3 mg m⁻³ pour le naled et le triphényl phosphate; 5 mg m⁻³ pour le crumofate et le tributyl phosphate; 10 mg m⁻³ pour le malathion et le téméphos (Clayton et Clayton, 1981).

Les apports quotidiens admissibles pour 47 pesticides organophosphorés sont communiqués par l'OMS (OMS, 1986). Ils varient de 0,00002 mg kg⁻¹ pour le phorate à 0,1 mg kg⁻¹ pour le crufomate, en passant par 0,005 mg kg⁻¹ pour le parathion.

3.4.3 Dans les écosystèmes

Etant donné l'usage étendu des composés organophosphorés, il n'est pas surprenant que des études à grande échelle aient été réalisées au fil des années sur les effets en fonction de la dose (ou de la concentration) produits par ces composés sur divers groupes d'organismes terrestres et aquatiques ainsi que sur les mammifères (comme substituts de l'homme) afin de déterminer le risque de ces substances chimiques pour l'environnement.

En ce qui concerne les incidences des pesticides organophosphorés sur le milieu aquatique, des études étendues et très détaillées ont été menées au cours des dernières années à la demande de la CEE, et des analyses approfondies ont été publiées sur le parathion, le méthyl-parathion et le fénitrothion par Persoone et al. (1985) et sur le malathion par Premazzi (1983).

Le tableau IV récapitule les données recueillies par Persoone et al. (op.cit.), pertinentes pour le présent rapport, concernant la toxicité aiguë du parathion, du méthyl-parathion et du fénitrothion pour les biotes estuariens et marins. Ce tableau montre que les crustacés constituent les organismes marins les plus sensibles. Les deux espèces pour lesquelles on a relevé des valeurs exceptionnellement faibles de la CI₅₀ étaient Homarus americanus (0,1 µg l⁻¹) et Penaeus sp. (0,02 µg l⁻¹).

Tableau IV

Concentrations de trois pesticides organophosphorés importants occasionnant des effets pour les biotes estuariens et marins (d'après Persoone et al., 1985).

Pesticide	Groupe d'organismes	Effet	Concentration (en mg l ⁻¹)
PARATHION	ALGUES	réduction de la photosynthèse	1000
	INVERTEBRES Mollusques Crustacés	mortalité (CL ₅₀) mortalité (CL ₅₀)	330-10000 0,2-4300
	VERTEBRES Poisson	mortalité (CL ₅₀)	15-65
METHYL-PARATHION	INVERTEBRES Mollusques Crustacés	mortalité (CL ₅₀) mortalité (CL ₅₀)	1200-25000 0,33-28
	VERTEBRES Poisson	mortalité (CL ₅₀)	60-76000
	FENITROTHION	ALGUES	croissance (CE ₅₀)
FENITROTHION	INVERTEBRES Coelentérés Mollusques Crustacés	mortalité (CL ₅₀) mortalité (CL ₅₀) mortalité (CL ₅₀)	30000 2500-6700 <0,1-410
	VERTEBRES Poisson	mortalité (CL ₅₀)	670-5000

Les principales données écotoxicologiques et toxiques pour ces quatre composés organophosphorés pesticides et pour un composé non pesticide sont récapitulées sur le tableau V. On donne ci-après des renseignements sur quelques autres pesticides importants (Jones et Zabel, 1989; Jones et al., 1988). La CL₅₀ à 24h du dichlorvos pour la truite est de 170 µg l⁻¹ et sa CE₅₀ à 48h pour la daphnie est de 0,066 µg l⁻¹. La CL₅₀ à 96h la plus faible signalée pour le méthyl-azinphos chez le poisson (brochet) est de 0,36 µg l⁻¹ et chez les invertébrés (*Gammarus*) de 0,1 µg l⁻¹. Pour l'éthyl-azinphos, une CL₅₀ à 96h de 19 µg l⁻¹ a été communiquée pour la truite arc-en-ciel et une CL₅₀ à 48h de 1,8 µg l⁻¹ pour la daphnie. Pour le diméthoate, les CL₅₀ à 96h varient habituellement de <1 à 10 mg l⁻¹, tandis qu'un facteur de bioconcentration de 117 a été communiqué pour *Tetrahymena pyriformis* exposée à 1 mg l⁻¹ pendant 12 heures. Une concentration de 1 mg l⁻¹ de fenthion a réduit plus que de moitié la photosynthèse d'un flagellé marin. Pour le chlorpyrifos, la CL₅₀ à 96h chez des poissons athérinidés variait de 0,4 à 6,7 µg l⁻¹ (Borthwick et al., 1985).

Il ressort des données ci-dessus que les pesticides organophosphorés sont très toxiques pour les biotes aquatiques. Les larves d'insectes et les crustacés sont extrêmement sensibles à l'intoxication par ces produits, bien qu'on relève d'importants écarts de sensibilité entre différentes espèces d'un même groupe. Dans les publications scientifiques, des effets aigus sur les insectes et les crustacés d'eau douce ainsi que sur les crustacés marins sont signalés pour des concentrations inférieures à $1 \mu\text{g l}^{-1}$.

On a relevé des effets chroniques à un niveau égal ou même inférieur à $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ pour les biotes les plus sensibles (insectes et crustacés); les espèces de poisson peuvent être affectées, pour certains pesticides organophosphorés, par des concentrations de $< 50 \mu\text{g l}^{-1}$, quand elles y sont exposées pendant des semaines.

Des études expérimentales sur le terrain ont révélé que l'épandage aérien de pesticides organophosphorés (à des taux courants) peut entraîner des mortalités importantes parmi les insectes et les crustacés qui ne sont pas visés par l'opération.

Contrastant avec l'abondance des données écotoxicologiques disponibles pour les pesticides organophosphorés, on ne possède que peu de données sur les effets qu'exercent sur les biotes les organophosphorés non pesticides. Muir (1984), ainsi que Boethling et Cooper (1985) se sont employés à rassembler et à interpréter certaines des données communiquées dans la littérature sur la toxicité de l'alkyl- et de l'arylphosphate. Bien que certains des organophosphorés non pesticides soient également très toxiques pour les biotes aquatiques, cette toxicité est extrêmement variable en fonction de l'espèce et du produit chimique concernés. De fait, les niveaux de toxicité aiguë s'échelonnent de $150-200 \mu\text{g l}^{-1}$ pour certains composés sur différents biotes aquatiques (insectes, crustacés, poisson et constat très étonnant - le phytoplancton lacustre aussi) jusqu'à plus de 6700mg l^{-1} pour d'autres composés sur des espèces particulières de poisson.

Des effets chroniques (mortalité et croissance défectueuse) résultant d'une exposition à long terme (plusieurs semaines) aux aryl phosphates ont été observés pour des concentrations aussi faibles que quelques $\mu\text{g l}^{-1}$ dans les crustacés d'eau douce ainsi que dans le poisson.

Le chiffre de la toxicité aquatique aiguë pour le TBP ($8,8 \text{mg l}^{-1}$) sur le tableau V (qui constitue la seule donnée disponible concernant les effets sur le milieu aquatique) est tiré d'une expérience menée sur le poisson et il doit être interprété avec prudence. Il est en fait possible (et fort probable) que, comme il en va pour d'autres composés organophosphorés pesticides et non pesticides, plusieurs groupes de biotes aquatiques soient beaucoup plus sensibles au TBP que le poisson.

Tableau V

Principales données toxicologiques sur 4 pesticides et 1 non pesticide organophosphorés intéressant la Méditerranée.

	PARATHION (1)	PARATHION-METHYL (1)	FENITROTHION (1)	MALATHION (2)	TBP (3)
Toxicité aquatique aiguë ($\mu\text{g l}^{-1}$)	0,2-10000	0,3-76000	0,1-30000	0,3-30000	(8,8)
Toxicité aquatique chronique ($\mu\text{g l}^{-1}$)	0,1	0,1	0,1	0,1	
DL ₅₀ orale aiguë chez le rat (mg kg^{-1}) (4)	3,6-13	14-24	250-500	2800	3000
Toxicité chronique pour les mammifères (mg kg^{-1})	1-3	2-28	0,2-9	120	
Bioaccumulation	modérée	faible à modérée	faible à modérée	faible	modérée
Facteur de bioconcentration (FBC)	jusqu'à 750	7 (données insuf.)	jusqu'à 940 (mousses)	pas de données	
Mutagénicité	- (reste à confirmer)	± (en fonction des organismes)	-	+	-
Cancérogénicité	preuves "douteuses"	-	-	-	-

(1) Persoone et al., 1985

(2) Prenazzi (1983)

(3) Muir (1984)

(4) Clayton et Clayton (1981)

Dans le rapport de Persoone et al. (1985), les niveaux NOEL (" non observed effect level" ou dénués de tout effet observé) sont communiqués pour le parathion, le méthyl-parathion et le fénitrothion; ces niveaux sont tirés d'expérimentations ou ils ont été extrapolés de données sur la toxicité aiguë ou chronique (tableau VI).

Il ressort du tableau VI que, pour les biotes les plus sensibles du milieu marin (crustacés), les niveaux dénués d'effets des pesticides organophosphorés se situent au-dessous de $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$.

Tableau VI

Niveaux dénués d'effets (en μg^{-1}) de trois pesticides organophosphorés majeurs pour les biotes estuariens et marins (d'après Persoone et al., 1985).

Pesticide	Groupe d'organismes	niveaux communiqués dans la littérature	Niveaux extrapolés de données sur la toxicité aiguë et chronique
PARATHION	ALGUES	-	100
	INVERTEBRES Mollusques Crustacés	25-30 <0,1*	600 <0,1*
	VERTEBRES Poisson	<10*	4
METHYL-PARATHION	INVERTEBRES Mollusques Crustacés	- 0,10-0,32	>1000 <0,2
	VERTEBRES Poisson	56-10000 *	-
FENITROTHION	ALGUES	<100	300
	INVERTEBRES Coelentérés Mollusques Crustacés		3000 25 <0,1
	VERTEBRES Poisson	10	100-500

* Plus faible concentration à laquelle aucun effet subléta1 ou chronique n'a été observé

Quelques niveaux expérimentaux dénués d'effets ont également été communiqués dans les publications scientifiques pour les composés organophosphorés non pesticides. Pour la daphnie (ou puce d'eau), les niveaux NOEL varient de $17 \mu\text{g l}^{-1}$ à $460 \mu\text{g l}^{-1}$ pour un arylphosphate-ester spécifique (Boethling et Cooper, 1985); l'écart égal à 30 fois relevé entre les niveaux NOEL le plus faible et le plus élevé est dû à des différences de la formulation commerciale du même ester organophosphoré. On a constaté que l'exposition de la truite arc-en-ciel pendant plus d'un mois à des niveaux d'arylphosphates aussi faibles que $0,2 \mu\text{g l}^{-1}$ occasionnait de nombreux effets adverses: tant comportementaux que morphologiques et physiologiques. On ne dispose pas de données sur les niveaux NOEL du TBP pour les biotes aquatiques, et il n'a été relevé qu'un seul chiffre pour l'effet chronique sur une espèce de poisson; il serait dénué de sens de chercher à déduire de ce chiffre unique une "concentration inoffensive" pour le milieu marin.

Sur la base de toutes les données toxicologiques disponibles sur les composés organophosphorés non pesticides, il apparaît toutefois que les niveaux NOEL des composés organophosphorés non pesticides les plus toxiques pour les biotes les plus sensibles du milieu marin sont du même ordre de grandeur que ceux des organophosphorés pesticides, à savoir moins de $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$.

L'ensemble de l'examen auquel on vient de procéder dans la présente section 3 repose, en raison du manque d'autres données, sur l'évaluation des valeurs de la CL_{50} relative et une mise en garde s'impose à ce stade. Comme on le sait, les tests de toxicité sont réalisés en laboratoire dans des conditions arbitrairement définies qui sont incapables de simuler parfaitement les conditions du milieu réel. Ces tests permettent de procéder à des comparaisons entre laboratoires sur les effets toxiques possibles d'une substance ou d'un effluent, mais ils n'ont qu'une valeur limitée pour évaluer l'effet de cette substance dans les conditions effectives du milieu dans lequel bien d'autres facteurs entrent en jeu (SIS, 1985). Si les CL_{50} permettent de classer *grosso modo* les risques environnementaux probables pour les espèces-cibles particulières testées (Cairns, 1984; 1989), il n'est pas possible d'extrapoler de manière fiable les résultats aux communautés d'organismes. Lampert et coll. (1989) ont montré que la réaction des communautés à l'herbicide atrazine peut se produire à des niveaux bien inférieurs à ceux auxquels des effets sont observés chez les espèces-test.

4. PRODUCTION ET UTILISATION

Les chiffres disponibles sur la production et l'utilisation des organophosphorés pesticides et non pesticides sont rares et fragmentaires, au niveau tant national qu'international. En outre, des chiffres différents sont communiqués par diverses sources, ce qui indique combien il est difficile d'obtenir des données précises et fiables. Dans la plupart des pays méditerranéens, on ne tient pas de relevés corrects des quantités de pesticides consommées, et dans bien des cas les seuls chiffres disponibles sont ceux du Ministère des Finances ou des services des douanes. Ces chiffres sont obtenus à des fins différentes et ne répondent pas forcément aux besoins des scientifiques. Cependant, plusieurs pays ont communiqué des chiffres, lesquels constituent en grande partie des estimations, et ils sont présentés ci-après.

4.1 Albanie

Aucune information n'a été reçue de ce pays.

4.2 Algérie

Aucune information n'a été reçue de ce pays.

4.3 Chypre

Il n'existe pas à Chypre de production industrielle de composés organophosphorés et toutes les quantités utilisées sont importées. Au cours des années 1987-1989, les quantités suivantes de pesticides à base d'organophosphorés ont été importées. Mais ces chiffres ont trait aux produits formulés et sont à réduire de 60% pour les principes actifs.

1987: 313,4 tonnes

1988: 389,0 tonnes

1989: 263,0 tonnes

Les pesticides organophosphorés qui suivent sont couramment utilisés sur l'île:

acéphate, éthyl-azinphos, méthyl-azinphos, chlorpyrifos, diazinon, DDVP (dichlorvos), diméthoate, éthion, fénitrothion, fenthion, formothion, hepténophos, isazophos, malathion, mécarban, méthamodophos, méthidathion, ométhoate, proparzite, phénaminol, phorate, phosalone, éthyl-parathion, méthyl-parathion, téméphos, thiméton, thiazophol, trichlorfon.

4.4 Egypte

Le tableau suivant (tableau VII), communiqué par l'Agence égyptienne des questions environnementales, indique les quantités de pesticides organophosphorés importées et produites localement en Egypte.

Tableau VII

Quantités de pesticides organophosphorés (en tonnes)
importées en Egypte pendant la période 1984-1989

Pesticide	1984	1985	1986	1987	1988	1989
Actellic (tech.)	64	71	—	—	—	—
Cynox	—	30	300	150	300	—
Cytrolane	336	—	—	—	—	—
DC-702	613	755	—	—	—	—
Diazinon	14	—	—	—	—	—
Dimethoate	100	112	698	—	—	—
Dimethoate (tech.)	30	315	600	32	470	300
Dursban (48%)	376	285	600	605	400	350
Hostathion (40%)	716	617	—	187	134	90
Malathion (57%)	—	70	—	486	—	—
Malathion (tech.)	294	29	—	275	—	—
Sumithion (tech.)	60	57	134	40	—	60
Volaton	13	80	150	—	—	—
Total	2604	2421	2482	1775	1304	800

Pesticides organophosphorés produits localement (par an, depuis 1988):

Malathion (tech.): 100-110 tonnes;

Diméthoate (tech.): 150-190 tonnes.

Selon Abdel-Gawaad (1990), tous les principes actifs nécessaires aux pesticides formulés sont importés. Il précise également que les importations de pesticides organophosphorés ont été élevées depuis 1973 mais que, au cours des cinq dernières années, les pyréthroides paraissent remplacer les hydrocarbures halogénés et les pesticides organophosphorés. D'après ce rapport, les quantités de pesticides organophosphorés (en tonnes) effectivement utilisées en Egypte pendant la période 1984-1989 figurent sur le tableau VIII.

4.5 Espagne

Aucune information n'a été reçue de ce pays.

4.6 France

Les statistiques françaises portent sur la totalité des composés organophosphorés et non sur les divers composés.

En 1989, 1.478 tonnes (principe actif) ont été produites en France, et environ 1.600 - 2.000 tonnes ont été utilisées sous forme de pesticides formulés pour usage agricole. Ces chiffres ont trait à l'ensemble du territoire français et pas seulement au bassin méditerranéen.

La surveillance des composés organophosphorés dans le milieu marin n'est pas effectuée car la priorité est accordée aux substances plus dangereuses.

4.7 Grèce

La plupart des pesticides utilisés en Grèce sont importés sous une forme prête à l'emploi. Cependant, quelques-uns sont produits localement à l'aide de principes actifs importés. 10 à 20% des quantités importées sont exportées sous forme de formulations prêtes à l'emploi. Les chiffres des quantités de pesticides utilisées dans le pays ne sont que des estimations.

Les quantités (en tonnes) de certains pesticides utilisées à des fins agricoles en 1988 en Grèce ont été communiquées par le ministère de l'Environnement et figurent sur le tableau IX.

Psomas (1990) conclut dans son rapport que les chiffres ci-dessus sont assez fiables. C'est également de ce rapport que sont extraites les données du tableau X indiquant les quantités estimées (en tonnes de principe actif) de pesticides organophosphorés importées en Grèce au cours des années 1987-89. La figure 6 (tirée du même rapport) indique les chiffres des quantités importées et utilisées de certains pesticides organophosphorés au cours de la même période.

4.8 Israël

Aucune information n'a été reçue de ce pays.

4.9 Italie

Aucune information n'a été reçue de ce pays.

Selon l'ISTAT (1984), 19.000 tonnes de pesticides organophosphorés ont été utilisées en Italie en 1983, mais des chiffres différents ont été communiqués à la FAO.

Tableau VIII

Quantités de pesticides organophosphorés (en tonnes) utilisées en Egypte au cours de la période 1984-1989*

Désignation	Désignation commune	84/85	85/86	86/87	87/88	88/89	Total
Actellic	Méthyl-pirimiphos	46 251	31 000	46 251	6 500	61 900	191 902
Basuden	Diazinon	148 400	113 000	39 600	42 800	30 600	374 400
Bolstar combi	Sulprofos	6 188	502 300	470 370	142 600	136 200	6 188
Cidial	Phenthoate	1098 174		134 880			2349 644
CRD Hostathion	Triazophos	406 925		10 770	7 000	12 000	541 805
Curacron	Prophénophos	262 116	26 740	14 680	9 800	5 000	318 626
Cyolane	Phosfolan	46 489	48 800	182 180	85 000	31 500	113 269
Cyonox	Cyanophos	3 900	14 700	6 800	6 100	3 000	351 380
Cytrolane	Méphosfolan	211 773	80 300	884 260	153 510	87 390	242 373
DC 702	(Dursban + Demilin)	910 546	445 000	1180 000	975 000	790 000	2056 006
Diméthoate	Diméthoate	557 428		810			3947 428
Disyston	Disulfoton	723	90 000	89 600	155 000	525 000	1 533
Dursban	Chlorpyrifos	331 462	9 200	4 500	6 600	9 000	1191 068
Gardona	Tétrachlorvinphos	11 748	8 000	6 800	4 200	2 900	32 948
Gusathion	Méthyl-azinphos	12 302	187 700	586 680	40 000	29 700	34 202
Kelthane	Dicofol	100 813	173 880	133 500	100 000	302 000	944 893
Kelthane-diméthoate	IBP	308 054		72 900			755 643
Kitazin	Malathion	11 662	37 610	210 600	379 800	239 700	84 562
Malathion	Monocrotophos	264 770	200	78 700	100 000	80 500	1130 480
Nuvacron	Profenfos	1 064	88 900	48 920	134 500	74 700	1 264
Ridomil + Mancozeb	Fenitrothion	77 400	50 300	87 100	73 000	381 000	425 500
Selecron	Méthidathion			337 800	257 400	448 900	308 420
Sumithion	Méthamidophos	1 238	165 800	108 910	11 540	13 100	198 200
Supracide	Phosalone	448 589					1 238
Tamaron compi		75 878					1591 689
Valexon							368 688
Zolone							
Total		5383 899	2109 730	4636 611	2723 350	2639 290	17581 340

* Données tirées de Abdel-Gawaad (1990)

Tableau IX

Quantités (en tonnes) de certains pesticides utilisés à des fins agricoles en 1988 en Grèce

Composé	Quantité (tonnes)
2,4 D	110
Diméthoate	160
Limuron	10
MCPA	150
Mecoprop	8
Simazine	90
Triphénylthin acétate	40
Xylène	500
Atrazine	150
Bromoxynil	4
Ioxynil	2
Méthyl Bromure	790
Alachlor	110
Aldicarb	10
Aminotriazole	160
Ethyl-azinphos	80
Méthyl-azinphos	15
Fenitrothion	5
Fenthion	130
Malathion	50
Parathion	30
Méthyl-parathion	100
Dichlorvos	10
Total	2714

4.10 Liban

Aucune information n'a été reçue de ce pays.

4.11 Libye

Le tableau XI, fourni par le Centre technique de protection de l'environnement, ministère de la Santé, indique les quantités (en kilogs ou en litres de principe actif) de pesticides organophosphorés utilisées en Libye pendant les années 1987-1990.

4.12 Malte

Les composés organophosphorés ne sont pas fabriqués à Malte qui se repose uniquement sur les importations. En 1986, 45.000 kg ont été importés, se composant principalement de malathion, diméthoate et dichlorvos.

4.13 Maroc

Aucune information n'a été reçue de ce pays. Cependant, on a pu obtenir d'un rapport de Besri *et al.* (1990) les renseignements figurant sur le tableau XII quant à l'utilisation des pesticides au Maroc.

4.14 Monaco

Les composés organophosphorés ne sont pas produits dans la Principauté et les quantités utilisées sont négligeables.

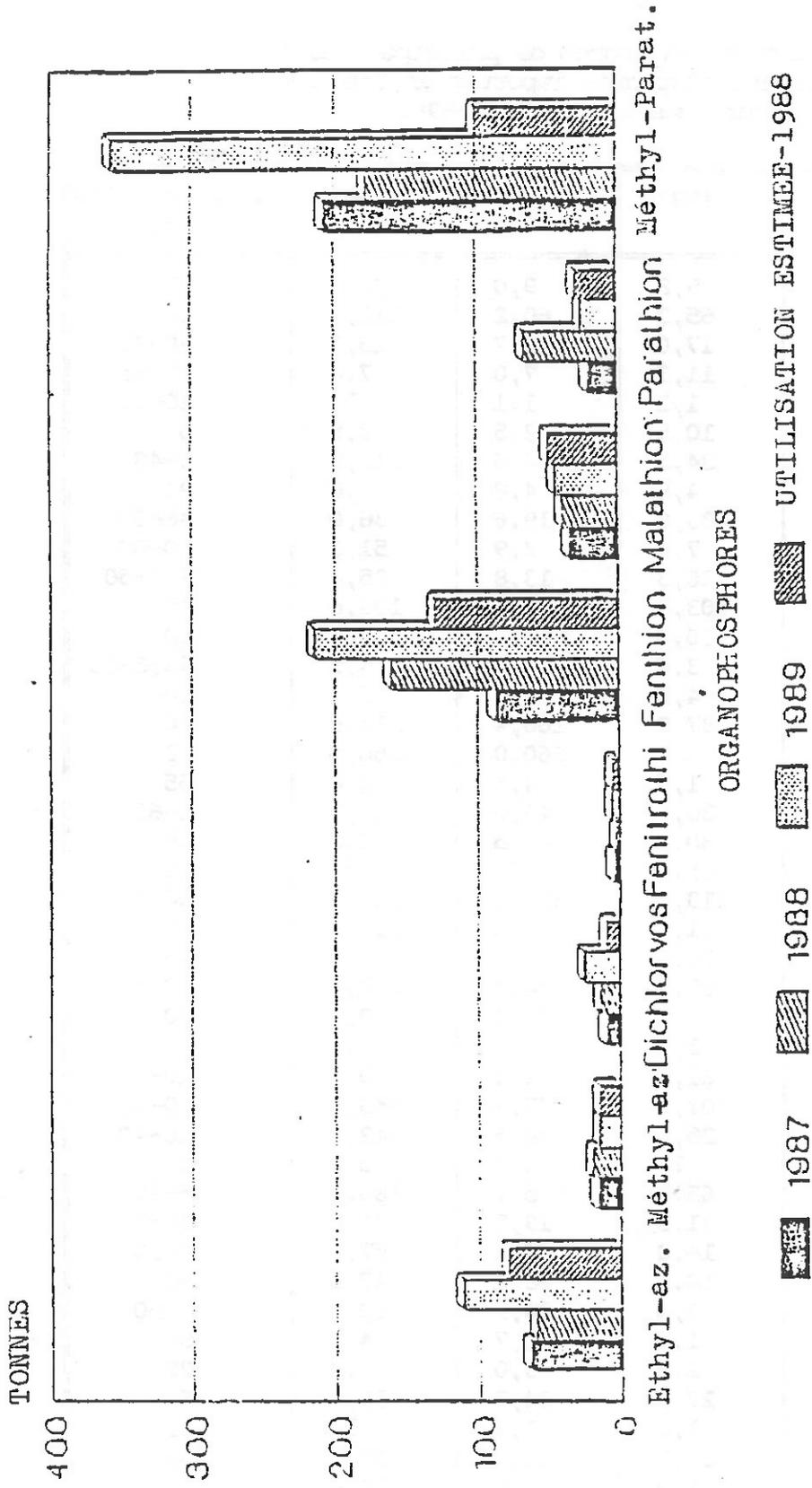


Figure 6. Chiffres des quantités importées et utilisées de certains pesticides organophosphorés en Grèce en 1987-1989 (d'après Psomas, 1990)

Tableau X

Quantités estimées (en tonnes de principe actif) de pesticides organophosphorés importés en Grèce au cours des années 1987-89*.

Pesticide	1987	1988	1989	% de principe actif
acéphate	9,8	9,0	21,0	75
éthyl-azinphos	65,3	60,2	111,5	40
méthyl-azinphos	17,0	19,7	15,1	20-25
carbophénothion	11,7	7,0	7,0	25-45
chlorfenviphos	1,1	1,1	?	10-25
chlorméphos	10,5	2,5	8,5	5
chlorpyrifos	34,5	74,6	117,9	5-48
chlorpyrifos-méthyl	4,8	4,8	12,0	24
déméton-s-méthyl	33,0	19,6	36,0	46-50
diazinon	7,6	8,9	51,3	10-60
dichlorvos (DDVP)	20,3	13,8	25,6	7,6-50
diméthoate	303,1	108,4	106,6	40
disulfoton	30,1	52,2	64,0	10
éthion	3,0	3,4	4,5	48,3-50
fénitrothion	4,8	2,4	5,3	50
fenthion	87,8	160,4	213,5	50
formothion	660,0	660,0	660,0	33
hepténcphos	1,0	4,1	6,0	55
malathion	35,4	40,0	45,0	1-65
mécarbam	80,0	47,5	42,8	68
méphosfolan	625,0	?	?	25
méthamidophos	213,8	296,8	317,3	56,5-60
méthidathion	71,0	53,8	230,4	40
mévinphos	320,0	?	?	10
monocrotophos	93,7	54,9	117,8	40-60
ométhoate	24,3	24,3	29,2	50
méthyl-oxydéméton	3,5	?	?	50
parathion	21,5	56,4	25,3	10-20
méthyl-parathion	207,2	177,4	355,8	10-40
phénamiphos	35,0	24,5	42,6	10-40
phenthoate	?	5,0	5,0	50
phorate	65,2	125,1	180,8	5-10
phosalone	31,5	19,5	31,0	30-35
phosmet	16,3	40,1	57,7	3-50
phosphamidon	18,0	28,1	47,6	50
méthyl-pirimiphos	3,4	10,1	20,0	2-50
prophénophos	1,3	1,7	4,3	50
quinalphos	2,0	3,0	4,3	25
terbufos	27,9	34,0	51,5	5
thiométon	1,8	1,3	?	25
triazophos	18,0	21,0	27,7	42
trichlorphon	5,0	3,0	14,0	50-80
vamidothion	8,8	?	?	40
pyrazophos	8,1	10,9	7,1	29,4-30
glyphosate	66,6	127,4	122,4	9-18

* Données extraits de Psomas (1990)

Tableau XI

Quantités (en kilogs ou litres de principe actif) de pesticides organophosphorés utilisés en Libye au cours des années 1987-1990

Pesticide organophosphoré	1987	1988	1989	1990
diméthoate	8 000	39 992		40 000
méthyl-pirimiphos	5 004	28	5 000	5 000
fenthion	750	15 000		5 000
fénitrothion	375	51 000	10 000	
dichlorvos	50		15 000	
malathion		105 735		17 100
diazinon		1 500	10 000	1 500
méthidathion		12 000	10 000	
formothion			8 000	1 650

4.15 Syrie

Aucune information n'a été reçue de ce pays.

4.16 Tunisie

Aucune information n'a été reçue de ce pays. Cependant, on a pu obtenir d'un rapport de Bouguerra (1990) les renseignements figurant sur le tableau XIII quant aux quantités de pesticides organophosphorés importées au cours des années 1988-1990. Le pays ne produit pas de pesticides et les exportations sont négligeables.

4.17 Turquie

La Turquie a importé en 1985 130 tonnes de composés organophosphorés pesticides et non pesticides; en 1986, ce chiffre a été ramené à 67 tonnes.

4.18 Yougoslavie

Les données communiquées ici sont insérées dans un rapport de Fröbe et Drevenkar (1991) qui a été soumis au Secrétariat par le Coordonnateur national pour le MED POL.

Tableau XII

Ampleur de l'utilisation des pesticides organophosphorés dans les principales cultures au Maroc *

Culture	Quantité de pesticides consommés (en tonnes)				Quantité de pesticides organophosphorés (en tonnes)				Pourcentage des pesticides organophosphorés dans l'ensemble des pest.					
	IA	N	F	H	Total	IA	N	F	H	Total	IA	N	F	H
Cultures maraîchères	331	889	3192	43	4455	6	56	4	-	66	1,81	06,30	0,13	-
Betteraves à sucre	109	-	70,33	105,5	284,83	78	-	-	-	78	71,56	-	-	-
Agrumes	831	-	39	10	880	690	-	39	10	739	83,03	-	100	100
Vignobles	186,31	-	643,67	-	829,98	14,69	-	-	-	14,69	7,88	-	-	-
Plantations de bananes	7,2	206	3,6	-	216,8	-	108	-	-	108	-	52,43	-	-
Oliviers	69,24	-	78,82	-	148,06	68,07	-	-	-	68,07	98,31	-	-	-
Rosacées	49,66	-	60,61	-	110,27	30,55	-	-	-	30,55	61,52	-	-	-
Total	1583,41	1095	4088,03	158,5	6924,94	887,31	164	43	10	1104,31	56,04	14,98	0,01	6,3

- : quantités négligeables

IA: insecticide, acaricide

N: nématicide doté d'un effet secondaire insecticide

F: fongicide

H: herbicide

* Données extraites de Besri et al. (1990)

Tableau XIII

Importations de pesticides organophosphorés en Tunisie
(en kg) dans les années 1988-1990*.

Composé	1988	1989	1990
méthyl-azinphos	3 000	-	-
fenitrothion	4 200	3 000	-
malathion	327 000	15 000	-
éthyl-parathion	30 750	30 000	11 000
fenthion	10 000	6 600	1 000
dichlorvos	80 000	80 000	160 000
diméthoate	12 000	85 080	20 000
méthidathion	-	15 000	12 000
méthyl-pirimiphos	-	15 000	35 000
phorate	-	-	3 000
phosalone	19 000	5 000	6 000
chlorpyrifos	105 000	36 000	30 000
ométhoate	2 000	-	-
isofenphos	2 000	-	-
téméphos	2 000	4 000	10 000
hepténophos	1 000	9 000	2 160
naled	5 000	-	-
méthamidophos	3 000	5 000	1 000

* Données extraites de Bouguerra (1990)

En Yougoslavie, la production totale de pesticides organophosphorés repose exclusivement sur des substances actives importées. On ne procède pas sur place à la synthèse industrielle de ces composés à partir de précurseurs contenant du phosphore. On entend donc uniquement par "production" la manipulation de substances actives pures importées pour préparer différentes formulations par dilution dans les solvants appropriés ou mélange avec des additifs neutres. Ces formulations, contenant de 1 à 50% de principe actif, sont disponibles dans le commerce sous forme de préparations finies pour la protection des plantes agricoles. Il n'y a pas de données relatives à des exportations de substances actives pures ou de leurs formulations sur le marché extérieur. C'est pourquoi, en Yougoslavie comme dans la plupart des pays méditerranéens, on admet que la consommation de pesticides organophosphorés est égale aux quantités importées.

On ne dispose pas de données sur les quantités précises de chaque principe actif utilisé, mais il en existe par contre sur le total des insecticides utilisés et leurs formulations qui sont au nombre de trois: granuleuse (contenant 10% de principe actif), pulvérulente (contenant 1 à 3% de principe actif) et émulsion/suspension (contenant jusqu'à 50% de principe actif). Si l'on admet que 60% de l'ensemble des insecticides sont constitués par des insecticides organophosphorés et que les principes actifs des diverses formulations représentent 10% pour la granuleuse, 3% pour la pulvérulente et 50% pour l'émulsion/suspension, on obtient les chiffres reproduits sur le tableau XIV.

Les données correspondantes sont converties dans le diagramme de la figure 7 pour illustrer l'évolution décroissante de la production et de la consommation d'insecticides organophosphorés au cours de la période 1987-1990.

Tableau XIV

Quantités d'insecticides organophosphorés (en tonnes métriques) produites et consommées en Yougoslavie au cours de la période 1987-1990 (pour 1990, seul le premier semestre est inclus)

Postulats: a) 60% de l'ensemble des insecticides sont des organophosphorés
 b) principes actifs organophosphorés dans les formulations:
 granuleuse = 10%
 pulvérulente = 3%
 émuls./susp. = 50%

	1987 Prod. Consom.	1988 Prod. Consom.	1989 Prod. Consom.	1990 (I-VI) Prod. Consom.
Insecticides organophosphorés totaux	8488	8196	6788	5101
Principes actifs organophosphorés	1352	1385	1347	970
	8677	7841	6771	4942
	1412	1404	1232	956

Remarque: quand la consommation excède la production, la différence provient du stock de l'année précédente.

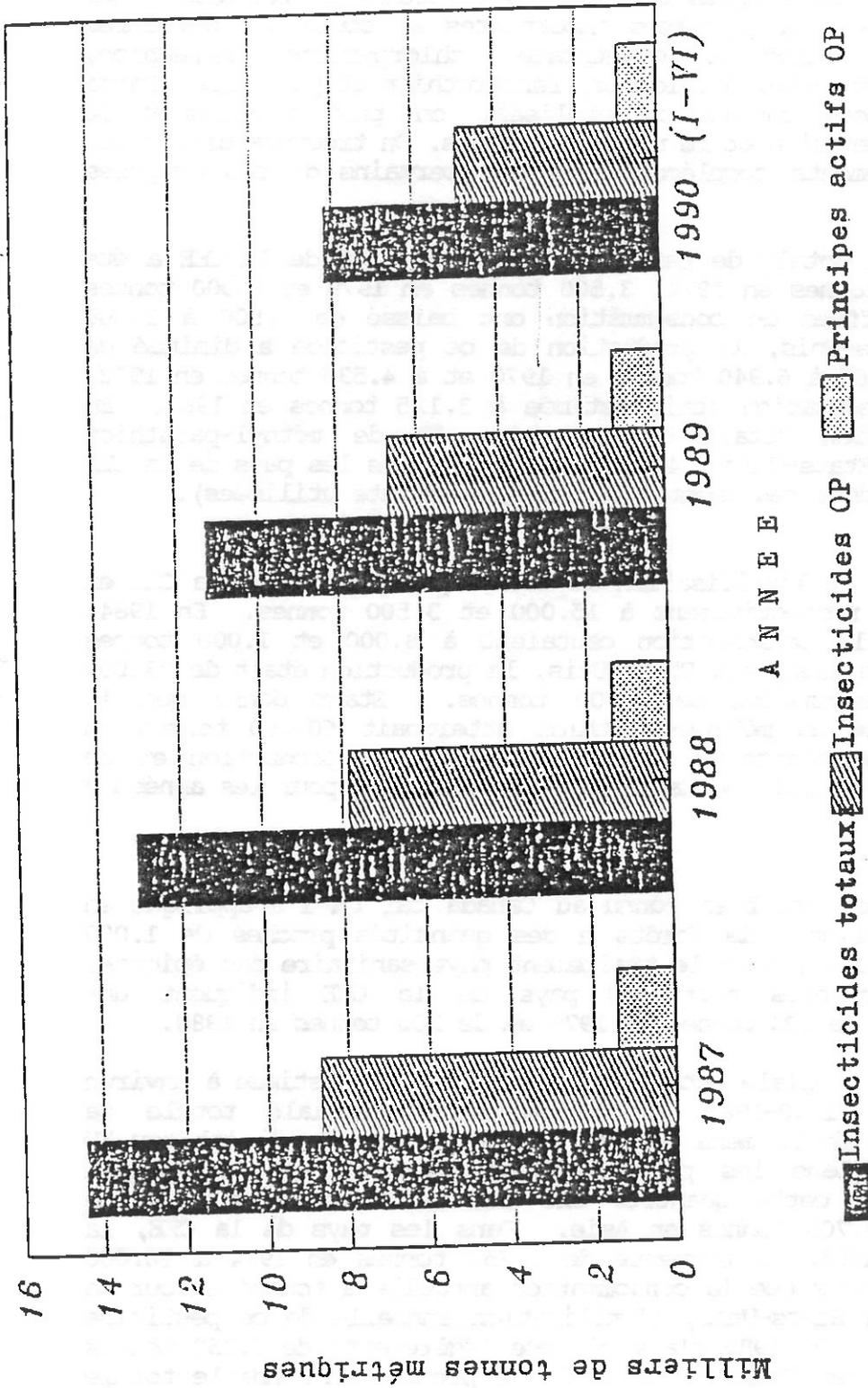


Fig. 7 Consommation d'insecticides en Yougoslavie (d'après Fröbe et Drevenkar, 1991)

4.19 Pesticides organophosphorés majeurs

Comme il ressort de ce qui précède, il n'a été possible d'obtenir des chiffres de consommation par composé que pour 4 pays méditerranéens sur 18. Toutefois, on a pu obtenir des chiffres des quantités totales utilisées pour 6 autres pays dont l'un a également communiqué une liste des composés utilisés. D'après ces données restreintes, les pesticides qui ont été utilisés en quantités importantes au cours des dernières années sont les suivants: diméthoate, chlorpyrifos, malathion, méthamidophos, phenthoate, dichlorvos, fénitrothion et parathion. Parmi les autres composés importants utilisés, on peut mentionner le méthidathion, le fenthion et le méthyl-azinphos. On trouvera ci-dessous quelques renseignements complémentaires sur certains de ces composés majeurs.

La production totale de parathion dans les pays de la CEE a été estimée à 15.000 tonnes en 1974, 3.500 tonnes en 1979 et 6.000 tonnes en 1984; les chiffres de consommation ont baissé de 3.500 à 1.000 tonnes. Aux Etats-Unis, la production de ce pesticide a diminué de 7.530 tonnes en 1965 à 6.940 tonnes en 1970 et à 4.535 tonnes en 1972, tandis que la consommation était estimée à 3.125 tonnes en 1982. En 1989, la production totale de parathion et de méthyl-parathion s'établissait aux Etats-Unis à 40.000 tonnes et dans les pays de la CEE à 12.000 tonnes (dont seulement 1.000 tonnes ont été utilisées).

La production et l'utilisation de méthyl-parathion dans la CEE en 1974 se montaient respectivement à 15.000 et 3.500 tonnes. En 1984, la production et la consommation chutaient à 8.000 et 1.000 tonnes respectivement. En 1982, aux Etats-Unis, la production était de 23.000 tonnes et la consommation de 7.700 tonnes. Etant donné que la production mondiale de méthyl-parathion atteignait 60.000 tonnes en 1973, on peut donc s'attendre à une baisse de la production et de l'utilisation de ce pesticide dans les pays de la CEE pour les années à venir (ECDIN).

Le fénitrothion est bien connu au Canada car on l'a appliqué en pulvérisations aériennes de forêts à des quantités proches de 1.000 tonnes/an, depuis 1967, pour le traitement phytosanitaire des épicéas. Les données disponibles pour les pays de la CEE indiquent une utilisation totale de 800 tonnes en 1979 et de 300 tonnes en 1989.

La production mondiale totale de malathion a été estimée à environ 30.000 tonnes en 1980-1981. La consommation mondiale totale de malathion au cours de la même période est présentée sur le tableau XV (Premazzi, 1983). Dans les pays méditerranéens, 2.100 tonnes (en principe actif) de cette quantité ont été utilisées (dont 40% en Espagne), contre 9.700 tonnes en Asie. Dans les pays de la CEE, la production de malathion a augmenté de 5.750 tonnes en 1974 à 10.000 tonnes en 1984, tandis que la consommation annuelle a tourné autour de 2.000 tonnes. Aux Etats-Unis, l'utilisation annuelle de ce pesticide pendant la période 1972-1982 n'a varié que légèrement: de 7.350 tonnes (1972) à 6.350 tonnes (1982). En 1988, la production mondiale totale s'est montée à 25.000 tonnes. Au cours de la même année, la production dans les pays de la CEE a été de 14.000 tonnes, dont 1.000 tonnes seulement ont été utilisées.

Tableau XV

Consommation totale de malathion dans divers continents
et pays (période 1980-1981) (Premazzi, 1983)

Zone	tonnes/an principe actif	Zone	tonnes/an principe actif
<u>Europe occidentale</u>	1.515	<u>Nouvelle-Guinée</u>	100
<u>Pays de la CEE</u>	640	<u>Asie</u>	9.680
Espagne	850	Pakistan	4.000
Italie	250	Sri Lanka	2.150
France	220	Indie	1.500
Grèce	150	Corée du Sud	400
Portugal	15	Iran	350
Finlande	10	Turquie	200
Allemagne	10	Iraq	200
Belgique	5	Japon	170
Pays-Bas	5	Taiwan	150
Amérique du Nord	7.350	Malaisie	150
Etats-Unis	7.000	Thaïlande	100
Canada	350	Népal	100
<u>Amérique centrale</u>		Philippines	80
<u>et du Sud</u>	4.037	Liban	50
Brésil	1.650	Syrie	50
Argentine	800	Arabie Saoudite	20
Cuba	450	Indonésie	10
Colombie	400	<u>Afrique</u>	905
Mexique	300	Maroc	300
Guatemala	170	Kenya	150
El-Salvador	150	Egypte	140
Venezuela	50	Afrique du Sud	130
Uruguay	20	Algérie	50
Pérou	18	Libye	50
Nicaragua	15	Tunisie	40
Equateur	9	Zambie	20
Chili	5	Ethiopie	10
<u>Australie</u>	250	Tanzanie	10
<u>Nouvelle-Zélande</u>	10	Nigeria	5
	TOTAL		23.850

La production annuelle dans les pays de la CEE est estimée à 6.000-8.000 tonnes pour le diméthoate, à 500-1.000 tonnes pour le fenthion, à 2.000-4.000 tonnes pour le dichlorvos et à 5.000-10.000 tonnes pour le méthyl-azirphos.

4.20 Composés organophosphorés non pesticides

La production totale de composés organophosphorés non pesticides aux Etats-Unis a été estimée à 77.000 tonnes pour 1986, alors qu'en 1977 elle était de 47.000 tonnes. En dépit du fait que le tributylphosphate (TBP) et le tris(2-chloroéthyl)phosphate (TCEP) sont deux des composés les plus couramment produits et utilisés, on ne dispose que de données très restreintes à leur sujet. Dans les pays de la CEE, 10.000 tonnes de TBP ont été produites et utilisées en 1979 ainsi qu'en 1983, contre seulement 2.500 tonnes en 1972. La consommation aux Etats-Unis en 1983 s'est établie à 1.360 tonnes (Muir, 1984; ECDIN/EEC). Des composés tels que le TBP font désormais l'objet d'une consommation plus élevée en Europe qu'aux Etats-Unis.

5. COMPOSES ORGANOPHOSPHORES DANS LA ZONE DE LA MEDITERRANEE: APPORTS, NIVEAUX ET RISQUES

La réunion spéciale FAO/PNUE/AIEA/OMS sur les composés organophosphorés (18-20 novembre 1987) a décidé, sur la base des données alors disponibles concernant les quantités couramment produites et/ou utilisées dans les pays méditerranéens et compte tenu de leur toxicité, de leur persistance et de leur bioaccumulation, que six composés organophosphorés seraient traités comme "exemples types" aux fins de l'évaluation et de l'étude pilote. Quatre de ces six composés sont des pesticides (éthyl-parathion, méthyl-parathion, fénitrothion et malathion) et les deux autres des non pesticides [tributyl-phosphate (TBP) et tris(2-chloroéthyl) phosphate (TCEP)].

5.1 Sources, apports et niveaux en Méditerranée

Les types de zones marines à risque en raison d'une contamination par les rejets organophosphorés sont:

- les embouchures de cours d'eau et les estuaires
- les lagunes
- les eaux peu profondes
- les marécages.

Le ruissellement sur les terres agricoles, directement ou indirectement par les fleuves et autres cours d'eau, constitue de loin l'apport le plus important de composés organophosphorés dans le milieu marin. Toutefois, des effluents industriels contenant des résidus organophosphorés peuvent également être directement déversés dans les eaux peu profondes par les émissaires d'usines implantées sur le littoral.

Une troisième source de pollution consiste dans le transfert par voie atmosphérique de composés organophosphorés pesticides et non pesticides. Les composés organophosphorés courants présentent un degré appréciable de volatilité et des pertes considérables peuvent se produire dans l'atmosphère à partir des cultures traitées. La volatilisation se produisant après l'épandage, puis les dépôts secs et humides ultérieurs, constituent probablement une importante voie d'entrée de ces pesticides dans le milieu marin. Un comportement de ce type dans l'environnement est bien établi pour d'autres grands groupes de contaminants d'origine anthropique et, s'agissant des organophosphates, il nécessite une quantification et une évaluation eu égard aux incidences potentielles sur la microcouche superficielle.

Les données concernant les sources ponctuelles de composés organophosphorés en Méditerranée sont rares. La plupart de celles qu'on possède ont trait aux milieux aquatiques superficiels. Dans le Tibre, on a relevé des concentrations maximales de malathion de 0,5 - 0,6 $\mu\text{g l}^{-1}$ au cours des années 1970-73 (Leone et Puccetti, 1971, 1978). On a également publié des valeurs relevées pour différents pesticides dans le milieu aquatique superficiel de la province de Ferrare au cours de la période 1975-84 (Baldi *et al.*, 1986). Pour le malathion, les concentrations se situaient habituellement au-dessous de 0,4 $\mu\text{g l}^{-1}$ bien que, en 1977 et 1982, on ait relevé 2,6 et 4,2 $\mu\text{g l}^{-1}$ respectivement. Les concentrations de méthyl-parathion étaient habituellement inférieures à 1 $\mu\text{g l}^{-1}$; un niveau maximal de 11,1 $\mu\text{g l}^{-1}$

a été décelé en 1981. Les valeurs de méthyl-parathion étaient dans l'ensemble inférieures à $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$, excepté en 1976 où l'on a relevé une concentration de $4,4 \mu\text{g l}^{-1}$. Dans aucun des échantillons d'eau de cette province italienne on n'a décelé la présence de fénitrothion. En France, on a signalé des concentrations de 2 à $4 \mu\text{g l}^{-1}$ d'éthyl-parathion et de malathion pour les eaux de la Saône en 1968 (Mestres et al., 1969), à rapprocher des valeurs inférieures à $8 \mu\text{g l}^{-1}$ observées dans les eaux de drainage de la Camargue en 1978 (Podjelski et Dervieux 1978). Dans ce dernier cas, la concentration du pesticide diminuait de 5 à $0,2 \mu\text{g l}^{-1}$ dans un délai de 3 jours après l'application.

En Espagne, on a communiqué des valeurs pour le fénitrothion dans le lac d'Albufera, à Valence (Carrasco et al., 1987). Pour la période 1983-85, les concentrations ont varié de $0,1$ à $2,0 \mu\text{g l}^{-1}$; ces valeurs sont, à chaque fois, retombées à des niveaux non détectables (inférieurs à $0,05 \mu\text{g l}^{-1}$) dans un délai de deux semaines. Pour le fénitrothion, on a communiqué des niveaux atteignant 306 ng g^{-1} dans *Gambusia affinis* (Barceló et al., 1990) et 1 ng g^{-1} dans des sols provenant du delta de l'Ebre (Durand, 1989). Pour le non pesticide TBP, des données ont été publiées en 1987 pour l'embouchure du Besos en Espagne (Gomez-Belinchon et al., 1988): les teneurs en organophosphorés s'échelonnaient de $0,02$ à $1 \mu\text{g l}^{-1}$, avec quelques pics de $14 \mu\text{g l}^{-1}$. Dans l'estuaire du Llobregat, le TBP et le TCEP ont été décelés à des concentrations atteignant respectivement $0,3$ et $0,4 \mu\text{g l}^{-1}$ (Barceló, 1990). En Italie, le TBP a été contrôlé dans le milieu aquatique superficiel et dans l'eau de boisson du nord du pays en 1987. Les teneurs en TBP du Pô variaient de $0,02-0,03 \mu\text{g l}^{-1}$ à Ferrare à $0,04-0,13 \mu\text{g l}^{-1}$ à Turin (Galassi et al., 1986).

En Grèce, des pesticides organophosphorés (diazinon, méthyl-azinphos et méthyl-parathion) ont été détectés dans le lac de Ioannina et dans le cours du Kalamas pendant la période 1984-1985 (Albanis et al., 1986). La figure 8 montre que l'on enregistre des fluctuations saisonnières de la concentration de ces composés, les plus forts niveaux étant relevés en été qui correspond à une pluviométrie plus faible et à un usage intensif des pesticides.

En Yougoslavie, Drevenkar et al. (1986) ont décelé du phosalone, du méthidathion et du méthyl-S-déméton dans l'eau de deux étangs attenants à des vergers traités par des insecticides organophosphorés, et ils ont étudié leur dégradation. Ils ont observé une hausse considérable dans les concentrations des produits de dégradation, des dialkyl phosphorothioates et phosphorodithioates, pendant et immédiatement après la saison de pulvérisation.

La plupart des renseignements disponibles actuellement au niveau mondial concernent les niveaux de contamination dans les milieux aquatiques superficiels (eaux des lacs et cours d'eau principalement) en Europe occidentale, au Canada et aux Etats-Unis. Les données sur les concentrations dans l'eau de mer ou les sédiments sont rares, voire absentes. Lors d'une étude pilote menée dans le cadre du Programme à long terme de surveillance continue et de recherche en matière de pollution de la Méditerranée (FAO/UNEP/IAEA/WHO, 1989), on a relevé dans deux estuaires méditerranéens (Ebre et Llobregat en Espagne) et sur le littoral de l'Adriatique Nord (Lido delle Nazioni et Marine di Ravenna en Italie) des valeurs plus faibles que celles communiquées pour les milieux aquatiques superficiels. L'étude n'était pas étayée par une assurance de la qualité des données. Les résultats peuvent se récapituler comme suit:

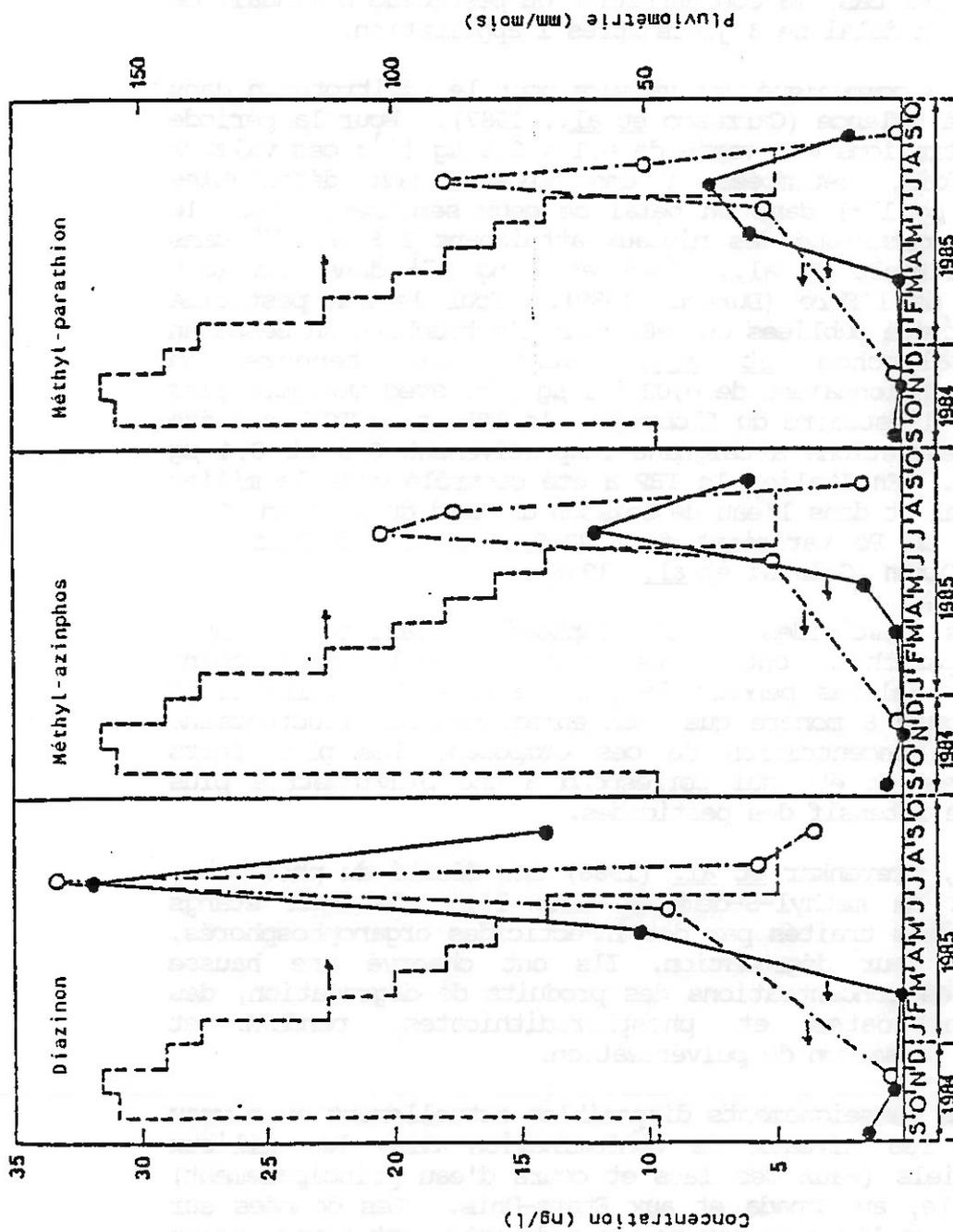


Fig. 8 Valeurs moyennes des pesticides diazinon, méthyl-azinphos et méthyl-parathion dans les eaux du lac de Ioannina (.-.) et du cours du Kalamas (o.-.-o) en Grèce, sur une période d'une année. La ligne discontinue (---) représente la hauteur pluviométrique moyenne (mm/mois) dans la zone sur une période de quinze ans (d'après Albanis et al., 1986)

- a) Le fénitrothion et le malathion n'ont été décelés dans aucun des sites de prélèvement. Le méthyl-parathion n'a été retrouvé que dans l'estuaire du Llobregat où les concentrations variaient de $<1,0$ à 30 ng l^{-1} . Le parathion a été décelé aux deux sites de l'Adriatique à des concentrations variant de $<1,0$ à 3 ng l^{-1} . Le phorate n'a pas été décelé tandis que le diazinon l'a été à chaque site à l'exception de l'estuaire de l'Ebre. Dans l'Adriatique, les concentrations étaient faibles ($<1,0$ à 2 ng l^{-1}) mais dans l'estuaire du Llobregat elles variaient de $<1,0$ à 30 ng l^{-1} .
- b) Pour les composés organophosphorés à usage industriel, on relève habituellement des concentrations plus fortes que pour les pesticides. La concentration du tributyl phosphate en ng l^{-1} variait comme suit: de 1 à 300 dans l'estuaire du Llobregat, de $<1,0$ à 20 dans l'estuaire de l'Ebre, de 8 à 34 à Lido delle Nazioni et de 3 à 1000 à Marina di Ravenna. Pour le tris-2-chloroéthyl phosphate, les concentrations correspondantes étaient les suivantes: de $<1,0$ à 400, $<1,0$, de $<1,0$ à 100 et de $<1,0$ à 300; pour le tris-isobutyl phosphate: de $<1,0$ à 900, $<1,0$, de 40 à 200, de 13 à 64. Le tris-chloro-isopropyl phosphate n'a été évalué qu'aux deux sites de l'Adriatique où les concentrations variaient de valeurs non détectables à 31 à Lido delle Nazioni et de valeurs non détectables à 9 ng l^{-1} à Marina di Ravenna.
- c) L'étude pilote englobait également deux autres zones, la baie de Haïfa et le delta du Nil. A ces sites, on n'a pu déceler aucune pollution par les organophosphorés mais les limites de détection (500 et 700 ng l^{-1}) étaient élevées et par conséquent les résultats négatifs ne permettent pas d'exclure la possibilité d'une contamination toxique.
- d) L'étude comportait des estimations dans les biotes. Aux sites de l'Adriatique, tous les composés organophosphorés se situaient en dessous du seuil de détection dans les biotes (moules). Dans l'estuaire de l'Ebre, on a détecté des pesticides organophosphorés dans Mullus barbatus, avec les valeurs maximales suivantes: diazinon, 12 ng g^{-1} ; fénitrothion, 16 ng g^{-1} ; paraoxon, 16 ng g^{-1} ; méthyl-parathion, $2,2 \text{ ng g}^{-1}$. Des composés organophosphorés à usage industriel n'ont pas été décelés dans les biotes. Dans les canaux du delta de l'Ebre, la présence d'éthyl-azinphos, de coumaphos, de dioxathion, de fenclorphos (Ronnell), de fénitrothion, de fenthion, de malathion et de tétrachlorvinphos a été identifiée dans Gambusia affinis. Les concentrations maximales s'établissaient à 306 ng g^{-1} poids frais pour le fénitrothion et à $9 - 35 \text{ ng g}^{-1}$ pour les autres composés.

Les niveaux ambiants de parathion dans les eaux des cours d'eau et lacs d'Europe et des Etats-Unis varient de valeurs non détectables à $0,07 \mu\text{g l}^{-1}$, la plupart des échantillons ne révélant pas de contamination. Aux Pays-Bas, Leistra et al. (1984) ont signalé que la lixiviation de composés organophosphorés (comme le parathion) à partir des sols de serre pouvait contribuer dans une mesure importante à la pollution des cours d'eau ($0,1$ à $2,0 \mu\text{g l}^{-1}$).

Pour le méthyl-parathion, les concentrations se situent entre 0,02 et 0,04 $\mu\text{g l}^{-1}$ dans la plupart des cas, dans divers lacs et milieux aquatiques superficiels des Etats-Unis. A la suite d'une étude menée pendant quatre ans dans 144 estuaires de 21 Etats des Etats-Unis, on n'a enregistré que deux cas de poisson contaminé (sur 1524 échantillons de biotes aquatiques analysés pour déceler la présence de résidus).

Pour le fénitrothion, les concentrations dans les eaux canadiennes varient de 2,3 à 16,3 mg l^{-1} et résultent principalement du ruissellement à partir de sols contaminés après pulvérisation. Au bout de quelques jours, les niveaux étaient généralement retombés à des valeurs inférieures à 1 mg l^{-1} . Les concentrations médianes de fénitrothion décelées dans des biotopes aquatiques du Québec après pulvérisations variaient de 1 à 8 $\mu\text{g l}^{-1}$ (Morin *et al.*, 1986). Dans une étude, on a communiqué des niveaux atteignant jusqu'à 0,7 mg l^{-1} (Moody *et al.*, 1978).

Les composés organophosphorés peuvent atteindre la mer quand les terres humides à mangroves sont pulvérisées pour la lutte contre les moustiques. En Floride, du fenthion était pulvérisé par voie aérienne sous forme d'un brouillard thermique à raison de 28,0 mg m^{-2} à partir d'une altitude d'environ 30 mètres; le dépôt sur le milieu aquatique récepteur (une douve qui communiquait avec les eaux estuariennes par l'intermédiaire d'un cours d'eau) et la concentration ont été estimés après trois séries distinctes de contrôles. Les dépôts enregistrés ont été de 1,86, 0,125 et 0,03 mg m^{-2} , avec des concentrations maximales correspondantes de 1,6, 0,16 et 0,16 ng l^{-1} . Les concentrations suivaient ensuite une baisse en zigzags (dûs aux variations tidales) jusqu'à des niveaux non détectables en l'espace de 24 heures (Wang *et al.*, 1987).

Pour le malathion, on a communiqué des concentrations de 0,3 $\mu\text{g l}^{-1}$ dans les milieux aquatiques superficiels de l'Essex, au Royaume-Uni, et de 0,01 - 0,07 $\mu\text{g l}^{-1}$ dans les eaux du Rhin, en République Fédérale d'Allemagne.

On a constaté qu'il se produisait une contamination des sédiments à proximité des usines fabriquant des pesticides. Au Danemark, des sédiments marins proches d'une société produisant des pesticides organophosphorés contiennent des taux de malathion, de parathion et de méthyl-parathion variant de 1 ng g^{-1} à 3,8 ng g^{-1} (Kjølholt, 1985).

Pour les composés organophosphorés non pesticides, et notamment pour le TBP, les concentrations relevées dans le Rhin varient de 0,03 à 0,3 $\mu\text{g l}^{-1}$, avec de temps à autre des valeurs égales à 1 $\mu\text{g l}^{-1}$. Le TBP a été fréquemment décelé dans divers lacs et cours d'eau du Royaume-Uni, de la Norvège, de la Suisse, de la République Fédérale d'Allemagne, des Pays-Bas, des Etats-Unis et du Canada. Les niveaux maximaux étaient de 10 $\mu\text{g l}^{-1}$ dans le cours du Wall aux Pays-Bas et de 2 $\mu\text{g l}^{-1}$ dans celui de la Delaware aux Etats-Unis.

Toutefois, dans les sédiments et dans les tissus de poisson, les concentrations de phosphate-esters peuvent être 100 à 1.000 fois plus élevées que dans l'eau (ECDIN/EEC; Muir, 1984; N.R.C., 1975).

Néanmoins, des études réalisées aux Etats-Unis et au Japon autorisent à penser que, à l'exception de quelques composés (comme le TBP), les phosphate-esters ne sont pas des contaminants répandus dans les milieux aquatiques.

5.2 Risques pour les biotes marins et pour l'homme

5.2.1 Biotes marins

Les informations concernant les niveaux en Méditerranée sont trop limitées pour permettre une évaluation correcte des risques encourus par les biotes marins. Un programme adéquat de surveillance n'a pas été mis en oeuvre en Méditerranée et les valeurs de concentration communiquées ne sont pas étayées par une procédure d'assurance qualité des données. En outre, on ne dispose d'aucune information sur la microcouche qui est nettement différente des autres parties du milieu marin (Albright, 1980). On a enregistré un enrichissement d'origine anthropique de la microcouche pour de nombreux polluants et il pourrait en être de même pour les composés organophosphorés en raison de leur lipophilicité. La communauté neustonique comprend les oeufs et les stades de développement de maintes espèces et elle est d'une importance cruciale pour les décapodes et les poissons au cours de la saison de reproduction qui coïncide avec la période d'application la plus intensive de pesticides.

L'étude pilote FAO/PNU/E/AIEA/OMS a indiqué que dans deux estuaires et à deux sites de l'Adriatique à 5 milles au large du littoral, les concentrations de pesticides organophosphorés dans l'eau, bien qu'elles se situent en général au-dessous de 10 ng l^{-1} , peuvent atteindre des valeurs de 30 ng l^{-1} . De même les concentrations de composés organophosphorés non pesticides atteignent parfois des niveaux de 1.000 ng l^{-1} . Comme on l'a vu à la section 3 et sur les tableaux IV, V et VI, des concentrations aussi faibles que $< 100 \text{ ng l}^{-1}$ peuvent être toxiques pour les biotes aquatiques. La concentration de pesticides organophosphorés dans les fleuves qui se jettent dans la mer Méditerranée s'échelonnent d'une valeur indétectable à $5,0 \mu\text{g l}^{-1}$, avec des pics parfois supérieurs à $10 \mu\text{g l}^{-1}$. Pour les pesticides à usage industriel, les concentrations dans les cours d'eau varient de $0,02$ à $1,3 \mu\text{g l}^{-1}$, avec un maximum excentrique de $14 \mu\text{g l}^{-1}$ pour le TBP. Les concentrations moyennes, pour les composés organophosphorés à usage tant industriel qu'agricole, se situent au-dessous de $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$. Cependant, on ne peut calculer les bilans massiques uniquement en se fondant sur les apports des cours d'eau puisque ces estimations sont fortement entachées d'incertitudes et que même des concentrations très faibles de composés dans l'eau peuvent encore représenter une contribution considérable au transfert de masse. De plus, on ne dispose d'aucune valeur pour l'apport par voie atmosphérique. Il est probable que cette voie d'entrée revêt une grande importance puisque bon nombre de ces pesticides, étant très volatiles, peuvent pénétrer dans l'atmosphère par le biais des dépôts humides et secs.

5.2.2 Risque pour la santé humaine

La voie d'exposition aux composés organophosphorés présents dans la mer ou dans les produits comestibles de la mer est soit cutanée (contact avec l'eau contaminée) soit orale (ingestion de produits ou d'eau contaminés). L'intoxication peut survenir quand l'apport dépasse le niveau dénué d'effets. Si l'on considère l'instabilité des composés organophosphorés dans l'environnement, leur faible potentiel de bioaccumulation et les concentrations peu élevées relevées dans les milieux aquatiques superficiels, il est légitime de conclure que les composés organophosphorés présents dans le milieu marin ne présentent pas de risques pour la santé humaine. Cet avis est corroboré par la comparaison des niveaux non toxiques d'exposition avec les concentrations relevées lors de l'étude pilote FAO/PNUE/AIEA/OMS(1989).

Pour le parathion, la limite d'exposition professionnelle recommandée est de $0,1 \text{ mg m}^{-3}$. Comme le débit respiratoire d'un homme de 70 kg est de 12 m^3 au cours d'un travail de 8 h, l'apport quotidien moyen admissible au cours d'une semaine de travail de 5 jours est de $0,86 \text{ mg}$ par jour. L'apport quotidien admissible recommandé par la FAO et l'OMS (OMS, 1986) pour le parathion est de $0,005 \text{ mg kg}^{-1}$ ($0,35 \text{ mg}/70 \text{ kg jour}^{-1}$). Dans l'un ou l'autre cas, la pollution des produits comestibles de la mer doit dépasser $1,6 \mu\text{g g}^{-1}$ poids frais pour entraîner un apport supérieur au niveau admissible si l'on prend un repas à base de produits de la mer (200 g) par jour. Comme l'apport quotidien admissible du malathion est de $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ et que le niveau NOEL communiqué par le National Research Council du Canada pour le fénitrothion est de $0,33 \text{ mg kg}^{-1}$, la concentration toxicologiquement dangereuse dans les produits de la mer pour ces deux pesticides se situe au-dessus de $7,0$ et $115 \mu\text{g g}^{-1}$ poids frais respectivement. Dans les sites contrôlés lors de l'étude FAO/PNUE/AIEA/OMS (Op.cit., 1989), la concentration des composés organophosphorés à usage industriel n'atteignait pas le seuil de détection, tandis que la concentration maximale de pesticides restait environ un millier de fois inférieure à la concentration susceptible d'assurer l'apport quotidien admissible pour des individus prenant un repas à base de poisson par jour.

6. REGLEMENTATIONS NATIONALES ET INTERNATIONALES EXISTANTES POUR LA PREVENTION DE LA POLLUTION MARINE PAR LES COMPOSES ORGANOPHOSPHORES

Dans la plupart des pays méditerranéens, la pollution par les composés organophosphorés est régie dans le cadre de la législation générale. Il n'existe une législation spéciale que dans très peu de pays.

A Chypre, la loi relative aux produits phytosanitaires, assortie de modifications et de réglementations ultérieures, régit l'utilisation des pesticides parmi lesquels sont également inclus les pesticides à base d'organophosphorés. En outre, des réglementations basées sur la loi relative aux ventes d'aliments et médicaments régissent les niveaux maximaux admissibles de pesticides organophosphorés dans les aliments. Mais elles ne s'appliquent pas aux produits comestibles de la mer.

En France, aucune restriction n'est imposée à l'utilisation et la vente des composés organophosphorés, mais les entreprises qui les produisent peuvent avoir à se conformer aux dispositions de la loi 76-663 sur la protection de l'environnement.

En Libye, la loi 7 de 1982 sur la protection de l'environnement ainsi que la législation et les règlements ultérieurs, régissent l'importation, la fabrication, le transport et l'utilisation des pesticides organophosphorés en vue de la protection des ressources en eau, des produits agricoles, du bétail et de la vie humaine.

A Malte, les pesticides organophosphorés sont régis par la loi sur les pesticides de 1966 qui est en cours d'actualisation.

A Monaco, ils relèvent de la législation générale sur les composés renfermant du phosphore, et en Turquie de la législation générale sur la protection et le contrôle de l'environnement.

Les seuls pays méditerranéens où il existe une législation prescrivant des normes d'effluent ou des critères de qualité de l'eau sont l'Italie et la Yougoslavie. En Italie, la loi 319/1976 fixe à $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ la concentration admissible de pesticides organophosphorés totaux dans les effluents. En Yougoslavie, tous les milieux aquatiques superficiels, nappes phréatiques et zones marines côtières sont classés en quatre catégories selon l'usage auquel ils sont destinés et le degré de pollution. La catégorie I comprend les eaux destinées à la pisciculture et à la conchyliculture, la catégorie II les eaux destinées à la baignade et aux activités récréatives, la catégorie III à l'agriculture et à la pêche et la catégorie IV toutes les autres eaux telles que les ports fermés. La loi fédérale de 1978 sur les concentrations maximales admissibles de radionucléides et produits chimiques dangereux dans les milieux aquatiques superficiels et eaux marines côtières de Yougoslavie s'applique à 223 substances dangereuses, dont 19 sont des composés organophosphorés. Les niveaux maximaux admissibles de ces 19 composés dans les différentes eaux figurent sur le tableau XVI.

Les concentrations indiquées sur le tableau XVI sont en cours de révision et il est recommandé que la concentration totale d'insecticides organophosphorés et carbamatés ne dépasse pas $0,0001 \text{ mg l}^{-1}$. Dans certaines républiques de Yougoslavie, les réglementations sont plus rigoureuses. A titre d'exemple, les concentrations autorisées dans la république de Croatie sont indiquées sur le tableau XVII.

Tableau XVI

Concentrations maximales admissibles de composés organophosphorés dans les milieux aquatiques superficiels et les eaux marines côtières en Yougoslavie aux termes de la loi fédérale

Désignation du composé	Concentration maximale admissible (mg l ⁻¹)	
	dans les milieux aquatiques superficiels et les eaux marines de la catégorie	
	I et II	III et IV
1. Acétophos	0,03	-
2. Acide diéthylphosphorodithioïque	0,1	1,0
3. Diéthylchlorophosphorothioate	0,02	-
4. Diméthyl-S-éthylmercaptoéthyl- -phosphorodithioate	0,001	1,0
5. Potassium diéthylphosphoro- dithioate	0,2	2,0
6. Carbofos	0,05	1,0
7. Crésyl phosphorodithioate	0,001	0,05
8. Mercaptophos	0,01	1,0
9. Métaphos	0,02	0,5
10. Méthylacétophos	0,03	-
11. Méthylsystox	0,03	-
12. Ethyldichlorophosphorothioate	0,02	0,02
13. Thiophos	0,003	1,0
14. Tributyl phosphate	0,01	5,0
15. Phosalone	0,0005	-
16. Phosbutyle	0,03	-
17. Phosphamide	0,03	1,0
18. Chlorophos	0,05	10,0
19. Potassium diisopropylphosphoro- dithioate	0,02	1,0

Des réglementations existent également dans certains pays en dehors de la région. En URSS et en Suède, la concentration maximale admissible pour le parathion est de 3 µg l⁻¹ dans les milieux aquatiques superficiels. Au Mexique, cette concentration est de 100 µg l⁻¹ dans les estuaires et de 1 µg l⁻¹ dans les eaux côtières. Aux Etats-Unis, l'Environmental Protection Agency a fixé des critères de qualité de l'eau pour la protection des biotes dulçaquicoles et marins à 0,05 µg l⁻¹ pour le parathion, à 0,1 µg l⁻¹ pour le malathion, à 0,01 µg l⁻¹ pour le méthyl-azinphos et à 0,1 µg l⁻¹ pour le déméton. En URSS, la concentration maximale admissible dans les milieux aquatiques superficiels est fixée à 50 µg l⁻¹ pour le malathion et à 250 µg l⁻¹ pour le fénitrothion.

Aux Etats-Unis, les limites d'émission de substances dangereuses sont réglementées par le Water Pollution Control Act. Ainsi, le rejet de méthyl-parathion à partir de toute source ponctuelle dans des eaux américaines nécessite la délivrance d'un permis. Les conditions d'inspection, de surveillance continue et de notification sont spécifiées après délivrance du permis. Même si cela n'est pas stipulé dans le permis, le rejet de la substance doit être notifié quand il dépasse le plus élevé des niveaux suivants: a) 100 µg l⁻¹, b) 5 fois la concentration maximale fixée par l'Environmental Protection Agency.

Tableau XVII

Concentrations maximales admissibles de composés organophosphorés dans les milieux aquatiques superficiels et les eaux marines côtières dans la république de Croatie aux termes de la loi de la république

Désignation du composé	Concentration maximale admissible ($\mu\text{g l}^{-1}$)				
	catégorie	Milieux aquatiques superficiels		Eau marines côtières	
		I/II	III/IV	I/II	III/IV
Carbofos (malathion)		0,1	1,0	0,1	1,0
Mercaptophos (déméton)		0,1	1,0	0,1	1,0
Thiophos (parathion)		0,04	0,4	0,04	0,4
Insecticides organophosphorés et carbamatés totaux		0,1	1,0	0,1	1,0
Phosphate, inorganique (exprimé en P)		100	100	25	25
Tributylphosphate		10	100	10	100

Il est obligatoire que les propriétaires/exploitants de navires ou d'installations offshore notifient aux autorités américaines tout rejet de parathion, méthyl-parathion et malathion dans les eaux navigables attenantes au littoral ou dans la zone contiguë. Les rejets de plus de 45,4 kg de méthyl-parathion, de 4,5 kg de malathion et de 0,45 kg de parathion au cours de toute période de 24 heures sont considérés comme une violation du Water Pollution Act fédéral.

D'autres réglementations internationales ont trait aux concentrations admissibles dans l'air sur les lieux de travail et dans les denrées alimentaires. Aux Pays-Bas et en République Fédérale d'Allemagne, les niveaux maximaux de résidus dans les légumes et les fruits sont de $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ pour le fénitrothion et le parathion, de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ pour le méthyl-parathion et de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ pour le malathion.

En 1982, la CEE a établi une liste de 129 substances potentiellement dangereuses sur la base de leur toxicité, de leur persistance et de leur bioaccumulation. Il s'agit en fait de la liste I de l'annexe à la Directive 76/464/CEE. En février 1990, la Commission a proposé au Conseil que la priorité soit accordée à certaines de ces substances en vue de fixer des valeurs limites et des objectifs de qualité. Parmi ces substances, on relève les composés organophosphorés suivants: méthyl-azinphos, éthyl-azinphos, fénitrothion, fenthion, malathion, parathion, méthyl-parathion et dichlorvos.

La déclaration finale de la Troisième conférence internationale sur la protection de la mer du Nord (La Haye, 7-8 mars 1990) comprend un ensemble détaillé d'actions communes pour la protection de la mer du Nord qui ont été adoptées par les participants. A la section "Apports de substances dangereuses", ils sont convenus d'obtenir une réduction importante (50% ou plus):

- des apports par les cours d'eau et les estuaires entre 1985 et 1995 pour chacune des substances de l'annexe 1A partie (a); et
- des émissions atmosphériques d'ici 1995 ou 1999 au plus tard pour les substances spécifiées dans la même annexe précitée.

L'annexe en question comprend 36 substances appelées "substances dangereuses prioritaires", dont 8 sont des pesticides organophosphorés. Ce sont: éthyl-azinphos, méthyl-azinphos, fénitrothion, fenthion, malathion, parathion, méthyl-parathion et dichlorvos.

En outre, la déclaration finale énonce 14 exemples de mesures destinées à réduire les apports de pesticides et qui vont de la promotion des moyens non chimiques de lutte contre les ravageurs à l'éducation des exploitants agricoles et aux réglementations portant sur l'utilisation des composés en question.

7. JUSTIFICATION SCIENTIFIQUE DE L'INSTAURATION DE MESURES DE LUTTE CONTRE LA POLLUTION MARINE DANS LA REGION MEDITERRANEENNE

La justification scientifique de la lutte antipollution dépend de la question de savoir: a) si les niveaux effectivement rencontrés dans l'environnement sont voisins de ceux qui sont susceptibles de s'avérer nocifs pour les écosystèmes ou d'occasionner des effets adverses chez l'homme par n'importe quelle voie d'exposition; b) si, les apports restant incontrôlés, les niveaux nocifs sont susceptibles d'être atteints.

Une réponse définitive à ces questions ne peut être donnée car on a affaire à de nombreuses incertitudes. Primo, les données concernant les niveaux dans le milieu marin sont très limitées et, pour la plupart, elles portent sur la colonne d'eau et proviennent de zones critiques. Secundo, les niveaux dénués de tout effet observé sont habituellement extrapolés de valeurs de toxicité aiguë obtenues sur une espèce unique et cette opération a suscité de vives critiques de la part de nombreux scientifiques (voir Johnston et MacGarvin, 1989). Tertio, on manque totalement de renseignements sur certains aspects essentiels tels que les apports par voie atmosphérique et la microcouche superficielle.

Il est toutefois évident que les systèmes d'eaux douces sont exposés à un plus gros risque que les systèmes marins en ce qui concerne les pesticides organophosphorés, comme en témoigne le fait que les travaux scientifiques ont été largement axés sur les systèmes d'eaux douces. Les concentrations communiquées ont habituellement trait aux lacs et aux cours d'eau, et même les données toxicologiques portent pour la plupart sur des espèces dulçaquicoles.

On considère que les pesticides organophosphorés sont dans l'ensemble biodégradables et, partant, censés se dégrader en grande partie avant d'atteindre le milieu marin. Ce n'est pas forcément le cas quand les composés pesticides et non pesticides sont rejetés directement dans le milieu marin à partir de sources ponctuelles.

L'étude pilote MED POL a indiqué que les composés organophosphorés peuvent être décelés dans le milieu marin, et notamment les non pesticides. En Espagne, des pesticides organophosphorés ont également été détectés dans le poisson. Cependant, il s'agissait de concentrations faibles et l'on estime qu'elles ne devraient pas entraîner de risques pour la santé humaine à travers la chaîne alimentaire marine. Il n'est par conséquent pas nécessaire, au stade actuel, de recommander des mesures visant spécifiquement à la protection de la santé humaine.

Les concentrations dans les cours d'eau varient de valeurs non détectables à $5 \mu\text{g l}^{-1}$, tandis que dans les zones marines côtières elles sont habituellement beaucoup plus faibles et que dans les zones critiques (comme l'a montré l'étude MED POL) elles peuvent atteindre des valeurs élevées approchant 1.000 ng l^{-1} .

La plus faible concentration de certains composés organophosphorés qui s'est avérée porter atteinte aux crustacés, lesquels constituent le groupe d'organismes marins le plus sensible à ces composés, est inférieure à 100 ng l^{-1} . Si l'on devait fixer des objectifs de qualité du milieu, il conviendrait de retenir un facteur de sécurité de 10. En fait, étant donné nos connaissances actuelles sur ce groupe de produits chimiques, il est tout simplement impossible de fixer de tels objectifs ou de les appliquer sérieusement.

Le présent document n'indique pas de manière convaincante que les composés organophosphorés constituent un risque pour la vie marine ou la santé humaine, mais il n'indique pas pour autant qu'ils sont écologiquement bénins. Au contraire, certains d'entre eux sont très toxiques et on dispose d'indices selon lesquels ils pourraient être nocifs pour la vie marine. De fait, il s'agit d'un domaine où l'approche de précaution pourrait être appliquée. Cette approche a été adoptée par la Sixième réunion des Parties contractantes à la Convention de Barcelone (Athènes, 3-6 octobre 1989).

8. REFERENCES

- Albanis, T.R., P.J. Pomonis and A.Th. Sdoukos (1986), Organophosphorus and carbamate pesticide residues in the aquatic system of Ioannina basin and Kalamas river (Greece), Chemosphere, 15:1023-1034.
- Baldi, M., A. Bovolenta, L. Penazzi, A. Fantini e D. Finessi (1986), Residui di organoclorurati e di organofosforati in acque superficiali della provincia di Ferrara. Dieci anni di indagini: 1975-1984, Boll.Chim.Igien., 37:449-480.
- Barceló, D. (1988), Application of thermospray liquid chromatography-mass spectrometry for determination of organophosphorus pesticides and trialkyl and triaryl phosphates, Biomed. Environ. Mass. Spectrom., 17:363-369.
- Barceló, D. (1988a), A review of liquid chromatography in environmental pesticide analysis, Chromatographia, 25:928-936.
- Barceló, D., F.A. Maris, R.B. Geerdink, R.W. Frei, G.J. De Jong and U.A.Th. Brinkman (1987), Comparison between positive, negative and chloride-enhanced negative chemical ionization of organophosphorus pesticides in on-line liquid chromatography-mass spectrometry, J.Chromatogr., 394:65-76.
- Barceló, D., C.Porte, J. Cid and J. Albaigés (1990), Determination of organophosphorus compounds in coastal environments by gas chromatography nitrogen phosphorus and main spectrometric detection. Intern.J. Environ. Anal. Chem. 38:199-209.
- Boethling, R.S. and J.C. Cooper (1985), Environmental fate and effects of triaryl and tri-alkyl/aryl phosphate esters, Residue Reviews, 94:49-99.
- Borthwick, P.W., J.M.Jr Patrick and D.P. Middaugh (1985), Comparative acute sensitivities of early life stages of Atherinid fishes to chlorpyrifos and thiobencarb. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 14:465-473.
- Bowman, B.T. and W.W. Sans, (1983), Determination of octanol-water partition coefficients (Kow) of 61 organophosphorus and carbamate insecticides and their relationship to respective water solubility (S) values, J. Environ. Sci. Health, B18(6):667-683.
- Cairns, Th., E.G. Siegmund, R.A. Jacobson, T. Bang, G. Petzinger, W. Morris and D. Heikes (1983), Application of mass spectrometry in the regulatory analysis of pesticides and industrial chemicals in food and feed commodities, Biomed. Mass. Spectrom., 10:301-315.
- Cairns, Th., E.G. Siegmund and J.E. Froberg (1985), Identification of Diazinon and its metabolites in spinach by chemical ionization mass spectrometry, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 35:291-295.
- Carrasco, J.M. M. Planta, V. Gomez-Casals and V. Moragues (1987), Pesticide residues in lake Albufera, Valencia, Spain, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 70:752-753.

- Clark, G.J. A.R. Goodin and J.W. Smiley (1985), Comparison of ultraviolet and reductive amperometric detection for determination of ethyl and methyl parathion in green vegetables and surface water using high-performance liquid chromatography, Anal.Chem., 52:2223.
- Clayton, G.D. and F.E. Clayton eds, (1981), *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology*. J. Wiley & Sons, New York. vol. 2. pp.2359-2383, 4801-4843.
- D'Agostino, P.A. and L.R. Provost (1986), Capillary column ammonia chemical ionization mass spectrometry of organophosphorus chemical warfare agents and simulants, Biomed.Mass.Spectrom., 13:231-236.
- Dreisbach, R.H. and W.O. Robertson (1987), *Handbook of Poisoning*. 12th edition. Appleton & Lange, Norwalk, Connecticut. pp.110-118.
- Durand, G., R. Furteza and D. Barceló (1989), Determination of chlorotriazines and organophosphorus pesticides in soil samples by two different clean-up methods. Chromatographia, 28:597-604.
- E.C.D.I.N. Service (CEC, Joint Research Centre, Ispra), Italy.
- Farran, A., J. De Pablo and D. Barceló (1988), Identification of organophosphorus insecticides and their hydrolysis products by liquid chromatography in combination with UV and thermospray-mass spectrometry detection, J.Chromatogr., 455:163-172.
- FAO/UNEP/IAEA/WHO (1987), Report of the FAO/UNEP/IAEA/WHO Ad-hoc Meeting on Organophosphorus compounds (Athens, 18-20 November 1987). Document FAO/OP/4 14p. (mimeo).
- FAO/UNEP/IAEA/WHO (1989), Report of the FAO/UNEP/IAEA/WHO Review Meeting on the Organophosphorus Pilot Survey (Barcelona, 24-26 January 1989), Document FIR/MEDPOL/OP/5, 29 p.(mimeo).
- Fisher, S.W. and T.W. Lohner (1987), Changes in the aqueous behavior of parathion under varying conditions of pH. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 16:79-84.
- Galazzi, S., I. Camoni, V. Leoni, A. Liberatori and L. Viganò (1986), Gruppo 5: pesticidi clorurati e fosforati, Convegno per la revisione dei limiti della legge 319 per gli scarichi in acque superficiali, Roma.
- Gomez-Belinchon, J.I., J.O. Grimalt and J. Albaigés (1988), Analysis and persistence of tributyl phosphates in riverine and marine coastal waters. Chemosphere, 17:2189-2197.
- Greve, P.A. and C.E. Goewie (1985), Developments in the determination of organophosphorus pesticides, Intern.J. Environ. Anal. Chem., 20:29-39.
- Hutson, D.H. and T.R. Roberts (1985), *Insecticides*. J. Wiley & Sons, Chichester. vol. 5 pp.11-21, 64-74, 256-261.

- Kjølholt, J. (1985), Occurrence of organophosphorus compounds in polluted marine sediments near a pesticide manufacturing plant, Chemosphere, 14:1763-1770.
- Latourette, H.K. (1979) in Boethling and Cooper (1985).
- Lawrence, J.F. (1987), Analytical methodology for organophosphorus pesticides used in Canada, Intern.J. Environ. Anal. Chem. 29:289-303.
- Leistra, M., L.G.M.Th. Tuinstra, A.M.M. Van Der Burg and S.J.M. Crum (1984), Contribution of leaching of diazinon, parathion, tetrachlorvinphos and trizophos from glasshouse soils to their concentration in water sources, Chemosphere, 13:403-413.
- Leoni, V. and G. Puccetti (1971), Cromatografia su strato sottile di pesticidi organo-fosforici in rapporto a studi di contaminazione ambientale (acque superficiali italiane). Il Farmaco, 7:382.
- Leoni, V. and G. Puccetti (1978), Stato di inquinamento da pesticidi del fiume Tevere e del suo bacino imbrifero. Quaderno, no.27, I.R.S.A.
- Lores, E.M., J.C. Moore and P. Moody (1987), Improved silica gel clean up method for organophosphorus pesticides, Chemosphere, 16:1065-1069.
- Mackay, D., S. Paterson, B. Cheung and W. Brock Neely (1985), Evaluating the environmental behaviour of chemicals with a level III fugacity model, Chemosphere, 14:335-374.
- Mestres, R., G. Leonardi, Ch. Chevalier and J. Tourte (1969), Pesticides residues XIX. Determining pesticide residues in natural waters. 1. General analytical methods. Ann.Fals. Exp.Chim., 62(685):75-85.
- Moody, R.P., R. Greengal, L. Lockhart and P. Weinberger (1978), The fate of fenitrothion in an aquatic ecosystem, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 19:8-14.
- Moretto, A. and M.K. Johnson (1987), Toxicology of organophosphorus compounds and carbamates In Toxicology of pesticides: experimental, clinical and regulatory aspects, Edit. by L.G. Costa et al., Springer Berlin, Verlag, pp.33-48.
- Morin, R., G. Gaboury and G. Mamarbachi (1986), Fenitrothion and Aminocrab residues in water and balsam for foliage following spruce budworm spraying programs in Quebec, 1979 to 1982, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 36:622-628.
- Muir, D.C. (1984), Phosphate esters in the handbook of environmental chemistry, ed. by O. Hutzinger, Springer-Verlag Berlin, vol. 3, part C, pp.41-66.
- Mulla, M.S., L.S. Mian and J.A. Kawechi (1981), Distribution, transport and fate of the insecticides malathion and parathion in the environment. Residue Rev., 81:1-159.

- Neicheva, R., E. Kovacheva and G. Marudov (1988), Determination of organophosphorus pesticides in apples and water by gas-liquid chromatography with electron capture detection, J.Chromatogr., 437:249-253.
- N.R.C. (1975), Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, Fenitrothion: The effects of its use on environmental quality and its chemistry, N.R.C.C., Publication No. 14104.
- O.M.S. (1986), Organophosphorés: introduction générale, critères d'hygiène de l'environnement, OMS, Genève.
- Onuska, F.I. (1984), Pesticide residue analysis by open tubular column gas chromatography: Trials, tribulations and trends, J.High Resolut.Chromatogr.Chromatogr.Comm., 7:660-670.
- Osselton, M.N.D. and R.D. Shelling (1986), Chromatographic identification of pesticides, J.Chromatogr., 368:265.
- Pellin, M., J.L. Vicedo and E. Vilanova (1987), Sensitivity to tri-*o*-cresylphosphate neurotoxicity on *n*-hexane exposed hens as a model of simultaneous hexacarbon solvent and organophosphorus occupational intoxication, Arch.Toxicol., 59:311.
- Persoone, G., P. Vanhaecke and E. Gobbers (1985), Evaluation of the impact of parathion, methyl-parathion, fenitrothion and fenthion on the aquatic environment. Report to the EEC, XI/785/83, 579 p.
- PNUE (1990), Bibliography on aquatic pollution by organophosphorus compounds. MAP Technical Reports Series no.44, UNEP, Athens, 98 p.
- Podjelski, J. and A.M. Dervieux (1978), Persistence of four pesticides in rice field water in the Camargue; characterization of their effects on the ecosystem, Trav.Soc.Pharm.Montpellier, 38(2):153-163.
- Premazzi, G. (1983), Evaluation of the impact of malathion on the aquatic environment, EEC, Joint Research Centre, Ispra Establishment, Italy, 67 p.
- Prinsloo, S.M. and P.R. De Beer (1985), Gas chromatographic retention data for pesticides on nine packed columns: I. Organophosphorus pesticides using flame photometric detection, J.Assoc.Off. Anal.Chem., 68:1100.
- Ramade, F. (1987), Ecotoxicology. J.Wiley & Sons, Chichester. 136 p.
- Saeger, V.W., O. Hicks, R.G. Kaley, P.R. Michale, J.P. Mieure and E.S. Tucker (1979), Environmental fate of selected phosphate esters, Environ.Sci.Technol., 13:840-844.
- Sabbarhawl, A.K. and D.K. Belsare (1986), Persistence of methyl parathion in a carp rearing pond, Bull.Environ.Contam.Toxicol., 37:705-709.

- Seabloom, R.W., G.L. Pearson, L.W. Oring and J.R. Reilly (1973), An incident of fenthion mosquito control and subsequent avian mortality. J.Wildl.Dis., 9:18-20.
- Stan, H.J. and G. Kellner (1982), Negative ionization mass spectrometry of organophosphorus pesticides, Biomed.Mass.Spectrom. 9:483-492.
- Vilanova, E., M.K. Johnson and J.L. Vicedo (1987), Interaction of some unsubstituted phosphoramidate analogs of methamidophos (O,S-Dimethyl Phosphrodithioamidate) with acetylcholinesterase and neuropathy target esterase of hen brain, Pestic.Biochem.Physiol., 28:224-238.
- Wang, T.C., R.A. Lenahan and J.W.Jr Tucker (1987), Deposition and persistence of aerially-applied fenthion in a Florida estuary, Bull.Environ.Contam.Toxicol., 38:226-231.
- Wilkins, J.P.G., A.R.C. Hill and D.F. Lee (1985), Organophosphorus sulphides, sulphoxides and sulphones. Parts 2. Characterization by gas chromatography-mass spectrometry, Analyst, 110:1045-1051.