



# Programme des Nations Unies pour l'environnement

UNEP(OCA)/MED WG.12/4  
5 avril 1990

FRANCAIS  
Original: ANGLAIS

---

## PLAN D'ACTION POUR LA MEDITERRANEE

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

Athènes, 28 mai - 1er juin 1990

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

En coopération avec:



FAO



OMS



AIEA

---

P N U E  
Athènes, 1990

## TABLE DES MATIERES

	<u>Page No.</u>
1. HISTORIQUE	1
2. GENERALITES SUR LES COMPOSES ORGANOPHOSPHORES	2
2.1 Chimie	2
2.2 Caractères physico-chimiques et comportement dans l'environnement	3
2.3 Méthodologies analytiques	6
3. METABOLISME ET TOXICITE	10
3.1 Métabolisme	10
3.2 Mode d'action	10
3.3 Manifestations toxiques	12
3.3.1 Chez l'homme et les autres mammifères	12
3.3.2 Dans les écosystèmes	13
3.4 Niveaux occasionnant des effets	15
3.4.1 En expérimentation animale	15
3.4.2 Chez l'homme	15
3.4.3 Dans les écosystèmes	16
4. PRODUCTION ET UTILISATION	21
5. COMPOSES ORGANOPHOSPHORES DANS LA ZONE DE LA MEDITERRANEE: APPORTS, NIVEAUX ET RISQUES	26
5.1 Sources, apports et niveaux en Méditerranée	26
5.2 Risques pour les biotes marins et pour l'homme	31
5.2.1 Biotes marins	31
5.2.2 Risque pour la santé humaine	31
6. DISPOSITIONS NATIONALES ET INTERNATIONALES EXISTANTES POUR LA PREVENTION DE LA POLLUTION MARINE PAR LES COMPOSES ORGANOPHOSPHORES	32
7. JUSTIFICATION SCIENTIFIQUE DE L'INSTAURATION DE MESURES DE LUTTE CONTRE LA POLLUTION MARINE DANS LA REGION MEDITERRANEENNE	33
8. RECOMMANDATIONS POUR ADOPTION PAR LES PARTIES CONTRACTANTES	35
9. REFERENCES	37

## 1. HISTORIQUE

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 des charges de pollution pour les rejets industriels, municipaux et autres atteignant la Méditerranée;
- niveaux de pollution;
- effets de la pollution;
- mesures légales, administratives et techniques 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/PNUÉ/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).

Le présent document, qui a été établi par le secrétariat avec l'aide de consultants et en étroite coopération avec la FAO, l'OMS et l'AIEA, a été examiné par une réunion spéciale d'experts qui s'est tenue à Athènes les 7 et 8 mars 1990. Le document évalue les renseignements disponibles sur la contamination du milieu marin par les composés organophosphorés, les incidences de cette contamination sur le plan écologique et sur celui de la santé humaine, et il formule des recommandations aux Parties contractantes en prenant également en considération les résultats de l'étude pilote de surveillance continue.

## 2. GENERALITES SUR LES COMPOSES ORGANOPHOSPHORES

### 2.1 Chimie

Le composé de base pour la synthèse des composés organophosphorés est la phosphine ( $\text{PH}_3$ ) qui est alkylée ou arylée en  $\text{R}_2\text{PH}$  ou  $\text{R}_3\text{P}$ . L'oxydation des phosphines donne des oxydes de phosphine,  $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ ,  $\text{R}_3\text{PO}$ , et la conversion de la liaison C-P en liaison C-O-P donne des phosphites,  $\text{RO}_3\text{P}$ . 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, ascaricides, nématocides, agents anthelminthiques, 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 - trois groupements alkyles identiques (par ex., tritributyl phosphate);
- (d) trihaloalkyl phosphates - 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). Bien que, dans la plupart des pesticides, deux des radicaux organiques soient méthyles ou éthyles, le troisième radical est différent dans presque chacun d'entre 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 représentées sur le tableau I.

D'autres structures non représentées sur le tableau I sont les diphosphate-esters et les phosphoramidates. 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 phosphoramidates, une seule (fénamiphos) ou plusieurs (triamiphos) valences sont occupées par un azote.

## 2.2 Caractères physico-chimiques et comportement dans l'environnement

Le tableau II indique les propriétés physico-chimiques de six pesticides organophosphorés. Les poids moléculaires des six composés du tableau II 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<sup>-1</sup> pour le chlorpyrifos à 4.000 mg l<sup>-1</sup> pour le vamidithion. L'acéphate, qui est extrêmement soluble dans l'eau avec une concentration de saturation de 67%, constitue une exception.

Tableau I

Structures chimiques des pesticides organophosphorés,  
(Compilé d'après WHO, 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

Tableau II  
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 <sup>-6</sup> à 20°C	9,7-11,2X10 <sup>-6</sup> à 20°C	5,4X10 <sup>-5</sup> à 20°C	1,2X10 <sup>-4</sup> à 20°C	127 à 177°C	0,5 à 145°C
Constante de Henry (mmHg/ppm à 25°C)	2,52X10 <sup>-7</sup>	1,0X10 <sup>-7</sup>	9,3X10 <sup>-7</sup>	8,62X10 <sup>-7</sup>	7,08X10 <sup>-2</sup>	4,82X10 <sup>-7</sup>
Solubilité dans l'eau (mg l <sup>-1</sup> )	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	2,9	3,5	2,2
Persistence (demi-vie dans l'eau à pH 7 en nombre de jours, à la température ambiante)	2-8	2-4	1-2	2-8	6	24

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), et cela est dû à leur instabilité relative.

La bioconcentration (et bioaccumulation) des composés organophosphorés est limitée par leur instabilité dans l'eau et dans les biotes. Ils sont sujets à l'hydrolyse et à d'autres mécanismes 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. 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 (Hutson et Roberts, 1985).

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

### 2.3 Méthodologies analytiques

Les méthodologies 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, 1988a).



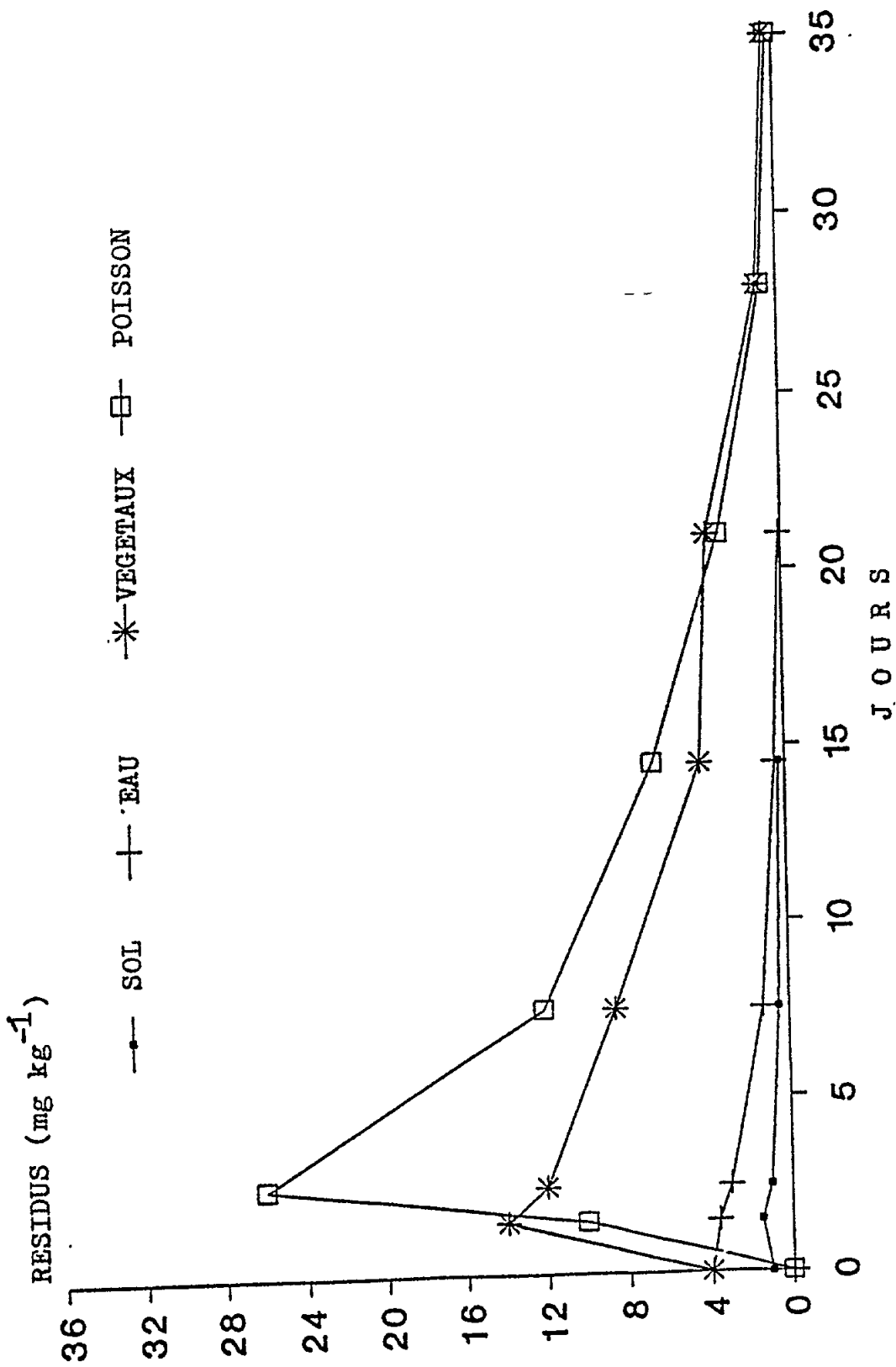


Fig. 1 Persistence du méthyl-parathion dans un étang à carpes (d'après Sabbarhawi et Belsare, 1986)

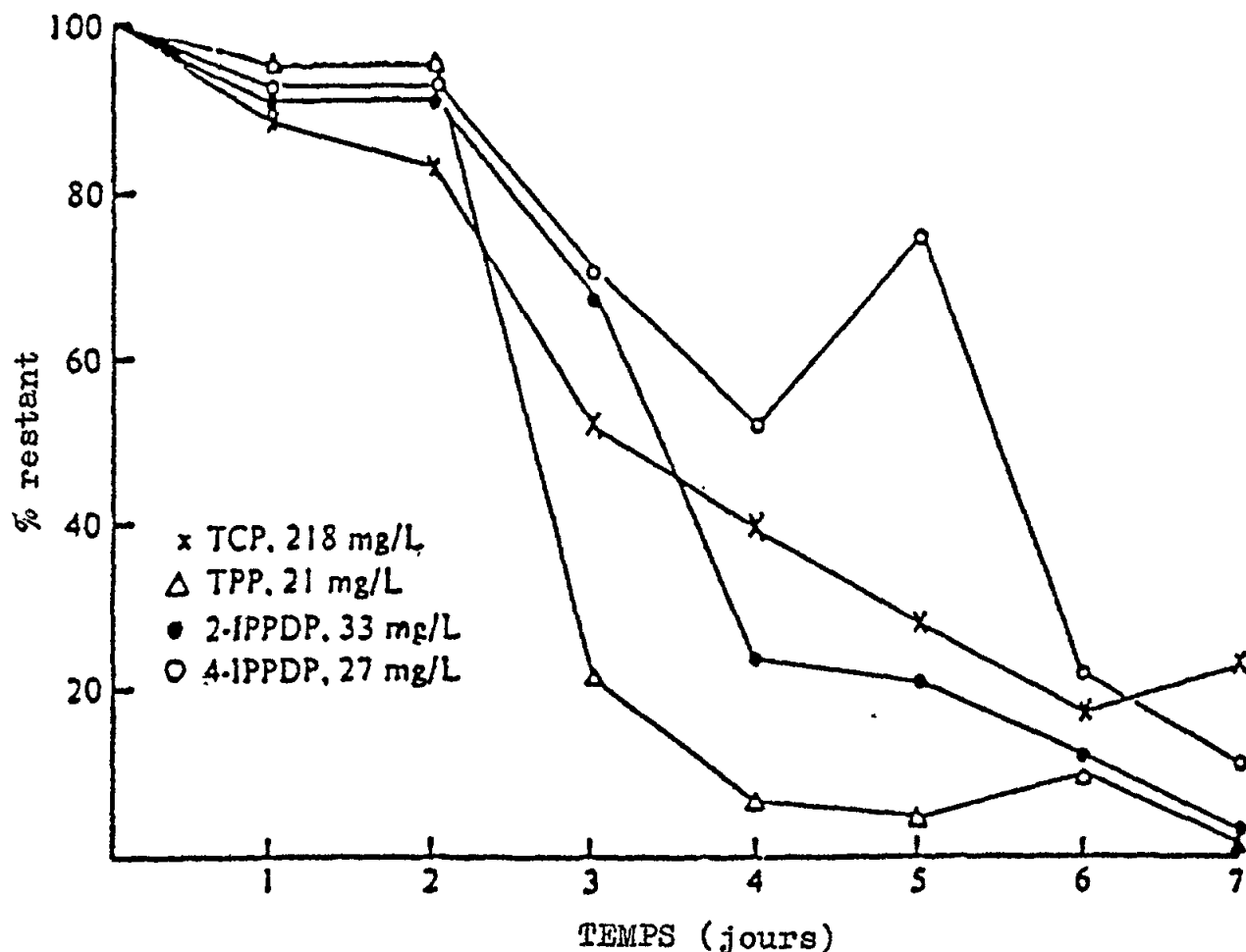


Fig. 2 Biodégradation des aryl phosphates dans l'eau fluviale. Le triphényl phosphate (TPP), le 2-isopropylphényl diphényl phosphate (2-IPPDP) et le 4-isopropylphényl diphényl phosphate (4-IPPDP) ont été ajoutés sous forme de mélange. TCP = tricrésyl-phosphate (d'après Latourette, 1979 *in* Boethling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

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).

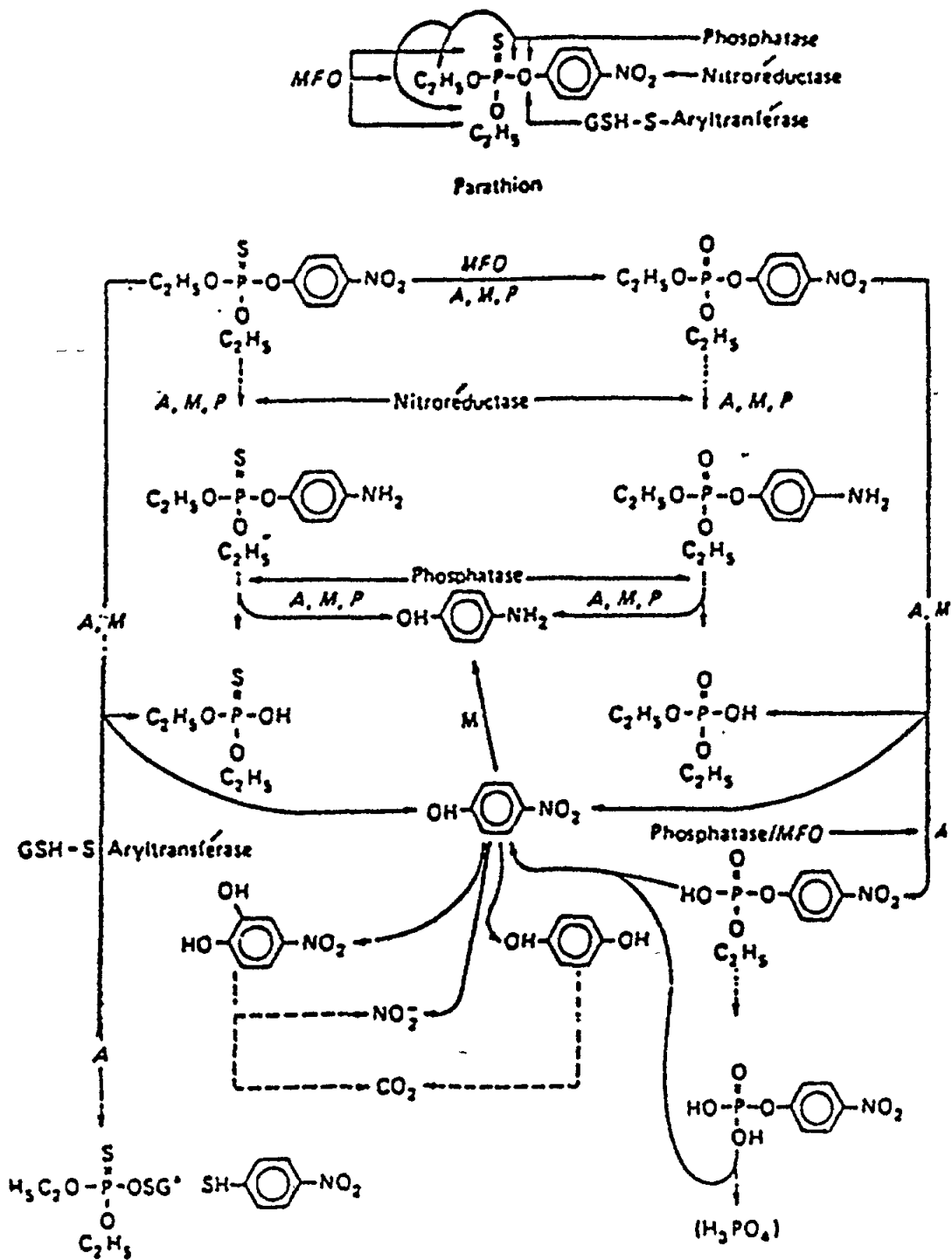


Fig. 3 Schéma général du sort métabolique du parathion: A = animaux, M = microorganismes, MFO = oxydase(s) à fonction mixte et P = plantes (d'après Mulla *et al.*, 1981)

### 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. 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)<sub>2</sub>-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)<sub>2</sub>-R du profénofos);
- (d) N-déméthylation oxydative (conversion de (N-R<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en NH-R<sub>3</sub> du dicrotophos ou phosphamidon).

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

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

#### 3.2 Mode d'action

La conversion hydrolytique d'un triester en diester par l'acétylcholinestérase 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 l'acétylcholinestérase prévient l'accumulation de concentrations toxiques d'acétylcholine grâce à l'hydrolyse de l'acétylcholine libérée en choline et en acétate. La figure 4 montre que l'hydrolyse des composés organophosphorés par la même réaction aboutit à l'inactivation grâce à la phosphorylation de l'enzyme par le phosphate-diester formé. La réactivation est lente, voire absente. L'hydrolyse du diester ne laisse qu'un résidu acide chargé négativement. Ce processus, appelé "vieillissement", ne restaure pas l'activité de l'enzyme. L'inhibition de l'acétylcholinestérase a pour effet une accumulation d'acétylcholine et une stimulation excessive des nerfs cholinergiques.

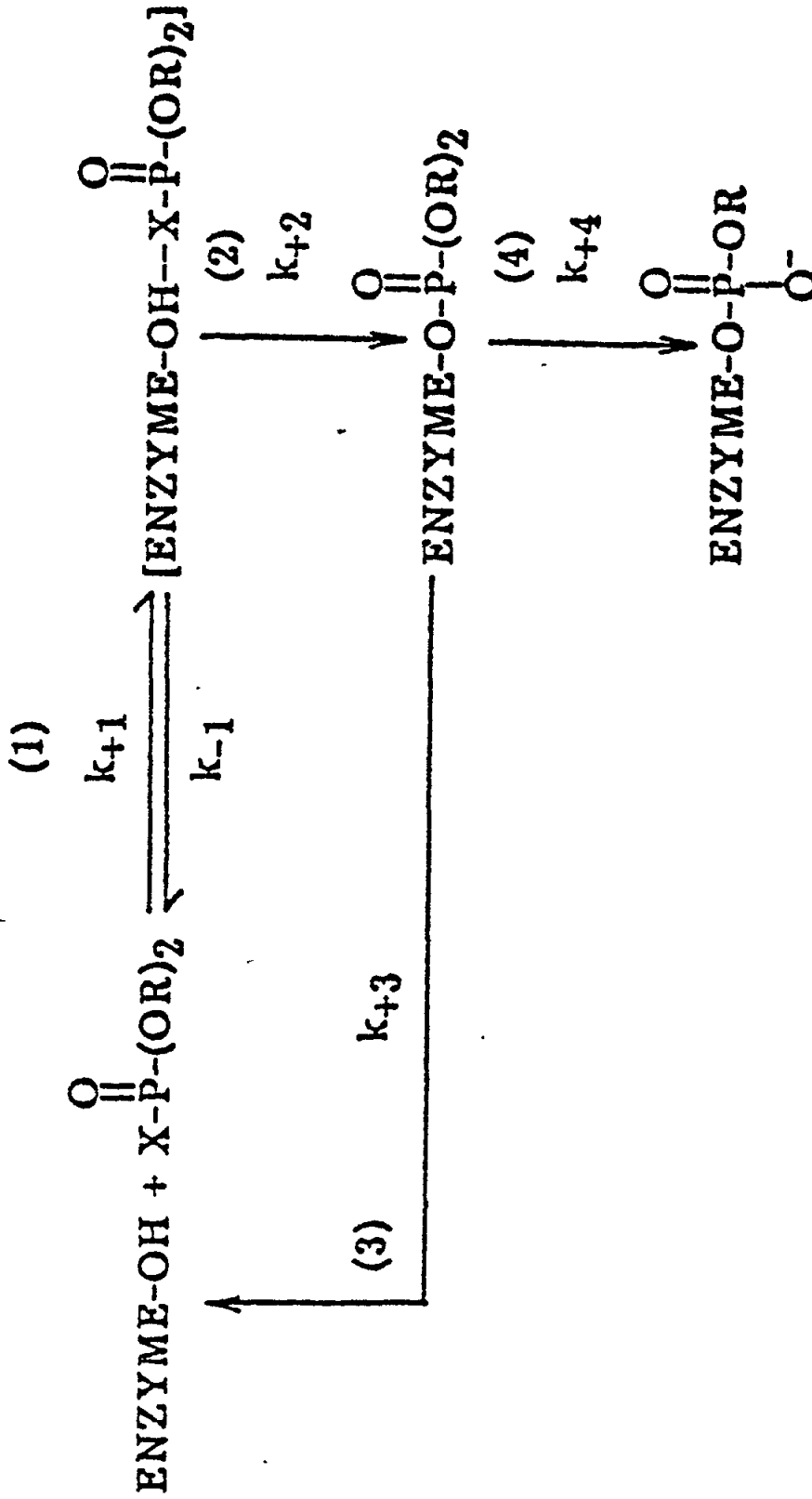


Fig. 4 Inhibition d'une estérase par un composé organophosphoré (d'après Moretto et Johnson, 1987)

1. Formation d'un complexe de Michaelis;
2. Phosphorylation de l'enzyme;
3. Réaction de réactivation;
4. "Vieillessement"

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.

### 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, de la 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, maux de tête, étourdissements, état de faiblesse, gêne sous-sternale, tremblements de la langue et des paupières, myosis extrême, atteinte 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, appelé polyneuropathie retardée induite par les composés organophosphorés, ne peut être déclenché 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 (paralysie) 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 babouin, 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, desbromoleptophos, EPN, dichlorvos, isofenphos, leptophos, trichlornat (WHO, 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 (WHO, 1986). La figure 5 montre 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 et une ataxie. Cette dernière évolue jusqu'à la paralysie des membres inférieurs. Les membres supérieurs ne sont atteints que dans les cas graves.

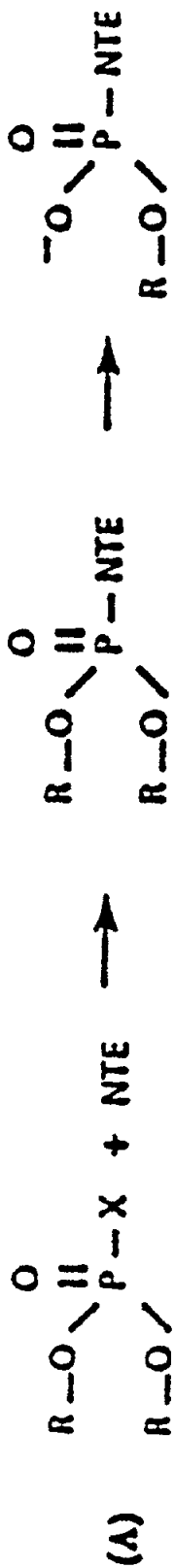
Il n'existe pas de corrélation entre les propriétés qu'ont les organophosphorés d'inhiber l'acétylcholinestérase et de déclencher une neuropathie retardée.

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. Selon un rapport, le trichlorphon serait tératogène chez le porc, mais rares sont les effets tératogènes qui ont été signalés pour d'autres composés (WHO, 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). Lors d'une autre incidence, 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 dulçaquicoles, 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



(3)

(2)

(1)



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 neuropathiques



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 pratiques 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.

### 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  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  et les  $DL_{50}$  des composés les moins toxiques - bromophos malathion et primiphos-méthyle dépassent  $2.000 \text{ mg kg}^{-1}$  (WHO, 1986). Chez le rat, la plupart des composés organophosphorés ont des valeurs de la  $DL_{50}$  orale dépassant  $500 \text{ mg kg}^{-1}$ .

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

L'OMS (WHO, 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  $150 \text{ mg kg}^{-1}$  pour le mipafox (N,N-diisopropylphosphorodiamidique fluorure), l'EPN, le desbromoleptophos, le chlorpyrifos, le cyanofenphos, l'isofenphos, le dichlorvos et le cuamophos.

#### 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 de poursuivre les recherches.

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<sup>-3</sup> pour le TEPP; 0,1 mg m<sup>-3</sup> pour le fonofos, le mévinphos, le parathion, la phosdrine et le tri-o-crésyl phosphate; 0,2 mg m<sup>-3</sup> pour le dioxathion et le méthyl-parathion; 0,5 mg m<sup>-3</sup> pour l'EPN; 3 mg m<sup>-3</sup> pour le naled et le triphényl phosphate; 5 mg m<sup>-3</sup> pour le crumofate et le tributyl phosphate; 10 mg m<sup>-3</sup> pour le malathion et le téméphos (Clayton et Clayton, 1981).

Les apports quotidiens admissibles pour 47 pesticides organophosphorés sont communiqués par l'OMS (WHO, 1986). Ils varient de 0,00002 mg kg<sup>-1</sup> pour le phorate à 0,1 mg kg<sup>-1</sup> pour le crufomate, en passant par 0,005 mg kg<sup>-1</sup> 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 III 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. Il ressort de ce tableau que les crustacés constituent les organismes marins les plus sensibles. Les deux espèces ayant donné des valeurs exceptionnellement faibles de la CL<sub>50</sub> étaient Homarus americanus (0,1 µg l<sup>-1</sup>) et Penaeus sp. (0,02 µg l<sup>-1</sup>).

Les principales données écotoxicologiques et toxiques pour ces quatre composés organophosphorés pesticides et pour un composé non pesticide sont récapitulées sur le tableau IV.

Tableau III

Concentrations (en  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) 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
PARATHION	ALGUES	réduction de la photosynthèse	1000
	INVERTEBRES		
	Mollusques	mortalité (CL <sub>50</sub> )	330-10000
	Crustacés	mortalité (CL <sub>50</sub> )	0,2-4300
METHYL-PARATHION	VERTEBRES		
	Poisson	mortalité (CL <sub>50</sub> )	15-65
FENITROTHION	INVERTEBRES		
	Mollusques	mortalité (CL <sub>50</sub> )	1200-25000
	Crustacés	mortalité (CL <sub>50</sub> )	0,33-28
	VERTEBRES		
FENITROTHION	Poisson	mortalité (CL <sub>50</sub> )	60-76000
	ALGUES	croissance (CE <sub>50</sub> )	3000-3900
	INVERTEBRES		
	Coelentérés	mortalité (CL <sub>50</sub> )	30000
FENITROTHION	Mollusques	mortalité (CL <sub>50</sub> )	2500-6700
	Crustacés	mortalité (CL <sub>50</sub> )	<0,1-410
	VERTEBRES		
FENITROTHION	Poisson	mortalité (CL <sub>50</sub> )	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 IV.

Il ressort de ces tableaux 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  $1 \mu\text{g l}^{-1}$ . D'autres catégories de biotes sont en général moins sensibles, bien que des effets aigus surviennent souvent à des concentrations inférieures à  $1 \text{mg l}^{-1}$ . La CL<sub>50</sub> à 96 heures du chlorpyrifos, communiquée pour les poissons athérinidés, varie de 0,4 à  $6,7 \mu\text{g l}^{-1}$  (Borthwick et al., 1985).

Tableau IV

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 <sub>50</sub> orale aiguë chez le rat ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) (4)	3,6-13	14-24	250-500	2800	3000
Toxicité chronique pour les mammifères ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	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 (mousse) 180-250 (poisson)	pas de données	
Mutagénicité	- (reste à confirmer)	± (en fonction des organismes)	-	+	-
Cancérogénicité	preuves "douteuses"	-	-	-	-

(1) Persoone *et al.*, 1985

(2) Premazzi (1983)

(3) Muir (1984)

(4) Clayton et Clayton (1981)

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'application aérienne des pesticides organophosphorés (à des taux pratiques) 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  $6700 \text{ mg l}^{-1}$  pour d'autres composés sur des espèces particulières de poisson.

Les effets chroniques (mortalité et insuffisance de la croissance) 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 IV (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.

Dans le rapport de Persoone et al. (1985), les niveaux NOEL (dénusés 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 V). Il ressort de ce tableau que, pour les organismes les plus sensibles du milieu marin (crustacés), les niveaux dénués d'effets des pesticides organophosphorés se situent au-dessous de  $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ .

Tableau V

Niveaux dénués d'effets (en  $\mu\text{g}^{-1}$ ) 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  $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ .

#### 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. Le tableau VI énumère les composés organophosphorés qui sont actuellement fabriqués et utilisés. On dispose de fort peu de données pour les pays bordant la Méditerranée. On sait, par exemple, que 21.000 tonnes de pesticides organochlorés et organophosphorés ont été utilisés en Italie en 1983, dont environ 19.000 tonnes représentaient des insecticides organophosphorés (ISTAT, 1984). Chypre, la Grèce, Malte et la Turquie ont communiqué à l'Unité de coordination du PAM des données sur la consommation de composés organophosphorés. Selon ces données, Chypre a importé 313 et 389 tonnes de pesticides organophosphorés en 1987 et 1988 respectivement mais ces chiffres ne se rapportent pas au principe actif. De même, Malte a importé 45 tonnes de pesticides organophosphorés en 1986. La Turquie a importé en 1985 130 tonnes de composés organophosphorés pesticides et non pesticides, mais en 1986 ce chiffre est retombé à 67 tonnes. La Grèce a communiqué les chiffres de consommation suivants (en tonnes) pour 1988: éthyl-azinphos 80, méthyl-azinphos 15, fénitrothion 5, fenthion 130, malathion 50, parathion 30, méthyl-parathion 100 et dichlorvos 10. Les chiffres de consommation du parathion, du malathion et d'autres pesticides organophosphorés dans les pays méditerranéens, communiqués à la FAO, sont reproduits sur le tableau VII.

En dépit de la faible base de données dont on dispose, on peut s'attendre à un léger accroissement de la consommation totale des composés organophosphorés au fil des années. Pour certains insecticides, comme le méthyl-parathion, on peut noter une diminution importante de la consommation dans les pays de la CEE: de 3.500 tonnes en 1974 à 1.000 tonnes en 1984.

Aux Etats-Unis, la production totale de composés organophosphorés non pesticides s'est accrue de 47.000 tonnes en 1977 à 77.000 tonnes en 1986. Comme on l'a mentionné plus haut, il y a des composés tels que le TBP qui font présentement l'objet d'une plus forte consommation en Europe qu'aux Etats-Unis.

Tableau VI

Composés organophosphorés actuellement fabriqués et utilisés.

A. Pesticides

- |                          |                      |
|--------------------------|----------------------|
| - acéphate               | - malathion          |
| - amidithion             | - méthamodophos      |
| - éthyl-azinphos         | - méthidation        |
| - méthyl-azinphos        | - mévinphos          |
| - bromophos              | - monocrotopos       |
| - bromophos-éthyle       | - naleed             |
| - carbophenothion        | - ométhoate          |
| - chlorpyrifos           | - oxydéméton-méthyle |
| - chlorfenvinphos        | - éthyl-parathion    |
| - chlorthion             | - méthyl-parathion   |
| - coumaphos              | - phenkapton         |
| - déméton                | - phorate            |
| - déméton-S-méthyle      | - phosalone          |
| - déméton-S-méthylsulfon | - 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        |
|                          | - vamidothion        |
|                          | - 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 VII

Chiffres de consommation de pesticides organophosphorés (en Kg)  
communiqués à la FAO par quelques pays méditerranéens.

Pays	Parathion					Malathion					Autres organophosphorés							
	1974-76	1981	1982	1983	1984	1985	1974-76	1981	1982	1983	1984	1985	1974-76	1981	1982	1983	1984	1985
Algérie	222	1782	842	1400			89	255	212	200		132	534	591	500			
Chypre	397						3573	2080				54267	7200					
Egypte																		
Espagne																		
France	2873						2837					6493	11280	7550	5860			
Grèce												8557	149558	144956	158910			
Israël												87204						
Italie	23147	24231	18591	24315	26000		8997	6068	5524	5752	5000		250					500
Liban																		
Libye									350									
Malte																		
Maroc																		
Monaco																		
Syrie																		
Tunisie																		
Turquie	6408	1750	1837				1939	550	577			20764	11000	11550				
Yugoslavie																		

Source: Annuaires de production FAO

Si l'on se fonde sur la production et l'utilisation mondiales des pesticides organophosphorés, il s'avère que l'éthyl-parathion, le méthyl-parathion, le fénitrothion et le malathion sont parmi les produits les plus importants. On récapitule aux paragraphes suivants quelques données complémentaires sur ces quatre produits majeurs.

#### Parathion

La production totale 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 1.000 tonnes ont été utilisées.

#### Méthyl-parathion

La production et l'utilisation de ce pesticide organophosphoré dans la CEE en 1974 se montaient respectivement à 15.000 et 3.500 tonnes. En 1984, alors que la production baissait à 8.000 tonnes, la consommation chutait à 1.000 tonnes. 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'emploi de ce pesticide dans les pays de la CEE pour les années à venir (ECDIN).

#### Fénitrothion

Cet insecticide organophosphoré est bien connu au Canada car on l'a appliqué en pulvérisations aériennes de forêts à des quantités proches de 1.000 tonnes/an 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.

#### Malathion

La production totale de ce pesticide s'est montée à 30.000 tonnes en 1980-1981. Dans les pays méditerranéens, 2.100 tonnes (en principe actif) de malathion ont été pulvérisés pendant la même période (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, avec une utilisation annuelle voisine 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). Les chiffres de consommation totale de malathion au cours de la période 1980-81 sont reproduits sur le tableau VIII (Premazzi, 1983). En 1988, la production totale s'est montée à 25.000 tonnes, et dans les pays de la CEE 14.000 tonnes, dont 1.000 tonnes ont été utilisées.

Tableau VIII

Chiffres de consommation totale de malathion dans divers continents et pays (période 1980-81) (Premazzi, 1983).

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

Pour les composés organophosphorés non pesticides, la production totale des Etats-Unis a été estimée à 77.000 tonnes pour 1986. Pour deux des composés les plus couramment produits et utilisés, le tributylphosphate (TBP) et le tris(2-chloroéthyl)phosphate (TCEP), seules quelques données ont pu être relevées pour le premier. Dans les pays de la CEE, 10.000 tonnes de TBP ont été produites et utilisées en 1979 tout comme en 1983, contre seulement 2.500 tonnes en 1972. La consommation aux Etats-Unis en 1983 a été de 1.360 tonnes (Muir, 1984; ECDIN/EEC).

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

Sur la base des quantités actuellement produites et/ou utilisées dans quatre pays méditerranéens (Espagne, France, Israël, et Italie) et en tenant compte de la toxicité, de la persistance et de la bioaccumulation, six composés organophosphorés ont été retenus à titre indicatif de la liste du tableau VI; ces six substances seront traitées ci-après plus en détail comme "exemples types" pour la Méditerranée. 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, par ordre d'importance décroissante:

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

L'apport de composés organophosphorés de loin le plus important dans le milieu marin s'effectue grâce au transfert vers celui-ci par le milieu aquatique superficiel. 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 peut provenir de la pulvérisation des cultures par des pesticides organophosphorés dans des champs proches de la mer, enfin et surtout, du transfert par voie aérienne de composés organophosphorés pesticides et non pesticides à partir de sources, ponctuelles ou pas, peut également accroître la pollution des eaux côtières, des lagunes et des marécages.

Les données disponibles sur les apports de sources ponctuelles de composés organophosphorés en Méditerranée sont rares. La plupart de celles qu'on possède ont trait au milieu aquatique superficiel en Italie. 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  $306 \text{ ng g}^{-1}$  dans *Gambusia affinis* (Barceló et al., 1990) et  $1 \text{ ng g}^{-1}$  dans des sols provenant du delta de l'Ebre (Durand, 1989). Pour le produit 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-aziphos 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 6 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.

La comparaison des sources et apports de composés organophosphorés en Méditerranée avec d'autres régions du monde est limitée par la disponibilité de données. La plupart des renseignements disponibles à l'heure actuelle ont trait aux 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:

- a) Le fénitrothion et le malathion n'ont été décelés dans aucun des sites d'échantillonnage. Le méthyl-parathion n'a été retrouvé que dans l'estuaire du Llobregat où les concentrations variaient de  $<1,0$  à  $30 \text{ ng l}^{-1}$ . Le parathion a été décelé aux deux sites de l'Adriatique à des concentrations variant de  $<1,0$  à  $3 \text{ ng l}^{-1}$ . Le phorate n'a pas été décelé

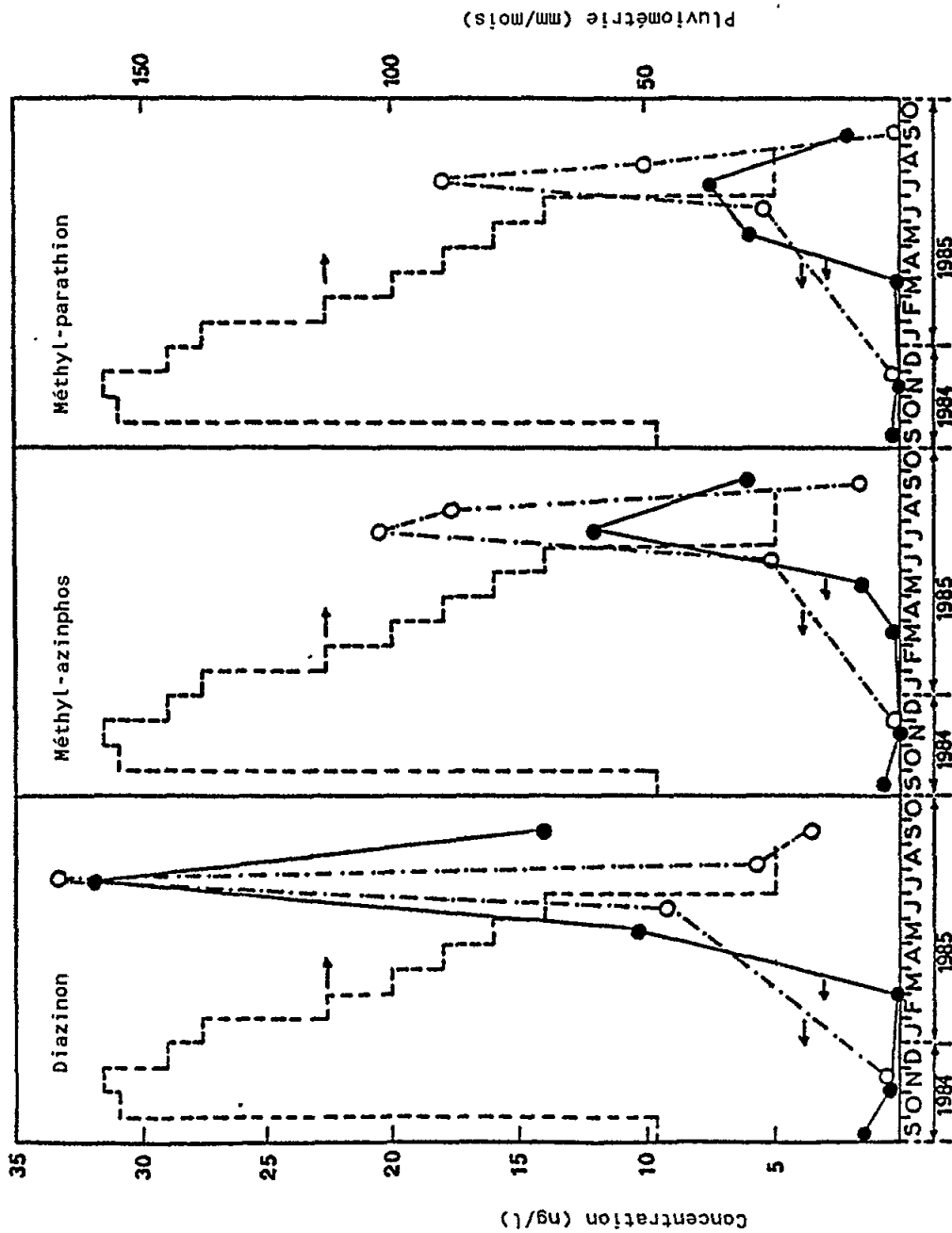


Fig. 6 Valeurs moyennes des pesticides diazinon, méthyl-azinphos et méthyl-parathion dans les eaux du lac de Ioannina (.-.) et du cours du Kalamas (o--o) en Grèce, sur une période d'une année. La ligne discontinue (---) représente la hauteur pluviométrique moyenne (mm/mois) dans la zone sur une période de quinze ans (d'après Albanis et al., 1986)

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<sup>-1</sup>) mais dans l'estuaire du Llobregat elles variaient de <1,0 à 30 ng l<sup>-1</sup>.

- 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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>) 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<sup>-1</sup>; fénitrothion, 16 ng g<sup>-1</sup>; paraoxon, 16 ng g<sup>-1</sup>; méthyl-parathion, 2,2 ng g<sup>-1</sup>. 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 fenchlorphos (Ronnel), de fénitrothion, de fenthion, de malathion et de tétrachlorvinphos a été identifiée dans Gambusia affinis. Les concentrations maximales s'établissaient à 306 ng g<sup>-1</sup> poids frais pour le fénitrothion et à 9 - 35 ng g<sup>-1</sup> 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 µg l<sup>-1</sup>, 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 µg l<sup>-1</sup>).

Pour le **méthyl-parathion**, les concentrations se situent entre 0,02 et 0,04 µg l<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>. Les concentrations médianes de fénitrothion décelées dans des biotopes aquatiques du Québec après pulvérisations variaient de 1 à 8 µg l<sup>-1</sup> (Morin et al., 1986). Dans une étude, on a communiqué des niveaux atteignant jusqu'à 0,7 mg l<sup>-1</sup> (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<sup>-2</sup> 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<sup>-2</sup>, avec des concentrations maximales correspondantes de 1,6, 0,16 et 0,16 ng l<sup>-1</sup>. 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 µg l<sup>-1</sup> dans les milieux aquatiques superficiels de l'Essex, au Royaume-Uni, et de 0,01 - 0,07 µg l<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> à 3,8 ng g<sup>-1</sup> (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 µg l<sup>-1</sup>, avec de temps à autre des valeurs égales à 1 µg l<sup>-1</sup>. 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 µg l<sup>-1</sup> dans le cours du Wall aux Pays-Bas et de 2 µg l<sup>-1</sup> 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

En dépit du fait qu'un programme de surveillance continue n'ait pas été mis en oeuvre en Méditerranée et que les valeurs communiquées ne soient pas étayées par une procédure d'assurance de la qualité des données, il est fort probable que les niveaux de composés organophosphorés dans cette mer sont trop faibles pour comporter un risque pour les biotes marins. Les concentrations de pesticides organophosphorés relevés dans les cours d'eau qui se jettent dans la mer Méditerranée varient de valeurs non détectables à  $5,0 \mu\text{g l}^{-1}$ , avec des maximums atteignant parfois  $11 \mu\text{g l}^{-1}$ . Pour les organophosphorés 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 organophosphorés tant agricoles qu'industriels, se situent au-dessous de  $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ . Si l'on admet une dilution de  $1/1.000$ e dans les eaux côtières, il est fort probable que les concentrations ne dépassent pas  $0,1 \text{ ng l}^{-1}$ . Il s'agit là d'une concentration qui est inférieure de trois ordres de grandeur aux concentrations toxiques pour les espèces aquatiques les plus sensibles (voir tableaux V, VI et VII). Cependant, l'étude pilote FAO/PNUE/AIEA/OMS (FAO/UNEP/IAEA/WHO, 1989) indiquait que dans deux estuaires et à deux sites de l'Adriatique à 5 milles au large du littoral, les concentrations de composés organophosphorés dépassaient  $0,1 \text{ ng l}^{-1}$ , tout en demeurant au-dessous de la plus faible concentration toxique pour l'espèce la plus sensible. Pour les organophosphorés à usage industriel, la différence de concentration entre le milieu aquatique superficiel et les eaux estuariennes ou marines était moins frappante, et le maximum avoisinait la concentration susceptible d'être nocive pour les espèces sensibles après une exposition prolongée.

### 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 contaminé) 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 (Op.cit., 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  $70 \text{ kg}$  est de  $12 \text{ m}^3$  au cours d'un travail de  $8 \text{ h}$ , l'apport quotidien moyen admissible au cours d'une semaine de travail de  $5 \text{ jours}$  est de  $0,86 \text{ mg}$  par jour. L'apport quotidien admissible recommandé par la FAO et l'OMS (WHO, 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 concentrations 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. DISPOSITIONS NATIONALES ET INTERNATIONALES EXISTANTES POUR LA PREVENTION DE LA POLLUTION MARINE PAR LES COMPOSES ORGANOPHOSPHORES

Il existe, dans la zone de la Méditerranée, une seule réglementation limitant la pollution aquatique par les composés organophosphorés. En Italie, la loi L319/1976 fixe à  $0,1 \text{ mg l}^{-1}$  dans les effluents la concentration admissible pour les pesticides organophosphorés totaux. En dehors de la Méditerranée, les réglementations sont également rares et elles ont principalement trait aux milieux aquatiques superficiels, aux denrées alimentaires et aux cultures.

En URSS et en Suède, la concentration maximale admissible pour le parathion est de  $3 \mu\text{g l}^{-1}$  dans les milieux aquatiques superficiels. Au Mexique, cette concentration est de  $100 \mu\text{g l}^{-1}$  dans les estuaires et de  $1 \mu\text{g l}^{-1}$  dans les eaux côtières. Aux Etats-Unis, l'Environmental Protection Agency a fixé les critères de qualité de l'eau pour la protection des biotes dulçaquicoles et marins à  $0,04 \mu\text{g l}^{-1}$  pour le parathion et à  $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$  pour le malathion. En URSS, la concentration maximale admissible dans les milieux aquatiques superficiels est fixée à  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  pour le malathion et à  $250 \mu\text{g l}^{-1}$  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)  $100 \mu\text{g l}^{-1}$ , b) 5 fois la concentration maximale fixée par le directeur de l'Environmental Protection Agency.

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  $45,4 \text{ kg}$  de méthyl-parathion, de  $4,5 \text{ kg}$  de malathion et de  $0,45 \text{ kg}$  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 (voir 2.4.2) 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.

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

La justification scientifique de la lutte antipollution dépend de la question de savoir: a) si les niveaux effectivement rencontrés dans le milieu marin 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 non contrôlés, les niveaux nocifs sont susceptibles d'être atteints.

Jusqu'à présent, étant donné qu'on ne dispose que de données restreintes sur le degré de pollution marine par les composés organophosphorés, il n'est pas possible d'apporter une réponse précise aux points ci-dessus et il est nécessaire de poursuivre les études. Toutefois, les données limitées obtenues dans le cadre de l'étude pilote MED POL de surveillance continue indiquent que les concentrations de pesticides organophosphorés dans l'eau, bien que se situant pour la plupart au-dessous de  $10 \text{ ng l}^{-1}$ , atteignent dans un cas des valeurs se montant à  $30 \text{ ng l}^{-1}$  (estuaire du Llobregat, Espagne). De même, les concentrations de composés organophosphorés non pesticides, bien que généralement faibles, ont atteint parfois des valeurs de  $1000 \text{ ng l}^{-1}$ .

Comme il est dûment établi que  $100 \text{ ng l}^{-1}$  de certains composés organophosphorés peuvent occasionner des altérations chez les crustacés, lesquels constituent le groupe d'organismes marins le plus sensible à ces composés, il est jugé nécessaire que la situation fasse l'objet d'investigations plus poussées dans le cadre de travaux de recherche et de surveillance continue, en sorte que l'on puisse se prononcer définitivement sur la question de savoir si des mesures spécifiques de lutte contre la pollution marine devraient être appliquées pour la protection de la vie marine et sur la teneur de ces mesures.

Comme les composés organophosphorés libérés dans le milieu marin ne sont pas persistants dans l'eau ou dans les biotes, ils ne devraient pas présenter un risque pour la santé humaine à travers la chaîne alimentaire marine aux concentrations signalées dans l'étude pilote (concentration maximale dans les biotes: 306 ng g<sup>-1</sup> p.f. pour le fénitrothion). Il n'est par conséquent pas jugé nécessaire que des mesures quelconques visant à la protection de la santé humaine soient indiquées au stade actuel.

## 8. RECOMMANDATIONS POUR ADOPTION PAR LES PARTIES CONTRACTANTES

Sur la base du document d'évaluation (UNEP(OCA)/MED WG.12/4) établi par le secrétariat en étroite collaboration avec la FAO, l'OMS et l'AIEA, les recommandations ci-après concernant les composés organophosphorés sont soumises au Comité scientifique et technique en vue de leur transmission par le secrétariat à la prochaine réunion des Parties contractantes:

(i) Les Parties contractantes adoptent la déclaration qui suit:

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. Cependant, les composés couramment utilisés ne dépassent pas la centaine et un certain nombre de ceux-ci sont utilisés par l'industrie et appelés non pesticides.

Les renseignements dont on dispose sur la production et l'utilisation des organophosphorés tant pesticides que non pesticides sont rares, fragmentaires et dans bien des cas contradictoires. Il ressort des données sur la production et l'utilisation mondiales des pesticides organophosphorés que le parathion, le méthyl-parathion, le malathion et le fénitrothion sont assurément parmi les plus importants.

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 les organismes marins les plus sensibles aux composés organophosphorés, se situe bien au-dessous de 100 ng l<sup>-1</sup>.

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

Jusqu'à présent, un très petit nombre de pays seulement ont pris des mesures de lutte contre la pollution de l'eau par les composés organophosphorés et, dans la plupart des cas, ils l'ont fait sous forme 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 risque à la santé humaine et qu'il n'est donc pas nécessaire de prendre des mesures spécifiques au stade actuel.

En ce qui concerne les écosystèmes aquatiques, il est évident que les écosystèmes dulçaquicoles sont exposés à un plus gros risque que les écosystèmes marins. Toutefois, les données actuellement disponibles, étant insuffisantes, ne permettent pas de formuler des recommandations spécifiques et il importe de poursuivre les études.

(ii) Les Parties contractantes conviennent:

- (a) qu'il n'est pas jugé pertinent, au stade actuel et sur la base des éléments d'appréciation disponibles, d'appliquer des mesures spécifiques quelconques de protection de la santé humaine contre les risques dûs à la consommation de produits comestibles de la mer contenant des composés organophosphorés.
- (b) de demander au secrétariat d'organiser des études pertinentes sur les composés organophosphorés qui fourniront des données utiles pour la formulation de mesures de lutte contre la pollution marine à proposer aux Parties contractantes d'ici 1993.
- (c) de communiquer au secrétariat à la Convention de Barcelone toutes les informations possibles sur:
  - (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
  - (iii) les données disponibles sur les effets et les niveaux des composés organophosphorés dans les eaux côtières et estuariennes de la Méditerranée.

## 9. 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. Vigano (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.



- Kjolholt, 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.
- 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.
- 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.
- W.H.O. (1986), Organophosphorus insecticides: a general introduction, Environmental Health Criteria, WHO, Geneva.
- 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.