

ENSP
ÉCOLE NATIONALE DE
LA SANTÉ PUBLIQUE

RENNES

Ingénieur du génie sanitaire

Promotion : 2002 - 2003

**Pertinence et faisabilité d'un système de
surveillance environnementale des
pollutions marines et côtières par les
produits de dégradation des
organophosphorés et des carbamates**

**Méthodologie d'évaluation de l'exposition des
populations fréquentant l'Anse de Kernic**

Carine NEUBAUER

Remerciements

Je voulais remercier tout d'abord Monsieur Frank Karg de m'avoir reçue pour ce mémoire à HPC Envirotec et d'avoir montré de l'intérêt pour mon travail.

Je tenais à remercier pour son accueil chaleureux et sa disponibilité l'ensemble des membres de HPC Envirotec : ils ont volontiers répondu à toutes mes questions.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur Denis Bard pour son soutien et ses conseils tout au long du déroulement de ce travail.

Je souhaite aussi associer à mes remerciements Monsieur Guihio de la DIREN Bretagne pour sa collaboration à mon travail.

Je tenais à exprimer toute ma reconnaissance à Madame Gouez et Monsieur Peden de la Chambre d'Agriculture du Finistère à saint Pol de Léon pour leur disponibilité et les nombreux renseignements qu'ils m'ont fournis.

Ma gratitude va aussi vers Monsieur Michon du SRPV Bretagne pour l'aide qu'il m'a apportée.

Ma reconnaissance se tourne aussi vers Madame Venant du laboratoire phytopharmaceutique de l'INRA Versailles et Monsieur Riviere de la DGAL pour m'avoir guidée par leurs réflexions.

Je remercie aussi Madame Maier d'Innolab (Allemagne), Monsieur Lefebvre de la DDAF Finistère, Monsieur Clement du LERES pour leur patience à répondre à mes questions.

Encore merci à Pampam, Valérie, Nathalie, Seb, Soïsic, Florence, David qui m'ont donné des petits coups de pouce tout au long de ce mémoire... A charge de revanche !

Résumé

Les phytosanitaires organophosphorés et les carbamates sont couramment utilisés en Bretagne sur les cultures légumières, la plupart en tant qu'insecticides. Pour être homologuées à la commercialisation, les matières actives mises en jeu sont étudiées, de manière à évaluer leur impact sanitaire sur les populations exposées, que ce soit par rapport aux résidus se trouvant sur la surface des végétaux comme par rapport aux produits métabolisés dans ces aliments, quand ils existent. Par contre, peu de données sont disponibles sur le devenir environnemental de ces phytosanitaires, sur leur comportement dans les différents compartiments et sur leurs produits de dégradation. Ces derniers sont souvent considérés comme plus toxiques que les matières actives épandues. Dans le contexte breton, le transfert de ces produits dégradés vers les milieux marins et côtiers pose alors la question des risques sanitaires encourus. Cette situation est préoccupante en raison des usages littoraux (baignade, pêche à pied, ...) et des populations sensibles qui fréquentent intensément ces zones.

Cette étude a été réalisée afin tout d'abord d'identifier les organophosphorés et les carbamates qui ont la probabilité la plus forte d'avoir un impact sur la santé publique par leurs produits de dégradation. La zone d'étude a porté sur l'Anse de Kernic (Haut-Léon). Des données ont été collectées sur les tonnages annuels des phytosanitaires épandus, sur leur potentialité de transfert et de dégradation en sous-produits dans l'environnement et sur la toxicité de tels produits. Sur la base de ce recueil, une identification première des produits de dégradation a été réalisée. Les composés dégradés dont la toxicité pouvait être clairement renseignée, susceptibles d'être présents dans plusieurs compartiments et spécifiques d'un usage agricole, ont été considérés comme prioritaires à analyser, à savoir le p-nitrophénol et le méthamidophos (respectivement issus de la dégradation du parathion méthyl et de l'acéphate).

La deuxième phase de cette étude a consisté ensuite à évaluer le potentiel de persistance, de mobilité et de bioaccumulation des produits de dégradation cibles en vue d'estimer les voies d'exposition et les populations courant un risque potentiel. Des scénarios d'exposition ont alors été définis pour un enfant résidant, un adulte résidant et un agriculteur.

La troisième étape a visé à quantifier les risques encourus par les populations sensibles fréquentant l'Anse de Kernic. Faute de résultats analytiques, les concentrations environnementales des produits déversés par transfert hydrique superficiel ont été estimées. Une présentation générale des moyens mis à disposition pour quantifier l'exposition a été faite. L'étude, faute de données, n'a retenu que deux voies d'exposition : l'ingestion par inadvertance d'eau de mer et le contact cutané. L'absorption de ces deux doses correspond à un risque très faible pour les populations sensibles.

Dans une dernière étape, les résultats de l'étude ont été discutés. L'estimation des concentrations environnementales en polluants, sur lesquelles repose la quantification de l'exposition humaine et qui représentent souvent les termes les plus sensibles du modèle, est apparue comme réduisant la portée des résultats obtenus précédemment. Deux axes de recherche qu'il semble important de développer dans le futur ont été dégagés : les connaissances toxicologiques concernant les produits de dégradation et les protocoles analytiques de ces mêmes substances. A cause de ces lacunes, aucun composé de dégradation n'a pu en effet être désigné comme indicateur dans l'optique d'un suivi environnemental. Les efforts doivent être dirigés vers l'amélioration de la surveillance des organophosphorés et des carbamates établie à partir de substances cibles, rendant compte non seulement d'une pollution par les matières actives mais aussi par les produits de dégradation.

Abstract

Organophosphorus and carbamate pesticides show low persistence: thus the number of their Transformation Products (TPs) is relatively high. Yet many of them are unknown or difficult to detect with analytical methods currently used. Therefore they have rarely been searched for in aquatic environments, particularly in estuary ecosystems. No data have been collected about their characteristics and their levels. Most of organophosphorus and carbamate pesticides are toxic and their TPs more than they. Thus many questions can be raised about their health impacts on population. In fact, sensitive population, in particular children and pregnant women who visit frequently the beaches, can be in contact with a high concentration of TPs through all routes such as inhalation, ingestion and dermal absorption.

The aim of this research project is to argue if a surveillance system on such compounds should be improved and developed. This project assesses the health risks of TPs in the Cove of Kernic

General sources of contamination by organophosphorus and carbamates in the Cove are described and their TPs identified. In relation to the data collected about their toxicity and their environmental behavior, two indicators are designed: p-nitrophenol and methamidophos, the TPs of methyl parathion and acephate respectively. Exposure scenarios and routes are defined. To construct such scenarios, the most exposed and sensitive population is selected such as children and farmers. In the absence of analytical measures, concentrations of such compounds are estimated thanks to the scientific literature. The risk is quantified for seawater by ingestion and skin contact. No health risk can be detected with such exposure levels by seawater.

Due to the difficulty to generalize the risk assessment and many simplifications to do it for two compounds, it was concluded that surveillance system is not adapted with the present scientific and analytical knowledge.

Sommaire

[Remerciements](#)

[Résumé](#)

[Abstract](#)

[Sommaire](#)

[Liste des sigles utilisés](#)

[Liste des figures](#)

[Liste des tableaux](#)

[Glossaire](#)

INTRODUCTION	1
1 CARACTÉRISATION DES TPS DES ORGANOPHOSPHORÉS ET DES CARBAMATES	3
1.1 ORGANOPHOSPHORÉS ET CARBAMATES UTILISÉES EN BRETAGNE	3
1.2 IDENTIFICATION DES TPS DES ORGANOPHOSPHORÉS ET DES CARBAMATES	5
1.2.1 Comportement des phytosanitaires dans l'environnement	5
1.2.2 Paramètres utilisés pour caractériser les processus de dégradation	7
1.2.3 Conclusion sur le comportement des phytosanitaires dans l'environnement	8
1.2.4 Principaux TPS connus	8
1.3 DONNÉES TOXICOLOGIQUES	9
1.3.1 Informations sur la toxicité des phytosanitaires	9
1.3.2 Informations sur la toxicité des TPS des organophosphorés et des carbamates	10
1.3.3 Schémas de construction des valeurs toxicologiques pour les effets à seuil	12
1.4 CONCLUSION : CHOIX DES TPS TRACEURS ET CARACTÉRISTIQUES TOXICOLOGIQUES RETENUES	13
2 CONTAMINATION DES MILIEUX MARINS ET CÔTIERS PAR LES TPS	16
2.1 LOCALISATION DES ZONES D'ÉPANDAGE DES ORGANOPHOSPHORÉS ET DES CARBAMATES	16
2.2 SÉLECTION D'UN BASSIN VERSANT D'ÉTUDE : L'ANSE DE KERNIC	18
2.3 PÉRIODE D'ÉPANDAGE DES ORGANOPHOSPHORÉS ET DES CARBAMATES	18
2.4 TRANSFERTS DES TPS TRACEURS DES ZONES AGRICOLES JUSQU'AUX MILIEUX MARINS ET CÔTIERS	19
2.4.1 Voies de transfert étudiées pour la contamination par les TPS de l'Anse de Kernic	19
2.4.2 Occurrence des transferts hydriques dans l'Anse de Kernic	22
3 DÉFINITION DE L'EXPOSITION AUX TPS DES ORGANOPHOSPHORÉS ET DES CARBAMATES	24
3.1 DÉFINITION DES VOIES D'EXPOSITION	24
3.1.1 Contamination des médias par les TPS cibles	25
3.1.2 Voies d'exposition potentielles	25
3.1.3 Voies d'exposition et médias retenus	27
3.2 DÉFINITION DES POPULATIONS EXPOSÉES	27
3.2.1 Classification des groupes de population exposée	27
3.2.2 Détermination des périodes et des durées d'exposition	27

3.2.3	<i>Identification des populations à risque et très exposées</i>	30
3.3	<u>SCÉNARIOS D'EXPOSITION RETENUS</u>	32
3.3.1	<i>Scénarios d'exposition pour un enfant</i>	32
3.3.2	<i>Scénarios d'exposition pour un adulte</i>	32
4	<u>QUANTIFICATION DES RISQUES ENCOURUS PAR LES POPULATIONS SENSIBLES</u>	34
4.1	<u>CARACTÉRISATION DES RISQUES SANITAIRES : RISQUES TOXIQUES ACCEPTABLES</u>	34
4.2	<u>CONCENTRATIONS ENVIRONNEMENTALES DES TPS TRACEURS SUR LA ZONE D'ÉTUDE</u>	35
4.2.1	<i>Méthode analytique</i>	35
4.2.2	<i>Méthode basée sur des estimations pour évaluer les concentrations des TPS dans l'eau de mer</i>	37
4.3	<u>RISQUES SANITAIRES ENCOURUS</u>	42
4.3.1	<i>Calcul des doses ingérées d'eau de mer contaminée</i>	42
4.3.2	<i>Calcul des doses absorbées par contact cutané lors des baignades</i>	43
5	<u>DISCUSSION ET MESURES PROVISOIRES DE GESTION</u>	44
5.1	<u>DISCUSSION DE L'ÉVALUATION DES RISQUES MENÉE</u>	44
5.1.1	<i>Bilan des résultats et limites</i>	44
5.1.2	<i>Pertinence de l'évaluation des risques</i>	46
5.1.3	<i>Axes de recherche pour le futur</i>	47
5.2	<u>MESURES PROVISOIRES DE GESTION : VERS UNE MÉTHODOLOGIE DE SURVEILLANCE ENVIRONNEMENTALE ?</u>	48
	<u>CONCLUSION</u>	50

Bibliographie

Liste des annexes

Liste des sigles utilisés

ACHé : AcétylCholinEstérase
ACTA : Association de Coordination Technique Agricole
ATSDR : Agency for Toxic Substances and Disease Registry
C : Cancérogène
CL₅₀ : Concentration Létale médiane
CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse
DDAF : Direction Départementale de l'Agriculture et de la Forêt
DIREN : Direction Régionale de l'ENVironnement
DL₅₀ : Dose Létale médiane
DT₅₀ : Temps de demi-vie
FBA : Facteur de BioAccumulation
FBC : Facteur de BioConcentration
HPLC : High Performance Liquid Chromatography
HSDB : Hazardous Substances Data Bank
IFREMER : Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la MER
IGN : Institut Géographique National
INERIS : Institut National de l'Environnement naturel et des RISques
INRA : Institut National de Recherche Agronomique
INSEE : Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques
InVS : Institut de Veille Sanitaire
IR : Infra-Rouge
IRSN : Institut de Recherche sur la Sécurité Nucléaire
JO : Journal Officiel
LOAEL : Low Observed Adverse Effect Level
LOEL : Low Observed Effect Level
MF : Modifying Factor
NC : Non Cancérogène
NIOSH : National Institute for Occupational Safety and Health
NOAEL : No Observed Adverse Effect Level
NOEL : No Observed Effect Level
QD : Quotient de Danger
RAIS : Risk Assessment Information System
RGA : Recensement Général Agricole
RNB : Réseau National de Bassin
RCB : Réseau Complémentaire de Bassin
RNO : Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin
SHOM : Service Hydrographique et Océanographique de la Marine
SICA : Société d'Initiatives et de Coopération Agricoles de Saint Pol de Léon
TERA : Toxicology Excellence for Risk Assessment
TP ou TPs : Transformation Product(s) (*en français, produit(s) de dégradation*)
UF : Uncertainty Factor
UIPP : Union des Industries de la Protection des Plantes
UNEP : United Nations Environment Programme
USA : United States of America
US-EPA : United States Environmental Protection Agency
UTA : Unité Temps plein
UV : Ultra-Violet
VTR : Valeur Toxicologique de Référence

Liste des figures

Figure 1 : Comportement des phytosanitaires dans l'environnement	6
Figure 2 : Carte schématique des communes où sont localisées les exploitations légumières du Finistère	17
Figure 3 : Carte des bassins versants de plus de 2 000 hectares du Finistère	17
Figure 4 : Devenir environnemental de l'atrazine et des phytosanitaires	20
Figure 5 : Schéma des transferts hydriques pris en compte pour le calcul des coefficients d'exportation des matières actives et des TPs cibles	21
Figure 6 : Evolutions des concentrations des TPs dans le sol après application des phytosanitaires	29
Figure 7 : Durée d'exposition des populations locale et touristique aux polluants sur le littoral	30
Figure 8 : Localisation schématique des zones d'activités littorales	35
Figure 9 : Localisation schématique des points de prélèvement envisageables	36
Figure 10 : Evolution au cours d'une demi-marée des concentrations des TPs dans l'Anse de Kernic	41

Liste des tableaux

Tableau 1 : Organophosphorés et carbamates les plus épandus sur culture légumière en 2000	4
Tableau 2 : Résumé des valeurs toxicologiques et des doses critiques connues pour les TPs des organophosphorés et des carbamates	11
Tableau 3 : Résumé des valeurs toxicologiques (inclus les extrapolations) et des doses critiques connues pour les organophosphorés et les carbamates	13
Tableau 4 : Caractéristiques des surfaces agricoles bretonnes	16
Tableau 5 : Superficie de la zone d'étude et surface légumière	18
Tableau 6 : Nombre d'exploitants utilisant du METHYL BLADAN 40 et de l'ORTHENE 50, fréquence d'épandage de ces produits	19
Tableau 7: Principales propriétés physico-chimiques des TPs cibles	25
Tableau 8 : Voies d'exposition et médias retenus pour les populations	27
Tableau 9 : temps de travail aux champs par type de culture pour une récolte	28
Tableau 10 : Superficies extrapolées sur la zone d'étude des principales cultures du Finistère	38
Tableau 11 : Quantités totales de matières actives épandues sur la zone d'étude au cours d'une saison d'après les doses homologuées	38
Tableau 12 : Quantités de matières actives étudiées et de TPs cibles transférés dans l'Anse de Kernic cumulées au cours de la saison d'épandage	39
Tableau 13 : Quantités de matières actives et de TPs pour une journée moyenne d'épandage	40
Tableau 14 : Concentrations moyennes d'exposition des TPs cibles au cours d'une demi-marée	41
Tableau 15 : Concentrations moyennes d'exposition des TPs au cours d'une demi-marée	42
Tableau 16 : DMJ et QD par ingestion d'eau de mer contaminée pour les trois scénarios retenus .	42
Tableau 17 : DMJ et QD par ingestion d'eau de mer contaminée pour les trois scénarios retenus .	42
Tableau 18 : DMJ et QD par contact cutané avec de l'eau de mer contaminée pour les trois scénarios retenus	43
Tableau 19 : DMJ et QD par contact cutané avec de l'eau de mer contaminée pour les trois scénarios retenus	43
Tableau 20 : Liste d'organophosphorés et de carbamates pouvant servir d'indicateurs pour une surveillance environnementale	49

Glossaire

Actifs familiaux : comprennent les chefs d'exploitation, les co-exploitants et les membres de leur famille ayant une activité agricole, quelle que soit sa durée.

Actifs sur l'exploitation : sont les actifs familiaux, les salariés permanents et les salariés saisonniers ou occasionnels.

Action de radicaux : processus photochimique de réactions avec les radicaux hydroxyles (OH) et autres agents oxydants formés dans l'atmosphère.

Bioaccumulation : processus par lequel les organismes vivants, en particulier ceux qui vivent dans l'eau, peuvent extraire et concentrer les substances chimiques, à la fois directement à partir de l'environnement qui les entoure (bioconcentration) et indirectement à partir de leur nourriture.

Facteur de bioaccumulation (FBA) : nombre qui décrit la bioaccumulation comme le rapport de la concentration d'une substance chimique à l'intérieur d'un organisme à sa concentration dans l'environnement qui l'entoure.

Bioconcentration : processus par lequel les organismes vivants, en particulier ceux qui vivent dans l'eau, peuvent extraire et concentrer les substances chimiques de l'environnement qui les entourent. C'est la concentration interne de l'organisme qui est affectée par ce processus. Celui-ci comprend plusieurs étapes : l'absorption de la substance chimique par l'organisme, sa répartition interne, sa modification par le métabolisme et son élimination en retour vers l'environnement.

Facteur de bioconcentration (FBC) : nombre qui décrit la bioconcentration comme le rapport de la concentration d'une substance chimique à l'intérieur de l'organisme à sa concentration dans l'environnement qui entoure celui-ci. Les valeurs de BCF sont généralement déterminées en laboratoire à l'aide de tests normalisés.

Biomagnification : forme particulière et rare de bioaccumulation. La biomagnification est caractérisée par le fait que la concentration d'une substance chimique, rapportée à la teneur en lipides, dans un organisme prédateur soit plus élevée que celle existant dans la nourriture que cet organisme consomme.

Chromatographie : méthode d'analyse qui permet de séparer les constituants d'un mélange en utilisant les différences entre les constantes d'équilibre de ces corps lors de leur partage entre une phase mobile dans laquelle ils sont solubles et une phase fixe ou stationnaire qui exerce sur eux un effet retardataire. Sous l'influence de ces deux effets antagonistes (effet d'entraînement exercé par la phase mobile, effet de rétention exercé par la phase stationnaire), les constituants du mélange se déplacent à des vitesses différentes et sont séparés (Rosset, 1982). Lorsque la phase mobile est un gaz, la chromatographie est dite en phase gazeuse et en phase liquide, lorsque la phase mobile est un liquide (Eullafroy P., 2001).

Coefficient de partition octanol-eau, K_{ow} : exprime, pour certaines classes de substances chimiques, dans quelle mesure elles possèdent une affinité pour les graisses (lipides) et peuvent s'y lier. Ce coefficient est habituellement donné sous sa forme logarithmique, c'est-à-dire "Log K_{ow} ".

Dose de matière active homologuée par ha : quantité de matière active à épandre par ha lors d'un traitement pour une efficacité optimale.

Exploitation agricole : est une unité économique et de production répondant simultanément aux trois conditions suivantes :

- elle produit des produits agricoles ;
- elle atteint ou dépasse une certaine dimension (1 ha, 1 animal reproducteur...);
- elle est soumise à une gestion courante indépendante.

LOAEL (Low Observed Adverse Effect Level) : est la dose la plus faible d'une substance qui provoque des modifications adverses distinctes de celles observées chez des animaux témoins (OMS, 1990).

LOEL (Low Observed Effect Level) : est la dose la plus faible d'une substance qui provoque des modifications distinctes de celles observées chez des animaux témoins (OMS, 1990).

Matière active ou substance active : composant d'une préparation auquel est attribuée son efficacité agropharmaceutique.

Matrice d'exposition (mesure indirecte) : elle met en jeu une table de correspondance entre les emplois et les expositions professionnelles. Elle combine plusieurs sources d'information et en déduit les probabilités d'exposition à un produit donné.

Mesure de l'exposition au point de contact (mesure directe) : elle nécessite l'équipement des personnes en capteurs (atmosphérique, cutané) ou, pour la voie orale, le prélèvement d'une fraction de tous les aliments consommés puis la mesure des teneurs en polluants de tous les vecteurs ainsi recueillis. Ces mesures personnalisées vont permettre de quantifier les doses journalières externes de substances absorbées par les différentes voies d'exposition.

Mesure des doses internes (mesure directe) : cette mesure renseigne sur les quantités de substances ayant traversé les barrières biologiques. Il s'agit de rechercher la présence d'un biomarqueur d'exposition tel que l'acétylcholinestérase pour les phytosanitaires organophosphorés et les carbamates dans le sang ou les urines.

NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) : est la dose la plus élevée d'une substance qui ne provoque pas de modifications adverses distinctes de celles observées chez des animaux témoins (OMS, 1990).

NOEL (No Observed Effect Level) : est la dose la plus élevée d'une substance qui ne provoque pas de modifications distinctes de celles observées chez des animaux témoins (OMS, 1990).

Photolyse directe : dégradation d'une molécule par l'action de la lumière. Une molécule absorbe un photon et passe à l'état excité pour donner par la suite des photolytes qui sont les produits de dégradation.

Photolyse indirecte : processus identique à celui de la photolyse directe mais mettant en jeu une molécule supplémentaire qui facilite la dégradation, appelée sensibilisateur.

Produits phytosanitaires ou phytosanitaires : signifie pesticides. C'est la dénomination que donnent plus particulièrement les firmes qui fabriquent et vendent les pesticides à leurs produits.

Phytotoxicité : propriété d'une substance ou d'une préparation qui est toxique pour les plantes.

Réseau National de Bassin (RNB) : a pour vocation la connaissance générale de l'évolution spatio-temporelle de la qualité des cours d'eau. Il ne vise pas l'analyse des impacts des rejets isolés mais la caractérisation générale de la contamination, avec l'établissement des tendances à long terme. Son objectif est également l'évaluation de l'efficacité globale des politiques de lutte contre les pollutions ainsi que l'information des gestionnaires et du public.

Réseau Complémentaire de Bassin (RCB) : il renforce parfois le RNB localement par des suivis ayant les mêmes objectifs mais établis en partenariat entre l'opérateur local et l'Agence de l'Eau.

Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin (RNO) : son objectif est de connaître l'état et les tendances d'évolution de la qualité du milieu marin par rapport à sa contamination chimique.

Salariés permanents : effectuent un travail régulier tout au long de l'année quelle que soit sa durée.

Salariés saisonniers ou occasionnels : ont travaillé, parfois à temps partiel, pendant une partie seulement de la campagne agricole.

Temps de concentration : temps que met une particule d'eau provenant de la partie du bassin versant la plus éloignée "hydrologiquement" de l'exutoire pour parvenir à celui-ci. On peut estimer T_c en mesurant la durée comprise entre la fin de la pluie nette et la fin du ruissellement direct (i.e. fin de l'écoulement de surface). Des formules telles que celle de Passini permettent d'extrapoler cette valeur à partir de caractéristiques géomorphologiques.

INTRODUCTION

Contexte

La Bretagne, première région agricole de France, représente l'un des quatre plus grands bassins légumiers de ce pays. 28 800 ha de cultures légumières étaient recensés en 2000, répartis principalement sur le littoral nord, soit 12 % de la production nationale. La Bretagne est la première région productrice pour certains légumes de plein champ (*Agreste*, 2000) : le chou-fleur (73 % de la production nationale), l'artichaut (72% de la production nationale). En raison de la fragilité de ce type de cultures aux attaques parasitaires (pucerons, noctuelles...), divers produits phytosanitaires sont utilisés pour les protéger. Ces produits sont pour la plupart élaborés à partir d'organophosphorés ou de carbamates.

Les organophosphorés sont des amides ou des esters des acides phosphoriques, phosphoniques, thiophosphoriques et thiophosphoniques. Le tétraéthyl-pyrophosphate, premier organophosphoré synthétisé en Allemagne dans les années trente, s'est rapidement avéré trop toxique pour les mammifères et trop instable pour une utilisation phytosanitaire à grande échelle. Parallèlement, des recherches ont été conduites pour développer les organophosphorés comme arme chimique, aboutissant notamment à la mise au point du tabun et du sarin. Finalement, c'est en 1944 qu'apparaît le parathion, premier composé largement employé en agriculture pour la lutte antivectorielle. L'efficacité des organophosphorés, leur faible rémanence et l'interdiction de nombreux organochlorés au début des années soixante-dix sont à l'origine, malgré leur importante toxicité, de la large diffusion de ces molécules dont la production mondiale a décuplé entre 1955 et 1985. Actuellement, les organophosphorés tendent à être remplacés, du moins dans les pays développés par les carbamates (*Testud*, 2001).

Ces derniers sont des dérivés de l'acide carbamique. Le premier carbamate, le prophame, apparaît en 1945. Toutefois, le premier composé largement diffusé comme insecticide n'est synthétisé qu'en 1956. Il s'agit du carbaryle qui est encore aujourd'hui l'un des phytosanitaires les plus répandus mondialement. Les carbamates sont très largement utilisés en raison de deux spécificités : une faible toxicité orale et dermale pour les mammifères, et un large spectre d'action dans la lutte contre les insectes.

En 2000, d'après des données de l'Union des Industries de la Protection des Plantes (UIPP), les tonnages nationaux annuels des organophosphorés et des carbamates étaient évalués respectivement à 1287 et 8865 tonnes. Néanmoins, suite à la révision communautaire des substances actives entrant dans la composition de produits phytopharmaceutiques (directive n°91/414/CEE, transposée en droit français par le décret n°94-359 du 5 mai 1994), l'utilisation d'un certain nombre de produits sera interdite à compter du 31 décembre 2003. Le nombre de substances actives va passer à terme d'environ 40 à 25 autorisées pour les organophosphorés, et de 32 à 27 pour les carbamates.

Ces phytosanitaires sont constitués de molécules très instables. Elles entrent en jeu dans diverses réactions de dégradation (physico-chimiques comme biologiques) qui aboutissent à la formation de nombreux produits de dégradation. Ces derniers sont souvent plus toxiques que la molécule dégradée : parmi ceux-ci figurent des produits aromatiques issus de la dégradation des organophosphorés, principalement des phénols (*Testud*, 2001). Le terme anglais de « Transformation Product(s) » a donné naissance à l'abréviation TP(s) qui sera utilisée dans la suite de l'étude pour désigner ces produits.

Enjeux

L'épandage intensif d'organophosphorés et de carbamates rend possible le transfert de leurs TP en grande quantité dans les compartiments environnementaux (eau, air, sol, biosphère). Dans le contexte particulier de la Bretagne où la plupart des cultures légumières se situent sur la façade littorale, ces molécules constituent donc un enjeu sanitaire potentiel. Par transfert, elles peuvent contaminer les milieux littoraux et côtiers fréquentés par des populations à risque d'exposition non négligeables. En particulier, les embouchures, exutoire des réseaux hydrographiques, constituent des lieux de concentration des polluants et par conséquent sont des sites exposés au risque sanitaire, d'autant que les usages littoraux sont nombreux (baignade, activités conchylicoles, pêche à pied). De plus, la fréquentation des plages par des populations sensibles (enfants, femmes enceintes) souligne l'importance de renforcer les connaissances des risques sanitaires.

Pourtant, aujourd'hui, aucun suivi environnemental des TP des organophosphorés et des carbamates n'a été rendu obligatoire par la législation européenne, que ce soit pour les eaux douces comme pour les eaux de mer. Les décideurs et les gestionnaires ne disposent donc d'aucun outil pour savoir quels TP arrivent aux embouchures, quels sont les flux induits et les conséquences éventuelles sur la santé des populations.

Objectif

L'objectif à long terme de cette étude est d'apporter une réponse quant à l'opportunité de développer une stratégie de surveillance des TP des organophosphorés et des carbamates. Le présent mémoire vise à entreprendre une première réflexion sur les expositions des populations à ce type de pollution. Cette démarche correspond à une quantification d'un risque toxique chronique : elle s'inscrit donc dans une évaluation des risques.

Les attentes de ce mémoire peuvent se décomposer en quatre sous-objectifs :

- Définir une zone d'étude susceptible de présenter une pollution importante due à des organophosphorés et/ou des carbamates ;
- Déterminer les TP induits et définir des molécules cibles en fonction des connaissances toxicologiques actuellement disponibles ;
- Proposer des outils pour quantifier les risques (risques avec et sans seuil) en rapport avec les expositions de la population aux TP des organophosphorés et des carbamates rencontrés en mer, sur la côte, dans l'air et dans les aliments d'origine marine ;
- Présenter des éléments de réponse quant à la nécessité d'une surveillance environnementale de ces TP.

Méthodologie

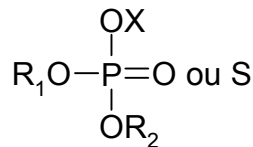
La démarche choisie correspond au déroulement classique d'une évaluation des risques, à savoir identification des dangers et des populations exposées, quantification des risques et discussion des résultats. Toutefois, ce mémoire est une première approche. La diversité des matières actives, les lacunes des connaissances scientifiques et analytiques relatives aux TP et la complexité des phénomènes mis en jeu rendent la quantification des risques difficile. Si les quatre étapes de l'évaluation des risques sont présentées dans ce mémoire, la démarche suivie ne vise pas tant à quantifier le risque encouru qu'à souligner tous les éléments nécessaires pour mieux l'appréhender dans le futur. En particulier, ce mémoire aboutira à la formalisation d'arguments permettant de justifier ou non la surveillance environnementale des TP des organophosphorés et des carbamates.

1 Caractérisation des TP des organophosphorés et des carbamates

1.1 Organophosphorés et carbamates utilisés en Bretagne

Caractéristiques des phytosanitaires étudiés :

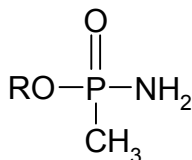
- Les phytosanitaires organophosphorés sont pour la plupart des insecticides auxquels s'ajoutent quelques herbicides (Testud, 2001). Parmi ceux-ci figurent le parathion méthyl (insecticide), le glyphosate (herbicide). La structure commune à la majorité de ces phytosanitaires est :



avec R₁, R₂ : alkyles

X : grande variété de structures possibles

- La plupart des carbamates sont utilisés comme insecticides (quelques-uns sont des herbicides). Le carbofuran et l'aldicarbe figurent parmi les plus connus. Leur formule générale est présentée ci-dessous :



avec R : alkyle

Phytosanitaires recensés en Bretagne :

Les apports agricoles

Plusieurs enquêtes ont été menées auprès des acteurs du secteur agricole (chambre d'agriculture, coopératives agricoles, direction déconcentrée de l'état...). Elles ont permis de recenser des matières actives susceptibles d'être utilisées en Bretagne : heptenophos, ométhoate, chlorfenvinphos... Les divergences entre les renseignements fournis par ces acteurs mettent bien en valeur la difficulté d'obtenir des informations concernant la production, la vente et l'utilisation de ces produits (cf. Annexe 1). Ces renseignements relèvent souvent d'informations industrielles ou commerciales confidentielles. Les chiffres disponibles sont parfois des estimations calculées à partir des surfaces agricoles traitées et des doses conseillées à l'épandage (Pellerin, 2002) ou bien correspondent à des données nationales par centralisation des ventes. A l'échelle régionale, ces

informations sont beaucoup plus difficiles à obtenir. En effet, la vente d'un produit dans une région n'est pas forcément représentative de l'application dans l'année de ce produit dans cette région.

Parmi les documents de référence disponibles, le rapport Suivi de la contamination de rivières par les phytosanitaires en zone légumière réalisé par le Pôle Analytique des Eaux de Brest en 2001 a servi de base pour cibler les molécules utilisées dans le Haut-Léon, ainsi que les quantités épandues. A la demande de la DIREN Bretagne, le Pôle Analytique des Eaux de Brest avait préalablement réalisé une enquête en 2000 sur les pratiques agricoles. Le tableau 1 présente les matières actives, qui, d'après cette enquête, sont les plus épandues sur culture légumière. L'Annexe 2 présente plus en détails les résultats de ce travail (tonnages par an et noms des produits commerciaux les contenant).

Tableau 1 : Organophosphorés et carbamates les plus épandus sur culture légumière en 2000 (enquête réalisée par le Pôle Analytique des Eaux de Brest en 2000, à la demande de la DIREN Bretagne)

Matières actives
Heptenophos
Chlorfenvinphos
Isophenphos
Mevinphos
Acéphate
Parathion méthyl
Dichlorvos
Ométhoate
Carbendazime
Thiophanate méthyl
Pyrimicarbe
Chlorprophame
Carbofuran

A l'exception du chlorprophame (herbicide), toutes ces molécules sont des insecticides.

Les périodes d'épandage mentionnées par les agriculteurs du Haut-Léon varient d'une substance à une autre. Toutefois, l'utilisation des organophosphorés et des carbamates se fait préférentiellement de mai à novembre. En général, les épandages ont lieu une à deux fois durant cette période, en fonction des pics de population des insectes à détruire.

Les apports urbains et les retombées atmosphériques

Les phytosanitaires utilisés en milieu urbain ou transférés sur de longues distances via le compartiment atmosphérique n'ont pas été recensés. Ces apports n'ont pas été pris en compte dans la suite de l'étude. Toutefois, ils sont loin d'être négligeables :

- Les apports urbains concernent essentiellement l'emploi d'herbicides sur les trottoirs bétonnés, les routes bitumées, ... Une étude sur le bassin Adour-Garonne a évalué que les quantités globales apportées par ces usages pouvaient atteindre 26 g/hab/an. Il est souvent admis que les procédures d'application de ces produits ne sont pas adaptées aux surfaces imperméables. Par ailleurs, aucune donnée n'existe sur leur transfert possible vers les cours d'eau (Blanchoud et Al., 2001) ;

- Le transfert de phytosanitaires dans le compartiment atmosphérique peut se faire sur de longues distances, entraînant une contamination non négligeable. En effet, plusieurs études ont mis en évidence la présence de certains composés dans le compartiment atmosphérique et

notamment dans l'eau de pluie, pouvant atteindre des concentrations de l'ordre du microgramme par litre. L'évaluation des retombées à l'échelle du bassin versant a montré que les quantités de phytosanitaires apportées par la pluie sont de l'ordre de 1 % des quantités appliquées (Blanchoud et Al., 2001).

1.2 Identification des TPs des organophosphorés et des carbamates

Dans le cadre de cette étude, il est important de comprendre tout d'abord le comportement des phytosanitaires épanchés dans les différents compartiments environnementaux (sol, air, eau, organismes vivants), pour déterminer par la suite quels peuvent être les médias contaminés par les TPs.

1.2.1 Comportement des phytosanitaires dans l'environnement

Les matières actives ainsi que leurs TPs peuvent être transportés ou s'accumulés au sein des différents compartiments environnementaux, contaminant non seulement l'atmosphère, les eaux de surface et souterraines, le sol mais aussi la chaîne trophique. Pour estimer l'impact sanitaire des phytosanitaires et de leurs TPs, il est nécessaire de comprendre leur comportement dans les différents compartiments.

Comportement dans le sol :

Les phytosanitaires font l'objet de séries de réactions et de transports au sein du sol qui est le principal compartiment contaminé (Figure 1).

Les phytosanitaires arrivent au sol, que ce soit du fait de leur mode d'application, comme suite à leur pulvérisation sur les végétaux. De plus, ils peuvent ruisseler depuis les cultures traitées jusqu'au sol suite à des événements pluvieux. Ils peuvent aussi être déposés depuis l'atmosphère sous forme de vapeurs (dépôts humides) et de particules (dépôts secs).

Les résidus des phytosanitaires interviennent alors dans des processus physiques, chimiques et biologiques complexes, dépendant à la fois des propriétés de la molécule mise en jeu, ainsi que des propriétés du sol. Ces processus concourent à l'élimination des contaminants ou à leur accumulation dans le sol.

Les transformations chimiques correspondent à des réactions d'oxydation, d'hydrolyse et de photolyse (fonction des rayonnements U.V.). Les transformations biologiques des résidus de phytosanitaires sont habituellement des dégradations de catalyses enzymatiques non spécifiques par les microorganismes du sol. L'oxydation par catalyse enzymatique est souvent le processus de dégradation majeur dans le sol. Les produits ainsi formés sont le résultat de réactions co-métaboliques : ils sont nommés métabolites. Ils peuvent subir des dégradations successives jusqu'à leur totale minéralisation en H₂O et CO₂. Cependant, cette minéralisation totale est rarement atteinte dans le sol. A cause de la persistance des phytosanitaires et/ou de leurs TPs, la minéralisation n'atteint qu'un certain degré. Cette persistance est évaluée à l'aide des valeurs DT₅₀ et DT₉₀ (temps nécessaires à la disparition de 50 % et de 90 % de l'apport initial en phytosanitaires). Les dégradations successives des résidus de phytosanitaires conduisent à la formation de différents TPs considérés comme des contaminants tant qu'ils n'ont pas été à leur tour dégradés. Le comportement de ces produits dans le sol peut être complètement différent de celui des molécules initiales. C'est souvent le cas de phytosanitaires organophosphorés qui sont bien moins mobiles que leurs TPs : par exemple, le parathion méthyl est moins mobile que le p-nitrophénol.

Les processus physiques d'adsorption et de désorption des particules du sol affectent de manière conséquente le comportement des phytosanitaires dans le sol. Ils déterminent leur biodisponibilité, leur phytotoxicité, leur persistance et leur mobilité.

Les résidus de phytosanitaires peuvent être transportés dans le sol dans toutes les directions mais l'infiltration verticale est prédominante. De plus, le transport des phytosanitaires peut aussi s'effectuer grâce aux matières colloïdales ou aux particules par adsorption. A cause de la nature variable et complexe du sol, à laquelle s'ajoute un grand nombre de processus complexes d'adsorption-désorption et de dégradation, une description quantitative du flux préférentiel de phytosanitaires dans le sol est très difficile. Une telle description s'avère souvent erronée (Wei Wang, 2000).

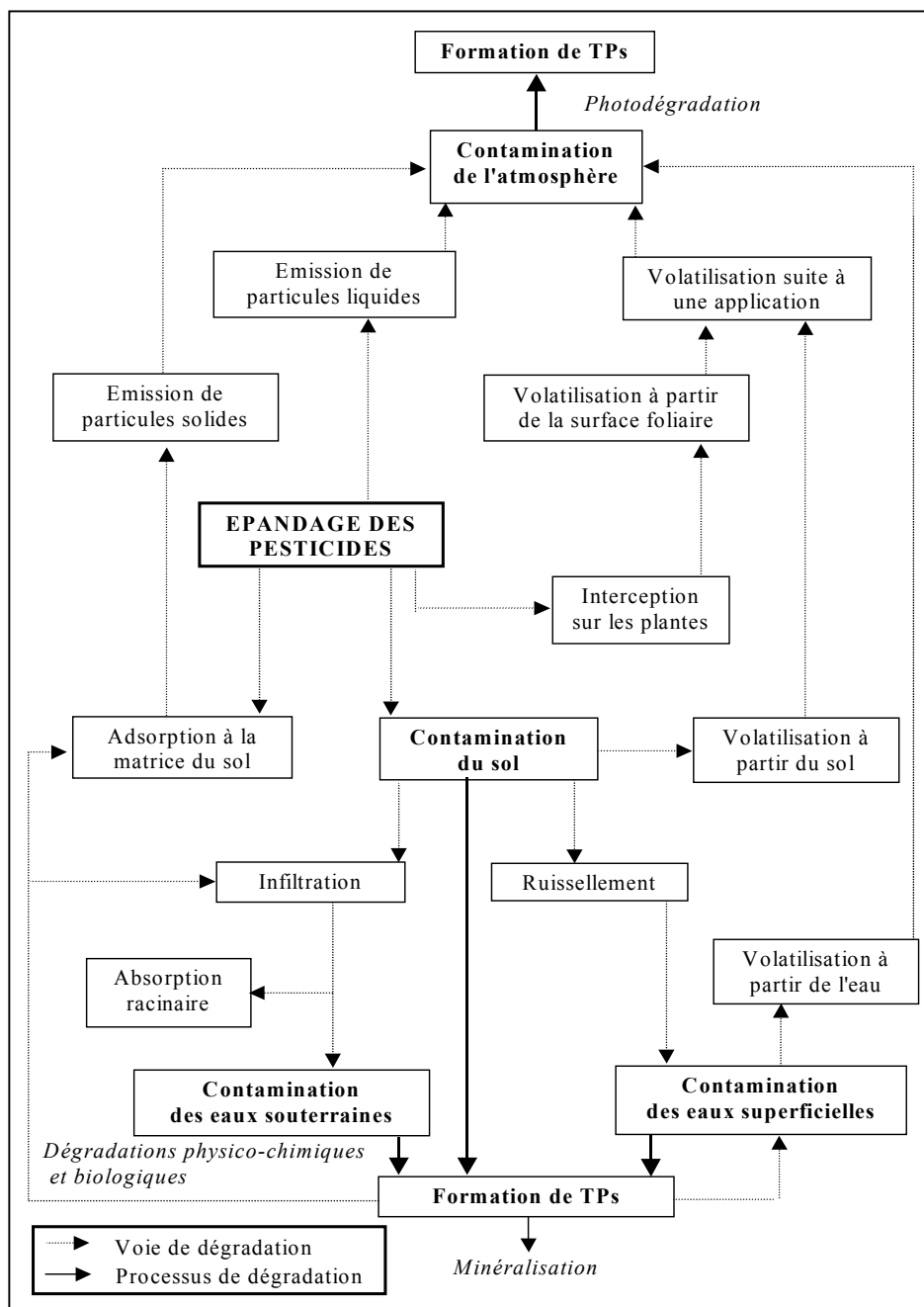


Figure 1 : Comportement des phytosanitaires dans l'environnement (source Kreuzig, 1994 modifié)

Comportement dans l'eau :

De la même manière que pour le sol, les phytosanitaires dans l'eau interviennent dans des séries de réactions et de transports au sein de l'environnement.

Les réactions mises en jeu lors de la dégradation des phytosanitaires dans les eaux sont les mêmes que celles décrites pour le sol, à la fois abiotiques (physico-chimiques) et biotiques (catalyses enzymatiques). Elles conditionnent les durées de vie des phytosanitaires dans les eaux avec pour indicateur généralement utilisé la DT_{50} .

Le ruissellement et l'écoulement en rivière peuvent véhiculer les polluants en solution mais aussi adsorbés aux matières particulaires. Ce dernier phénomène dépend des processus d'adsorption-désorption cités précédemment (Erb, 1991).

Comportement dans l'air :

Dans l'atmosphère, les phytosanitaires peuvent se trouver sous forme gazeuse ou particulaire (particules solides ou liquides). Dans l'état actuel des méthodes analytiques, il est difficile d'estimer la distribution exacte d'un phytosanitaire entre la phase particulaire et gazeuse de l'air.

Les transferts dans l'atmosphère répondent à différents mécanismes : turbulences, incorporations dans des gouttelettes, dépôts (Barneaud, 2002) ...

Les dégradations des phytosanitaires sont des photodégradations qui peuvent s'effectuer de trois manières : par photolyse directe, par photolyse indirecte et par action de radicaux. Les DT_{50} des molécules lors des photodégradations dépendent de la forme sous laquelle est la molécule (gazeuse, aérosol liquide, aérosol solide, adsorbée sur un autre aérosol, ...).

Comportement au sein des êtres vivants :

Le comportement des phytosanitaires dans le compartiment biologique (végétal comme animal) s'avère très complexe : son étude nécessiterait un développement important. Cet approfondissement n'a pas été effectué dans le cadre de ce mémoire.

1.2.2 Paramètres utilisés pour caractériser les processus de dégradation

Des paramètres décrivant les propriétés physico-chimiques des produits phytosanitaires rendent compte de leur comportement dans l'environnement (Mackay et Al., 1997) :

- *La constante de Henry* qui indique le potentiel de volatilisation d'une molécule ;
- *La solubilité* qui est un indicateur du comportement de la molécule dans la phase aqueuse et de sa sensibilité au lessivage ;
- *La lipophilie* qui prend en compte la quantité de produits que l'on peut extraire, à partir de l'eau, par des solvants organiques non polaires. C'est la plus importante propriété physico-chimique à prendre en compte pour le lessivage des phytosanitaires non ioniques. Le coefficient de partage entre l'octanol et l'eau pour une molécule donnée (K_{ow}) définit ce caractère. La concentration d'un phytosanitaire donné dans l'eau diminue quand la lipophilie augmente. Les phytosanitaires polaires avec un K_{ow} inférieur à 1 sont peu adsorbés et donc partiellement lessivables (Nicholls, 1988). Cependant, cette théorie est critiquée car le K_{ow} est représentatif des réactions avec les membranes biologiques mais différent du processus de lessivage dans un sol ;
- *Les coefficients de distribution :*
 - * Sol-Eau (coefficient d'adsorption) :

$$(1) \quad K_d(\text{mg/l}) = \text{concentration de pesticides du sol} / \text{concentration de pesticides de l'eau}$$

Lorsque le K_d augmente, la mobilité de la molécule diminue.

* Matière organique-eau (K_{oc}) :

$$(2) \quad K_{oc} \text{ (mL/g)} = K_d \text{ (mL/g)} / \text{fraction de matière organique du sol (g/g)}$$

Il permet de prédire la distribution du produit entre phases aqueuse et solide.

- *La charge de la molécule* qui est un paramètre important car, dans le sol, existe un excès de charges négatives. Ainsi les molécules chargées négativement au pH du sol sont les plus sensibles au lessivage (Erb, 1991) ;
- *La demi-vie (DT_{50})* dans un compartiment donné qui permet d'estimer la persistance d'une molécule. Ce paramètre est influencé par le pH, la température, etc.

1.2.3 Conclusion sur le comportement des phytosanitaires dans l'environnement

Une synthèse du comportement dans l'environnement des phytosanitaires utilisés en Bretagne est fournie sous forme de tableau en Annexe 3 : elle réunit les informations recueillies grâce aux bases de données EXTOXNET, ATSDR et HSDB, TOXLINE, IRIS via le moteur de recherche TOXNET (géré par l'U.S. National Library of Medicine).

Globalement, les organophosphorés et les carbamates renseignés par ces bases sont peu volatiles (que ce soit du sol à l'air, comme de l'eau à l'air). Ils sont souvent mobiles (lessivage possible), peu adsorbables et ont un faible pouvoir de bioconcentration. Les DT_{50} dans le sol (Annexe 4) montrent que ces composés sont pour la plupart facilement dégradables. Dans l'eau, les DT_{50} sont hétérogènes d'une substance à l'autre (de quelques heures pour le mévinphos à quelques mois pour le chlorfenvinphos).

Toutefois, les observations scientifiques collectées présentent quelques limites dues à la complexité du comportement des matières actives dans l'environnement. Les extrapolations des données de laboratoire aux observations in situ ont montré des lacunes. De nombreux paramètres qui interviennent dans les processus de dispersion et de dégradation des phytosanitaires dans l'environnement ne sont pas modélisés : dose de phytosanitaires appliquées, formulation du produit, micro-organismes présents dans le sol ou l'eau, pente du terrain, occupation du sol, adsorption par les plantes... Par exemple, les propriétés physico-chimiques des produits commercialisés (mélange de matières actives, solvants et d'adjuvants) peuvent être très différentes de celles des matières actives seules : les modes de transfert en sont alors modifiés. Actuellement, ces différences ne sont pas connues puisque les études portent rarement sur les produits commerciaux.

En outre, il peut exister de grandes variations dans les indicateurs de dégradation proposés. Par exemple, la DT_{50} du carbofuran dans le sol présente des valeurs très diverses suivant les protocoles expérimentaux retenus par les organismes d'étude : 30 à 117 jours pour la FAO, 3 à 60 jours pour EXTOXNET.

1.2.4 Principaux TP connus

Les sources de données indiquées précédemment ont permis de recenser les TP actuellement connus. Ces produits sont présentés en Annexe 3.

Les connaissances concernant ces TP sont encore très incomplètes :

- Certaines matières actives bien étudiées ont des TP clairement identifiés, c'est le cas du parathion méthyl. D'autres TP dont les matières actives ont été peu étudiées ne figurent pas dans les bases de donnée, par exemple l'heptenophos. De plus, ces TP retrouvés lors d'essais en laboratoire diffèrent parfois sensiblement de ceux retrouvés in situ. L'exemple du 3-hydroxycarbofuran illustre cette remarque : ce TP est retrouvé lors des essais de dégradation dans le sol du carbofuran en laboratoire mais pas lors des observations sur le terrain.
- Parmi les TP identifiés, peu ont été étudiés, si bien que leur comportement environnemental et leur toxicité ne sont pas toujours clairement établis.

1.3 Données toxicologiques

Les connaissances concernant la toxicité des phytosanitaires, et bien plus encore celle de leurs TP, sont actuellement très incertaines dans de nombreux domaines.

En outre, lorsqu'elles existent, elles sont issues d'expérimentations animales peu extrapolables à l'homme. Les effets apparaissent le plus souvent, lors de ces essais, après absorption de doses importantes tous les jours pendant une longue période, conditions peu probables en population générale. Ces effets définissent la toxicité aiguë d'une substance.

✓ Toxicité aiguë

La toxicité aiguë d'un produit s'exprime par une notion expérimentale, la DL_{50} (Dose Létale médiane, voies dermale et orale), voire la CL_{50} (Concentration Létale médiane, inhalation). Il s'agit de la quantité d'une substance qui entraînerait la mort de 50 % des animaux ayant reçu une dose unique. La DL_{50} permet d'évaluer l'ampleur de la toxicité d'une substance par rapport à une autre. Elle correspond à une intoxication aiguë, après absorption de doses relativement importantes.

Des études de toxicité peuvent être menées à plus long terme : elles ciblent la toxicité chronique.

✓ Toxicité chronique

La toxicité chronique n'est pas facile à évaluer puisqu'elle résulte d'une absorption continue de petites quantités qui provoquent un effet toxique par accumulation dans l'organisme ou par addition d'effets nocifs. Une intoxication de ce type survient après absorption longtemps répétée de petites doses. Dans le cas de certains phytosanitaires, une dose journalière acceptable a été définie ; il s'agit de la quantité d'un produit phytosanitaire susceptible d'être absorbée par voie orale ou inhalation quotidiennement sans provoquer d'effets secondaires.

Les effets systémiques non cancérigènes, les effets cancérigènes, le caractère génotoxique des substances chimiques et leurs effets sur la reproduction et le développement sont aussi des renseignements importants pour identifier le pouvoir toxique d'une molécule.

1.3.1 Informations sur la toxicité des phytosanitaires

Diverses informations toxicologiques ont été rendues obligatoires dans la procédure d'autorisation de mise sur le marché accordée par le Ministère de l'Agriculture (cf. Annexe 5). L'Annexe II de la directive 91/414/CEE du 15 juillet 1991 décrit les conditions à remplir pour inscrire une matière active dans l'Annexe I de la présente directive : la matière active est alors autorisée au niveau européen.

Parmi celles-ci figurent pour les substances chimiques (partie A de l'Annexe II) les études de toxicité et de métabolisme sur la matière active :

- toxicité aiguë pour toutes les voies d'exposition, irritation de la peau et des yeux, sensibilisation de la peau ;
- toxicité à court terme orale et autres voies selon le cas ;
- toxicité chronique orale à long terme et carcinogénicité, et autres voies selon le cas ;
- mutagénicité ;
- toxicité et reproduction.

Il est en général admis que la toxicité aiguë des organophosphorés et des carbamates est très variable d'un composé à un autre.

Ces phytosanitaires ont en commun d'agir comme de puissants neurotoxiques (Erb, 1991). En effet, ils influent sur la transmission nerveuse, en intervenant plus particulièrement sur un neurotransmetteur, l'acétylcholine. Cette molécule joue le rôle de médiateur chimique au niveau des synapses : elle est émise par une fibre pré-synaptique et fixée par un récepteur post-synaptique. Pour que la transmission se poursuive, il faut que ce site post-synaptique soit à nouveau disponible pour d'autres molécules d'acétylcholine : la molécule fixée est donc hydrolysée. Cette étape met en jeu une enzyme, l'acétylcholinestérase (AChE). Elle se lie à l'acétylcholine par un site anionique (liaison faible) et un site catalytique (liaison forte), puis hydrolyse le neurotransmetteur. Lorsqu'un métabolite de ces phytosanitaires est présent, il joue le rôle d'inhibiteur de l'AChE. Il se fixe sur le site catalytique qui n'est alors plus libre pour l'hydrolyse de l'acétylcholine. Celle-ci s'accumule et crée différents effets neurotoxiques perturbant non seulement le système nerveux mais aussi vasculaire et respiratoire (cf. Annexe 6 pour les mammifères). Pour les organophosphorés, cette inhibition a un effet croissant avec le temps et devient relativement irréversible (après 24 à 36 heures sans intervention thérapeutique). Le caractère irréversible de l'inhibition enzymatique est généralement moins marqué avec les carbamates. L'inhibition est transitoire ; l'enzyme active est plus rapidement régénérée qu'après inhibition par les organophosphorés (Erb, 1991).

Les organophosphorés comme les carbamates ne sont pas irritants pour la peau et les muqueuses mais leurs solvants peuvent l'être ; ils sont rarement sensibilisants. Ils sont également pour la plupart non génotoxiques et les études de cancérogenèse animale sont négatives (Testud, 2001).

Des informations plus détaillées sont fournies en Annexe 7 : elles ont été collectées à partir des bases de données mentionnées précédemment.

1.3.2 Informations sur la toxicité des TP des organophosphorés et des carbamates

Les TP des organophosphorés mais aussi des carbamates sont souvent considérés comme aussi toxiques, voire plus toxiques que la matière active initiale. On parle de bioactivation.

Toutefois, peu de ces TP sont renseignés dans les bases de données précédemment citées. En outre, parmi ceux décrits dans la littérature scientifique, peu présentent des valeurs toxicologiques en rapport avec les voies d'exposition intervenant pour une intoxication humaine. Le tableau 2 présente les seules valeurs toxicologiques de référence (VTR) des effets cancérogènes ou non, ainsi que les doses critiques (NOAEL/NOEL, LOAEL/LOEL*) disponibles pour les TP des matières actives étudiées (pour les valeurs toxicologiques aiguës, un tableau plus détaillé est fourni en Annexe 7).

* : cf. glossaire pour la définition de ces termes

Tableau 2 : Résumé des valeurs toxicologiques et des doses critiques connues pour les TP des organophosphorés et des carbamates (sources consultables en Annexe 7)

Substance	Nature du risque	Valeur toxicologique chronique		Organes cibles	Dose critique		Espèce
		Voie d'exposition	Valeur		Type	Valeur	
TPs du parathion méthyl							
p-nitrophénol	NC	Ingestion	-	Sang, foie, reins	NOAEL	110 mg/kg/j	Rat
		Inhalation	-	Système respiratoire	NOAEL	2119 mg/m ³ /6h	Rat
		Contact cutané	-	Yeux, peau	LOAEL	147 mg/kg/j	Lapin
hydroquinone	NC	Ingestion	0.04 mg/kg/j	-	-	-	-
		Contact cutané	0.02 mg/kg/j	Yeux, peau	-	-	-
TP de l'acéphate							
méthamidophos	NC	Ingestion	0.001 ou 0.004 mg/kg/j	Inhibition AChE, foie, spermatogenèse	-	-	-
		Contact cutané	0.000025 mg/kg/j	Yeux, peau	-	-	-
TP du mévinphos							
acétone	NC	Ingestion	0.1 mg/kg/j	Système digestif	-	-	-
		Inhalation	30 mg/m ³	Système respiratoire	-	-	-
		Contact cutané	0.083 mg/kg/j	Yeux, peau	-	-	-
TP du dichlorvos							
acétaldéhyde	NC	Ingestion		Système cardiovasculaire	-	-	-
		Inhalation	0.009 mg/m ³	Système respiratoire	-	-	-
	0.39 mg/m ³		-		-	-	
C	Inhalation	0.0077 (mg/m ³) ⁻¹	Epithélium nasal	-	-	-	

NC : Non Cancérigène C : Cancérigène

D'après les connaissances scientifiques actuelles, aucun de ces TP n'entraîne d'effets cancérigènes à l'exception de l'acétaldéhyde par inhalation. Seuls l'hydroquinone, le méthamidophos, l'acétone et l'acétaldéhyde disposent de valeurs toxicologiques de référence établies par les instances internationales (OMS) ou les structures nationales (ATSDR, US EPA, Health Canada). Il n'existe aucune législation européenne rendant obligatoire des études toxicologiques pour les TP des phytosanitaires. Toutefois, deux raisons peuvent justifier des études plus poussées, exigibles alors par le Comité Phytosanitaire :

- d'une part, les TP attendus ne sont pas couverts dans les études menées sur le métabolisme animal. En effet, beaucoup de TP, notamment issus de la biodégradation, correspondent à des molécules métabolisées dans les organismes vivants pour lesquelles des études sont déjà exigées au niveau européen ;
- d'autre part, les TP se retrouvent en quantité importante dans l'environnement et ils sont présumés toxiques.

Dans la littérature scientifique, il est parfois envisagé, faute de valeurs toxicologiques pour les effets à seuil validées par des organismes compétents, d'utiliser des doses critiques ou des valeurs de référence aiguës afin d'extrapoler des valeurs toxicologiques majorant le risque encouru. Pour comprendre les mécanismes de ce genre d'extrapolation, ainsi que la validité des données qui pourraient en découler, il faut se référer aux schémas généraux de construction de ces valeurs, telles que peuvent les établir les organismes et agences spécialisées mentionnés précédemment.

1.3.3 Schémas de construction des valeurs toxicologiques pour les effets à seuil

Ces schémas de construction mettent en jeu différentes étapes (Bonvallot et Al., 2001) :

1. Détermination de l'effet ;
2. Détermination d'une dose critique à partir des données observées (études épidémiologiques chez l'homme ou toxicologiques chez l'animal) ;
3. Détermination si nécessaire d'une dose critique applicable à l'homme ;
4. Utilisation de facteurs d'incertitude (UF et MF) pour obtenir un niveau d'exposition de sécurité acceptable pour l'homme.

Les valeurs toxicologiques de référence sont donc établies de la manière suivante :

$$(3) \quad VTR = \text{Dose critique} / (\text{UF} * \text{MF})$$

UF : Uncertainty Factor

MF : Modifying Factor

Ces deux facteurs prennent en compte les paramètres suivants :

- Variabilité inter-espèces ;
- Différence de sensibilité inter-individus ;
- Utilisation d'une LOAEL au lieu d'une NOAEL ;
- Durée de l'étude sur laquelle s'appuie l'évaluation : par exemple, utilisation de données expérimentales subchroniques pour une évaluation de risque liée à une exposition de type chronique ;
- Sévérité de l'effet ;
- Fiabilité des données ;
- Voies d'exposition.

Les facteurs d'incertitude habituellement utilisés pour l'extrapolation :

$$\begin{array}{l} \checkmark \text{ d'une NOAEL à une VTR :} \\ \text{UF} = 10\ 000 \\ \text{UM} = 10 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \checkmark \text{ d'une NOAEL à une VTR :} \\ \text{UF} = 10\ 000 \\ \text{UM} = 10 \end{array}} \right\} 100\ 000$$

$$\begin{array}{l} \checkmark \text{ d'une LOAEL à une VTR :} \\ \text{UF} = 30\ 000 \text{ à } 100\ 000 \\ \text{UM} = 10 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \checkmark \text{ d'une LOAEL à une VTR :} \\ \text{UF} = 30\ 000 \text{ à } 100\ 000 \\ \text{UM} = 10 \end{array}} \right\} 300\ 000 \text{ à } 1\ 000\ 000$$

Certaines études mentionnent la possibilité d'utiliser une DL_{50} pour obtenir une VTR par application d'un facteur spécifique de 10 (Johnson).

$$\begin{array}{l} \checkmark \text{ d'une } DL_{50} \text{ à une VTR :} \\ \text{UF} = 30\ 000 \text{ à } 100\ 000 \\ \text{UM} = 10 \\ \text{Facteur spécifique} = 10 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \checkmark \text{ d'une } DL_{50} \text{ à une VTR :} \\ \text{UF} = 30\ 000 \text{ à } 100\ 000 \\ \text{UM} = 10 \\ \text{Facteur spécifique} = 10 \end{array}} \right\} 3\ 000\ 000 \text{ à } 10\ 000\ 000$$

Toutefois, il est en général admis que la DL_{50} n'est pas une valeur de référence utile lorsqu'il s'agit de déterminer les effets à long terme d'une exposition à des doses faibles non létales de produits chimiques. **Il est donc nécessaire de prendre cette extrapolation avec précaution.**

Pour mener à bien l'évaluation des risques sur la zone retenue et faute de valeurs toxicologiques suffisantes pour le faire, il a été choisi d'extrapoler dans le cadre de cette étude les valeurs toxicologiques de référence du p-nitrophénol (Tableau 3).

Tableau 3 : Résumé des valeurs toxicologiques (inclus les extrapolations) et des doses critiques connues pour les organophosphorés et les carbamates (*sources consultables en Annexe 7*)

Substance	Nature du risque	Valeur toxicologique chronique		Dose critique		Espèce
		Voie d'exposition	Valeur	Type	Valeur	
TPs du parathion méthyl						
p-nitrophénol	NC	Ingestion	0.0011 mg/kg/j	NOAEL	110 mg/kg/j	Rat
		Inhalation	0.021 mg/m³/6h	NOAEL	2119 mg/m ³ /6h	Rat
		Contact cutané	0.0015 mg/kg/j	LOAEL	147 mg/kg/j	Lapin
hydroquinone	NC	Ingestion	0.04 mg/kg/j	-	-	-
		Contact cutané	0.02 mg/kg/j	-	-	-
TP de l'acéphate						
méthamidophos	NC	Ingestion	0.001 ou 0.004 mg/kg/j	-	-	-
		Contact cutané	0.00025 mg/kg/j	-	-	-
TP du mévinphos						
acétone	NC	Ingestion	0.1 mg/kg/j	-	-	-
		Inhalation	30 mg/m ³	-	-	-
		Contact cutané	0.083 mg/kg/j	-	-	-
TP du dichlorvos						
acétaldéhyde	NC	Ingestion		-	-	-
		Inhalation		-	-	-
				0.009 mg/m ³ 0.39 mg/m ³	-	-
	C	Inhalation	0.0077 (mg/m ³) ⁻¹	-	-	-

NC : Non Cancérigène C : Cancérigène

En gras figurent les VTR extrapolées dans le cadre de cette étude.

Sachant que les organismes internationaux spécialisés ont émis quelques réserves quant à l'extrapolation de VTR à partir des doses critiques du p-nitrophénol, il est à noter que les valeurs calculées ne seront utilisées qu'à titre indicatif. Si les doses absorbées calculées dans la suite de l'évaluation dépassent ces valeurs, il sera convenu que les populations encourent peut-être un risque mais qu'il serait nécessaire pour émettre un avis définitif de mener de plus amples recherches scientifiques afin de déterminer des VTR reconnues.

De même, il serait envisageable pour d'autres molécules, dont les valeurs toxicologiques aiguës existent, d'extrapoler des VTR. Toutefois, au vu des facteurs d'incertitude à appliquer aux valeurs aiguës dans cette situation, ces molécules ne feront pas l'objet d'une évaluation des risques.

1.4 Conclusion : choix des TP traceurs et caractéristiques toxicologiques retenues

Pour mener à son terme l'évaluation des risques, l'ordre de priorité des TP à prendre en compte a été défini à partir de plusieurs critères.

✓ **Un élément décisif dans le choix des TP : l'avancée des connaissances toxicologiques**
Le choix des TP a été motivé par le fait que leur toxicité soit renseignée ou puisse être extrapolée comme expliqué précédemment. De ce fait, les molécules à étudier en priorité sont le p-nitrophénol, l'hydroquinone, le méthamidophos, l'acétone et l'acétaldéhyde. Toutes ces substances appartiennent aux TP des organophosphorés : aucun TP des carbamates n'a été retenu dans la suite de l'étude.

✓ **La spécificité des TP**

Les TP retenus doivent être des molécules issues préférentiellement de la dégradation des phytosanitaires, donc d'origine anthropique, provenant d'une activité agricole :

- *l'hydroquinone* est, des trois TP envisagés, la molécule dont la présence n'est induite que partiellement (voire très partiellement) par la dégradation du parathion méthyl. Elle est retrouvée naturellement comme un conjugué du béta-D-glucopyranoside dans les feuilles, l'écorce et les fruits d'un grand nombre de plantes, comme les arbustes d'éricacées (tels que les canneberges, les airelles vignes, les cerises d'ours, les myrtilliers). Elle peut aussi être d'origine anthropique, notamment issue de la production et de l'utilisation photographiques, comme oxydant, des pigmentations, de la chimie agricole, des stabilisateurs de peinture et de vernis, des huiles de voiture, de l'eau et des condensats de la gazéification du charbon (TOXNET) ;

- *l'acétone* est une molécule provenant naturellement de l'oxydation des substances humiques. Elle correspond à un sous-produit de la fermentation du goémon. L'acétone est un métabolite synthétisé à la fois chez les animaux et les végétaux. En outre, cette molécule est présente dans les émissions des fumées volcaniques et des feux de forêt. Elle trouve son origine anthropique à la fois comme substance consommée et produite (solvant) dans la fabrication des huiles, résines, plastiques, colles, matières grasses, paraffines, etc. (TOXNET)

- *l'acétaldéhyde* est une molécule qui se forme dans la nature lors de la combustion ou de la photo-oxydation des hydrocarbures, communément présente dans l'air atmosphérique. Ce produit intermédiaire dans le métabolisme de l'éthanol et du sucre est détecté à l'état de traces dans le sang. Feux de forêt, émanations volcaniques, déchets organiques et insectes sont aussi sources d'acétaldéhyde. Artificiellement, cette molécule est utilisée et produite dans les manufactures d'acide acétique et d'anhydride acétique, d'aldol, de pentaerythritol, de pyridines, de chloral, de glycol de 1,3-butylène, de triméthylpropane et de farines synthétiques. Elle peut être retrouvée dans les effluents des usines de pâte à papier, dans les fumées de tabac et les gaz d'échappement des voitures. Elle est émise par les usines fabriquant de l'énergie à base de fuel fossile, de bois, d'incinération d'ordures ménagères mais aussi des feux de cheminée. La chloration peut être à l'origine d'acétaldéhyde dans les eaux traitées (TOXNET) ;

- *le p-nitrophénol* peut être d'origine anthropique, issu des manufactures de méthyl/éthyl parathion, d'acétaminophène, des colorants et de l'industrie du cuir, émis par les véhicules essence et diesel, par les impuretés dans la formulation du parathion thiophos (TOXNET) ;

- *le méthamidophos* est une substance artificielle dont la présence est spécifique d'une utilisation agricole. Cette molécule correspond à un cas particulier puisque l'évaluation de son impact sanitaire dépasse le cadre de l'étude menée. En effet, cette molécule est à la fois une matière active utilisée en tant que phytosanitaire et un TP de l'acéphate, qui garde donc les propriétés insecticides de sa molécule mère (TOXNET).

D'après ces renseignements, seul le méthamidophos peut être considéré comme un produit relevant uniquement d'un usage agricole. Toutefois, comme la zone d'étude est essentiellement tournée vers l'agriculture, les apports environnementaux en p-nitrophénol (dont l'origine est toujours anthropique) sont assimilables à ceux résultant de la dégradation du parathion méthyl. Cette assimilation n'est valable que si les apports atmosphériques sont négligés.

✓ **La place des TPs dans les processus de dégradation**

Les phytosanitaires peuvent subir des dégradations successives (primaire, secondaire...) jusqu'à leur totale minéralisation en H₂O et CO₂. Au fur et à mesure de ces dégradations, les mécanismes se complexifient et mettent en jeu de plus nombreuses molécules. Afin de suivre les TPs dans l'environnement et de rendre compréhensible leurs mécanismes de transfert, seuls les produits majeurs des dégradations ou/et issus des processus majeurs de dégradation ont été retenus : c'est le cas du méthamidophos, du p-nitrophenol et de l'acétone. Hydroquinone et acétaldéhyde sont certes des composés issus de dégradations primaires mais peu représentatifs des différents processus de dégradation.

✓ **Le comportement des TPs**

La persistance d'une molécule dans l'environnement va intervenir sur la durée d'exposition de la population à cette même molécule. Les vitesses de dégradation dans l'eau et le sol, lorsqu'elles sont connues, figurent en **annexe 6**.

A partir de ces différents arguments, deux TPs cibles ont été retenus : **le méthamidophos et le p-nitrophénol**. Les descriptifs des propriétés physico-chimiques et toxicologiques de ces molécules sont fournis en Annexes 8 et 9. Le méthamidophos et le p-nitrophénol sont les TPs respectifs de **l'acéphate et du parathion méthyl** (cf. Annexe 10).

Les produits commerciaux contenant ces matières actives sont nombreux. Toutefois, beaucoup mettent en jeu des formulations complexes, correspondant à un mélange de matières actives. Pour des raisons de simplification du problème et parce qu'ils avaient été cités par la Chambre d'Agriculture du Finistère comme très utilisés, seuls **l'ORTHENE 50** et le **METHYL BLADAN 40** (contenant respectivement de l'acéphate à 50 % et du parathion méthyl à 40 %) ont été considérés comme épanchés par les agriculteurs légumiers. Ces produits sont utilisés dans la lutte contre les mouches du chou et de l'oignon, les pucerons noirs et verts, les noctuelles terricoles, les chenilles.

2 Contamination des milieux marins et côtiers par les TP

2.1 Localisation des zones d'épandage des organophosphorés et des carbamates

L'épandage de ces deux groupes d'insecticides est fréquent sur cultures légumières, plus précisément sur les légumes frais hors serre.

En Bretagne, les cultures légumières constituent la cinquième filière agricole derrière le lait, le porc, l'aviculture et la viande bovine. En 2000, ces cultures représentaient environ 28 800 ha pour une superficie toutes cultures légumières confondues (y compris serres, légumes secs, ...) de 72 600 ha. La superficie agricole totale utilisée est de 1 800 000 ha en Bretagne. Les productions de légumes à consommer frais se concentrent sur la façade maritime nord en trois zones : la zone légumière du nord Finistère, la zone du Trégor et la région de saint Malo. Les légumes destinés à la transformation sont cultivés dans le sud-ouest de la Bretagne. La Bretagne est la première région productrice pour certains légumes de plein champ traditionnels (choux-fleurs, artichauts, pommes de terre primeurs, etc.). Les principales cultures légumières bretonnes recensées en 2000 (Agreste, 2000) sont le chou-fleur, l'artichaut, l'échalote et le brocoli.

Le tableau 4 présente les chiffres pour les cultures de légumes destinés au frais hors serre par département et pour la région Bretagne :

Tableau 4 : Caractéristiques des surfaces agricoles bretonnes (source Agreste RGA, 2000)

	Surface (10 ^{E3} ha)	Nombre d'exploitations	Taille moyenne d'une exploitation (ares)
Côte d'Armor	8,1	944	860
Finistère	16,2	1633	990
Ille-et-Vilaine	3,2	333	970
Morbihan	0,28	54	530
Bretagne	28,9	3250	890

Ces chiffres ont été obtenus grâce aux données statistiques du dernier recensement agricole, fournis par la Direction Départementale de l'Agriculture et de la Forêt (DDAF) du Finistère (Annexe 11).

Remarque : les sous-totaux cumulés de chacun des départements, que ce soit par la surface brute comme pour le nombre d'exploitations, diffèrent de la surface et du nombre d'exploitations totaux de Bretagne. Ces différences s'expliquent par le mode de gestion des données lors du recensement. Certaines surfaces, et donc exploitations, n'ont pas été comptabilisées car elles ne répondaient pas à l'un ou l'autre de ces critères :

- ✓ *Moins de trois exploitations agricoles pour ce type de culture par commune*
- ✓ *Moins de 80 % de la production agricole de la commune attribuable à ce type de culture*

D'après ce tableau, le département à cibler prioritairement est celui du Finistère du fait de la superficie des cultures légumières et de la proximité à la mer de ces terres, susceptible d'entraîner une pollution marine par les phytosanitaires.

A partir des informations fournies par la DDAF, une carte schématique a été réalisée pour localiser les zones légumières, où les organophosphorés et les carbamates sont susceptibles d'être épanchés (Figure 2).

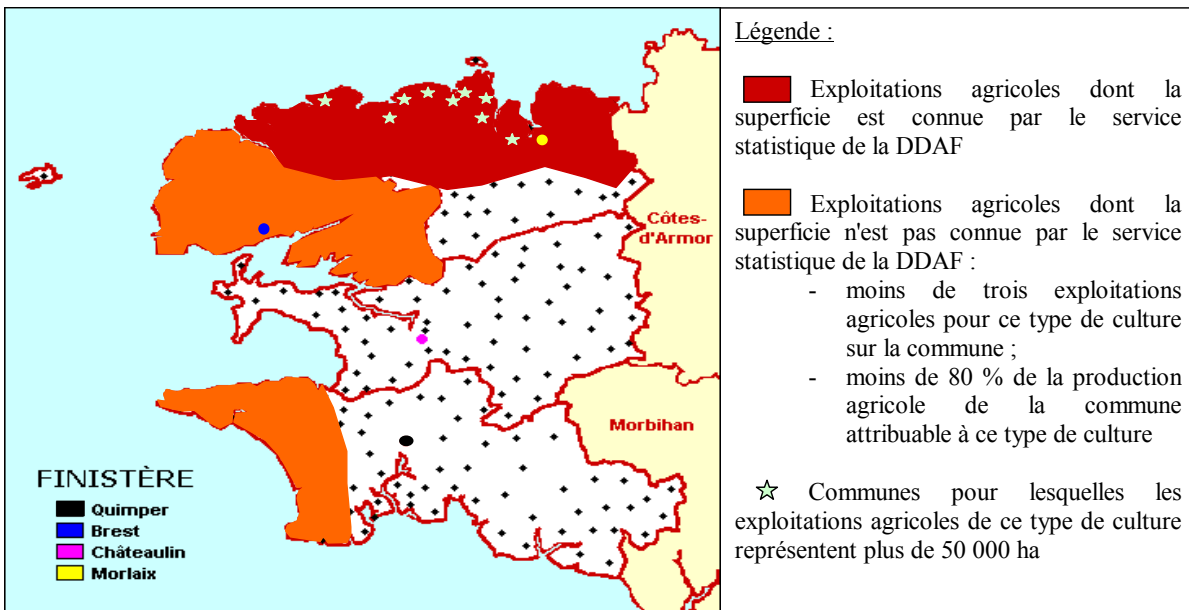


Figure 2 : Carte schématique des communes où sont localisées les exploitations légumières du Finistère (établie à partir du recensement agricole de 2000, service des statistiques agricoles du Finistère)

En concordance avec les témoignages mentionnés précédemment, la zone prioritaire est celle du Haut-Léon, avec notamment les bassins versants de la Guillette, du Kéralle et de la Penzé, respectivement noté 7, 9 et 14 sur la Figure 3.

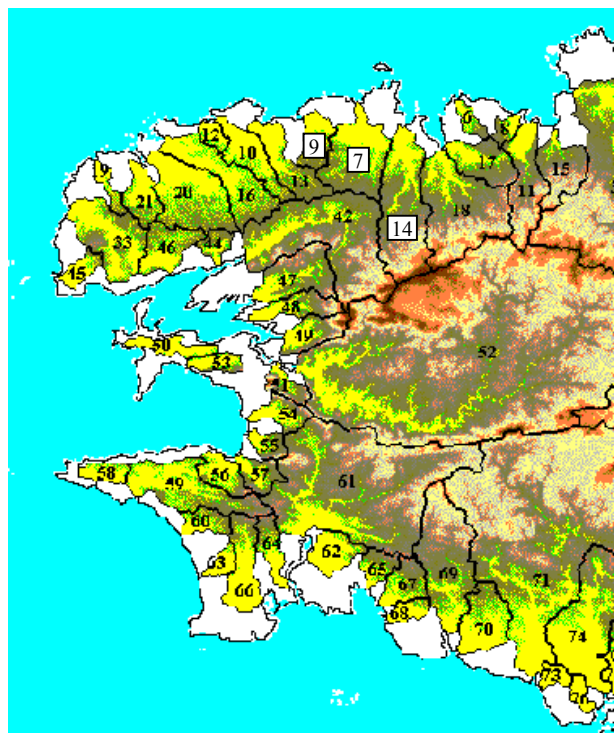


Figure 3 : Carte des bassins versants de plus de 2 000 hectares du Finistère (source viviane.roazhon.inra.fr/spanum/publica/bassin/part4.htm)

2.2 Sélection d'un bassin versant d'étude : l'Anse de Kernic

L'approche adoptée pour la suite de l'étude est une approche par commune, pour des raisons d'existence et d'accessibilité des informations et des données quantitatives selon ce découpage. Pour retenir la ou les communes les plus exposées, une analyse axée d'une part sur la surface des cultures légumières, d'autre part sur la proximité des terres agricoles de la zone côtière a été menée.

Elle a conduit à sélectionner l'Anse de Kernic comme zone sensible (Annexe 12). Cette Anse est un espace géographique favorable à la concentration des flux de pollution. Formant une échancrure profonde du littoral, elle est presque entièrement coupée du large par la dune de Keremma (8 km de long sur 500-1000 m de large) : des photographies de la zone sont fournies en Annexe 13. En outre, elle constitue l'exutoire de tout ou partie des réseaux hydrographiques de communes fortement tournées vers l'agriculture légumière (Tableau 5) :

Tableau 5 : Superficie de la zone d'étude et surface légumière

Caractéristiques de la zone d'étude		Superficie (en ha)	Superficie légumière (en ha)	Nombre d'exploitations légumières
Bassin versant de l'Anse de Kernic		7 500	2 100	193
dont	Communes	Superficies incluses dans la zone d'étude (en ha)	Superficies légumières incluses dans la zone d'étude (en ha) [1]	Nombre d'exploitations légumières [1]
	Lanhouarneau	653	48	10
	Saint Voulgay	1 024	124	14
	Plounévez-Lochrist	3 907	1 132	110
	Plouescat	731	332	25
	Cléder	978	420	30
	Tréfléz	203	43	4

[1] : superficies légumières extrapolées à partir des superficies légumières totales des communes rapportées aux surfaces communales incluses dans la zone d'étude.

La zone d'étude choisie représente 13 % des cultures légumières du Finistère sur 1 % de la superficie de ce département. Il s'agit donc d'une zone sensible d'un point de vue des risques sanitaires des populations dus aux organophosphorés, aux carbamates et à leurs TP. La taille moyenne d'une exploitation légumière sur la zone d'étude est de 11 ha.

2.3 Période d'épandage des organophosphorés et des carbamates

Les contaminations des milieux marins et côtiers surviennent à la suite des périodes d'épandage. Le calendrier cultural, établi pour chacune de ces cultures d'après les fiches techniques des Comités de Développement des Agriculteurs (Annexe 14), définit ces périodes pour l'ORTHENE 50 et METHYL BLADAN 40 :

- épandage possible d'avril à novembre, recommandé de mai à octobre (six mois) pour l'ORTHENE 50 ;
- épandage possible de mars à octobre, recommandé d'avril à septembre (six mois) pour le METHYL BLADAN 40.

Des enquêtes locales menées par la Chambre d'Agriculture du Finistère sur le Haut-Léon ont fourni le nombre d'exploitants utilisant de l'ORTHENE 50 et du METHYL BLADAN 40 sur leurs cultures ainsi que la fréquence de traitement en 2002 (Tableau 6).

Tableau 6 : Nombre d'exploitants utilisant du METHYL BLADAN 40 et de l'ORTHENE 50, fréquence d'épandage de ces produits (source *Chambre d'Agriculture du Finistère, saint Pol de Léon, 2000*)

Types de culture	Produits épandus	Taille de l'échantillon enquêté	Producteurs utilisateurs		Nombre de traitements par an
			Nombre	Pourcentage	
Echalotes	METHYL BLADAN 40	89	2	2,2	1
Artichauts	ORTHENE 50	213	1	0,5	1 à 2
Brocolis	METHYL BLADAN 40	80	4	5	1
Choux-fleurs d'automne [1]	METHYL BLADAN 40	526	34	6,5	1

[1] : pour le chou-fleur d'hiver, la fréquence d'utilisation peut être réduite de moitié.

Le nombre de traitements par an a été fixé, à partir de ces données, à :

- **un traitement** pour le METHYL BLADAN 40 (49 utilisateurs sur l'Anse) ;
- **deux traitements** pour l'ORTHENE 50 (2 utilisateurs sur la zone d'étude).

2.4 Transferts des TPs traceurs des zones agricoles jusqu'aux milieux marins et côtiers

Depuis les zones agricoles, les TPs peuvent être transférés jusqu'au littoral par différentes voies.

2.4.1 Voies de transfert étudiées pour la contamination par les TPs de l'Anse de Kernic

Une fois épandus dans le milieu, les phytosanitaires se distribuent dans la matrice du sol (application au sol) ou à la surface et/ou au sein du végétal (application foliaire). Les transferts dans l'environnement qui s'en suivent sont complexes à décrire et à quantifier. Malgré de nombreuses études sur la réactivité et le transport de ces molécules, une balance massique complète de leur devenir n'existe pas actuellement (National Research Council, 1993). Elle est non seulement fonction des intrants (quantités et propriétés intrinsèques des molécules) mais aussi de nombreux autres facteurs (Lecomte, 1997) :

1. Les pratiques d'application des phytosanitaires : pré- ou post-semis, incorporation, traitement des feuilles ou du sol ;
2. Les conditions climatiques : le transfert à partir de la zone de traitement sera provoqué principalement par la pluie (ruissellement, infiltration et transfert vers les nappes et cours d'eau) mais également par l'élévation de température ou le vent qui favorisent la volatilisation des substances ou la dispersion au cours du traitement ;
3. Les caractéristiques du sol (humidité, pente, teneur en matières organiques, porosité, processus de dégradation et d'adsorption) ;

4. Les éléments du paysage (espaces boisés, surfaces en herbe, bocage...);
5. Les aménagements ruraux (drainage, etc.).

A titre d'exemple, pour éclairer toutes les incertitudes qui pèsent sur ces mécanismes, deux schémas tirés d'articles scientifiques sont présentés dans ce mémoire, dont un spécifique de l'atrazine.

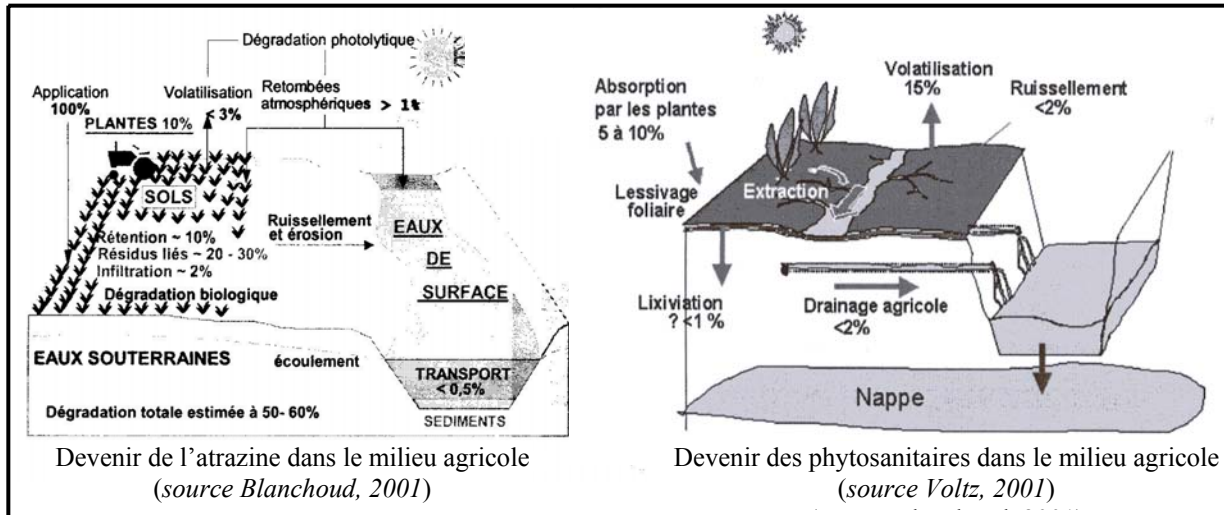


Figure 4 : Devenir environnemental de l'atrazine et des phytosanitaires (respectivement schémas de gauche et de droite)

Trois voies de transfert peuvent être à l'origine de la contamination des milieux marins et côtiers depuis les zones d'épandages :

➤ Le transfert atmosphérique

Au vu des processus de dégradation des phytosanitaires et des propriétés physico-chimiques des molécules en jeu (matières actives ou TP), la contamination de l'air ambiant par le méthamidophos et le p-nitrophénol est limitée (cf. Annexe 8). L'exportation depuis les champs jusqu'au littoral de gaz et poussières pollués est donc exclue, et inversement du littoral aux champs.

➤ Le transfert par écoulement souterrain

Bien que les eaux souterraines et les eaux de surface soient souvent considérées comme indépendantes, elles sont liées presque partout par le cycle hydrologique. En fonction des gradients hydrauliques, les eaux de surface alimentent les aquifères ou les aquifères alimentent les eaux de surface. En conséquence, la contamination des eaux souterraines peut affecter les eaux de surface et inversement (Hayo, 1997). Un transfert des matières actives et des TP par la nappe est envisageable. A cause de la nature variable et complexe du sol, à laquelle s'ajoute un grand nombre de processus complexes d'adsorption-désorption et de dégradation, une description quantitative du flux préférentiel de phytosanitaires dans le sol est très difficile, souvent erronée (Wei Wang, 2000). En outre, les gradients hydrauliques peuvent varier en fonction des marées. Devant la complexité de ces phénomènes, le transfert par écoulement souterrain n'a pas été traité.

➤ Le transfert par écoulement superficiel

Le transfert par écoulement superficiel est la seule voie de contamination de l'Anse de Kernic retenue. Le pourcentage des phytosanitaires mobilisés via les écoulements de surface ou de sub-surface à l'occasion de pluies suffisamment intenses est faible :

- l'INRA de Colmar (Hayo et Al., 1997) recense dans une étude que "le ruissellement emporte en moyenne, durant la saison d'épandage 2 % d'un phytosanitaire appliqué

sur le sol, plus rarement 5 à 10 % (Leonard, 1990 ; Schiavon et Al., 1955)". Pour Wauchope (1978), l'entraînement hors du champ est, en moyenne annuelle, compris entre 2 et 5 % pour les phytosanitaires sous forme de poudres mouillables et moins de 1 % pour les autres formulations (proportions variables avec la pente et les conditions hydrologiques) ;

- le CEMAGREF de Lyon (Gouy et Al., 2002) mentionne qu'un très faible pourcentage des apports est mobilisé via les écoulements de surface. Les transferts sont généralement plus importants dans les premiers jours ou les premières semaines suivant l'application selon la persistance des produits (ORTHENE 50, 14 jours ; METHYL BLADAN 40, 2 jours). Les pertes en phytosanitaires dues au ruissellement peuvent être comprises entre 0,5 et 6 % des apports, dépendant de l'intensité de la pluie et de sa survenue après l'épandage (Kaluarachchi).

Ces principes de transfert des phytosanitaires ont été généralisés au p-nitrophénol et ont permis de schématiser de manière simple les transferts hydriques aboutissant à la présence dans l'Anse de Kernic de TP (Figure 5) :

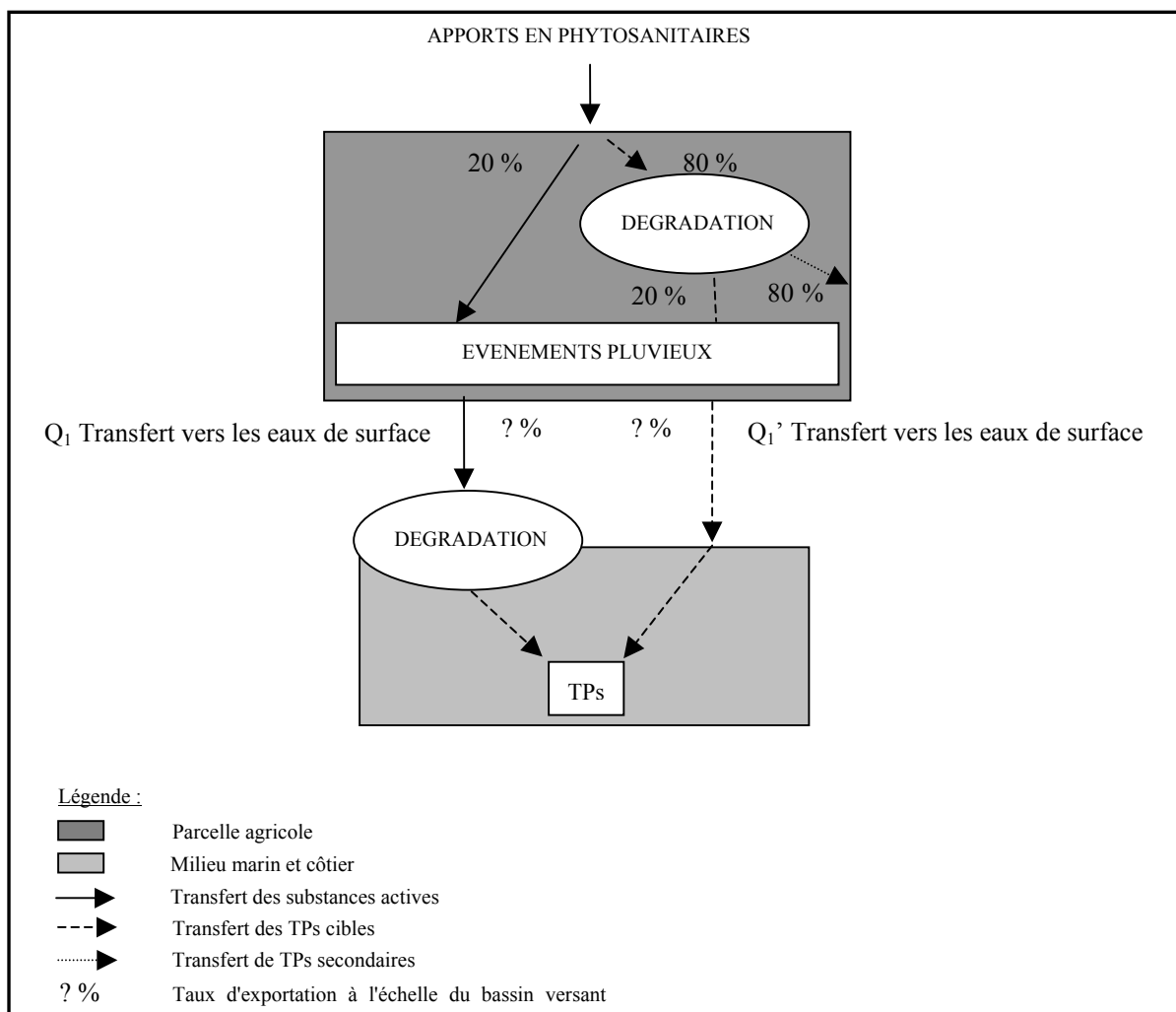


Figure 5 : Schéma des transferts hydriques pris en compte pour le calcul des coefficients d'exportation des matières actives et des TP cibles

Un autre élément de simplification est à prendre en compte. Chacune des matières actives retenues se dégrade en général en plusieurs TP parmi lesquels figurent les TP cibles. Le pourcentage de dégradation pour former chacun de ces TP est inconnu. Pour maximiser les risques, il a été choisi

de considérer que **la totalité du parathion méthyl et de l'acéphate se dégradent uniquement en p-nitrophénol et en méthamidophos.**

Pour estimer les transferts en TPs cibles dans l'Anse de Kernic, il faut donc tenir compte :

➤ d'une part, des apports en TPs issus de la dégradation in situ puis du ruissellement jusqu'à l'embouchure de l'Anse. Ces apports proviennent d'une **exportation directe**. Le taux de dégradation in situ est connu, estimé à 80 %. Par contre, les taux d'exportation des TPs à l'échelle du bassin versant sont à évaluer ;

➤ d'autre part, des apports en matières actives par ruissellement et de la dégradation qui s'en suit dans le réseau hydrographique et dans l'Anse. Ces apports proviennent d'une **exportation indirecte** de TPs. La connaissance des taux d'exportation des matières actives à l'échelle du bassin versant est alors nécessaire.

Une recherche plus approfondie sur cette question sera menée partie 4.

2.4.2 Occurrence des transferts hydriques dans l'Anse de Kernic

Les transferts hydriques sont régis par les ruissellements superficiels. Ces derniers dépendent de nombreux facteurs (cf. paragraphe 2.4.1) dont un majorant : les conditions climatiques.

L'occurrence des ruissellements dépend de l'intensité, du volume, de la fréquence des pluies et de leur répartition au cours de l'année. L'eau ruisselle lorsque la vitesse d'arrivée des pluies sur le sol est supérieure à la vitesse d'infiltration. Le volume d'eau en excès à la surface dépend de l'intensité de la pluie (hauteur d'eau par rapport à une durée) et du volume total précipité. Il existe un seuil d'intensité au-dessous duquel le ruissellement ne se forme pas. L'indice classique de WICHMEIER, défini en 1959 pour quantifier l'érosion des sols aux U.S.A., place cette limite pour une intensité moyenne de 25 mm/h pendant au moins 30 minutes. Cette valeur a été remise en question par les auteurs européens qui ont montré que le ruissellement pouvait apparaître pour des valeurs seuils bien plus faibles, de 2 à 10 mm/h (Beauchamp, 2003). En moyenne, l'intensité des pluies pouvant entraîner un ruissellement sera prise égale à 10 mm/h.

Compte tenu des données météorologiques disponibles en Bretagne, il n'est pas possible de connaître exactement l'occurrence des ruissellements sur la zone d'étude. Pour renseigner cette information, une base de données météorologiques horaires serait nécessaire. Après contact avec Météo France Brest, il s'avère que de telles informations sont coûteuses et ne sont pas étendues sur l'ensemble du territoire français. Par contre, un certain nombre de renseignements sont disponibles gratuitement grâce à des réseaux amateurs (Tableau 10). Leur fiabilité n'est certes pas comparable à celle de Météo France mais elle reste suffisante dans le cadre de cette étude.

Tableau 10 : Maximum des précipitations sur 24 h, nombre de jours avec précipitations supérieures ou égales à 10 et 20 mm (moyenne et maximum) par mois d'après des relevés établis de 1998 à 2003
(source <http://infoclimat.free.fr/>)

Mois	Maximum précipitations en 24 h	Moyenne nombre de jours avec précipitations \geq 10 mm	Moyenne nombre de jours avec précipitations \geq 20 mm	Nombre maximum de jours avec précipitations \geq 10 mm	Nombre maximum de jours avec précipitations \geq 20 mm
Mars	23,0	2	0,2	5	1
Avril	23,0	2	0,4	5	1
Mai	32,5	1,5	0,5	2	1
Juin	30,9	1,6	0,2	3	1
Juillet	26,0	2,2	0,6	6	2
Août	20,0	1,6	0,2	4	1
Septembre	38,5	2,2	0,4	5	1
Octobre	35,5	3,6	1	6	2
Novembre	18,0	2,2	0	4	0

La station se situe à Cavan (Côtes d'Armor, 22) à 98 mètres d'altitude. Ses coordonnées sont :

- latitude: 48°40 Nord
- longitude: 3°21 Ouest

Au vu de l'intensité seuil retenue pour provoquer un ruissellement, il apparaît que peu d'événements pluvieux en Bretagne sont susceptibles d'induire ce phénomène. Sur la période allant de mars à novembre, peu de jours présentent des précipitations supérieures et/ou égales à 10 mm en 24 h : seulement une à deux journées par mois, voire quatre en octobre. Le nombre de ruissellements possibles par mois a été fixé à deux.

Cette occurrence des ruissellements se traduit en terme de transferts hydriques :

- ✓ **Quatre** transferts hydriques de polluants suite à l'épandage d'ORTHENE 50. Chacun des deux utilisateurs épand cette matière active avant un épisode pluvieux différent, soit quatre départs de polluants vers les eaux de surface ;
- ✓ **Seize** transferts hydriques de polluants suite à l'épandage du METHYL BLADAN 40. Les utilisateurs épandent de manière régulière au fil des mois ce phytosanitaire, si bien qu'à chaque ruissellement, des phytosanitaires sont exportés par les réseaux hydrographiques.

Ces transferts correspondent à des scénarios climatologiques majorant l'exposition.

Il est envisagé dans la suite de l'étude que les pollutions des milieux marins et côtiers surviennent uniquement en cas de ruissellements, ce qui constitue une simplification importante. En effet, il existe en permanence des transferts par les réseaux hydrographiques. Certaines zones, par exemple boisées, sont des lieux de stockage temporaire de polluants dans les berges, avec relargage progressif d'une partie de ce stock vers les cours d'eau. Les milieux marins et côtiers sont donc continuellement pollués par un bruit de fond.

3 Définition de l'exposition aux TP des organophosphorés et des carbamates

La définition de l'exposition a un rôle clé dans la réalisation d'une évaluation des risques. Cette dernière nécessite la quantification des doses reçues et des doses absorbées. Cette quantification peut se faire :

- par des méthodes directes

Ces mesures permettent d'obtenir des valeurs quantitatives d'évaluation de l'exposition pour un individu donné. Cette quantification se fait par mesure de l'exposition au point de contact, mesures des doses internes, etc.

- par des méthodes indirectes

Les méthodes indirectes de quantification de l'exposition produisent et exploitent des données enregistrées à l'échelle collective et, de ce fait, sont plus approximatives que les précédentes. Il s'agit également de mesurer les teneurs en polluants dans les différents médias environnementaux et les quantités quotidiennement consommées dans chacun de ces vecteurs mais les résultats ne peuvent être raccordés à un individu. Ces méthodes combinent souvent des mesures effectuées sur le terrain à des estimations ayant deux origines possibles : la transposition et la modélisation.

Les méthodes indirectes permettent d'estimer l'exposition des personnes et de les classer. Elles permettent de reconstituer des expositions passées ou futures. Par contre, suivant le niveau de définition de l'exposition, le degré de précision sera variable. Ces méthodes sont souvent pratiques et peu coûteuses. La mise en place de scénarios et leur modélisation permettent d'avoir rapidement une idée de l'exposition lors de l'évaluation des risques sanitaires. Il est en général préférable de choisir l'hypothèse maximaliste, c'est-à-dire le scénario où la personne est la plus exposée. Dans la suite de l'étude, la définition de l'exposition des populations se fera par cette méthode.

3.1 Définition des voies d'exposition

Les organophosphorés et les carbamates sont vendus sous forme de poudres ou de concentrés à diluer avec de l'eau et à utiliser liquide, sous forme d'aérosol, de granulés ou d'appât. On les applique de différentes façons : ils sont pulvérisés à partir d'un avion ou d'un pulvérisateur tiré par tracteur, dissous dans l'eau d'irrigation, enfouis dans le sol, répandus en granulés ou boulettes sur le sol près des plantes, appliqués en traitement de semences.

Suivant le type d'épandage retenu pour les phytosanitaires, l'exposition aux TP peut se faire par différentes voies (inhalation, ingestion, contact cutané-muqueux) à partir de plusieurs milieux tels l'eau, le sol, l'air et les aliments. Les concentrations en TP de ces médias tiennent compte des propriétés physico-chimiques de ces molécules.

3.1.1 Contamination des médias par les TPs cibles

Le tableau 7 résume les principales propriétés physico-chimiques des TPs cibles (A World Compendium, 2000).

Tableau 7: Principales propriétés physico-chimiques des TPs cibles
(classification réalisée à partir des critères de la FAO, Assessing soil contamination, 2000)

TPs traceurs	Solubilité	Volatilité (sol → air)	Volatilité (eau → air)	Mobilité dans le sol	Biodisponibilité
p-nitrophénol	Très grande	Peu importante	Peu importante	Très grande Faiblement adsorbable	FBC : faible à modéré Log K _{ow} = 1,91
méthamidophos	Très grande	Peu importante	Peu importante	Très grande Faiblement adsorbable	FBC : très faible Log K _{ow} = - 0.93

- ✓ Les TPs cibles présentent une grande solubilité et une forte mobilité. Ils ont donc un grand potentiel de ruissellement et d'infiltration, et sont faiblement adsorbables sur les particules du sol. C'est pourquoi leur transfert possible par voie hydrique peut entraîner la contamination des cours d'eau et des eaux littorales.
- ✓ Les constantes d'Henry et les pressions de vapeurs saturantes des différents TPs retenus sont caractéristiques de produits peu volatiles. La contamination de l'air ambiant est donc limitée.
- ✓ Les faibles volatilité et adsorption des molécules cibles justifient que leurs concentrations dans les poussières et les particules du sol soient faibles.
- ✓ Les facteurs de bioconcentration (FBC) et de bioaccumulation (FBA) permettent d'évaluer le potentiel de contamination des organismes vivants (à ces deux facteurs peut être ajouté le log K_{ow}, cf. paragraphe 1.2.2). Le méthamidophos et le p-nitrophénol présentent tous deux un faible potentiel de bioaccumulation et de bioconcentration dans les organismes vivants. Les produits alimentaires marins seront donc considérés comme des médias faiblement concentrés en TPs cibles.

3.1.2 Voies d'exposition potentielles

Inhalation

L'exposition aux TPs traceurs par inhalation se fait au travers de différents médias :

- les gaz ;
- les micro-gouttelettes ;
- les poussières sur lesquelles peuvent s'adsorber les TPs.

Si l'épandage met en jeu des phytosanitaires sous forme liquide, la dégradation des matières actives ne se fera pas de manière instantanée. L'inhalation de micro-gouttelettes lors de l'épandage sera donc considérée comme nulle. La présence des embruns sur la plage, en mer et sur terre a été négligée.

Ingestion

L'ingestion de médias contaminés met en jeu, d'une part, des produits alimentaires (végétaux terrestres, produits de la mer, ...) et, d'autre part, des substances présentes dans l'air (par déglutition secondaire des aérosols inhalés, par contact main-bouche ou contact bouche-objets).

Les produits alimentaires terrestres :

Ils peuvent être contaminés :

✓ soit par contact extérieur avec les TPs. Ces derniers présents à la surface des végétaux peuvent provenir de la dégradation directe des phytosanitaires après épandage, de transferts dans l'environnement par dépôts humides et secs. L'expression "dépôts secs" inclut non seulement les poussières mais aussi les algues utilisées comme fertilisant dans les jardins (pratique ancienne mais encore aujourd'hui couramment répandue) ;

✓ soit par métabolisation de certains TPs à l'intérieur des végétaux (transferts par voie racinaire ou trans-tégumentaire).

Toutefois, comme l'évaluation des concentrations des TPs en surface ou à l'intérieur des végétaux s'avère complexe, ces médias n'ont pas été pris en compte.

Les produits alimentaires marins :

Du fait des transferts possibles des TPs aux eaux marines, les poissons, les crustacés, les mollusques et les algues sont susceptibles d'être contaminés, que ce soit uniquement à partir des concentrations de polluants dans l'environnement (bioconcentration) ou à partir de ces concentrations et de celles accumulées dans les autres êtres vivants (bioaccumulation). Ceci est d'autant plus vrai pour des animaux tels que les coques et les moules, organismes filtreurs particulièrement sensibles à la pollution qu'ils concentrent.

La consommation d'eaux marines par inadvertance lors de la baignade est un processus retenu dans le cadre de cette étude.

Remarque : la consommation directe d'algues par les populations locales du Nord-Cotentin n'a pas été recensée (IRSN, 2000) ; par extrapolation, on considérera que cette pratique n'est pas courante dans le Haut-Léon.

Autres produits ingérés :

Les consommations de poissons d'eau douce contaminés et d'eau potable polluée (qu'elle soit destinée à l'homme ou à l'animal) n'ont pas été intégrées dans cette évaluation.

Produits contenus dans l'air :

L'ingestion de poussières, de sol ou de sable contaminés a été retenue comme une voie d'exposition.

Contact cutané-muqueux

Les contacts cutané-muqueux mettent en jeu différents médias :

- Les eaux polluées lors des baignades. Seules les baignades en mer ont été considérées comme durant un temps assez long pour permettre une contamination par voie cutanée ;
- Le sable des plages, le sol ou les poussières. Longtemps, une pratique locale a renforcé cette exposition par contact cutané via le sable : chaque année, les agriculteurs légumiers de la zone d'étude avaient le droit d'extraire un volume attribué de sable de l'Anse de Kernic pour des raisons d'ensablement (Elisabeth Jard, 1999). Ils l'utilisaient ensuite sur leurs cultures pour améliorer l'aération des

sols. En 2000, un arrêté du tribunal administratif a mis fin à ces pratiques en vue du maintien de l'écosystème (érosion importante de la dune de Keremma) ;

- Les organismes vivants pollués (par exemple le goémon, lors des coupes annuelles pour la fertilisation des champs).

3.1.3 Voies d'exposition et médias retenus

Le tableau 8 résume les observations faites précédemment et met en valeur les voies d'exposition retenues du fait des propriétés physico-chimiques des TPs cibles :

Tableau 8 : Voies d'exposition et médias retenus pour les populations

Inhalation		Ingestion		Contact cutanéomuqueux	
Gaz	Poussières	Eau de mer	Aliments marins	Poussières, sol, sable	Eau de mer, Poussières, sol, sable

Au vu des processus de dégradation des phytosanitaires et des propriétés physico-chimiques des molécules en jeu, la contamination de l'air ambiant par le méthamidophos et le p-nitrophénol est limitée (cf. paragraphe 2.4.1). L'exportation depuis les champs jusqu'au littoral de gaz et poussières pollués n'a pas été prise en compte, et inversement du littoral aux champs. En ce qui concerne l'Anse de Kernic, la contamination de ces médias est donc secondaire : elle résultera du transfert hydrique (respectivement pour les gaz et les poussières, de l'évaporation d'eau contaminée et de la remise en suspension de dépôts solides depuis le sable de la plage).

3.2 Définition des populations exposées

3.2.1 Classification des groupes de population exposée

La population exposée peut se décomposer en trois groupes :

- Le premier groupe concerne des personnes exposées du fait de leur activité professionnelle, les agriculteurs ;
- Le deuxième groupe correspond au reste de la population locale résidant sur la zone d'étude. Cette population est particulièrement exposée en tant qu'usager du littoral ;
- Le dernier groupe est constitué des touristes et des gens de passage qui sont des utilisateurs occasionnels du littoral. Ils sont présents sur la zone d'étude sur de courtes périodes mais font un usage intensif du littoral (que ce soit en terme de temps passé à la plage, comme en terme de durée de baignade, de pêche à pied, de sports pratiqués).

Remarque : aucune population professionnelle travaillant sur l'Anse n'est à signaler.

Une réflexion préalable sur les périodes d'épandage et les durées d'exposition est nécessaire pour cibler les populations les plus exposées aux TPs et les périodes d'exposition les plus sensibles.

3.2.2 Détermination des périodes et des durées d'exposition

Elles varient suivant les groupes de population exposée.

Exposition des agriculteurs aux TPs sur les champs

Une première exposition aux TPs a lieu lors de la préparation de l'épandage : remplissage de la cuve, dilution dans l'eau... Lors de ces manipulations, l'agriculteur est particulièrement exposé aux

substances actives car il peut avoir affaire à des produits concentrés. Par contre, l'exposition aux TP est sans doute limitée du fait du temps nécessaire à la dégradation des matières actives. Il en est de même lors de la deuxième exposition pendant l'application des phytosanitaires sur les zones cultivées. La troisième exposition va correspondre au retour des agriculteurs sur les terres traitées pour des durées moyennes de travail : irrigation, désherbage, récolte...

✓ Des informations relatives au temps de travail dans les champs ont été collectées dans les fiches techniques des Comités de Développement des Agriculteurs en ce qui concerne le chou-fleur, le brocoli et en partie l'artichaut (Tableau 9).

Tableau 9 : temps de travail aux champs par type de culture par an (d'après les fiches techniques du Comité des Agriculteurs, fournies par la Chambre d'Agriculture du Finistère, St Pol de Léon)

	Chou-fleur	Brocoli	Artichaut	Echalote
Temps de travail par an	190 h/ha (récolte : 130 h/ha)	180 h/ha (récolte : 130 h/ha)	50 à 60 h/ha pour le drageonnage	?

Ces informations sur le temps de travail aux champs ne sont que partielles. Toutefois, la culture du chou-fleur est reconnue comme pénible. De ce fait, pour maximiser la durée d'exposition des agriculteurs travaillant sur des terres traitées, une base de 190 h/ha pour chaque type de culture a été fixée. Pour une superficie moyenne des exploitations de 11 ha, le nombre d'heures de travail par an aux champs est de 2090, soit en moyenne 8 h/j.

✓ La durée d'exposition est aussi fonction de la présence des TP dans le sol. Les DT_{50} de l'acéphate et du parathion méthyl sont respectivement 5 et 35 jours, celles du méthamidophos et du p-nitrophénol 8 et 2 jours (Annexe 4). A partir de ces données, l'évolution des concentrations des TP dans le sol peut être connue. Elle est la résultante :

1. de la dégradation des matières actives en TP suivant l'équation (4) :

$$(4) \quad [TP]_t = [sa]_0 - [sa]_t = [sa]_0 (1 - e^{-kt})$$

avec $[TP]_t$: concentration de TP à l'instant t
 $[sa]_0$: concentration initiale de matière active
 $[sa]_t$: concentration de matière active à l'instant t
k : coefficient de dégradation dans le sol de la matière active (dérivé de la DT_{50})

2. de la disparition conjointe des TP régie par l'équation (5) :

$$(5) \quad [TP]_{t+\Delta t} = [TP]_0 * e^{-k'(t+\Delta t)}$$

avec k' : coefficient de dégradation dans le sol du TP (dérivé de la DT_{50})

Les concentrations dans le sol des TP évoluent donc suivant l'équation (6) :

$$(6) \quad [TP]_{t+\Delta t} = [TP]_t * e^{-k'(t+\Delta t)} = [sa]_0 (1 - e^{-kt}) * e^{-k'(t+\Delta t)}$$

* Cette équation est valable si une molécule dégradée donne une molécule de dégradation (proportions stoechiométriques)

D'après les courbes d'évolution des concentrations dans le sol des TP (Figure 6), établies à partir des doses homologuées (e phy), les pics de concentration du méthamidophos et du p-nitrophénol sont observés 5 et 3 jours après l'application sur le sol.

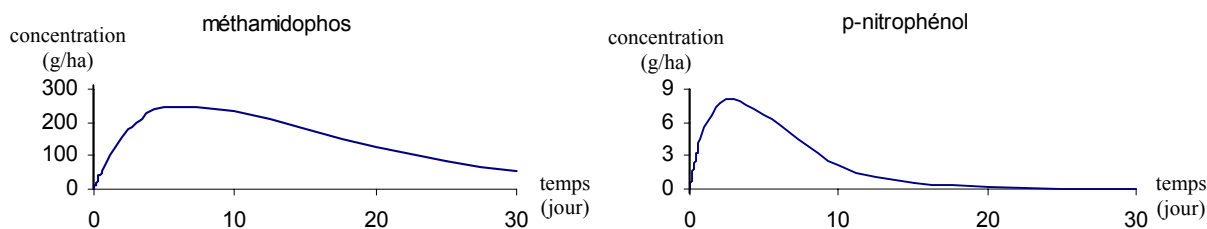


Figure 6 : Evolutions des concentrations des TP dans le sol après application des phytosanitaires

La rémanence des TP dans le sol après épandage est supérieure à quinze jours. Comme l'occurrence des ruissellements est aussi de l'ordre de quinze jours, sur ce laps de temps, il peut y avoir exposition de l'agriculteur 8 h/j.

Exposition de la population générale et des touristes aux TP dans l'Anse de Kernic

Les durées d'exposition sur le littoral sont fonction d'une part de l'activité de la population sur le littoral mais aussi de l'arrivée des phytosanitaires dans la zone d'étude et des marnages de l'Anse de Kernic dus aux marées.

➤ Activités récréatives sur le littoral

Les données pour les habitudes des touristes sur le littoral ont été collectées dans l'Évaluation du risque sanitaire résiduel pour les populations fréquentant les plages après dépollution du fioul de l'Erika (INERIS, InVS, 2000). Par jour, un vacancier, enfant ou adulte, passe 6 h à la plage et prend deux bains d'une durée de 1 h chacun.

Pour les habitudes de la population locale, l'étude cas-témoins autour de la Hague de Pobel et Viel fixe la fréquentation des plages à 100 h en moyenne sur une année (toutes activités confondues) et le nombre d'heures de baignade à 20 (IRSN, 2000). Cette étude ne fait pas de distinction entre les habitudes des adultes et des enfants. Pour ramener cette fréquentation annuelle à une fréquentation journalière, il est admis que ces activités récréatives portent sur les quatre mois d'été et sont essentiellement réparties sur le week-end, soit en moyenne 3 h par jour à la plage et 35 minutes de baignade.

➤ Marnages de l'Anse de Kernic en fonction des marées

L'Anse admet un marnage de sept mètres lors des grandes marées (coefficient de l'ordre de 115). Lors des marées de petits coefficients, l'Anse est quasiment vide même à marée haute. Pour des coefficients de marée moyens (de l'ordre de 60-70), l'Anse se vidange complètement à marée basse : le marnage entre marée basse et marée haute est de l'ordre de cinq à six mètres (SHOM, extrapolée par rapport aux données de Roscoff).

Les temps de concentration des différents sous-bassins versants se jetant dans l'Anse de Kernic sont faibles : pour qu'une goutte d'eau provenant de la partie du bassin la plus éloignée "hydrologiquement" de l'exutoire parvienne à celui-ci, il faut en moyenne entre 5 et 8 h suivant le

sous-bassin versant. Le transfert hydrique des polluants se fait donc uniquement sur une marée. En admettant que l'averse ait lieu à un moment majorant l'exposition, l'arrivée des contaminants se fera pendant 8 h par jour (lors de la pleine mer) avant et/ou pendant la période d'activités récréatives de la population.

Pour conclure, la Figure 7 résume, à partir des différentes informations réunies précédemment, les durées d'exposition supposées des populations locales et des touristes aux polluants sur le littoral :

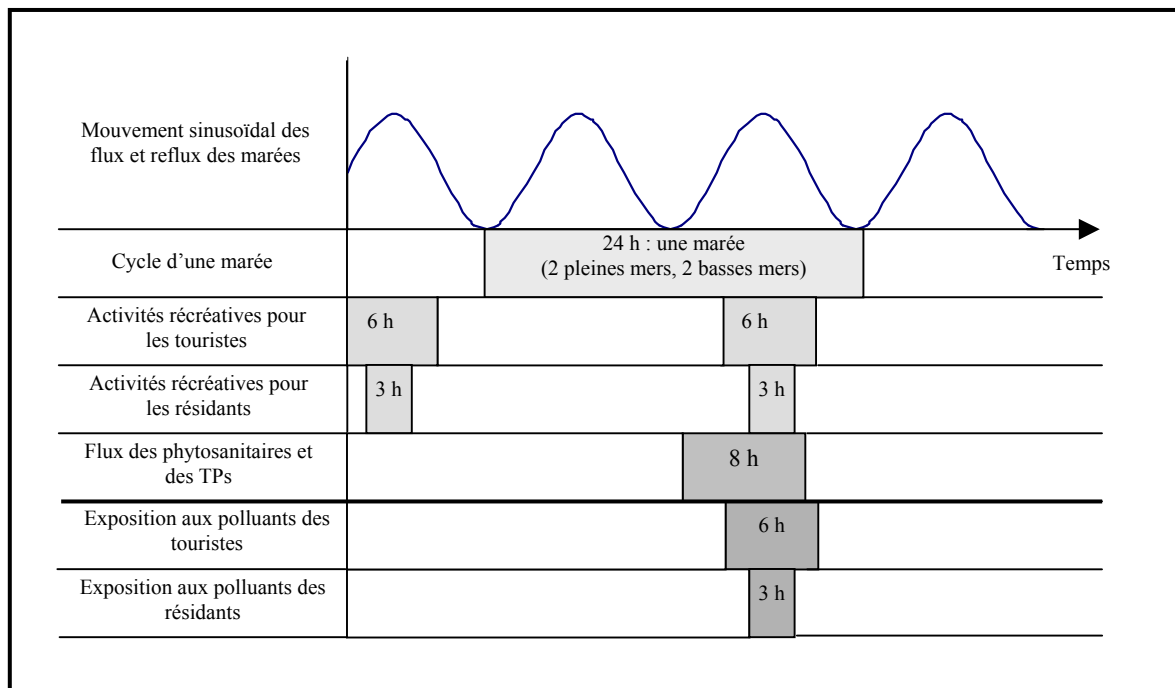


Figure 7 : Durée d'exposition des populations locale et touristique aux polluants sur le littoral

Du fait d'un ou deux transferts tous les mois sur une période de 8 mois pour le METHYL BLADAN 40 et de 4 mois pour l'ORTHENE 50, les touristes peuvent être présents sur le littoral pendant une durée de huit jours, voire plus, sans qu'aucun ruissellement n'ait lieu sur les terres agricoles.

3.2.3 Identification des populations à risque et très exposées

La population des 6 communes incluses dans la zone d'étude correspond à environ 12 044 personnes.

3.2.3.1 Identification des populations sensibles

Les enfants

Les enfants représentent une population à risque puisque leur système neurologique et leurs organes sont en voie de développement. En outre, leur absorption de TPs par masse corporelle est plus importante que celle des adultes. Enfin, leur système immunitaire est immature : il lui est plus difficile de métaboliser les toxiques.

21 % des habitants de ces communes appartiennent en moyenne à la tranche d'âge des 0-19 ans, soit 2 588 personnes. Parmi ceux-ci, figurent 907 enfants âgés de 0 à 6 ans, ce qui correspond à 8 % de la population de la zone d'étude (INSEE, 1999).

Les personnes âgées

Les personnes âgées appartiennent à la population à risque car leur système immunitaire est affaibli et elles ont accumulé des facteurs d'exposition au cours de leur vie. En moyenne, 21 % des habitants des 6 communes sont âgés de 60 à 74 ans et 5,6 % ont plus de 75 ans. Toutefois, au vu des usages concernés par les pollutions dues aux TPs (baignade, pêche à pied, pêche en mer, ramassage d'algues), les personnes âgées de plus de 75 ans peuvent être considérées comme une population moins exposée. Par contre, les tranches d'âge correspondant à de jeunes retraités (60-70 ans, voire 55-70) sont sans doute plus concernées : ils pratiquent de nombreuses activités sur le littoral (INSEE, 1999).

Les femmes enceintes

Les études de toxicité n'ont pas démontré de caractères mutagènes et immunotoxiques pour les deux TPs cibles. Par contre, dans le cas du méthamidophos, des études péri-natales ont mis en évidence son caractère tératogène : inhibition de l'AChE et perte de poids pour l'embryon en conjonction avec la toxicité maternelle (IPCS, 1993). Il est donc vraisemblable que les femmes enceintes appartiennent à la population à risque. En moyenne, il y a eu 111 naissances par an sur la totalité des 6 communes incluses dans le bassin versant de l'Anse de Kernic entre 1982 et 1990, et 109 naissances par an entre 1990 et 1999. Par extrapolation, le nombre de femmes enceintes exposées chaque année était compris entre 100 et 120 (INSEE, 1999).

Remarque : les personnes immunodéprimées font également partie des personnes sensibles à l'exposition aux TPs.

3.2.3.2 Identification des populations les plus exposées

Les populations les plus exposées aux TPs dans l'Anse de Kernic sont celles qui pratiquent une ou plusieurs activités en rapport avec les usages traditionnels du littoral : baignade, pêche à pied, activités sportives sur le littoral.

Il est, en général, difficile d'obtenir des renseignements précis sur les habitudes locales des populations. La seule information collectée localement concerne le nombre de pêcheurs à pied dans la zone allant de Guissény à l'Île de Batz (IFREMER, 1997). Un survol de l'Anse de Kernic le 17 septembre 1997 (coefficient 116) a permis de dénombrer 25 pêcheurs à pied. Cette zone est peu fréquentée par ces pêcheurs. Cette variable « nombre de pêcheurs » est un indicateur approché de la population exposée. Un ratio pêcheurs/consommateurs a permis d'estimer la population concernée par la consommation de coquillages locaux : 1/3 selon l'enquête de terrain réalisée le 13/07/99 à Trégastel (Leftah, 1999), soit 25 pêcheurs à pied et 75 consommateurs. Pour tous les autres renseignements relatifs aux habitudes locales, il a été choisi de se référer à l'étude réalisée dans le Nord-Cotentin (IRSN, 2000).

Les populations très exposées vont faire l'objet de scénarios particuliers. Ils seront mis en perspective avec le scénario moyen qui correspond à l'exposition de l'adulte moyen résidant sur les communes concernées par la zone d'étude et travaillant dans un bureau.

3.2.3.3 Cas des professionnels du secteur agricole et de leur famille

Les agriculteurs légumiers constituent une population particulièrement exposée. Ils peuvent être contaminés du fait de leur travail agricole mais aussi de l'usage qu'ils font du littoral.

Lors du recensement général agricole en 2000 (Agreste), les actifs des exploitations ont été quantifiés, tous types d'exploitations confondus. Sur les 6 communes de la zone d'étude, ces actifs correspondaient à 1152 UTA (Unité Temps Plein). Ce chiffre regroupait les actifs familiaux (1152 personnes) dont 733 chefs d'exploitation ou co-exploitants, les salariés permanents et les salariés saisonniers ou occasionnels. Pour ne tenir compte que de la population agricole la plus exposée, les salariés saisonniers ou occasionnels ont été retranchés à ce chiffre. De ce fait, par extrapolation du nombre de salariés permanents à partir des données valables sur le Finistère (196 personnes, soit 17 % des actifs familiaux), environ 1350 agriculteurs sont considérés comme travailleurs permanents sur la zone d'étude. La plupart de ces agriculteurs sont des légumiers et peuvent donc être considérés comme très exposés.

Par ailleurs, il a été démontré que les personnes résidant au cœur des exploitations (les conjoints ou les enfants), même si elles ne participent pas aux travaux agricoles, sont exposées de manière significative aux phytosanitaires (Lenore S. Azaroff, 1997). La contamination de l'environnement s'explique du fait de la proximité des habitations et des terres cultivables, mais aussi de la pollution du foyer par l'actif participant aux travaux de l'exploitation (vêtements, etc.). Les enfants, environ 420 (INSEE, 1999), et les femmes enceintes des ménages dont la personne référente est un exploitant agricole seront donc des populations particulièrement exposées aux TPs.

3.3 Scénarios d'exposition retenus

Les scénarios d'exposition ont été élaborés pour des enfants et des adultes en s'attachant à les rendre les plus réalistes possibles.

3.3.1 Scénarios d'exposition pour un enfant

Un scénario a été envisagé : il retrace l'exposition quotidienne en rapport avec les usages du littoral d'un enfant résidant sur la zone d'étude.

Ce scénario estimant une exposition répétée quotidiennement repose sur différents paramètres permettant d'encadrer le risque encouru. Les durées d'exposition retenues pour les enfants sont celles établies au paragraphe 3.2.2 en fonction de la période d'épandage des phytosanitaires sur les champs et de leur possible transfert via le réseau hydrographique jusqu'aux zones littorales. Les paramètres nécessaires à la compréhension de ce scénario sont fournis en Annexe 15.

3.3.2 Scénarios d'exposition pour un adulte

Deux scénarios ont permis d'encadrer le risque pour un adulte. Le premier correspond au scénario moyen d'un adulte habitant sur le bassin versant ; le deuxième scénario tient compte d'un agriculteur exposé de part son activité professionnelle et les usages qu'il fait du littoral.

1^{er} scénario : adulte résidant dans la zone d'étude

L'objectif de ce scénario est de définir le niveau moyen d'exposition de la population locale. Les paramètres de mode de vie (temps passé, régime alimentaire, ...) utilisés pour le calcul sont ceux de l'adulte moyen : activités récréatives à la plage, temps de baignade, consommation de produits de la mer, etc. Ces données ont été transposées à partir de l'étude Nord-Cotentin. Les voies d'exposition retenues sont celles explicitées au paragraphe 3.1.3. Toutes les informations nécessaires à la compréhension de ce scénario sont présentées en Annexe 15.

2^{ème} scénario : agriculteur dans la zone d'étude

Ce scénario peut être considéré comme un scénario particulier chronique. Certains paramètres de mode de vie diffèrent de ceux définis pour le scénario moyen. Le temps passé à l'extérieur par les agriculteurs est bien plus important que celui d'un adulte moyen. Il a été extrapolé à partir des données de l'étude Nord-Cotentin. Le débit respiratoire des agriculteurs est celui utilisé pour les "outdoor workers" (travailleurs extérieurs). Les voies d'exposition retenues sont celles explicitées au paragraphe 3.1.3. Toutes les informations nécessaires à la compréhension de ce scénario sont présentées en Annexe 15. Ce scénario tient compte de l'exposition professionnelle comme de celle due aux usages littoraux.

Afin de quantifier l'exposition de la population locale aux TP's cibles, seules les voies d'exposition mettant en jeu l'eau de mer ont été exploitées. Dans le cadre d'une évaluation de risque menée grâce à un logiciel de modélisation, toutes les voies d'exposition auraient pu être envisagées. Dans la suite de l'étude, les scénarios d'exposition décrits ne seront étudiés que pour ces voies d'exposition mais explicités de manière détaillée en Annexe 15.

4 Quantification des risques encourus par les populations sensibles

Dans le cadre de ce mémoire, seule l'exposition des populations locales à l'eau de mer contaminée a été quantifiée, que ce soit par ingestion ou par contact cutané.

4.1 Caractérisation des risques sanitaires : risques toxiques acceptables

La définition des risques toxiques acceptables est donnée par la circulaire du 10 décembre 1999, relative à l'objectif de dépollution et aux risques acceptables sur des sites pollués, circulaire du MATE (Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement). Cette circulaire peut donc s'appliquer à une plage contaminée.

Pour les effets avec seuil, comme ceux envisagés dans cette étude, les risques sanitaires acceptables sont définis par le Quotient de Danger (QD). Il est calculé en faisant le rapport entre la dose moyenne journalière totale et la valeur toxicologique de référence pour une voie d'exposition x donnée :

$$(7) \quad QD_{\text{voie } x} = DMJ_{\text{voie } x} / DJA_{\text{voie } x}$$

Cette valeur numérique n'est pas un risque : l'évaluation est ici de nature qualitative. Si le rapport est inférieur à 1, la population exposée est théoriquement hors de danger. Sinon, l'effet toxique peut se déclarer, sans qu'il soit possible de prédire la probabilité de survenue de l'événement. Dans le cas des TPs cibles, les mécanismes de toxicité et les organes cibles sont différents, c'est pourquoi les dangers sont simplement juxtaposés en supposant l'absence d'interaction.

Pour une substance chimique toxique i et une voie x données, dans le cas des effets à seuil, l'équation générale de calcul d'une DMJ est la suivante :

$$(8) \quad DMJ_{\text{voie } x, i} = (C_i * Q_i * TE * \text{Facteur de pondération}) / PC$$

Avec C_i : concentration de la substance toxique dans un vecteur pollué
 Q_i : quantité de ce vecteur mise quotidiennement en contact avec l'organisme pour une voie donnée
TE : taux d'exposition, c'est-à-dire le nombre d'heures d'exposition par jours ramené au nombre total d'heures dans une journée
PC : poids corporel

Le facteur de pondération tient compte des jours d'exposition, à savoir des jours où des transferts hydriques sont observés. Pour majorer cette exposition, il est considéré que les populations exposées se baignent chaque fois que l'eau est polluée. Le facteur de pondération est alors de 4/365 pour le méthamidophos et de 16/365 pour le p-nitrophénol.

Pour l'exposition à l'eau de mer, par ingestion ou par contact cutané, Q_i et TE ont été établis en Annexe 15 pour chacun des scénarios retenus. La concentration environnementale des TPs dans ce média reste à définir.

afin d'obtenir un échantillon composite représentatif de la qualité du sable (50 g environ). Chaque point de prélèvement correspondrait à un carottage de 10 cm de diamètre, sur une profondeur de 10 à 30 cm maximum.

Pour l'eau de mer, un prélèvement serait effectué en flacon de 2 L, à une distance de 2 m du bord de mer. Il ne serait pas nécessaire d'acidifier les prélèvements pour arrêter l'activité biologique, ces produits étant relativement peu biodégradables dans l'eau de mer.

Echantillonnage de l'eau douce

Aux prélèvements précédents seraient ajoutés des échantillons d'eau douce en amont de l'exutoire des trois sous-bassins versants de la zone d'étude : le Frouit, l'Ar Rest, le Kerallé.

L'eau douce serait prélevée pour chacun des cours d'eau en flacon de 2 L, à proximité du milieu du lit. Ces produits sont aussi peu biodégradables dans l'eau douce : il ne serait donc pas nécessaire d'acidifier les échantillons.

Grâce à ces prélèvements, il serait possible de connaître les concentrations des TP avant dilution dans l'Anse de Kernic. Après la dilution, les seuils de détection des méthodes analytiques pourraient être atteints et une estimation à partir des concentrations à l'exutoire des sous-bassins versants permettrait de poursuivre l'évaluation des risques.

Echantillonnage des matrices alimentaires

Un prélèvement de matrice alimentaire (poisson, mollusque...) pourrait aussi être réalisé. Toutefois, les conditions d'échantillonnage sont strictes : il faut une congélation correcte de la chair de l'animal et un envoi à un laboratoire d'analyses sous 48 h. Pour des raisons pratiques, ce prélèvement pourrait donc ne pas être effectué. Les concentrations des aliments marins seraient alors extrapolées à partir des propriétés de bioconcentration et de bioaccumulation des molécules par modélisation informatique.

La Figure 9 localise les points de prélèvement et les médias qui pourraient faire l'objet de mesures.

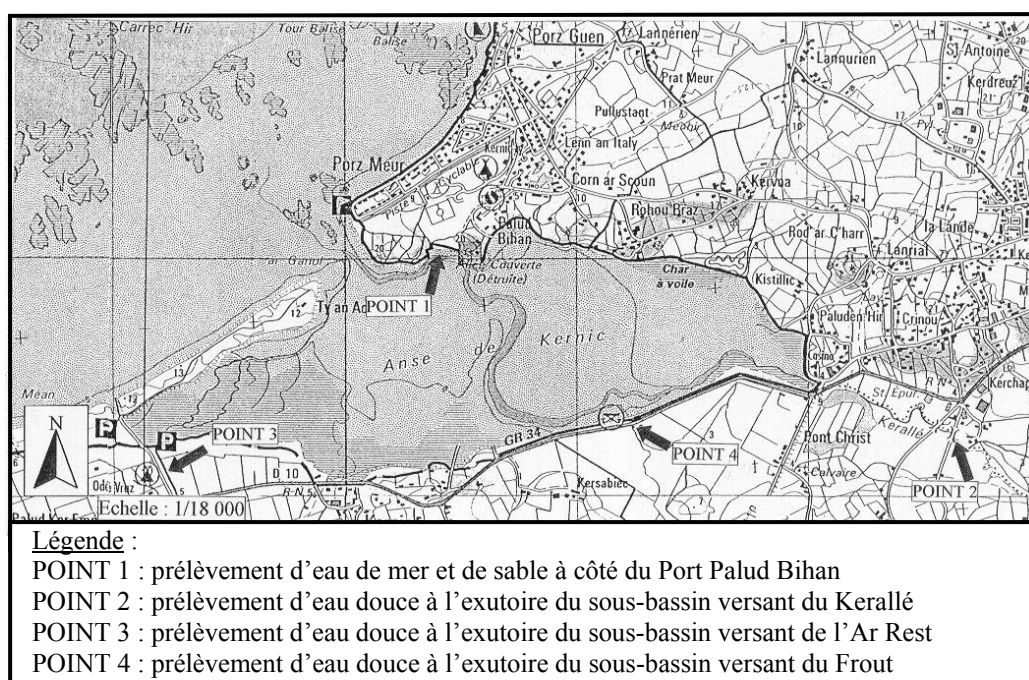


Figure 9 : Localisation schématique des points de prélèvement envisageables
(extrait de la carte IGN, 1/25 000, n°0515 ET)

4.2.1.2 Méthodes analytiques appliquées aux TPs étudiés : la chromatographie

Suivant les phytosanitaires, différentes méthodes analytiques ont pu être recensées dans la littérature scientifique (UNEP, 1991) :

- *Chromatographie en Phase gazeuse (CPG)*

Différents détecteurs peuvent être utilisés : détecteurs à ionisation de flamme, à photométrie de flamme, à spectrométrie de masse, à ionisation chimique.

- *High Performance Liquid Chromatography (HPLC)*

Ce type de chromatographie peut être utilisé avec un détecteur soit à UV, soit à dispositif à diode, soit à ampérométrie réductrice, soit à spectrométrie de masse.

Dans le cas du méthamidophos (phytosanitaire et TP de l'acéphate), l'analyse peut se faire par titrage après hydrolyse, spectrométrie IR ou CPG faisant intervenir une phase stationnaire liquide (Hartley, 1987).

Dans le cas du p-nitrophénol, une des méthodes applicables est la CPG avec un détecteur à spectrométrie de masse (INNOLAB gmbh).

Le seuil de détection pour les eaux à partir de telles méthodes est en général de 0.05 µg/L (LERES). Il est de 1 mg/kg pour l'analyse de sol dans le cas du p-nitrophénol (INNOLAB gmbh).

4.2.1.3 Résultats

Cette méthode a l'avantage de reposer sur des analyses normalisées, donc de pouvoir être validée. Toutefois, les mesures de terrain qui auraient pu être menées présentent des limites du fait des seuils de détection des méthodes. En effet, il n'est pas certain que les concentrations environnementales des TPs cibles dans l'Anse de Kernic seraient assez importantes pour être quantifiées. En outre, le coût de telles analyses est très élevé.

Une estimation des concentrations attendues dans l'eau de l'Anse de Kernic a donc été effectuée.

4.2.2 Méthode basée sur des estimations pour évaluer les concentrations des TPs dans l'eau de mer

Les concentrations des TPs cibles dans l'eau de mer ont été obtenues par étapes successives d'estimations :

1. Estimation des quantités de matières actives épandues en supposant le respect des doses homologuées à l'hectare par type de culture ;
2. Estimation des quantités de matières actives et de TPs transférés jusqu'à l'Anse de Kernic, à partir des taux d'exportation à l'échelle d'un bassin versant et des taux de biodégradation ;
3. Evolution des concentrations des TPs au cours du temps (en fonction des marées et des taux de dégradation dans le milieu).

4.2.2.1 Estimation des quantités de matières actives épandues sur la zone d'étude

- Surfaces cultivées

Le Tableau 10 recense les principales productions légumières du Haut-Léon en 2002, légumes destinés au frais et aux surgelés confondus.

Tableau 10 : Superficies extrapolées sur la zone d'étude des principales cultures du Finistère
(source SICA, 2002)

Légumes produits	Quantités produites sur le Haut-Léon (en t)	Superficies brutes cultivées sur le Haut-Léon (en ha)	Superficies brutes cultivées sur le bassin d'étude (en ha) [1]
Choux-fleurs	123 000	8 140	1 300
Artichauts	40 000	6 230	990
Echalotes	22 000	1 010	160
Brocolis	12 000	1510	240

[1] : les productions légumières de la zone d'étude ont été extrapolées à partir de la superficie du bassin versant de l'Anse de Kernic.

Ce tableau a été établi sur la base des données de la SICA de saint Pol de Léon (groupement de producteurs dominant le marché des légumes sur la zone d'étude) qui fournit des informations plus locales que celles d'Agreste recensées à l'échelle du Finistère. En effet, il existe des différences de répartition culturale entre le Haut-Léon et le Bas-Léon.

- Quantités de matières actives épandues

Les quantités de matières actives épandues par les producteurs ont été évaluées à partir des doses recommandées à l'hectare (ACTA, 2001) en appliquant un traitement par an pour le METHYL BLADAN 40 et deux pour l'ORTHENE 50. On a supposé le respect de ces doses (tableau 11).

Tableau 11 : Quantités totales de matières actives épandues sur la zone d'étude au cours d'une saison d'après les doses homologuées (source e phy, 2003)

Produits commercialisés	Légumes cibles	Insectes traités	Doses homologuées (traitement des parties aériennes)	Quantités totales épandues sur la zone d'étude
ORTHENE 50	Artichauts	Noctuelles, pucerons	750 g ma/ha	8 000 g ma
METHYL BLADAN 40	Echalotes	Teignes du poireau, thrips du tabac	400 g ma/ha	
	Choux (choux-fleurs et brocolis)	Pucerons	300 g ma/ha	58 000 g ma

ma : matière active

L'ORTHENE 50 utilisé pour le traitement des semences (contre les noctuelles terricoles sur tout type de culture) n'a pas été inclus dans l'estimation des quantités de phytosanitaires épandus (ACTA, 2001). En effet, sur les légumes précédemment cités, cette lutte contre les ravageurs n'est pas nécessaire en Bretagne.

4.2.2.2 Estimation des quantités de TP transférés au cours d'une saison d'épandage

Les éléments nécessaires à la compréhension des mécanismes de transfert des TP ont été apportés au paragraphe 2.4. Parmi ceux-ci figure la notion de taux d'exportation.

Ce taux d'exportation (Γ) dépend des propriétés physico-chimiques des molécules telles que la DT_{50} dans le sol et le coefficient d'adsorption sur la matière organique K_{oc} . Il se traduit par un rapport du flux ruisselé sur le flux d'apport. Ce rapport inclut également les quantités de substances s'infiltrant. Au prix de fortes simplifications (une seule voie de transfert retenue), un modèle d'exportation peut être bâti à partir des propriétés de base des molécules et du stock de carbone du sol.

Pour une molécule donnée :

$$(9) \quad F = (Q_1 * C) + (\ln 2 / DT_{50} * C * K_{oc} * S_{oc})$$

Avec F : flux de molécules entrant

$Q_1 C$: flux sortant vers le cours d'eau

$\ln 2 / DT_{50} * C * K_{oc} * S_{oc}$: stock dans le sol (S_{oc} étant le stock de carbone dans le sol)

Soit
$$(10) \quad \Gamma = Q_1 C / F = Q_1 / (Q_1 + \ln 2 / DT_{50} * K_{oc} * S_{oc})$$

La Bretagne possède, comparativement aux autres régions françaises, des sols généralement riches en matière organique : de l'ordre de 2 à 8 %. Toutefois, dans la zone d'étude, la teneur moyenne de matière organique dans le sol est inférieure à 2 %, ce qui est proche (légèrement inférieure) de la moyenne nationale fixée à 2,5 %. Dans la zone d'étude, le stock de carbone du sol est assimilable au stock moyen des sols nationaux. En outre, la mobilité dans le sol des matières actives et des TP est variable d'une étude à l'autre, de faiblement à très mobile (critères FAO, 2000). Ces arguments permettent de penser que le taux d'exportation de ces molécules est proche de ce qui a pu être observé dans diverses études.

Pour avoir un ordre de grandeur, quelques études ont été consultées avec pour résultat de grandes disparités dans les taux de transfert estimés :

- Une première étude (Gouy et Al., 2002) chiffre les taux de transfert annuels des phytosanitaires à l'échelle de petits bassins versants (1 à 10 km²) à 0,1 % des quantités appliquées ;
- Une deuxième étude (Blanchoud, 2001) évalue les taux d'exportation annuels à 2,1 % +/- 0,03 des quantités appliquées à Goins et à 1,66 +/- 0,05 à Choqueuse pour l'atrazine et ses TP. La surface de ces bassins versants était respectivement de 1,7 et 2,3 km².
A l'échelle du bassin de la Marne (12 500 km²), l'exportation de l'atrazine dépasse rarement 1 %, la valeur moyenne étant plutôt autour de 0,5 %.

La taille des sous-bassins versants de l'Anse de Kernic est de l'ordre de 15 km². Le taux d'exportation a été pris comme égal à 1 % pour toutes les substances, quelles que soient les propriétés propres à chacune. Le Tableau 12 résume les quantités de matières actives et de TP cibles transférés dans l'Anse de Kernic au cours d'une saison d'épandage.

Tableau 12 : Quantités de matières actives étudiées et de TP cibles transférés dans l'Anse de Kernic cumulées au cours de la saison d'épandage

Matières actives attendues dans le site d'étude (en g/saison)		TPs attendus dans le site d'étude (en g/saison)	
Acéphate	Parathion méthyl	Méthamidophos	p-nitrophénol
16	116	13	93

4.2.2.3 Variabilité dans le temps des quantités de TPs transférés

- En fonction des transferts hydriques :

Les quantités de produits déversés dans l'Anse ont été calculées sur toute une saison d'épandage. Toutefois, les transferts hydriques se répartissent suivant l'occurrence des ruissellements, soit quatre transferts hydriques des polluants suite à l'épandage d'ORTHENE 50 et seize après épandage du METHYL BLADAN 40 (cf. paragraphe 2.4.2).

En outre, ces quantités de produits déversés dans l'Anse de Kernic sont diluées dans l'eau de mer. D'après les renseignements fournis sur le marnage de cette Anse, après estimation à marée haute sur une période de 6 h, le volume moyen transitant dans l'Anse est de 3^{E6} m^3 .

En moyenne par journée d'épandage (Tableau 13), les concentrations de matières actives et de TPs attendues sont donc de l'ordre de :

Tableau 13 : Quantités de matières actives et de TPs pour une journée moyenne d'épandage transférées dans l'Anse de Kernic

Matières actives attendues dans le site d'étude (en ng/L/j)		TPs attendus dans le site d'étude (en ng/L/j)	
Acéphate	Parathion méthyl	Méthamidophos	p-nitrophénol
1	2	1	2

- En fonction du devenir des molécules dans l'Anse de Kernic :

Une grande partie des flux de pollution arrive dans les six heures après l'événement pluvieux. Pour simplifier l'estimation des concentrations d'exposition des populations, il est admis que le flux de pollution arrive instantanément après l'averse dans l'Anse de Kernic. Ce flux est constitué :

- d'une part, des apports indirects. Les phytosanitaires emportés par ruissellement vont continuer à se dégrader dans les eaux de mer suivant une constante de dégradation donnée en Annexe 4 ;

- d'autre part, des apports directs. Les TPs exportés vont eux-aussi continuer à se dégrader dans l'Anse de Kernic suivant une constante de dégradation dans l'eau (cf. Annexe 4).

L'évolution des concentrations des TPs dans l'eau de mer est donc la résultante de ces apports directs et indirects. Le même raisonnement que celui appliqué au paragraphe 3.2.2 pour l'évolution des TPs dans le sol peut être mené. Après modélisation de l'évolution de ces concentrations (cf. Figure 10), il s'avère que le flux de pollution est pour l'essentiel fonction des apports directs de TPs. La formation ou la disparition de TPs au sein de l'Anse de Kernic par dégradation dans l'eau respectivement de phytosanitaires ou de TPs est un phénomène négligeable sur une durée d'exposition de 3 h, voire de 6 h. L'évolution des concentrations des TPs est négligeable surtout au vu des approximations faites pour aboutir à leurs estimations. Les concentrations moyennes d'exposition attendues sont donc celles des TPs qui arrivent par transport hydrique.

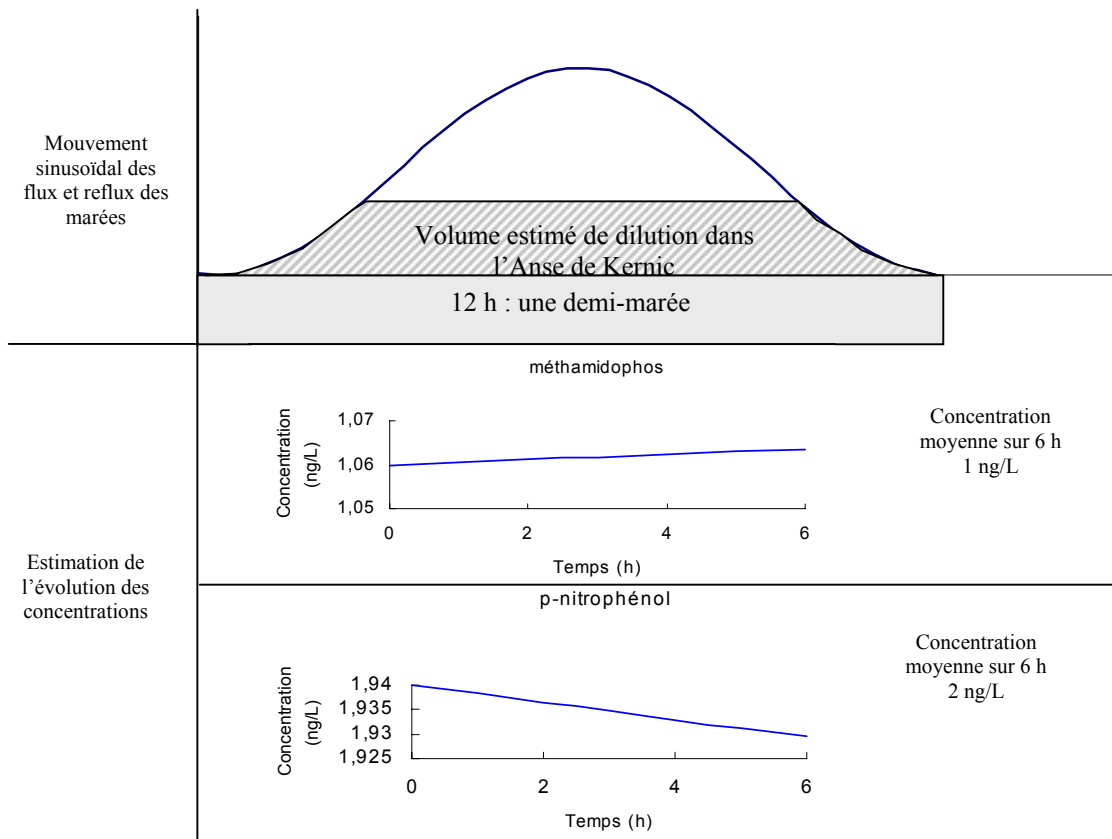


Figure 10 : Evolution au cours d'une demi-marée des concentrations des TP dans l'Anse de Kernic

Remarque : La concentration de méthamidophos augmente légèrement au cours d'une demi-marée. La dégradation de l'acéphate génère plus de méthamidophos qu'il ne s'en dégrade. Au contraire, la concentration du p-nitrophénol décroît au cours du temps : la dégradation du parathion méthyl génère moins de p-nitrophénol qu'il ne s'en dégrade.

Le tableau 14 résume les concentrations environnementales des TP dans l'eau de mer de l'Anse de Kernic :

Tableau 14 : Concentrations moyennes d'exposition des TP cibles au cours d'une demi-marée établies à partir des doses homologuées

Concentrations moyennes d'exposition des TP estimées au cours d'une demi-marée (en ng/L)	
méthamidophos	1
p-nitrophénol	2

Remarque :

L'étude réalisée par le Pôle Analytique des Eaux de Brest à la demande de la DIREN Bretagne intitulée Suivi de la contamination de rivières par les phytosanitaires en zone légumière présente les résultats obtenus suite à une enquête sur l'utilisation des produits phytosanitaires sur cultures légumières réalisée en 2000. D'après cette enquête, 215 kg/an d'acéphate étaient épandus par an sur le Haut-Léon et 538 kg/an de parathion méthyl. Par extrapolation à partir de la superficie de l'Anse de Kernic, ceci revient à épandre 34 kg d'acéphate et 86 kg de parathion méthyl sur cette zone. Ces chiffres s'avèrent très différents de ceux calculés grâce aux informations fournies par la Chambre d'Agriculture du Finistère. Pour borner l'évaluation des risques sanitaires et mettre en valeur toutes les incertitudes liées aux quantités susceptibles de se trouver dans l'Anse de Kernic, la même

méthode que précédemment a été appliquée mais à partir des quantités fournies par la DIREN. Le Tableau 15 présente les concentrations de TPs attendues à partir de ces nouvelles estimations.

Tableau 15 : Concentrations moyennes d'exposition des TPs au cours d'une demi-marée établies à partir de l'enquête du Pôle Analytique des Eaux de Brest

Concentrations moyennes d'exposition des TPs estimées au cours d'une demi-marée (en ng/L)	
méthamidophos	5
p-nitrophénol	3

Les concentrations environnementales bâties sur l'enquête du Pôle Analytique des Eaux de Brest sont multipliées par plus de 4 pour le méthamidophos et moins de 1,5 pour le p-nitrophénol par rapport à celles établies à partir des informations de la Chambre de l'Agriculture du Finistère.

4.3 Risques sanitaires encourus

4.3.1 Calcul des doses ingérées d'eau de mer contaminée

La dose moyenne journalière reçue par ingestion par inadvertance d'eau de mer peut être calculée grâce à l'équation suivante :

$$(11) \quad DMJ_{\text{ingestion, eau de mer}} = (C_{\text{eau de mer}} * Q_{\text{eau de mer}} * \text{Facteur de pondération}) / PC$$

Avec $C_{\text{eau de mer}}$: concentration de toxique dans l'eau de mer

$Q_{\text{eau de mer}}$: quantité d'eau de mer ingérée quotidiennement par inadvertance

PC : poids corporel

Remarque : dans cette formule, le taux d'exposition est traduit dans la quantité d'eau de mer ingérée quotidiennement (cf. Annexe 15).

Ce calcul de la $DMJ_{\text{ingestion, eau de mer}}$ a été effectué en se basant sur les concentrations de TPs dans l'eau de mer estimées à partir des données de la Chambre d'Agriculture et du Pôle Analytique des Eaux de Brest.

D'après l'équation 11, les quotients de danger ont aussi été calculés : les Tableaux 16 et 17 résument les résultats obtenus pour chaque scénario :

Tableau 16 : DMJ et QD par ingestion d'eau de mer contaminée pour les trois scénarios retenus (à partir des données de la Chambre d'Agriculture)

Scénarios	DMJ _{ingestion, eau de mer}		QD _{ingestion, eau de mer}	
	méthamidophos	p-nitrophénol	méthamidophos	p-nitrophénol
Enfant résidant	7,75 ^{E-11}	5,65 ^{E-10}	7,75 ^{E-8}	5,08^{E-7}
Adulte moyen	8,26 ^{E-12}	6,09 ^{E-11}	8,30 ^{E-9}	5,52 ^{E-8}
Agriculteur	8,26 ^{E-12}	6,09 ^{E-11}	8,30 ^{E-9}	5,52 ^{E-8}

Avec pour le méthamidophos, $DJA_{\text{ingestion}} = 0.001 \text{ mg/kg/j}$
pour le p-nitrophénol, $DJA_{\text{ingestion}} = 0.0011 \text{ mg/kg/j}$

Tableau 17 : DMJ et QD par ingestion d'eau de mer contaminée pour les trois scénarios retenus (à partir de l'enquête du Pôle Analytique des Eaux de Brest)

Scénarios	DMJ _{ingestion, eau de mer}		QD _{ingestion, eau de mer}	
	méthamidophos	p-nitrophénol	méthamidophos	p-nitrophénol
Enfant résidant	3,32 ^{E-10}	8,37 ^{E-8}	3,32 ^{E-7}	7,63^{E-5}
Adulte moyen	2,24 ^{E-11}	1,42 ^{E-10}	2,24 ^{E-8}	1,29 ^{E-7}
Agriculteur	2,24 ^{E-11}	1,42 ^{E-10}	2,24 ^{E-8}	1,29 ^{E-7}

Les quotients de danger évalués sont très inférieurs à 1, ce qui signifie que le risque sanitaire est très faible, voire inexistant. Suivant la source des données choisie, les quotients de danger obtenus varient d'une unité logarithmique mais restent très en dessous du seuil d'alerte. Le scénario qui présente le risque le plus grand est celui d'un enfant ingérant par inadvertance du p-nitrophénol, quelle que soit la source des données.

4.3.2 Calcul des doses absorbées par contact cutané lors des baignades

La dose moyenne journalière reçue par absorption cutanée peut être calculée grâce à la formule de Fiserova-Bergerova (1989 et 1980) :

$$(12) \quad DMJ_{\text{contact, eau de mer}} = (C_{\text{eau de mer}} * T_{\text{ac}} * A_{\text{tot}} * TE * \text{Facteur de pondération}) / PC$$

Avec $C_{\text{eau de mer}}$: concentration de toxique dans l'eau de mer

T_{ac} : taux d'absorption cutanée de toxique à partir de la matrice eau

A_{tot} : surface corporelle totale

TE : taux d'exposition, c'est-à-dire le nombre d'heures de baignade ramené au nombre total d'heures d'une journée

PC : poids corporel

Le T_{ac} peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$(13) \quad T_{\text{ac}} = (5000 * P_{\text{erm}} / (5000 + P_{\text{erm}})) * e^{-0,0016 * M} / 1,5$$

Avec M : la masse molaire du toxique

$$P_{\text{erm}} = (0,038 + 0,153 * K_{\text{ow}})$$

$$\text{Soit } T_{\text{ac}} (\text{méthamidophos}) = 0,033 \text{ m/j}$$

$$T_{\text{ac}} (\text{p-nitrophénol}) = 6,64 \text{ m/j}$$

Les Tableaux 18 et 19 résument les résultats obtenus :

Tableau 18 : DMJ et QD par contact cutané avec de l'eau de mer contaminée pour les trois scénarios retenus (à partir des données de la Chambre d'Agriculture)

Scénarios	DMJ _{contact, eau de mer}		QD _{contact, eau de mer}	
	méthamidophos	p-nitrophénol	méthamidophos	p-nitrophénol
Enfant résidant	1,01 ^{E-12}	1,49 ^{E-9}	4,05 ^{E-8}	9,93^{E-7}
Adulte résidant	4,11 ^{E-13}	6,05 ^{E-10}	1,64 ^{E-8}	4,03 ^{E-7}
Agriculteur	4,11 ^{E-13}	6,05 ^{E-10}	1,64 ^{E-8}	4,03 ^{E-7}

Avec pour le méthamidophos, $DJA_{\text{contact}} = 0.000025 \text{ mg/kg/j}$

pour le p-nitrophénol, $DJA_{\text{contact}} = 0.0015 \text{ mg/kg/j}$

Tableau 19 : DMJ et QD par contact cutané avec de l'eau de mer contaminée pour les trois scénarios retenus (à partir de l'enquête du Pôle Analytique des Eaux de Brest)

Scénarios	DMJ _{contact, eau de mer}		QD _{contact, eau de mer}	
	méthamidophos	p-nitrophénol	méthamidophos	p-nitrophénol
Enfant résidant	4,33 ^{E-12}	2,20 ^{E-9}	1,75 ^{E-7}	1,46^{E-6}
Adulte résidant	1,76 ^{E-12}	8,90 ^{E-10}	7,06 ^{E-8}	5,95 ^{E-7}
Agriculteur	1,76 ^{E-12}	8,90 ^{E-10}	7,06 ^{E-8}	5,95 ^{E-7}

Les quotients de danger évalués sont très inférieurs à 1, ce qui signifie que le risque sanitaire est très faible, voire inexistant. Suivant la source de données choisie, les quotients de danger obtenus varient de moins d'une unité logarithmique mais restent très en dessous du seuil d'alerte. Le scénario qui présente le risque le plus grand est celui d'un enfant absorbant par contact cutané du p-nitrophénol.

5 Discussion et mesures provisoires de gestion

5.1 Discussion de l'évaluation des risques menée

5.1.1 Bilan des résultats et limites

Ce mémoire visait à développer une méthodologie d'évaluation de l'exposition des populations locales de l'Anse de Kernic aux TP des organophosphorés et des carbamates. Il a permis de dresser un bilan des connaissances et des informations à disposition, ainsi que des lacunes et des axes de recherche à encourager.

5.1.1.1 Bilan des résultats

La première étape de ce travail a consisté à recenser les matières actives utilisées sur les cultures légumières bretonnes. Un ordre de grandeur des quantités épandues a été obtenu par recoupement des informations fournies par la DIREN et par la Chambre d'Agriculture du Finistère. Sur la base de ce recueil, une identification première des TP a été réalisée. Les TP dont la toxicité pouvait être renseignée, susceptibles d'être présents dans plusieurs compartiments et spécifiques d'un usage agricole, ont été considérés comme prioritaires à analyser, à savoir le p-nitrophénol et le méthamidophos, composés dégradés du parathion méthyl et de l'acéphate.

Une zone particulièrement sensible à ces pollutions a été sélectionnée : l'Anse de Kernic. Elle correspond à 13 % des épandages du Finistère sur seulement 1 % du territoire. En outre, ce lieu d'étude offre l'avantage de former un espace géographique favorable à la concentration des flux de pollution. L'Anse de Kernic est presque entièrement coupée de la Manche, ce qui implique un coefficient de dilution des pollutions relativement faible par rapport à une zone ouverte sur le large. Par contre, même lors des marées de coefficient moyen, la vidange de l'Anse est complète : la pollution n'est pas cumulative au cours de la saison d'épandage.

Concernant la contamination de l'Anse de Kernic depuis la zone d'épandage, il existe trois voies de transfert : atmosphérique, hydrique par écoulements souterrains et superficiels. Le transfert hydrique par écoulement superficiel est le phénomène a priori prédominant et le plus étudié. Si ce transfert dépend pour beaucoup du milieu naturel et des caractéristiques de la molécule, il est fonction avant tout du ruissellement et donc des conditions climatiques. D'après la pluviométrie de Cavan (Côte d'Armor) et la fréquence d'épandage, l'occurrence des transferts hydriques de l'acéphate et du parathion méthyl, ainsi que de leurs TP a été évaluée respectivement à quatre et seize jours de transfert.

L'étape suivante a consisté à estimer des concentrations environnementales des TP traceurs, faute d'analyses établies en laboratoire. Les taux de dégradation in situ ont été évalués à 80 %, les taux de transfert par écoulement de surface à 1 %. L'évolution des concentrations des TP est la résultante de la dégradation des matières actives (augmentation des concentrations des TP) et de la dégradation de ces TP (diminution de leur concentration). Sur une demi-marée, les doses d'exposition sont essentiellement fonction des TP issus de la dégradation des matières actives sur les lieux d'épandage. Ces doses sont très faibles, de l'ordre de quelques nanogrammes dans l'eau de l'Anse de Kernic.

Les propriétés physico-chimiques des TP traceurs ont permis de décrire leur comportement dans l'environnement et de caractériser les médias les plus contaminés. Les voies d'exposition ont ainsi été définies. Après identification des populations particulièrement sensibles et/ou exposées fréquentant l'Anse de Kernic, deux scénarios d'exposition ont été construits pour les enfants et les agriculteurs. Un troisième scénario a été défini pour un adulte résidant afin d'évaluer le niveau moyen de l'exposition : il sert de référence par rapport aux niveaux d'exposition décrits dans les deux scénarios précédents.

A partir des budgets espace-temps de chacun de ces scénarios, les doses journalières absorbées par ingestion d'eau de mer contaminée et par contact cutané avec cette même eau ont été calculées. Les résultats **obtenus pour ces deux doses** tendent à prouver que le risque pour les deux TP cibles est quasi-inexistant (quotient de danger très inférieur à 1).

5.1.1.2 Limites

L'accessibilité des données

Il est tout d'abord difficile d'accéder à un certain nombre d'informations.

- ✓ Les cultures légumières ont été localisées grâce aux données Agreste issues du RGA (fournies par la DDAF). Néanmoins, cette répartition culturelle est biaisée par le protocole même du recensement :
 - Certaines exploitations ne sont pas comptabilisées car elles sont a priori peu représentatives de type de culture communale ;
 - Seule la localisation de l'exploitation agricole est prise en compte. Des surfaces agricoles peuvent donc être comptabilisées pour une commune donnée, alors que seule l'exploitation est située sur cette commune. Ce biais peut concerner un grand nombre d'exploitations agricoles limitrophes.

- ✓ L'usage agricole des phytosanitaires est peu divulgué, que ce soit au grand public comme aux organismes de l'Etat tels que le Service Régional de Protection des Végétaux (SRPV). La plupart des informations relatives aux matières actives sont confidentielles, en particulier les produits et les quantités vendues. Les seules données disponibles le sont à l'échelon national voire régional (tonnage annuel). Pour des résultats plus spécifiques sur une zone donnée, ces renseignements s'avèrent inutiles. Les enquêtes de terrain peuvent combler ces lacunes, avec toutefois les biais inhérents à cette récolte d'informations. A ce titre, les deux études locales utilisées dans ce rapport (menées par la Chambre d'Agriculture et la DIREN Bretagne) présentent des différences marquées.

- ✓ Les pratiques agricoles sont mal connues. Des conseils agricoles sont promulgués par la Chambre Agricole du Finistère (Fiches Techniques par type de culture, bulletins de lutte contre les ravageurs diffusés tous les jours sur Internet, visites des techniciens sur les exploitations). Le site Internet e phy géré par le Ministère de l'Agriculture, de l'Alimentation, de la Pêche et des Affaires Rurales regroupe toutes les données concernant les doses homologuées pour tous les produits commercialisés. Toutefois, ces informations ne sont que des conseils : les pratiques locales peuvent être tout autre. Des variations existent dans le choix des périodes d'épandage et des fréquences des applications ; des mélanges artisanaux de substances peuvent être faits au sein des exploitations... L'analyse des pratiques agricoles peut mettre en évidence des besoins de connaissances complémentaires.

Lacune des connaissances scientifiques

Des études sur les produits phytosanitaires sont actuellement en cours de réalisation, notamment sous l'impulsion du cadre législatif européen (directive n°91/414/CEE transposée en droit français par le décret n°94-359 du 5 mai 1994). Néanmoins, les lacunes scientifiques quant aux phytosanitaires et leurs TP restent nombreuses.

✓ Les études toxicologiques comme celles sur le devenir environnemental portent sur les matières actives et non sur les produits commercialisés :

- d'une part, elles ne traduisent pas les interactions des substances entre elles. Les produits et les TP peuvent agir entre eux et exposer les populations à des molécules non soupçonnées ayant un impact potentiel sur leur santé ;
- d'autre part, les formulations des produits commercialisés incluent des ingrédients inertes qui permettent d'augmenter l'applicabilité, la solubilité et la stabilité des matières actives : les adjuvants. Leur nature est tenue secrète, ce qui signifie que les propriétés de ces molécules sur les matières actives et les TP ne sont pas étudiées dans les études toxicologiques et comportementales. A titre d'exemple, des hydrocarbures polycycliques sont utilisés dans les formulations des insecticides.

✓ Les TP ne sont pas tous identifiés : par exemple, aucun TP de l'heptenophos n'est aujourd'hui connu. En outre, même lorsque ces TP sont clairement identifiés, peu d'informations sont finalement disponibles. En ce qui concerne leur toxicité, sur la totalité des TP recensés, seules cinq molécules étaient renseignées par une ou plusieurs études toxicologiques. De plus, les connaissances concernant leur toxicité sont issues d'expérimentations animales extrapolées à l'homme. Ces extrapolations ont été largement explicitées au paragraphe 1.3.3 : elles constituent un biais pour toute évaluation des risques.

✓ A l'échelle du fonctionnement du sol, peu d'études complètes sont disponibles sur la dégradation des phytosanitaires, notamment en ce qui concerne la caractérisation et la quantification des flux des TP (cinétique de stockage et réversibilité). Il conviendrait de développer les approches liées à la chimie organique et théorique, afin de décrire les interactions entre phytosanitaires et composants du sol à une échelle atomique, et extrapoler les observations faites à des familles ayant des fonctions similaires.

Actuellement, les études sur le devenir environnemental des molécules, réalisées le plus souvent en laboratoire, servent de base pour estimer leur comportement in situ. Les protocoles expérimentaux sont à la fois spécifiques d'une molécule et d'un milieu donné. En particulier, l'extrapolation à tout type de sol est biaisée du fait :

- de la nature même du sol qui peut être différente ;
- de l'histoire de ce sol sur lequel des pollutions diverses ont pu avoir lieu et induire des interactions entre molécules épandues et celles déjà présentes ;
- des populations microbactériennes impliquées dans les processus de dégradations biologiques qui sont spécifiques à un milieu donné.

Pour cette raison, certaines études sont menées en pleins champs mais cette démarche est loin d'être généralisée.

5.1.2 Pertinence de l'évaluation des risques

Au prix de très nombreuses simplifications et uniquement pour deux doses absorbées, la démarche d'évaluation des risques a été menée à bien. Toutefois, les incertitudes de cette évaluation des risques sont à mettre en rapport avec les défauts d'informations mais aussi le caractère très variable

de nombreux termes du calcul. Son analyse est donc indispensable pour éclairer du mieux possible les décideurs et définir des programmes destinés à améliorer le corpus de connaissances.

Au cours de ce travail, les incertitudes quant aux données collectées ou les hypothèses de calcul prises ont été amplement soulignées. Quelques points influant de manière importante sur la précision de l'évaluation peuvent toutefois être rappelés :

- Les TPs cibles ne sont pas ceux provenant des molécules les plus épandues sur cultures légumières ;
- Les VTR du p-nitrophénol ont été extrapolées à partir des doses critiques de la molécule ;
- Seuls les produits commercialisés ne contenant que de l'acéphate et du parathion méthyl ont été considérés comme utilisés sur la zone d'étude ;
- Beaucoup de propriétés applicables aux phytosanitaires ont été extrapolées aux TPs. Pour le méthamidophos, à la fois phytosanitaire et TPs, ce biais est limité ;
- Le méthamidophos n'est pas uniquement un TP même si sur la zone d'étude, a priori, aucun épandage de cette molécule en tant que phytosanitaire n'a lieu ;
- La totalité du parathion méthyl et de l'acéphate a été considérée comme se dégradant uniquement en p-nitrophénol et en méthamidophos ;
- Les budgets espace-temps n'ont pas été définis d'après une enquête locale. Ils ont été transposés à partir de deux études : l'Étude Nord-Cotentin (IRSN) et l'Évaluation du risque sanitaire résiduel pour les populations fréquentant les plages après dépollution du fioul de l'Erika (INERIS et InVS) ;
- Le scénario de transfert majorant ne coïncide pas avec les activités récréatives sur la plage. Il est peu vraisemblable qu'une personne passe du temps à la plage environ 3 h après une averse. Le sable est mouillé, les températures plus fraîches. Cette situation n'est sans doute pas la plus réaliste ;
- Les taux de transfert ainsi que la fréquence de ces transferts sont probablement éloignés des réalités du terrain.

La quantification des risques ainsi réalisée doit être relativisée au regard des éléments cités ci-dessus. Toutefois, elle n'est fournie qu'à titre d'exemple. En effet, l'objectif principal de cette étude était d'entreprendre une première réflexion sur l'exposition des populations aux TPs des organophosphorés et des carbamates. Une méthodologie d'évaluation a été décrite aussi précisément que possible. A chaque étape (recherche des dangers, exposition des populations, quantification de l'exposition), des éléments ont été apportés quant aux manques de données et à l'imprécision des estimations de sorte que, dans le futur, à partir de nouvelles connaissances scientifiques, l'évaluation des risques aboutisse à une quantification globale.

5.1.3 Axes de recherche pour le futur

La démarche menée dans cette étude a permis de cibler deux points critiques pour lesquels des études complémentaires s'avèrent nécessaires.

Le premier point critique est lié à l'avancée des connaissances toxicologiques sur les TPs et à l'adéquation de celles-ci avec les réalités du terrain.

De nombreuses études sont aujourd'hui menées sur les phytosanitaires. En général, les résultats qui s'en dégagent concernent le devenir des matières actives dans l'environnement, leur toxicité aiguë pour toutes les voies d'exposition et leur toxicité chronique par la voie orale et autres selon le cas. Peu d'études sont réalisées sur les produits commerciaux, résultant du mélange de plusieurs matières actives. En ce qui concerne les TPs, ils sont presque toujours identifiés du fait des

obligations législatives mentionnées précédemment mais leur toxicologie est peu documentée. Le plus souvent, seules les intoxications aiguës par voie orale sont renseignées.

Le deuxième point critique est lié aux lacunes des méthodes analytiques.

La question de la qualité des mesures environnementales en polluants, sur lesquelles repose la quantification de l'exposition humaine et qui représentent souvent les termes les plus sensibles d'une évaluation des risques, revêt une importance capitale. Elle concerne tant l'analyse chimique (validité interne) que les procédures d'échantillonnage (représentativité spatiale et temporelle) des milieux environnementaux pollués. Toutefois, actuellement, les laboratoires reconnus et spécialisés dans l'analyse des phytosanitaires ne sont capables d'obtenir des mesures que pour quelques TP. Dans cette étude, seuls le p-nitrophénol et le p-aminophénol disposaient de protocoles d'analyse, le méthamidophos demandant un développement analytique supplémentaire mais envisageable. L'impossibilité de réaliser des analyses complètes ne résulte pas seulement du coût mais aussi de l'impossibilité technique de trouver des méthodes d'analyse physico-chimiques assurant les seuils de détection nécessaires (0,1 µg/L). En fait, la production de nouvelles molécules, dites difficiles à analyser, évolue jusqu'à cinq fois plus vite que les recherches en chimie analytique.

5.2 Mesures provisoires de gestion : vers une méthodologie de surveillance environnementale ?

Le choix d'étendre, notamment en zones marines et côtières, la surveillance aux TP des organophosphorés et des carbamates est discutable, ceci pour une raison limitante à l'heure actuelle : le manque de protocoles analytiques. De plus, à partir d'une mesure environnementale pour un TP donné, aucune conclusion ne peut être tirée quant au risque sanitaire global engendré par la dégradation des organophosphorés et des carbamates. En effet, au cours de cette étude, il n'a pas été possible de définir le TP représentant le plus grand danger pour les populations locales. En outre, aucune donnée n'est pour l'instant disponible sur les interactions de ces molécules. La mise en place d'un suivi de ces TP nécessiterait donc un important travail amont de développement, de diffusion et de normalisation de méthodes analytiques.

Si une surveillance environnementale des TP s'avère donc inadaptée au vu des connaissances actuelles, un renforcement de celle des matières actives les plus rémanentes et les plus épandues permettrait de cibler les pics de pollution et de prendre des mesures de prévention afin de limiter au maximum l'exposition des professionnels et des populations locales. Cette surveillance nécessiterait :

1. La prise en compte de molécules cibles à suivre

Le choix de ces molécules serait orienté par les quantités de phytosanitaires épandus et la connaissance de leur comportement environnemental. Il serait aussi en rapport avec les méthodes analytiques disponibles.

En général, les organophosphorés et les carbamates ne sont pas retrouvés par analyse dans les eaux superficielles. Malgré tout, l'étude réalisée à la demande de la DIREN intitulée Suivi de la contamination de rivières par les pesticides en zone légumière fournit une indication sur les matières actives détectées dans les cours d'eau du Haut Léon qui pourraient donc servir d'indicateurs (Tableau 20).

Tableau 20 : Liste d'organophosphorés et de carbamates pouvant servir d'indicateurs pour une surveillance environnementale (source DIREN)

Matières actives	Quantités annuelles épanchées sur le Haut- Léon (kg/an) [1]	Produits retrouvés dans les cours d'eau étudiés (nombre d'analyses positives) [2]	Rémanence (j) [3]	
			Sol	Eau
Isophenphos	1040	3	30-300	263-525
Carbofuran	715	9	3-378	57
Chlorfenvinphos	326	3	7-45	80-483
Pyrimicarbe	3527	11	7-234	1
Parathion Méthyl	538	2	10-60	8-68
Mévinphos	129	2	1-12	3-120

[1] : d'après l'étude commandée par la DIREN Bretagne intitulée Suivi de la contamination de rivières par les pesticides en zone légumière réalisée en 2001

[2] : le nombre total de prélèvements était de 30 sur une période couvrant les mois d'avril à octobre 2001, d'après l'étude commandée par la DIREN Bretagne intitulée Suivi de la contamination de rivières par les pesticides en zone légumière

[3] : la totalité des informations concernant les vitesses de dégradation est accessible en Annexe 4, notamment les sources scientifiques

2. La détermination d'une période de suivi et d'une fréquence de prélèvements

En ce qui concerne les prélèvements, ils devraient concorder avec une politique de lutte contre les noctuelles et les pucerons (Flash de la Chambre d'Agriculture du Finistère, saint Pol de Léon). Des échantillons seraient recueillis après une pluie, en saison d'épandage (Erb, 1991). Les prélèvements débuteraient au moment de la période d'application des pesticides. Ils seraient alors poursuivis jusqu'au mois de décembre afin d'évaluer la persistance des transferts de certaines substances et l'impact d'usages tardifs des produits phytosanitaires. Une intensité horaire de 10 mm sera retenue comme seuil de déclenchement de l'échantillonnage, permettant de limiter le nombre de prélèvements. Un préleveur automatique serait asservi à un limnigraphe sur lequel un seuil de déclenchement serait fixé.

3. Le choix de méthodes d'échantillonnage

La méthode d'échantillonnage pourrait être établie selon la démarche retenue au paragraphe 4.2.1.1 :

- Selon les médias en contact avec l'organisme humain lors de la fréquentation des plages
- Selon les zones d'activités littorales où les prélèvements doivent être effectués en priorité

Il est à noter que sur la zone d'étude ne figure actuellement aucune station de prélèvement d'eau superficielle pour le réseau hydrographique -suivis RNB, RCB et autres- ou de matière vivante pour le milieu marin -suivi RNO. De plus, les paramètres prédéfinis, mesurés par les réseaux nationaux, ne prennent pas en compte le contexte local, à savoir l'emploi d'organophosphorés et de carbamates sur les cultures légumières (*données collectées entre 1998 et 1999 par l'IFEN*).

CONCLUSION

A ce jour, l'exposition des populations aux TP des organophosphorés et des carbamates reste difficilement quantifiable et ne peut être qu'approchée. Les quelques essais de calcul de doses montrent a priori des niveaux d'exposition peu élevés. Toutefois, ces résultats partiels et faisant intervenir de nombreuses hypothèses simplificatrices doivent être relativisés et considérés avec précaution. Ils constituent surtout une tentative de quantification plus qu'une évaluation. En outre, étant donné le manque de connaissances toxicologiques et la méconnaissance des éventuels effets de synergie des substances, il est difficile de conclure à l'existence ou non d'un risque pour la santé des populations locales. C'est pourquoi, même si une surveillance environnementale des TP s'avère inutile actuellement en particulier du fait des lacunes analytiques, un renforcement de celle des matières actives les plus rémanentes et les épandues permettrait de cibler les pics de pollution et de prendre des mesures de prévention afin de limiter au maximum l'exposition des professionnels et des populations locales.

L'un des problèmes majeurs pour mener à bien cette étude mais aussi récurrents dans beaucoup de travaux consultés s'avère être l'accessibilité aux données concernant le secteur des phytosanitaires. Dans le futur, il serait nécessaire d'améliorer la communication entre scientifiques et professionnels du secteur. Il n'est plus aujourd'hui question de remettre en cause l'utilisation des phytosanitaires. Le débat doit s'orienter vers une meilleure coopération entre industriels du secteur phytosanitaire et gestionnaires, en vue d'améliorer les connaissances toxicologiques et donc de cibler les risques sanitaires. Cette ouverture du secteur vers une meilleure transparence est un enjeu pour le monde agricole dans son ensemble. Il s'agit aujourd'hui de rassurer le grand public et de débarrasser l'agriculture d'une image de pollueur qui porte préjudice à une activité représentant tout de même 15 000 emplois en Bretagne en 1999.

Bibliographie

1. Caractérisation des dangers dus aux TP des pesticides organophosphorés et des carbamates

AGRESTE

Recensement agricole en 2000

Serveur Internet : <http://www.agreste.agriculture.gouv.fr>

BARNEAUD A.

Eléments d'évaluation de l'exposition des habitants du vignoble nantais aux pesticides présents dans l'atmosphère

Mémoire de fin d'étude, formation des ingénieurs du génie sanitaire 2001-2002 (ENSP), DRASS des pays de Loire, 61 p

BENARD A.

Pesticides en Bretagne, Eléments sur le choix des molécules à rechercher dans les eaux destinées à la consommation humaine

Stage d'étude, formation des ingénieurs d'études sanitaires 2002-2003 (ENSP), DRASS de Bretagne, 42 p

BLANCHOU H., ANDREASSIAN V., ANSARD P. et Al.

Utilisation et transfert de pesticides dans le bassin versant de la Marne [en ligne]

Programme Interdisciplinaire de Recherche Environnementales sur la Seine, 2001 [visité le 15.06.2003], 30 p

Disponible sur Internet :

http://www.sisyph.jussieu.fr/.../rapp_synth_1998-2001/archives/agriculture_qualite_eaux/pesticides98-01.pdf

BONVALLOT N., DOR F.

Valeurs toxicologiques de référence : méthode d'élaboration

Institut de Veille Sanitaire (InVS), 2001-2002, 81 p

ERB F.

Etude des transports de quelques pesticides vers les eaux superficielles dans le bassin de la rivière Souffe

Mémoire de fin d'étude (élève de troisième année ENITRTS), formation des ingénieurs du génie sanitaire 1990-1991 (ENSP), Laboratoire d'Hydrologie, Faculté de Pharmacie de Strasbourg, 64 p

Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la MER (IFREMER)

Serveur Internet : <http://www.ifremer.fr>

JOHNSON M.L.

Ecological Risk of MTBE in Surface Water [en ligne]

John Muir Institute of Environment, University of California, 10 p

Disponible sur Internet : http://www.tsrtp.ucdavis.edu/mtberpt/vol3_5.pdf

LEGIFRANCE

JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE FRANCAISE du 18 août 2002

Avis aux fabricants, distributeurs et utilisateurs de produits phytopharmaceutiques visés par le décret n°94-359 du 5 mai 194 relatif au contrôle des produits phytopharmaceutiques

JOURNAL OFFICIEL DE L'UNION EUROPEENNE du 29 mars 2003

Décision de la Commission du 25 mars 2003 concernant la non-inscription de l'acéphate à l'annexe I de la directive 91/414/CEE du Conseil et le retrait des autorisations accordées aux produits phytopharmaceutiques contenant cette substance active

JOURNAL OFFICIEL DE L'UNION EUROPEENNE du 19 août 1991

Directive 91/414/CEE du Conseil du 15 juillet 1991 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques

JOURNAL OFFICIEL DE L'UNION EUROPEENNE du 31 août 1993

Directive 933/71/CEE de la Commission du 27 juillet 1993 modifiant la directive 91/414/CEE du Conseil concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques

Disponible sur Internet : <http://www.legifrance.gouv.fr>

MACKAY DONALD, KUO-CHING MA, WAN-YING SHIU

Illustrated Handbook of Physical-chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals

1997, Volume 5 Pesticide Chemicals, 958 p

MINISTERE DE L'AGRICULTURE, DE L'ALIMENTATION, DE LA PECHE ET DES AFFAIRES RURALES

e phy, le catalogue français sur Internet des produits homologués phytopharmaceutiques et de leurs usages, des matières fertilisantes et des supports de cultures homologués

Comité de avril 20036 constitué de représentants du Ministère de l'Agriculture, de l'Alimentation, de la Pêche et des Affaires Rurales, de l'industries phytopharmaceutiques et d'instituts techniques. [visité en 05.2003].

Disponible sur Internet : <http://www.agriculture.gouv.fr>

PELLERIN J.

Les pesticides dans le milieu marin [en ligne]

Université de Québec à Rimouski, 2002 [visité le 27.06.2003], 12 p

Disponible sur Internet :

http://www3.uqar.quebec.ca/jpellerin/sem/02_etude_cas/pollution_pesticides.htm

Pôle Analytiques des Eaux de Brest à la demande de la DIREN de Bretagne

Suivi de la contamination de rivières par les pesticides en zone légumière

2001

TESTUD F., GARNIER R., DELEMOTTE B. et Al.

Toxicologie humaine des produits phytosanitaires

Paris : Editions Eska, 2001, Tome I : Principes généraux, insecticides, fongicides et fumigants, 272 p

WEI WANG

Investigations on the behaviour of the carbamate insecticide pirimicarb and the thiocarbamate herbicide triallate and their metabolites in soil [en ligne]

Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2000 [visité le 21.04.2003], 120 p

Disponible sur Internet : <http://opus.tu-bs.de/opus/volltexte/2000/100/pdf/20000316a.pdf>

Bases de données informatisées relatives au comportement dans l'environnement et à la toxicité des molécules

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR - USA)

Minimal Risk Levels for Hazardous Substances

Serveur Internet : <http://www.atsdr1.atsdr.cdc.gov>

Centers for Disease Control and Prevention

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH - USA)

Serveur Internet : <http://www.cdc.gov/niosh>

Institut National de Recherche Agronomique

Banque de données AGRITOX

Serveur Internet : <http://www.inra.fr/agritox>

National Institute of Health, National Library of Medicine

Hazardous Substances Data Bank (HSDB)

Serveur Internet : <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>

Oregon State University

Serveur Internet : <http://www.ace.orst.edu/info/extoxnet>

Risk Assessment Information System (RAIS)

Serveur Internet : http://risk.lsd.ornl.gov/tox/rap_toxp.shtml

United States Environmental Protection Agency (US-EPA - USA)

Office of Pesticides Programs

Serveur Internet : <http://www.epa.gov/pesticides>

Integrated Risk Information System (IRIS)

Serveur Internet : <http://www.epa.gov/iris>

Toxicology Excellence for Risk Assessment (TERA)

International Toxicity Estimates for Risk (ITER)

Serveur Internet : <http://www.tera.org/iter>

The University of Minnesota

Biocatalysis/Biodegradation Database

Serveur Internet : <http://umbbd.ahc.umn.edu/index.html>

Institut National de l'Environnement naturel et des RISques (INERIS)

Serveur Internet : <http://www.ineris.fr>

2. Définition de l'exposition aux TP des pesticides organophosphorés et des carbamates

A WORLD COMPENDIUM

British Crop Protection Council

The Pesticide Manual

Twelfth Edition, CDS Tomlin, 2000, 723 p

BALDI I., BROCHARD P., MOHAMMED-BRAHIM B. et Al.
Méthode d'estimation rétrospective de l'exposition professionnelle aux pesticides
Epidémiologie et Santé Publique, 1999, p 165-174

FAO
Assessing soil contamination, A Reference Manual [en ligne]
Editorial Group FAO Information Division, Rome, 2000, (FAO Pesticide disposal series 8)
Disponible sur Internet : <http://www.foa.org>

Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), Institut de Veille Sanitaire (InVS)
Evaluation du risque sanitaire résiduel pour les populations fréquentant les plages après dépollution du fioul de l'Erika
2000, 47 p

L'Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques (INSEE)
Recensement de la population française en 1999 [en ligne]
[visité le 03.05.2003]
Disponible sur Internet : <http://www.recensement.insee.fr> et <http://www.insee.fr>

Institut de Recherche sur la Sécurité Nucléaire (IRSN)
Les travaux du Groupe radioécologie Nord-Cotentin [en ligne]
L'exercice Nord-Cotentin 2000 [visité le 24.05.2003]
Disponible sur Internet : <http://irsn.fr/Nord-cotentin>

LENORE S. AZAROFF
Biomarkers of exposure to organophosphorous insecticides among farmers families in rural El Salvador : factors associated with exposure
Environmental Research Section A 80, 1997, p 138-147

3. Quantification des risques encourus par les populations sensibles

Association de Coordination technique Agricole (ACTA)
Index phytosanitaire ACTA
37^{ème} édition, Paris, 2001, 302 p

Chambre d'Agriculture du Finistère, Saint Pol de Léon
Liens vers des sites relatifs aux cultures légumières en ligne
Serveur Internet : <http://www.agri29-legumes.com/liens.htm>

Committee on Long-range Soil and Water Conservation, Board on Agriculture , National Research Council
Soil and Water Quality : An Agenda for Agriculture [en ligne]
National Academy Press, Washington, 1993 [visité le 15.06.2003], 542 p (chap 8)
Disponible sur Internet : <http://www.nap.edu>

GOUY V., GARON-BOUCHER C., RAVANEL P. et Al.
Produits phytosanitaires : de la parcelle au cours d'eau [en ligne]

Université Joseph Fourier, CEMAGREF de Lyon, 2002 [visité le 15.06.2003], 9 p
Disponible sur Internet :
<http://www.eaurmc.fr/lyon-fleuves-2001/atelier%204%20html/TA409%20GOUY.htm>

HARTHLEY, KIDD D. et H.
The Agrochemicals Handbook
Second edition Lochworth, Herts, England : The Royal Society of Chemistry, 1987, p A265

HAYO M.G. VAN DER WERF
Evaluer l'impact des pesticides sur l'environnement
INRA de Colmar
Le Courrier de l'environnement [en ligne], 1997 [visité le 15.06.2003], Numéro 31, 17 p
Disponible sur Internet : <http://www.inra.fr/dpenv/hayowc31.htm>

Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS)
Circulaire du 10 décembre 1999 relative aux sites et sols pollués et aux principes de fixation des objectifs de réhabilitation [en ligne]
[visité le 16.03.03]
Disponible sur Internet : <http://aida.ineris.fr/textes/circulaires/text4073.htm>

KALUARACHCHI J.
Analysis of Pesticide Movement in TMDL Calculations, Fundamentals Related to Pesticides in the Hydrologic Cycle [en ligne]
1999, 9 p
Disponible sur Internet : <http://tmdl.org/ineel/report2000/Pest.pdf>

LECOMTE V., LE BISSONNAIS Y., RENAUX B. et Al.
Erosion hydrique et transfert de produits phytosanitaires dans les eaux de ruissellement
Cahiers "Agricultures" [en ligne], Vol 6, Numéro 3, 1997 [visité le 15.06.2003], p175-183
Disponible sur Internet : <http://www.auf.org/revues/agri/3.97/etu2.htm>

Service Hydrographique et Océanographique de la Marine (SHOM)
Calcul de la marée
Serveur Internet : <http://www.shom.fr>

Société d'Initiatives et de Coopération Agricoles de Saint Pol de Léon (SICA)
Serveur Internet : <http://www.sicastpol.fr>

United Nations Environment Programme (UNEP)
Mediterranean Action Plan Med Pol
Food and Agriculture Organization of the United Nations
Evaluation de l'état de la pollution en mer méditerranée par les composés organophosphorés.
MAP Technical Reports Series n°58 [en ligne], en coopération avec WHO IAEA, Athènes, 1991
[visité le 15.06.2003], 54 p
Disponible sur Internet : <http://195.97.105.164/acrobatfiles/MTSAcrobatfiles/mts129ara.pdf>

Liste des annexes

Annexe 1 : Tableau résumé des intervenants consultés sur l'utilisation des organophosphorés et des carbamates en BRETAGNE	1
Annexe 2 : Substances actives et produits phytopharmaceutiques utilisés	1
Annexe 3 : Comportement des pesticides organophosphorés et des carbamates dans l'environnement	3
Annexe 4 : Vitesses de dégradation dans l'environnement (eau, sol) issues de la bibliographie existante	17
Annexe 5 : Demande d'autorisation de mise sur le marché	19
Annexe 6 : Effets de l'inhibition de l'Acétylcholinestérase	21
Annexe 7 : Valeurs toxicologiques issues de la bibliographie existante (mai 2003)	23
Annexe 8 : Propriétés physico-chimiques et toxicologiques des TPs cibles	33
Annexe 9 : Effets chroniques des TPs cibles sur la santé	37
Annexe 10 : Réactions de dégradation des substances actives aboutissant aux TPs cibles	39
Annexe 11 : Superficie et nombre d'exploitations cultivant des légumes destinés au frais dans le Finistère .	43
Annexe 12 : Localisation de la zone d'étude, l'Anse de Kernic	47
Annexe 13 : Photographies de la zone d'étude, l'Anse de Kernic (le 05/09/03, coefficient de marée 69)	49
Annexe 14 : Calendrier de traitement des principales cultures légumières du Haut Léon	53
Annexe 15 : Valeurs des paramètres de mode de vie pour le scénario « Résidants » (enfants, adultes) et le scénario « Agriculteurs »	53

Annexe 1 : Tableau résumé des intervenants consultés sur l'utilisation des organophosphorés et des carbamates en BRETAGNE

INTERLOCUTEURS	PHYTOSANITAIRES LES PLUS REPRESENTES	LOCALISATION DE L'EPANDAGE
DIREN (M. GUIHIO) <i>Communication orale : 03/03</i>	ORGANOPHOSPHORES : Heptenophos, Isophenphos, Ométhoate, Parathion méthyl, Chlorfenvinphos, Dichlorvos, Acéphate CARBAMATES : Pyrimicarbe, Carbofuran, Thiophonate méthyl, Carbendazime, Chlorprophame	Haut-Léon (zone de cultures légumières)
CHAMBRE D'AGRICULTURE FINISTERE (M. DIVERRES) <i>Communication orale : 03/03</i>	ORGANOPHOSPHORES : Acéphate, Chlorfenvinphos, Diazinon (peu), Dichlorvos (peu), Ethioptrophos (peu), Heptenophos (peu), Mevinphos, Parathion méthyl (insecticides) Fosethyl aluminium (fongicides) CARBAMATES : Carbendazime, Pyrimicarbe (peu), Carbétamide, Asulame, Thiophonate méthyl (peu), Carbofuran (peu), Formétanate, les dithiocarbamates (mancozède)	Essentiellement sur cultures légumières, arboricoles et vnicoles. Quelques uns sur cultures de maïs. En Bretagne, les légumes cibles sont les légumes frais tels que l'ail, le chou, le chou-fleur (Côte du nord dans le Finistère ; saint Brieux ; Paimpol et saint Malo).
SUCCURSALE DE LA CHAMBRE D'AGRICULTURE FINISTERE (St Paul de Léon) (Mme GOUZÉ) <i>Communication orale : 03/03</i>	ORGANOPHOSPHORES : Chlorfenvinphos CARBAMATES : Carbofuran	Légumes
SRPV BRETAGNE (M. MICHON) <i>Communication orale : 03/03</i>	ORGANOPHOSPHORES : Chlorfenvinphos CARBAMATES : Carbofuran	Légumes (oui), céréales (faible)
CATE (M. LEROUX) <i>Communication orale : 03/03</i>	ORGANOPHOSPHORES : Heptenophos, Chlorpyrifos	Légumes, semences
SERAFEL (M. PROUST) <i>Communication orale : 03/03</i>		Légumes frais : - zone Finistère Nord ; - zone Paimpol - zone saint Méloir des Ondes
NEGOS (M. CHANDERIS) <i>Communication orale : 03/03</i>	ORGANOPHOSPHORES : Parathion éthyl, Terbufos (autour des bâtiments délévage)	Peu utilisés en polycultures et élevages

Remarque : en gras figurent les produits mentionnés par plusieurs interlocuteurs

Annexe 2 : Substances actives et produits phytopharmaceutiques utilisés sur les cultures légumières en Bretagne

Substances actives	Quantités épandues (kg/an) [1]	Produits phytopharmaceutiques [2]	Usages sur cultures légumières
Heptenophos	1270	Decis B Hostaquick CE	Pois, artichaut, asperge, chou Artichaut, pois
Chlorfenvinphos	330	Birlane CE 40 , Birlane Girlane G5S, Psilatox granule 5, Psilatox soвило	Chou
Isophenphos	1040	Godwin	Chicorée
Mévinphos	130	Mevinphor Phosphodrin W10	Chou, pois Aubergine, chou, laitue, mâche, pois Tous légumes
Acéphate	215	Systephos Orthène 50	Artichaut, asperge, betterave, chou, laitue, épinard + traitements généraux des sols
Parathion méthyl	540	Callox 400, Chimac Par M, Methyl Bladan 40 , Micromethyl, Novafos M 40, Parafor methyl, Parameth 40, Parasoufre, Parasoufre 2, Parasoufre acaricide 1,5, Pathyl, Quinophos huileux, Taxylone, Thionyl 40, Yphos 40 EL	Asperge, laitue, betterave, pois, chou, traitements généraux des sols
Dichlorvos	240	Anopav Aphitox Dedevap liquide Diclovap 45 Nogos 50 EC Tradiaphos 500	Chou, laitue, pois Artichaut, chou, pois Chou, laitue, mâche, pois Laitue Artichaut, chou, laitue, pois Laitue
Ométhoate	650	Folimate	Artichaut, endive, épinard
Carbendazime	290	Calidan, Pacha, Pantor	Chou, haricot
Thiophanate méthyl	360	Norsineflo, Peltar flo, Topsin	Ail, asperge, aubergine, échalote, haricot, oignon, pois
Pyrimicarbe	3530	Best, Best micro, Budget Pyrimicarbe, Judo, Jusan CL, Okapi GF, open, Picador G, Pirimor G , Rapid, Status, Xeris, Karate K	Tous légumes
Chlorprophame	Inconnue	Nombreuses spécialités dont les Cip, Triherbide	Oignon, échalote, chicorée, scarole, poireau
Carbofuran	710	Carma, Curater Novitron , Rampar, Vilomorin solinvil B	Betterave, chou, chicorée, ail, oignon, haricot, échalote, poireau

En gras figurent les produits commercialisés connus par la Chambre d'Agriculture du Finistère comme étant utilisés sur les cultures légumières.

[1] : d'après l'étude réalisée par le Pôle Analytique des Eaux de Brest à la demande de la DIREN Bretagne, Suivi de la contamination des rivières par les pesticides en zone légumière, 2001. Etude menée sur le Haut Léon.

[2] : d'après e-phy, le catalogue français sur Internet des produits homologués phytopharmaceutiques et de leurs usages, des matières fertilisantes et des supports de cultures homologués. Comité de avril 2003 constitué de représentants du Ministère de l'Agriculture, de l'Alimentation, de la Pêche et des Affaires Rurales, de l'industries phytopharmaceutiques et d'instituts techniques. Consulté en 05/03.

Annexe 3 : Comportement des pesticides organophosphorés et des carbamates dans l'environnement

Chlorfenvinphos (470-90-6)		
Nature du risque	Voies d'exposition	Cibles toxicologiques
Non cancérigène	Ingestion	Système neurologique
Cancérigène ? (aucune étude réalisée)	Contact cutanéomuqueux Inhalation	Autres systèmes non étudiés
<u>Devenir environnemental :</u>		
De l'eau à l'air : peu volatile (faible constante d'Henry)		
Des sols sec et humide à l'air : peu volatile (constante d'Henry et pression de vapeur saturante)		
Sol : s'adsorbe sur les matières particulaires qui, en présence d'eau, permettent son transport. Le coefficient de partage du carbone organique ($K_{oc} = 280$) est fort : c'est pourquoi l'infiltration est un processus mineur dans la plupart des sols.		
Eau : peut se retrouver dans les eaux de surface par ruissellement, transporté par les matières particulaires (solubilité de 145 mg/L).		
Bioconcentration : aucune valeur expérimentale du FBC (Facteur de BioConcentration) mais, d'après estimation, relativement faible de l'ordre de 37/460. Peut avoir une signification sur les invertébrés aquatiques et les poissons.		
Aucune information sur la bioamplification dans les chaînes trophiques aquatique ou terrestre		
1. Dégradation dans l'eau par hydrolyse : processus mineur		
2. Dégradation dans l'eau par photolyse : processus mineur		
3. Biodégradation dans l'eau et dans le sol : processus majeur		
Trichloroacétophénone (13608-87-2) : produit majeur		
Acide 2,4-dichlorobenzène (50-84-0)		
Acide 2-hydroxy-4-chlorobenzoïque		
Acide 2,4-dihydroxybenzoïque (89-86-1) ou acide β -resorcyclique		
α -(chlorométhyl)-2,4-dichlorophénol (13692-14-3)		
2,4-dichloroacétophenone		
1-(2,4-dichlorophenyl)-ethan-1-ol		

Acéphate (30560-19-1)		
Nature du risque	Voies d'exposition	Cibles toxicologiques
Non cancérigène	Ingestion	Système neurologique (inhibition de l'AChE)
Cancérigène	Contact cutanéomuqueux Inhalation	Systèmes circulatoire et respiratoire Carcinome, adénome du foie
<u>Devenir environnemental :</u>		
De l'eau à l'air : peu volatile (faible constante d'Henry)		
Des sols sec et humide à l'air : ?		
Sol : s'adsorbe peu sur les matières particulaires. Le coefficient de partage du carbone organique ($K_{oc} = 2-8$) est faible : c'est pourquoi l'infiltration est un processus majeur dans la plupart des sols.		
Eau : peut se retrouver dans les eaux de surface par ruissellement (forte solubilité de 818 mg/L).		
Bioconcentration : valeur expérimentale du FBC (Facteur de BioConcentration) de l'ordre de 0,1-0,2.		
Bioconcentration très faible dans les organismes aquatiques (algues, coquillages, poissons...).		
1. Dégradation dans l'eau par photolyse : processus mineur		
2. Dégradation dans l'eau par hydrolyse et biodégradation dans l'eau : processus majeurs		

O,S-diméthylphosphorothiolate ou DMPT
S-diméthylphosphothiolate (hydrolyse en condition alcaline)

Acéphate (30560-19-1)

Méthamidophos (10265-92-6)

Nature du risque	Voies d'exposition	Cibles toxicologiques
Non cancérigène	Ingestion Contact cutanéomuqueux Inhalation	Système neurologique (inhibition de l'AChE) Systèmes respiratoire

Devenir environnemental :

De l'eau à l'air : peu volatile (faible constante d'Henry)

Du sol sec à l'air : peu volatile (pression de vapeur saturante)

Sol : s'adsorbe peu sur les matières particulaires. Le coefficient de partage du carbone organique ($K_{oc} = 3,848$) est faible : c'est pourquoi l'infiltration est un processus majeur dans la plupart des sols.

Eau : peut se retrouver dans les eaux de surface par ruissellement (forte solubilité de 2000 ppm).

Bioconcentration : valeur expérimentale du FBC (Facteur de BioConcentration) de l'ordre de 0,33.

Bioconcentration très faible dans les organismes aquatiques (algues, coquillages, poissons...). $\log K_{ow} = -0.93$

O-méthylacetylphosphoramidothiolate ou OMT : produit mineur

3. Biodégradation dans le sol : processus majeur

Méthamidophos

Mévinphos (7786-34-7)

Nature du risque	Voies d'exposition	Cibles toxicologiques
Non cancérigène	Ingestion (voie majeure) Contact cutanéomuqueux Inhalation (voie mineure)	Système neurologique (inhibition de l'AChE) Systèmes circulatoire et respiratoire

Devenir environnemental :

De l'eau à l'air : peu volatile (faible constante d'Henry)

Du sol humide à l'air : volatile mais processus lent (constante d'Henry)

Du sol sec à l'air : peu volatile (pression de vapeur saturante)

Sol : adsorption possible sur les matières particulaires. Le coefficient de partage du carbone organique ($K_{oc} = 44$) est relativement faible : c'est pourquoi l'infiltration est un processus envisageable dans la plupart des sols (notamment les sols sableux).

Eau : peut se retrouver dans les eaux de surface par ruissellement (forte solubilité de 6E5 mg/L qui augmente avec le pH). Peut être transporté par des particules argileuses.

Bioconcentration : valeur expérimentale du FBC (Facteur de BioConcentration) de l'ordre de 0,4.

Bioconcentration très faible dans les organismes aquatiques (algues, coquillages, poissons...). Improbable bioaccumulation du fait de la métabolisation de cette molécule dans les organismes vivants.

1. Biodégradation dans le sol : processus majeur

Méthyl acetoacetate (105-45-3) : donne rapidement du CO₂

Nature du risque	Voies d'exposition	Cibles toxicologiques
Non cancérigène	Inhalation Contact cutanéomuqueux Ingestion	Yeux et peau

Devenir environnemental :

De l'eau à l'air : peu volatile (faible constante d'Henry)

Du sol humide à l'air : peu volatile (constante d'Henry)

Du sol sec à l'air : volatile mais processus lent (pression vapeur saturante)

Sol : faible adsorption sur les matières particulaires. Le coefficient de partage du carbone organique ($K_{oc} = 7-14$) est faible : c'est pourquoi l'infiltration est un processus important dans la plupart des sols.

Eau : peut se retrouver dans les eaux de surface par ruissellement (forte solubilité de 38E4 mg/L). Peut être transporté par des particules argileuses.

Bioconcentration : valeur expérimentale du FBC (Facteur de BioConcentration) de l'ordre de 0,37-0,48.

Bioconcentration très faible dans les organismes aquatiques (algues, coquillages, poissons...).

Hydrolyse et biodégradation sont les processus principaux de dégradation de cette molécule : ces processus sont mal connus

Mévinphos (7786-34-7)

O-deméthyl mévinphos

2. Dégradation dans l'eau par hydrolyse : processus majeur

O-deméthyl mévinphos : produit majeur

Acide acétique

Acétone (75-07-0)

Nature du risque	Voies d'exposition	Cibles toxicologiques
Non cancérigène	Inhalation	Système respiratoire(irritation)
	Contact cutanéomuqueux	Yeux et peau

Devenir environnemental :

De l'eau à l'air : très volatile (constante d'Henry)

Des sols sec et humide à l'air : volatile (constante d'Henry et pression de vapeur saturante)

Sol : faible adsorption sur les matières particulaires. Le coefficient de partage du carbone organique ($K_{oc} = 1$) est faible : c'est pourquoi l'infiltration est un processus important dans la plupart des sols.

Eau : peut se retrouver dans les eaux de surface par ruissellement (forte solubilité).

Bioconcentration : valeur expérimentale du FBC (Facteur de BioConcentration) de l'ordre de 1. Bioconcentration très faible dans les organismes aquatiques (algues, coquillages, poissons...).

2.1 Biodégradation dans le sol et l'eau : processus majeur dans le sol (dans l'eau, la volatilisation l'emporte)

2.2 Dégradation par photolyse

3. Dégradation dans l'eau par photolyse : processus mineur

O-deméthyl mévinphos

Méthyl acetoacetate (105-45-3)

Un composé non identifié

Parathion méthyl (298-00-0)

Nature du risque	Voies d'exposition	Cibles toxicologiques
Non cancérigène	Ingestion	Système neurologique (inhibition de l'ACHé)
Cancérigène ? (aucune étude réalisée)	Contact cutanéomuqueux	Systèmes circulatoire et respiratoire
	Inhalation	

Devenir environnemental :

De l'eau à l'air : peu volatile (faible constante d'Henry)

Des sols sec et humide à l'air : peu volatile (constante d'Henry et pression de vapeur saturante)

Sol : forte adsorption sur les matières particulaires. Le coefficient de partage du carbone organique ($K_{oc} = 366-1516$) est élevé : c'est pourquoi l'infiltration n'est pas un processus envisageable dans la plupart des sols (faible mobilité).

Eau : peut se retrouver dans les eaux de surface par ruissellement par transport sur les particules (solubilité de 55 mg/L).

Bioconcentration : valeur expérimentale du FBC (Facteur de BioConcentration) de l'ordre de 8,3-959. Bioconcentration de faible à forte dans les organismes aquatiques (algues, coquillages, poissons...). Improbable bioaccumulation ou biomagnification du fait des propriétés physiques, chimiques ou biologiques : métabolisation de cette molécule dans les organismes vivants.

1. Biodégradation et hydrolyse dans le sol : processus majeurs

Aminométhyl parathion

Acide O-méthyl-O'-p-nitrophénylthiophosphorique

p-nitrophénol (100-02-7)

Nature du risque	Voies d'exposition	Cibles toxicologiques
Non cancérigène	Contact cutanéomuqueux	Yeux et peau
Cancérigène ? (aucune étude réalisée)	Inhalation	Système respiratoire
	Ingestion d'eau contaminée (Ingestion via la chaîne alimentaire?)	

Parathion méthyl (298-00-0)

Devenir environnemental

De l'eau à l'air : peu volatile (faible constante d'Henry)

Des sols sec et humide à l'air : peu volatile (constante d'Henry et pression de vapeur saturante)

Sol : faible adsorption sur les matières particulaires, plus forte sur celles organiques ou humiques. Le coefficient de partage du carbone organique ($K_{oc} = 2,06-2,42$) est faible : c'est pourquoi l'infiltration est pas un processus envisageable dans la plupart des sols (forte mobilité). Par contre, une fois adsorbé, sa désadsorption est insignifiante.

Eau : peut se retrouver dans les eaux de surface par ruissellement, ainsi que transporter sur les particules organiques et humiques.

Bioconcentration : valeur expérimentale du FBC (Facteur de BioConcentration) de l'ordre de 30-180.

Bioconcentration de faible à modérée dans les organismes aquatiques (algues, coquillages, poissons...). Aucune bioaccumulation attendue dans les organismes aquatiques et terrestres. $\log K_{ow} = 1.91$.

1.1. Biodégradation dans le sol : processus majeur

4-nitro-1,2-dihydroxybenzene ou 4-nitrocatechol (3316-09-4)

γ -hydroxymuconic semialdéhyde

1,4-dihydroxybenzene ou hydroquinone (123-31-9)

1.2. Dégradation dans l'eau par photolyse : processus majeur

1,4-dihydroxybenzene ou hydroquinone (123-31-9)

Nature du risque	Voies d'exposition	Cibles toxicologiques
Non cancérigène	Contact cutanéomuqueux	Yeux et peau
Cancérigène ? (aucune étude réalisée)	Inhalation Ingestion	Système respiratoire

Devenir environnemental :

De l'eau à l'air : peu volatile (faible constante d'Henry)

Des sols sec et humide à l'air : peu volatile (constante d'Henry et pression de vapeur saturante)

Sol : faible adsorption sur les matières particulaires minérales. Le coefficient de partage du carbone organique ($K_{oc} = 9-50$) est faible : c'est pourquoi l'infiltration est un processus important dans la plupart des sols (forte mobilité).

Eau : peut se retrouver dans les eaux de surface par ruissellement (grande solubilité).

Bioconcentration : valeur expérimentale du FBC (Facteur de BioConcentration) de l'ordre de 40. Pas de bioconcentration dans les organismes aquatiques (algues, coquillages, poissons...).

Un processus de biodégradation est possible, vérifié notamment en culture pure : formation de 1,4-benzoquinone ; de 2-hydroxy-1,4-benzoquinone ; d'acide beta-ketoalipique

Des processus d'hydrolyse ou de photolyse (formation de peroxyde d'hydrogène) sont aussi possibles.

1,4-benzoquinone (106-51-4)

Nature du risque	Voies d'exposition	Cibles toxicologiques
Non cancérigène	Contact cutanéomuqueux Inhalation	Yeux et peau Système respiratoire

Devenir environnemental :

De l'eau à l'air : peu volatile

Des sols sec et humide à l'air : volatile (constante d'Henry et pression de vapeur saturante)

Sol : faible adsorption sur les matières particulaires minérales. Le coefficient de partage du carbone organique ($K_{oc} = 30$) est faible : c'est pourquoi l'infiltration est un processus important dans la plupart des sols (forte mobilité).

Eau : peut se retrouver dans les eaux de surface par ruissellement (grande solubilité).

Bioconcentration : valeur expérimentale du FBC (Facteur de BioConcentration) de l'ordre de 0,84.

Bioconcentration très faible dans les organismes aquatiques (algues, coquillages, poissons...).

Un processus de biodégradation est certain, identique à celui observable dans le sol ; toutefois, les métabolites produits ne sont pas identifiés, exception faite du 2-hydroxy-1,4-benzoquinone. Un processus de photolyse est aussi envisageable.

1.3. Biodégradation dans l'eau : processus considéré comme majeur ou mineur suivant les auteurs (nécessite un temps de mise en place)

4-nitro-1,2-dihydroxybenzene ou 4-nitrocatechol (3316-09-4)

γ -hydroxymuconic semialdéhyde

Parathion méthyl (298-00-0)

1,4-dihydroxybenzene ou hydroquinone (123-31-9)

2. Dégradation dans l'eau par hydrolyse et biodégradation : processus majeurs

Aminométhyl parathion

Acide O-méthyl-O'-p-nitrophénylthiophosphorique

p-nitrophénol (100-02-7)

p-aminophénol ou 4-aminophénol (123-30-8)

Nature du risque	Voies d'exposition	Cibles toxicologiques
Non cancérigène	Contact cutanéomuqueux Inhalation	Yeux et peau Système respiratoire

Devenir environnemental :

De l'eau à l'air : peu volatile (faible constante d'Henry)

Des sols sec et humide à l'air : peu volatile (constante d'Henry et pression de vapeur saturante)

Sol : faible adsorption sur les matières particulaires minérales, plus forte sur celles organiques ou humiques. Le coefficient de partage du carbone organique ($K_{oc} = 25$) est faible : c'est pourquoi l'infiltration est un processus important dans la plupart des sols (forte mobilité).

Eau : peut se retrouver dans les eaux de surface par ruissellement, ainsi que transporter sur des particules organiques et humiques (forte solubilité de 16 000 mg/L).

Bioconcentration : valeur expérimentale du FBC (Facteur de BioConcentration) de l'ordre de 1. Bioconcentration faible dans les organismes aquatiques (algues, coquillages, poissons...).

Biodégradation et photolyse sont les processus principaux de dégradation de cette molécule dans l'eau (biodégradation importante dans les sols) ; toutefois, ces processus sont mal connus. Les seules données disponibles sont celles fournies en Figure 10. Molécule faiblement hydrolysable.

3. Dégradation dans l'eau par photolyse : processus mineur

Acide O-méthyl-O'-p-nitrophénylthiophosphorique

p-nitrophénol (100-02-7)

Paraoxon méthyl

Isophenphos (25311-71-1)

Nature du risque	Voies d'exposition	Cibles toxicologiques
Non cancérigène	Contact cutanéomuqueux Inhalation	Yeux et peau Système respiratoire

Devenir environnemental :

De l'eau à l'air : peu volatile (faible constante d'Henry)

Du sol humide à l'air : volatile mais processus lent (constante d'Henry)

Du sol sec à l'air : peu volatile (pression de vapeur saturante)

Sol : s'adsorbe sur les matières particulaires qui, en présence d'eau, permettent son transport. Le coefficient de partage du carbone organique ($K_{oc} = 633-1474$) est fort : c'est pourquoi l'infiltration est un processus mineur dans la plupart des sols.

Eau : peut se retrouver dans les eaux de surface par ruissellement, transporté par les matières particulaires (faible solubilité de 22,1 mg/L).

Bioconcentration : valeur expérimentale du FBC (Facteur de BioConcentration) de l'ordre de 95-277.

Bioconcentration forte. Peut avoir une signification sur les invertébrés aquatiques et les poissons. Aucune information sur la bioamplification dans les chaînes trophiques aquatique ou terrestre

1. Dégradation dans l'eau par hydrolyse : relativement stable, processus long

Isophenphos oxon (31120-85-1) : produit majeur

Isophenphos oxon cyclique : deuxième produit majeur

Isopropyl salicylate : produit mineur

N-isopropyl salicylamide : produit mineur

Isophenphos cyclique : produit mineur

2. Dégradation dans l'eau par photolyse : relativement stable, processus long

3. Dégradation dans le sol par photolyse : relativement stable, processus long

Isophenphos oxon (31120-85-1) : produit majeur

Des-N-isopropyl isophenphos : produit mineur

Des-N-isopropyl isophenphos oxon : produit mineur

Des-N-isopropyl isophenphos cyclique : produit mineur

Isopropyl salicylate : produit mineur

Autres : phénols

4. Biodégradation dans l'eau et le sol : faisant suite aux réaction d'hydrolyse et de photolyse

Ométhoate (111302-6)

Nature du risque	Voies d'exposition	Cibles toxicologiques
Non cancérigène	Contact cutanéomuqueux	Yeux et peau
	Inhalation	Système respiratoire

Devenir environnemental :

De l'eau à l'air : peu volatile (faible constante d'Henry)

Des sols sec et humide à l'air : peu volatile (constante d'Henry et pression de vapeur saturante)

Sol : faible adsorption sur les matières particulaires. Le coefficient de partage du carbone organique ($K_{oc} = 78$) est faible : c'est pourquoi l'infiltration est un processus majeur dans la plupart des sols.

Eau : peut se retrouver dans les eaux de surface par ruissellement.

Bioconcentration : valeur expérimentale du FBC (Facteur de BioConcentration) de l'ordre de 3,2.

Bioconcentration faible. Faible signification sur les invertébrés aquatiques et les poissons. Aucune information sur la bioamplification dans les chaînes trophiques aquatique ou terrestre

1. Biodégradation dans le sol : processus rapide qui aboutit à la formation de CO_2 en grande partie

Acide (Phosphonothio)acétique : produit majeur**O-Méthyl S-méthylcarbamoylméthyl hydrogène phosphorothioate : produit majeur****2-Mercapto-N-méthylacétamide****N, N'-Diméthyl-2,2'-dithiodi(acétamide) : produit majeur****Acide 2-(Méthylcarbamoylméthylthio)acétique : produit majeur****N-Méthyl-2-méthylsulphinylacétamide****N-Méthyl-2-méthylsulphonylacétamide****N,N'-Diméthyl(thio-oxamide)****N,N'-Diméthylloxamide****Acide N-Méthylloxamique****Diméthyl hydrogène phosphate**

Les produits de dégradation ont un faible potentiel d'infiltration

2. Dégradation dans l'eau par hydrolyse

Dichlorvos (62-73-7)

Nature du risque	Voies d'exposition	Cibles toxicologiques
Non cancérigène	Contact cutanéomuqueux	Yeux et peau
	Inhalation	Système respiratoire
	Ingestion (voie mineure)	

Devenir environnemental :

De l'eau à l'air : peu volatile (faible constante d'Henry)

Des sols sec et humide à l'air : peu volatile (constante d'Henry et pression de vapeur saturante)

Sol : faible adsorption sur les matières particulaires. Le coefficient de partage du carbone organique ($K_{oc} = 48$) est faible : c'est pourquoi l'infiltration est un processus majeur dans la plupart des sols (grande solubilité de 5 g/L).

Eau : peut se retrouver dans les eaux de surface par ruissellement.

Bioconcentration : valeur expérimentale du FBC (Facteur de BioConcentration) inférieure à 0,5 pour les carpes.

Bioconcentration faible. Faible signification sur les invertébrés aquatiques et les poissons. Pas de bioamplification ou de bioaccumulation dans les chaînes trophiques aquatique ou terrestre

1. Biodégradation dans le sol et dans l'eau : processus majeur

Dichloroéthanol (598-38-9)**Acide diméthylphosphorique****Diméthylphosphate (813-78-5)****Ethyl dichloroacétate (535-15-9)****Acide dichloroacétique (79-43-6)**

Nature du risque	Voies d'exposition	Cibles toxicologiques
Non cancérigène	Ingestion	Yeux et peau
Cancérigène ?	Inhalation	Système respiratoire
	Contact cutanéomuqueux	Système digestif

Dichlorvos (62-73-7)

Devenir environnemental :

De l'eau à l'air : peu volatile (faible constante d'Henry)

Des sols sec et humide à l'air : peu volatile (constante d'Henry et pression de vapeur saturante)

Sol : faible adsorption sur les matières particulaires. Le coefficient de partage du carbone organique ($K_{oc} = 75$) est faible : c'est pourquoi l'infiltration est un processus majeur dans la plupart des sols

Eau : peut se retrouver dans les eaux de surface par ruissellement.

Bioconcentration : valeur expérimentale du FBC (Facteur de BioConcentration) de l'ordre de 3. Bioconcentration faible. Faible signification sur les invertébrés aquatiques et les poissons. Aucune données sur la bioaccumulation dans les chaînes trophiques aquatique ou terrestre

1.1. Biodégradation dans l'eau et le sol : processus majeur

Acide acétique

1.2. Dégradation dans l'eau par photolyse : processus mineur

2. Dégradation dans l'eau par hydrolyse : processus majeur

Acide dichloroacétique (79-43-6)

Dichloroacétaldéhyde (79-02-7)

Nature du risque	Voies d'exposition	Cibles toxicologiques
Non cancérigène	Contact cutanéomuqueux Inhalation Ingestion	Yeux et peau Système respiratoire Système digestif

Devenir environnemental :

De l'eau à l'air : très volatile (constante d'Henry)

Des sols sec et humide à l'air : très volatile (constante d'Henry et pression de vapeur saturante)

Sol : faible adsorption sur les matières particulaires. Le coefficient de partage du carbone organique ($K_{oc} = 4,3$) est faible : c'est pourquoi l'infiltration est un processus majeur dans la plupart des sols (grande solubilité de 5 g/L).

Eau : peut se retrouver dans les eaux de surface par ruissellement.

Bioconcentration : valeur expérimentale du FBC (Facteur de BioConcentration) de l'ordre de 3,2. Bioconcentration faible. Faible signification sur les invertébrés aquatiques et les poissons. Aucune données sur la bioaccumulation dans les chaînes trophiques aquatique ou terrestre

2.1 Dégradation dans l'eau par hydrolyse : processus majeur

Acétaldéhyde (75-07-0)

Nature du risque	Voies d'exposition	Cibles toxicologiques
Non cancérigène	Inhalation	Système respiratoire
Cancérigène ?	Ingestion	Système cardio-vasculaire

Devenir environnemental :

De l'eau à l'air : très volatile (constante d'Henry)

Des sols sec et humide à l'air : très volatile (constante d'Henry et pression de vapeur saturante)

Sol : faible adsorption sur les matières particulaires. Le coefficient de partage du carbone organique ($K_{oc} = 1$) est faible : c'est pourquoi l'infiltration est un processus majeur dans la plupart des sols (grande solubilité de 1E-9 g/L).

Eau : peut se retrouver dans les eaux de surface par ruissellement.

Bioconcentration : valeur expérimentale du FBC (Facteur de BioConcentration) de l'ordre de 3. Bioconcentration faible. Faible signification sur les invertébrés aquatiques et les poissons. Aucune données sur la bioaccumulation dans les chaînes trophiques aquatique ou terrestre

2.1.1 Biodégradation dans le sol et dans l'eau : processus majeur

2.1.2 Dégradation par photolyse

2.2. Dégradation par photolyse : processus mineur

Pyrimicarbe (23103-98-2)

Nature du risque	Voies d'exposition	Cibles toxicologiques
Non cancérigène	Contact cutanéomuqueux Inhalation Ingestion	Yeux et peau Système respiratoire Système digestif

Devenir environnemental :

De l'eau à l'air : peu volatile (faible constante d'Henry)

Sol : faible mobilité dans le sol. Solubilité de l'ordre de 2,7 g/L à 25 °C

1. Biodégradation et hydrolyse dans le sol

2-diméthylamino-5,6-diméthyl-4-hydrozypyrimidine (produit majeur)

2-méthylamino-5,6-diméthyl-4-pyrimidinyl-diméthylcarbamate (produit majeur)

2-méthylamino-5,6-diméthyl-4-hydroxypyrimidine (produit majeur)

N-méthyl-N-formyl pyrimicarbe (produit mineur)

2-amino-5,6-diméthyl-4-pyrimidinyl-diméthylcarbamate (produit mineur)

2-amino-5,6-diméthyl-4-hydroxypyrimidine (produit mineur)

2. Dégradation par photolyse dans le sol

2-diméthylamino-5,6-diméthyl-4-hydrozypyrimidine

3. Dégradation par photolyse dans l'eau

2-diméthylamino-5,6-diméthyl-4-hydrozypyrimidine

2-méthylamino-5,6-diméthyl-4-hydroxypyrimidine

N-méthyl-N-formyl pyrimicarbe

2-amino-5,6-diméthyl-4-pyrimidinyl-diméthylcarbamate

2-amino-5,6-diméthyl-4-hydroxypyrimidine

1,1-diméthylguanidine

1-méthylguanidine

Guanidine (produit très mineur)

Carbofuran (1563-66-2)

Nature du risque	Voies d'exposition	Cibles toxicologiques
Non cancérigène	Contact cutanéomuqueux Inhalation Ingestion	Yeux et peau Système respiratoire Système digestif

Devenir environnemental

De l'eau à l'air : faible (constante d'Henry)

Des sols sec et humide à l'air : peu volatile (constante d'Henry et pression de vapeur saturante)

Sol : faible adsorption sur les matières particulaires. Le coefficient de partage du carbone organique (K_{oc} de 0 à 160) justifie que l'infiltration soit un processus majeur dans la plupart des sols (solubilité de 320 mg/L à 20 °C).

Eau : peut se retrouver dans les eaux de surface par ruissellement.

Bioconcentration : valeur expérimentale du FBC (Facteur de BioConcentration) de l'ordre de 24. Bioconcentration faible. Faible signification sur les invertébrés aquatiques et les poissons. Aucune données sur la bioaccumulation dans les chaînes trophiques aquatique ou terrestre

1. Biodégradation dans le sol : aboutit à la formation de CO₂

Carbofuran phénol (1563-38-8)

3-keto-carbofuran (16655-82-6)

3-keto-carbofuran phénol

3-hydroxycarbofuran : composé retrouvé ou non suivant les études

2. Hydrolyse dans l'eau : processus majeur (suivi d'une biodégradation)

Carbofuran phénol (1563-38-8)

Acide N-méthylcarbamique : dégradé rapidement

3-keto-carbofuran : produit majeur (16655-82-6)

3-hydroxycarbofuran phénol

3-hydroxycarbofuran

N-hydroxyméthylcarbofuran

3. Photolyse dans l'eau : processus majeur (suivi d'une biodégradation)

2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-4,7-diol

Carbendazine (10605-21-7)

Nature du risque	Voies d'exposition	Cibles toxicologiques
Non cancérigène	Contact cutanéomuqueux Inhalation Ingestion (voie prépondérante)	Yeux et peau Système respiratoire Système digestif

Devenir environnemental :

De l'eau à l'air : faible (constante d'Henry)

Sol : très forte adsorption sur les matières particulaires. Composé très peu mobile dans le sol : peu de ruissellement (solubilité de 8 ppm à pH=7).

Eau : peu présent dans les eaux de surface.

Bioconcentration : valeur expérimentale du FBC (Facteur de BioConcentration) de l'ordre de 23 à 27 pour les poissons. Bioconcentration faible. Faible signification sur les invertébrés aquatiques et les poissons. Aucune données sur la bioaccumulation dans les chaînes trophiques aquatique ou terrestre

1. Biodégradation dans le sol :

2-aminobenzimidazole

2. Hydrolyse dans le sol

3. Photolyse dans le sol : processus mineur

guanine

carbométhoxyguanine

carbométhoxyurea

Thiophanate méthyl (23564-05-8)

Nature du risque	Voies d'exposition	Cibles toxicologiques
Non cancérigène	Contact cutanéomuqueux	Yeux et peau
	Inhalation	Système respiratoire
	Ingestion (voie mineure)	Système digestif

Devenir environnemental :

De l'eau à l'air : faible (constante d'Henry)

Des sols sec et humide à l'air : peu volatile (constante d'Henry et pression de vapeur saturante)

Sol : faible adsorption sur les matières particulaires. Le coefficient de partage du carbone organique ($K_{oc} = 137$) justifie que l'infiltration soit un processus majeur dans la plupart des sols (solubilité de 26,6 mg/L à 20 °C).

Eau : peut se retrouver dans les eaux de surface par ruissellement.

Bioconcentration : valeur expérimentale du FBC (Facteur de BioConcentration) de l'ordre de 2,4 pour les poissons. Bioconcentration très faible. Faible signification sur les invertébrés aquatiques et les poissons. Aucune données sur la bioaccumulation dans les chaînes trophiques aquatique ou terrestre

1. Biodégradation dans le sol :

Diméthyl-4,4'-O-phénylèneallophanate : composé rapidement dégradé **Méthyl 2-benzimidazolecarbamate (10605-21-7)**

2. Hydrolyse dans l'eau : processus majeur

Méthyl benzimidazol-2-yl

3. Photolyse dans l'eau : processus mineur

Annexe 4 : Vitesses de dégradation dans l'environnement (eau, sol) issues de la bibliographie existante (mai 2003)

Substance	Vitesse de dégradation dans le sol			Vitesse de dégradation dans l'eau			
	DT 50	Protocole expérimental	Source	Classification de dégradabilité dans le sol (FAO) [*]	DT 50	Protocole expérimental	Source
Heptenophos	-	-	-	-	-	-	-
Parathion méthyl	10-60 j 1-30 j		FAO [1] Exttoxnet [2]	Assez facilement à facilement dégradable	8-38 j		Exttoxnet [3]
p-aminophénol	-	-	-	-	33-68 j		Agritox [4]
p-nitrophénol	1-3 j 14 j	Aérobic Anaérobic	Exttoxnet	Facilement dégradable	1-2 j 13-21 j	Eau douce Eau de mer Plus eau de mer	Exttoxnet
1,4-benzoquinone	-	-	-	-	-		-
hydroquinone	-	-	-	-	-		-
Chlorfenvinphos	10-45 j		FAO [1]	Assez facilement à facilement dégradable	388-483 j	pH6-pH8 20 °C	FAO [1]
	> 30 j		Agritox [5]		80-170 j	pH8-pH6 20-30 °C	ATSDR
Acéphate	3-6 j	Suivant le type de sol	Exttoxnet [6]	Facilement dégradable	60-710 h	pH9-pH13	Agritox [7]
Méthamidophos	2-12 j		Exttoxnet [8]	Facilement dégradable	3-27-309 j	pH5-pH7-pH9 pH5 lumière du jour à 25 °C	Agritox [10]
	2-15 j		Agritox [9]		20 j		
Mévinphos	2-3 j		Exttoxnet [11]	Facilement dégradable	1,4 h 3-35-120 j	pH11 pH9-pH7-pH6	Exttoxnet [14]
	1-12 j	Aérobic/anaérobic	US EPA [12] FAO [11]		16-27 j		FAO [1]
	1 j		Agritox [13]				
	2-3 j						
Méthyl acétoacétate	-	-	-	-	-		-
Isophenphos	30-300j 150 j	moyen	Exttoxnet [11]	Faiblement dégradable	52 h 263-525j	pH11 pH2-pH7	Exttoxnet

Substance	Vitesse de dégradation dans le sol			Vitesse de dégradation dans l'eau			
	DT 50	Protocole expérimental	Source	Classification de dégradabilité dans le sol (FAO) [*]	DT 50	Protocole expérimental	Source
Ométhoate	59-127j		Agritox [15]		30 j	37°C, pH3	Agritox [15]
	3,8-25 j		WHO [16]	Facilement à assez facilement dégradable	0,3 j 32,5 j 62 j	pH 9 21°C pH 6 23°C pH 2 25°C	WHO [16]
Dichlorvos	1,5-17 j		Spectrum laboratory	Facilement dégradable	4 j	Très variable entre pH4 et pH9	Spectrum laboratory Agritox [17]
Ac. diméthylphosphorique	-	-	-	-	-	-	-
Diméthylphosphate	-	-	-	-	-	-	-
Ac. dichloroacétique	-	-	-	-	-	-	-
Dichloroacétaldéhyde	-	-	-	-	-	-	-
Dichloroéthanol	-	-	-	-	-	-	-
Pyrimicarbe	7-234 j		IAO [18]	?			
N-méthyl-N-formyl pyrimicarbe	35 j	α isomer β isomer	WHO/FAO [1]				
	150 j		Agritox [19]				
	2-20 j						
Méthyl guanidine	-	-	-	-	-	-	-
Guanidine	-	-	-	-	-	-	-
Carbofuran	30-117j 3-60 j		FAO [1] Exttoxnet [20]	?	1-8,2-690 semaines	pH8-pH7-pH6 à 25 °C	Exttoxnet [20]
Carbendazime	18-90 j		Agritox [21]				
	8-32 j		US EPA [22]	?	2-25 mois		US EPA [22]
Thiophanate méthyl	30-150j		Agritox [23]				
	10-15 j		FAO [1]	Facilement dégradable	stable	25°C, pH7	Agritox [25]
Glyphosate	7 j 1-174 j		Agritox [24] US EPA	?	28 j		US EPA

Substance	Vitesse de dégradation dans le sol		Vitesse de dégradation dans l'eau				
	DT 50	Protocole expérimental	Source	Classification de dégradabilité dans le sol (FAO) [*]	DT 50	Protocole expérimental	Source
	1-174 j		Extoxnet ^[11] Agritox ^[27]		12 j-10 semaines >30 j	25°C, pH5-9	Extoxnet ^[26] Agritox ^[27]
	14->111j						

[*] : d'après Assessing soil contamination A reference manual, FAO Pesticide disposal series 8, editing, design, graphics and desktop publishing Editorial Group FAO Information Division, Rome 2000.

- [1] La plupart des informations issues de la FOA ont pour sources soit U.S. National Library of Medicine, Hazardous Substances Databank, 1995 soit Oregon State University, Extension Toxicology Network (database), 1995 soit British Crop Protection Council. The Pesticide Manual, various editions.
- [2] D'après Wauchope, R. D., Buttler, T. M., Hornsby A. G., Augustijn-Beckers, P. W. M. and Burt, J. P. SCS/ARS/CES Pesticide properties database for environmental decisionmaking. Rev. Environ. Contam. Toxicol. 123: 1-157, 1992.5-20
- [3] D'après Howard, P. H., Ed. Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. Vol 3: Pesticides. Lewis Publishers, Chelsea, MI, 1991.5-13
- [4] D'après Pesticide manual, dernière mise à jour de Agritox le 06/12/96
- [5] Données SIRIS, dernière mise à jour de Agritox le 05/12/96
- [6] D'après Agrochemical Chemicals, 1982
- [7] Agrochemical Handbook, dernière mise à jour de Agritox le 21/09/02
- [8] D'après U.S. Environmental Protection Agency. 1989. Pesticide Environmental Fate One Line Summary: Methamidophos. U.S. EPA Environmental Fate and Effects Division. Washington, DC.
- [9] D'après Wauchope, dernière mise à jour de Agritox le 13/10/00
- [10] D'après Bayer France, dernière mise à jour de Agritox le 13/10/00
- [11] D'après Wauchope, R. D., Buttler, T. M., Hornsby A. G., Augustijn-Beckers, P. W. M. and Burt, J. P. SCS/ARS/CES Pesticide properties database for environmental decisionmaking. Rev. Environ. Contam. Toxicol. 123: 1-157, 1992.5-20
- [12] D'après U.S. E.P.A. Prevention, pesticides and toxic substances, sept 1994
- [13] D'après Wauchope, dernière mise à jour de Agritox, le 30/03/97
- [14] D'après U.S. Public Health Service. Hazardous Substance Data Bank. Washington, DC, 1995.5-9
- [15] Dernière mise à jour Agritox le 17/07/94
- [16] D'après Bayer (rapport non publié), 1975
- [17] PM 1996, dernière mise à jour de Agritox le 06/08/01
- [18] D'après Data on pesticides in current use in Denmark, avril 1997
- [19] D'après des données SIRIS, dernière mise à jour Agritox le 05/09/89
- [20] Howard, P. H. Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals: Pesticides . Lewis Publishers, Chelsea, MI, 1991.3-15
- [21] Dernière mise à jour de Agritox le 03/04/01
- [22] D'après Gupta, V.K. & Sharma, S.D. (1989) Degradation of carbendazim in soil by microorganisms. *Indian J. Agric. Sci.*, 59, 21-24.
- [23] Données SIRIS, dernière mise à jour Agritox le 03/04/01
- [24] Dernière mise à jour Agritox le 06/08/01
- [25] D'après US EPA. Pesticides Fact Handbook, 1978
- [26] U.S. Environmental Protection Agency. Pesticide tolerance for glyphosate. Fed. Regist. 57: 8739 40, 1992.10-98
- [27] D'après l'Union Européenne, dernière mise à jour Agritox le 06/08/01

Annexe 5 : Demande d'autorisation de mise sur le marché

Depuis la loi du 2 novembre 1943, les produits phytosanitaires énumérés dans l'article 1^{er} modifié par la loi n°72-1139 du 2 décembre 1972 et l'article 11 de la loi n°79-595 du 13 juillet 1979 sont soumis à autorisation de mise sur le marché. L'autorisation de mise sur le marché est accordée à une spécialité pour des usages précis par le ministère de l'agriculture pour une durée de 4 à 10 ans et renouvelable. Chacun des usages est clairement cité sur la fiche technique et sur l'emballage des produits. La procédure pour obtenir cette autorisation a été modifiée depuis le 25 juillet 1993 pour répondre à la directive 91/414 ; les nouvelles règles d'attribution de l'autorisation de mise sur le marché sont beaucoup plus exigeantes et visent à diminuer les risques dus à la toxicité chronique et à protéger l'environnement.

La nouvelle procédure a deux niveaux :

- Le niveau européen concerne les substances actives.

Depuis 1993, toute nouvelle substance active autorisée par le Comité phytosanitaire permanent est inscrite sur la liste positive, aussi appelée Annexe I. Les substances actives autorisées antérieurement à cette date et soutenues par les fabricants seront réexaminées en appliquant les nouveaux critères toxicologiques d'acceptation. Les autres substances non soutenues seront retirées du marché en 2003 et par conséquent toutes les spécialités les contenant.

- Le niveau national concerne les produits formulés ou spécialités antiparasitaires

L'autorisation de mise sur le marché est accordée par le ministre sur avis du Comité d'Homologation. Ce dernier tient compte du dossier biologique qui renseigne sur l'efficacité et la sélectivité de la spécialité mais prend aussi avis de la Commission d'Etude des Toxiques pour la gestion du risque (zones non traitées, nombre d'application, ...). C'est notamment à partir de ces données que des retraits de spécialités ont eu lieu en 2001.

La Commission d'Etude des Toxiques, renouvelée en juin 2001, est composée uniquement d'experts en toxicologie. Elle donne son avis au vu des résultats de nombreux test de toxicologie aiguë et chronique de substances et de leurs métabolites, vis à vis des applicateurs et des consommateurs mais aussi des test d'écotoxicologie sur les oiseaux, les organismes aquatiques, ainsi que d'autres organismes non cibles comme les abeilles, les vers de terre, la microflore du sol...

La Commission des Produits Antiparasitaires, rénovée en juin 2001, réunit les représentants de la société civile. Elle a un rôle consultatif. Ses 4 à 5 réunions par an débattent des sujets de fond relatifs aux produits antiparasitaires.

Annexe 6 : Effets de l'inhibition de l'Acétylcholinestérase

Système	Récepteurs	Organe ou tissus	Action	Effet clinique
Parasympathique	Muscariniques	Eil	Contraction de l'iris et du muscle ciliaire	Vision trouble, myosis
		Glandes Lacrymales, salivaires et sudoripares	Sécrétion	Larmolement, salivation, hypersudation
		Cellules à mucus des voies respiratoires et du tube digestif	Sécrétion	Rhinite, bronchorrhée, œdème pulmonaire, vomissements, diarrhée
Sympathique	Muscariniques	Bronches et tube digestif	Contraction du muscle lisse	Bronchospasme, nausées, crampes et douleurs abdominales
		Anus et vessie	Relaxation du muscle lisse sphinctérien	Incontinence fécale et urinaire
		Cœur	Dépression du nœud sinusal et augmentation de la période réfractaire au niveau du nœud auriculo-ventriculaire	Bradycardie, arythmies, bloc auriculo-ventriculaire
Jonction neuro-musculaire	Nicotiniques	Muscles squelettiques	Contraction	Fasciculations, crampes, paralysies du diaphragme et des muscles respiratoires
Système nerveux central	Nicotiniques	Cerveau	Excitation initialement puis dépression	Céphalées, malaise, confusion mentale, ataxie, tremblements, coma, convulsions, dépression des centres respiratoires, hypotension

(Source : MINTON NA, MURRAY VSG. A review of organophosphate poisoning. *Medical Toxicology*. 1988 ; 3 : 350-375)

Annexe 7 : Valeurs toxicologiques issues de la bibliographie existante (mai 2003)

Substance	Nature du risque	Valeur toxicologique chronique		Organes cibles	Espèce	Organisme	Valeur toxicologique aiguë DL50 ou CL 50
		Voie d'exposition	Valeur				
Heptenophos							
Heptenophos	NC	Ingestion			Rat (mâle) Rat (femelle)		121 mg/kg 96 mg/kg
	NC	Contact cutanéomuqueux			Rat (femelle)		2925 mg/kg
Parathion méthyl et ses produits de dégradation							
Parathion méthyl	NC	Ingestion	0,00025 mg/kg/j	Le sang Le système nerveux		ATSDR 1999	
	NC	Ingestion	0,0003 mg/kg/j	Le sang Le système nerveux	rat (mâle) lapin (male) lapin (femelle)	US EPA 1987	14 mg/kg 10 mg/kg
	NC	Inhalation			rat		0,4 mg/l/4h
p-aminophénol	NC	Contact cutanéomuqueux	0,000125 mg/kg/j	Les yeux et la peau	rat	US EPA 1987	67 mg/kg
	NC	Inhalation		Le système respiratoire			
	NC	Contact cutanéomuqueux		Les yeux et la peau			
R : il existe une DL 50 orale pour le rat de 375 mg/kg [Lewis R.J. ; 1996]							
p-nitrophénol	NC	Ingestion		Le sang et le système digestif (foie) et les reins	souris	Lewis R.J. 1996	380 mg/kg
	NC	Inhalation		Le système respiratoire			
	NC	Contact cutanéomuqueux	NOEL dermal	Les yeux et la peau	lapin	Weeks M. 1992	3 690 mg/kg

Substance	Nature du risque	Valeur toxicologique chronique		Organes cibles	Espèce	Organisme	Valeur toxicologique aiguë DL50 ou CL 50
		Voie d'exposition	Valeur				
1,4-benzoquinone	NC	Inhalation		Le système respiratoire			
	NC	Contact cutanéomuqueux		Les yeux et la peau			
<i>R : il existe une DL 50 orde pour le rat de 130 mg/kg /American Conference of Governmental Industrial Hygienists ; 1991/</i>							
Hydroquinone	NC	Ingestion	0,04 mg/kg/j		rat	US EPA 1989	320 mg/kg
	NC	Inhalation		Le système respiratoire			
	NC	Contact cutanéomuqueux	0,02 mg/kg/j	Les yeux et la peau			
Chlorfeniphos							
Chlorfeniphos	NC	Ingestion	0,0007 mg/kg/j	Effets neurologiques	chien	ATSDR 1997	> 5000 mg/L
	NC	Inhalation	-		rat	ATSDR 1997	133 mg/m3
	NC	Contact cutanéomuqueux	-	Les yeux et la peau	lapin	ATSDR 1997	400 mg/L
Acéphate et ses produits de dégradation							
Acéphate	NC	Ingestion	0,004mg/kg/j	Effet sur l'AchE, effet sur le système digestif et le système cardio-vasculaire		US EPA 1989	945 g/kg
	NC	Inhalation	-	Effet sur le système respiratoire			
	NC	Contact cutanéomuqueux	0,002mg/kg/j	Les yeux		RAIS	> 2 000 mg.kg
	C	Ingestion	0,0087(mg/kg/j) ⁻¹	Le foie		US EPA 1988	
	C	Inhalation	-				
C	Contact cutanéomuqueux	0,0174 (mg/kg/j) ⁻¹				RAIS	

Substance	Nature du risque	Valeur toxicologique chronique		Organes cibles	Espèce	Organisme	Valeur toxicologique aiguë DL50 ou CL 50
		Voie d'exposition	Valeur				
Méthamidophos	NC	Ingestion	0,00005 mg/kg/j	Inhibition de l'ACHÉ Le foie Effet sur la spermatogénèse	chien	US EPA 1987	
		Ingestion	0,001 mg/kg/j				
		Ingestion	0,004 mg/kg/j				
	NC	Inhalation			rat (mâle) rat (femelle)	Bayer France Bayer France	31,4 mg/kg 29,9 mg/kg
					rat (mâle) rat (femelle)	Bayer France Bayer France	0,162 mg/L/4h 0,0063 mg/L/4h
	NC	Contact cutanéomuqueux	0,000025 mg/kg/j	Les yeux et la peau	rat (femelle)	Hayes W.J., Jr., E.R. Laws 1991	9 mg/kg
					rat (mâle) lapin (mâle) lapin (femelle)	Bayer France Bayer France Bayer France	50-110 mg/kg 122 mg/kg 69 mg/kg
Mévinphos et ses produits de dégradation							
Mévinphos	NC	Ingestion	0,00025 (ARFD) 0,003 (CRFD)	Effet sur l'ACHÉ Le foie Les reins Glandes salivaires, lacrymales, autres glandes	rat	US EPA 1999 WHO/FAO	2,2-6,1 mg/kg
	NC	Inhalation			rat		7,3-12 mg/m3
	NC	Contact cutanéomuqueux		Les yeux et la peau	rat		>20 mg/kg

Substance	Nature du risque	Valeur toxicologique chronique		Organes cibles	Espèce	Organisme	Valeur toxicologique aiguë DL50 ou CL 50
		Voie d'exposition	Valeur				
Acétone	NC	Ingestion	0.1 mg/kg/j	Système digestif (irritant)	rat	U.S. EPA, 1986	5 800 mg/kg
		Inhalation	30 mg/m ³				
	NC	Contact cutanéomuqueux	0.083 mg/kg/j	Les yeux et la peau	lapin		20 000 mg/kg
Méthyl acétoacétate	NC	Inhalation			rat (mâle)	FAO 1996	12 mg/L/4h
					rat (femelle)	FAO 1996	60 mg/L/4h
Acide acétique	NC	Ingestion			rat		3 310 mg/kg
		Inhalation			souris		5 620 mg/L
		Contact cutanéomuqueux			lapin		1.06 g/kg
	NC	Contact cutanéomuqueux		Les yeux et la peau	lapin	Clayton G.D., Clayton F.E., 1981-1982	>10 mL/kg
					lapin (male)	FAO 1996	51 mg/kg
		Contact cutanéomuqueux			lapin (femelle)	FAO 1996	60 mg/kg
<i>R : il existe une DL 50 orale pour le rat de 3 g/kg [Budavari S. ; 1989]</i>							
Isophenphos							
Isophenphos	NC	Inhalation		Effet sur le système nerveux central et périphérique	rat	Bayer France	0.3 mg/L/4h
					rat (femelle)		0,144 mg/L/4h
	NC	Contact cutanéomuqueux		Le sang	rat		188 mg/kg
					lapin (mâle)		162 mg/kg
					lapin (femelle)		315 mg/kg

Substance	Nature du risque	Valeur toxicologique chronique		Organes cibles	Espèce	Organisme	Valeur toxicologique aiguë DL50 ou CL 50
		Voie d'exposition	Valeur				
Isophenphos oxon	NC	Inhalation			rat		0,3 mg/L/4h
	NC	Contact cutanéomuqueux		Les yeux et la peau	rat		188 mg/kg
Ométhoate							
Ométhoate	NC	Inhalation					> 1,5 mg/L/4h
	NC	Contact cutanéomuqueux		Les yeux et la peau	rat rat (femelle)	Bayer France Bayer France	700 mg/kg/ 7j 145-232 mg/kg
Dichlorvos et de ses produits de dégradation							
Dichlorvos	NC	Ingestion	0,0005 mg/kg/j	Effet sur l'ACHÉ	chien	ATSDR 1997 US EPA 1993	100 mg/kg
	NC	Inhalation	0,0005 mg/m ³	Effet sur l'ACHÉ	rat	ATSDR 1997 US EPA 1994	15 mg/m ³ /4h
	NC	Contact cutanéomuqueux	0,00025 mg/kg/j	Les yeux et la peau	rat	RAIS	70,4 mg/kg
	C	Ingestion	0,29 (mg/kg/j) ⁻¹	Pancréas, Leucémie, Index glycémique	rat (femelle)	US EPA 1989	56 mg/kg
	C	Contact cutanéomuqueux	0,58 (mg/kg/j) ⁻¹		rat (femelle)	Bayer France	0,34 mg/L/4h
Ac: diméthylphosphorique	NC	Ingestion			souris (femelle)	Casida et al 1962	1 500 mg/kg
Diméthylphosphate	NC	Ingestion			souris (femelle)	Casida et al 1962	3 000 mg/kg
Ac: dichloroacétique	NC	Ingestion			souris (femelle)	Casida et al 1962	250 mg/kg
	NC	Inhalation					
	NC	Contact cutanéomuqueux					
	NC	Contact cutanéomuqueux					
Dichloroacétaldéhyde	NC				souris (femelle)	Casida et al 1962	440 mg/L

Substance	Nature du risque	Valeur toxicologique chronique		Organes cibles	Espèce	Organisme	Valeur toxicologique aiguë DL50 ou CL 50
		Voie d'exposition	Valeur				
Acétaldéhyde	NC	Ingestion		Système cardio-vasculaire	chien	WHO, Environmental Health Criterai 167 : acetaldehyde, 1995	> 600 mg/kg
	NC	Inhalation	0.009 mg/m ³	Système respiratoire	rat	Appelman et al., 1986, 1982	24 g/m ³ /4h
	NC	Inhalation	0.39 mg/m ³	Système respiratoire	rat	Appelman et al., 1986, 1982	24 g/m ³ /4h
	C	Inhalation	0.0077 (mg/m ³) ⁻¹	Epithélium nasal	Rat (mâle)	Woutersen and Appelman, 1984	
Dichloroéthanol	NC				souris (femelle)	Casida et al 1962	890 mg/L
	NC	Ingestion			rat		3 310 mg/kg
Acide acétique	NC	Inhalation			souris		5 620 mg/L
	NC	Contact cutanéomuqueux			lapin		1.06 g/kg
	NC						
Pyrimicarbe et ses produits de dégradation							
Pyrimicarbe	NC	Ingestion	0,035 mg/kg/j		chien	The Pesticide Manual: A World Compendium 1983	100-200 mg/kg
	NC	Inhalation					
	NC	Contact cutanéomuqueux			rat	Farm Handbook 1984	>500 mg/kg
	NC	Ingestion			rat (femelle)	Lefevre et Parkinson 1974	50-100 mg/kg
N-méthyl-N-formyl pyrimicarbe	NC	Ingestion			rat (femelle)	Parkinson 1975	1 105 mg/kg
Méthyl guanidine	NC	Ingestion			rat (femelle)	Parkinson 1975	1 105 mg/kg
Guanidine	NC	Ingestion			rat (femelle)	Parkinson 1975	1 105 mg/kg

Substance	Nature du risque	Valeur toxicologique chronique		Organes cibles	Espèce	Organisme	Valeur toxicologique aiguë DL50 ou CL 50
		Voie d'exposition	Valeur				
Carbofuran							
Carbofuran	NC	Ingestion	0,005 mg/kg/j	Effet sur l'Ache, sur la reproduction	chien	US EPA 1987	19 mg/kg
	NC	Inhalation		Effet sur l'Ache	rat (mâle)	Bayer France	0,088 mg/L/4h
					rat (femelle)	Mitsubishi Chemical Industries Limited	0,048 mg/L/4h
	NC	Contact cutanéomuqueux	0,0025 mg/kg/j	Effet sur l'Ache	lapin	RAIS	10 200 mg/kg
Acide n-méthylcarbamique	NC	Ingestion			rat	Lewis, R.J., Sr and R.L. Tarkin, Eds. Registry of Toxic Effects of Chemical Substances. On line Ed. National Institute for Occupational Safety and Health. 1990	2 500 mg/kg
	NC	Contact cutanéomuqueux			souris	Lewis, R.J., Sr and R.L. Tarkin, Eds. Registry of Toxic Effects of Chemical Substances. On line Ed. National Institute for Occupational Safety and Health. 1990	10 mg/kg/semaine
Carbendazine							
Carbendazine	NC	Ingestion			rat (femelle)	Société HOECHST Française	>15 000 mg/kg
	NC	Inhalation			rat (femelle)	Société HOECHST Française	4,28 mg/L/4h
	NC	Contact cutanéomuqueux		Les yeux et la peau	rat (femelle)	Société HOECHST Française	>2 000 mg/kg

Substance	Nature du risque	Valeur toxicologique chronique		Organes cibles	Espèce	Organisme	Valeur toxicologique aiguë DL50 ou CL 50
		Voie d'exposition	Valeur				
Thiophonate méthyl							
Thiophonate méthyl	NC	Ingestion	0,08 mg/kg/j	Effets multiple	rat (mâle) rat (femelle)	US EPA 1986 US EPA 1986	7 500 mg/kg 6640 mg/kg
	NC	Inhalation			rat	US EPA 1978	1,7 mg/L/4h
	NC	Contact cutanéomuqueux	0,04 mg/kg/j	Les yeux et la peau	rat	US EPA 1978	> 10 000 mg/kg

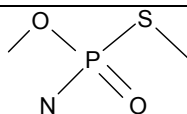
NC : Non Cancérigène

C : Cancérigène (valeur donnée : slope factor)

|

Annexe 8 : Propriétés physico-chimiques et toxicologiques des TPs cibles

METHAMIDOPHOS

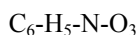
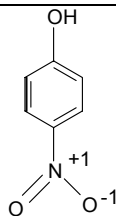


Nom de la molécule : O,S-diméthyl phosphoramidothioate

Numéro CAS : 10265-92-6

Données substances		o/n	Méthamidophos
effets cancérigènes substance organique (o) ; inorganique (i)			n o
Paramètres physico-chimiques			Méthamidophos
température de référence		Tref (°C)	2,50E+01
masse molaire		M (g/mol)	1,41E+02
pression de vapeur		P (Tref) Pa	4,71E-03
solubilité dans l'eau		S (Tref) mg/L	1,00E+06
coefficient de partage octanol/eau		log K _{ow}	-8,00E-01
coefficient de partage carbone organique/eau		log K _{oc}	5,90E-01
coefficient de partage sol/eau		Kd (l/kg)	
coefficient de diffusion dans l'air		Da (m2/h)	1,77E-02
coefficient de diffusion dans l'eau		De (m2/h)	2,11E-06
constante de Henry à Tref		Ho (Pa.m3/mol)	8,79E-05
Bioconcentration dans les végétaux			Méthamidophos
Facteur de bioconcentration	Tiges	BCF-tig poids sec	inconnu
kg/kg sec	Racines	BCF-rac poids sec	inconnu
Bioconcentration dans les poissons			Méthamidophos
Facteur de bioconcentration		L/kg	3,20E+00
Absorption cutanée			Méthamidophos
taux journalier d'absorption cutanée de sol		TAC (1/j)	inconnu
vitesse d'abs cutanée-eau		VACe (m/j)	1,00E-02

4-NITROPHENOL ou P-NITROPHENOL



Nom de la molécule : 4-nitrophénol ou p-nitrophénol

Numéro CAS : 100-02-7

Données substances		o/n	p-nitrophénol
effets cancérigènes substance organique (o) ; inorganique (i)			n o
Paramètres physico-chimiques			p-nitrophénol
température de référence		Tref (°C)	2,50E+01
masse molaire		M (g/mol)	1,39E+02
pression de vapeur		P (Tref) Pa	0,00E+00
solubilité dans l'eau		S (Tref) mg/L	1,16E+04
coefficient de partage octanol/eau		log K _{ow}	1,91E+00
coefficient de partage carbone organique/eau		log K _{oc}	2,49E+00
coefficient de partage sol/eau		Kd (l/kg)	inconnu
coefficient de diffusion dans l'air		Da (m2/h)	1,38E-02
coefficient de diffusion dans l'eau		De (m2/h)	3,08E-06
constante de Henry à Tref		Ho (Pa.m3/mol)	1,01E-01
Bioconcentration dans les végétaux			p-nitrophénol
Facteur de bioconcentration	Tiges	BCF-tig poids sec	inconnu
kg/kg sec	Racines	BCF-rac poids sec	inconnu
Bioconcentration dans les poissons			p-nitrophénol
Facteur de bioconcentration		L/kg	5,90E+00
Absorption cutanée			p-nitrophénol
taux journalier d'absorption cutanée de sol		TAC (1/j)	inconnu
vitesse d'abs cutanée-eau		VACe (m/j)	1,00E-02

Annexe 9 : Effets chroniques des TP's cibles sur la santé

METHAMIDOPHOS

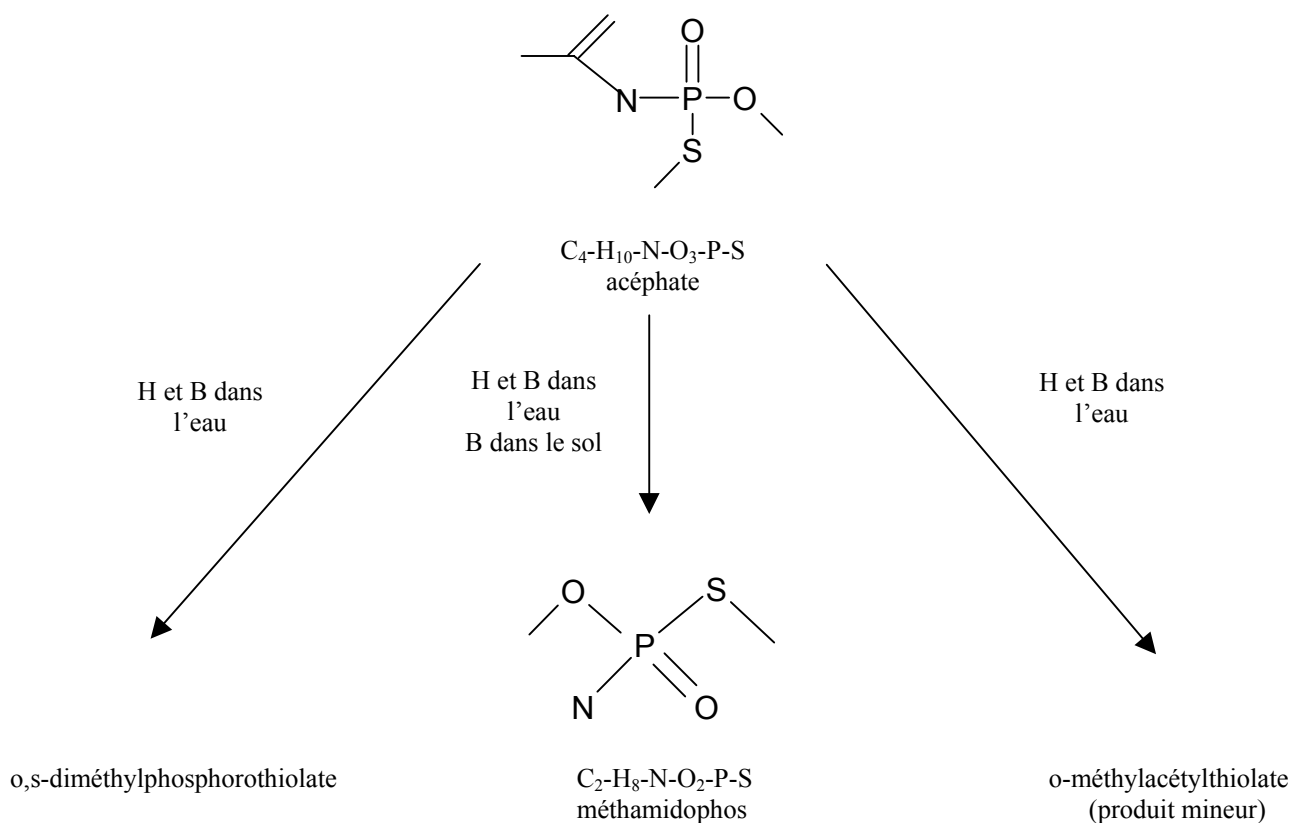
Données toxicologiques chroniques			Méthamidophos
Risques cancérogènes			Méthamidophos
	Voie orale	/(mg/kg/j)	pas de données
	Inhalation	/(mg/m3)	pas de données
	Contact cutané	/(mg/kg/j)	pas de données
Risques non cancérogènes			Méthamidophos
	Voie orale	mg/kg/j	5,00E-05
	Inhalation	mg/m3	pas de données
	Contact cutané	mg/kg/j	2,50E-05
Effets sur la reproduction			Méthamidophos
	Quelques paramètres ont pu être affectés mais à de faibles niveaux d'après les études menées sur la reproduction chez les rats témoins (IPCS, 1993)		
Effets tératogènes			Méthamidophos
	Chez les rats, durant la lactation, les embryons ont montré une inhibition de l'AchE et une perte de poids à des doses de 10 et 30 ppm respectivement. Ces effets apparaissent en conjonction avec la toxicité maternelle		
Effets mutagènes			Méthamidophos
	Il n'a pas été démontré que le méthamidophos soit un mutagène pour l'homme (IPCS, 1993)		
Effets neurotoxiques			Méthamidophos

4-NITROPHENOL ou P-NITROPHENOL

Données toxicologiques chroniques			p-nitrophénol
Risques cancérogènes			p-nitrophénol
	Voie orale	/(mg/kg/j)	pas de données
	Inhalation	/(mg/m3)	pas de données
	Contact cutané	/(mg/kg/j)	pas de données
Risques non cancérogènes			p-nitrophénol
	Voie orale	mg/kg/j	pas de données
	Inhalation	mg/m3	études insuffisantes
	Contact cutané	mg/kg/j	pas de données
Effets sur la reproduction			p-nitrophénol
	Pas d'effet suite à l'ingestion pendant 13 semaines de 140 mg/kg/j de p-nitrophénol que ce soit sur le poids des testicules, sur l'apparence histologique des testicules, des ovaires et de l'utérus des rats témoins (Hazleton, 1989)		
Effets tératogènes			p-nitrophénol
	Pas d'effet significatif après ingestion pendant 11 jours de 1000 mg/kg de p-nitrophénol sur la taille de la portée, de la mort périnatale, sur le poids du fœtus chez les rats témoins Aucune malformation externe (Kavlock, 1990)		
Effets mutagènes			p-nitrophénol
	Aucune étude disponible		
Effets neurotoxiques			p-nitrophénol
	Pas d'effet suite à l'ingestion pendant 13 semaines de 140 mg/kg/j de p-nitrophénol sur le poids du cerveau et des nerfs sciatiques chez le rat (Hazleton, 1989)		

Annexe 10 : Réactions de dégradation des substances actives aboutissant aux TPs cibles

Réactions de dégradation de l'acéphate



Légende :

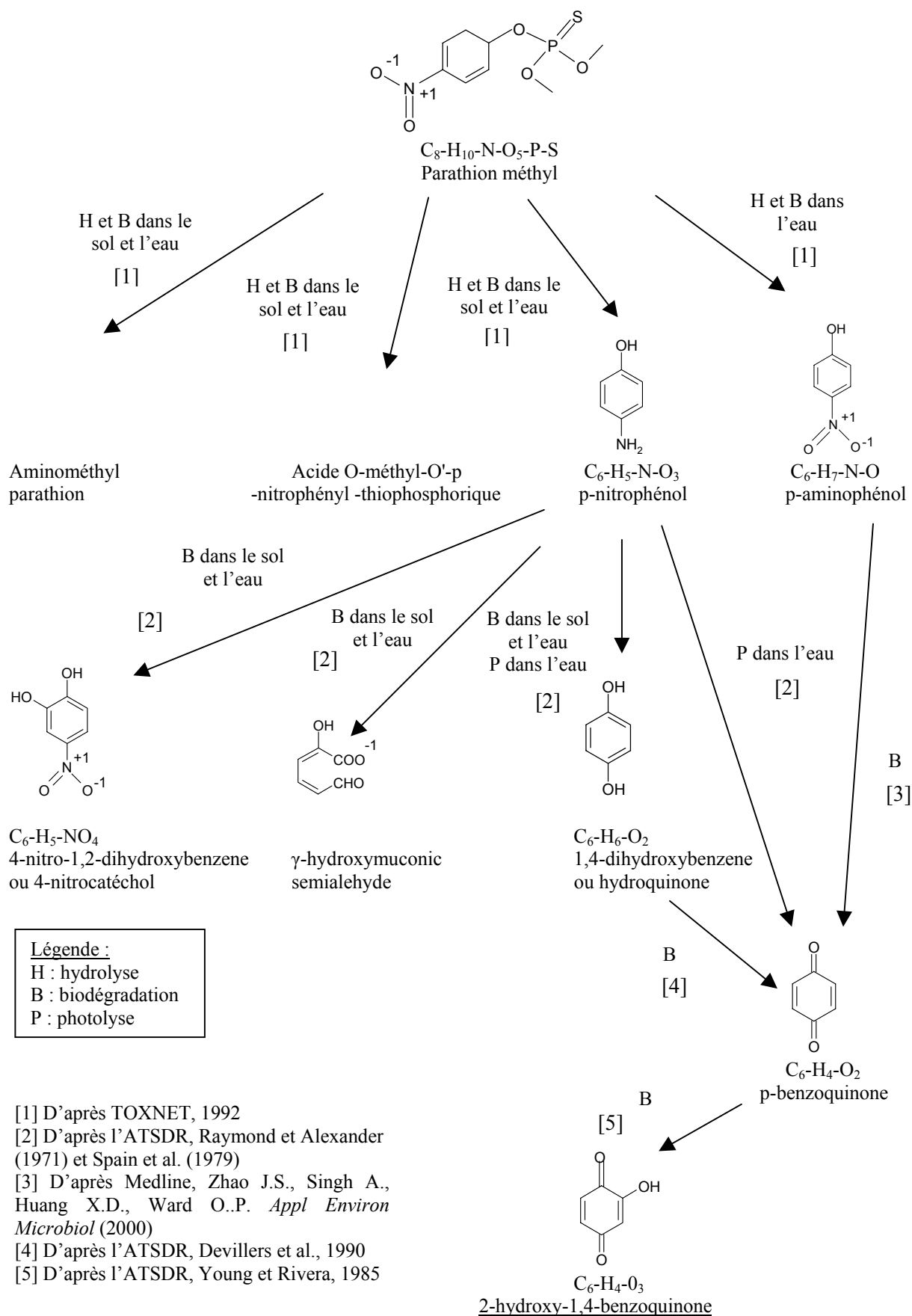
H : hydrolyse

B : biodégradation

P : photolyse

D'après TOXNET, HSDB (Hazardous Substances Data Bank), 6/15/1992
<http://toxnet.nlm.nih.gov/>

Réactions de dégradation du parathion méthyl



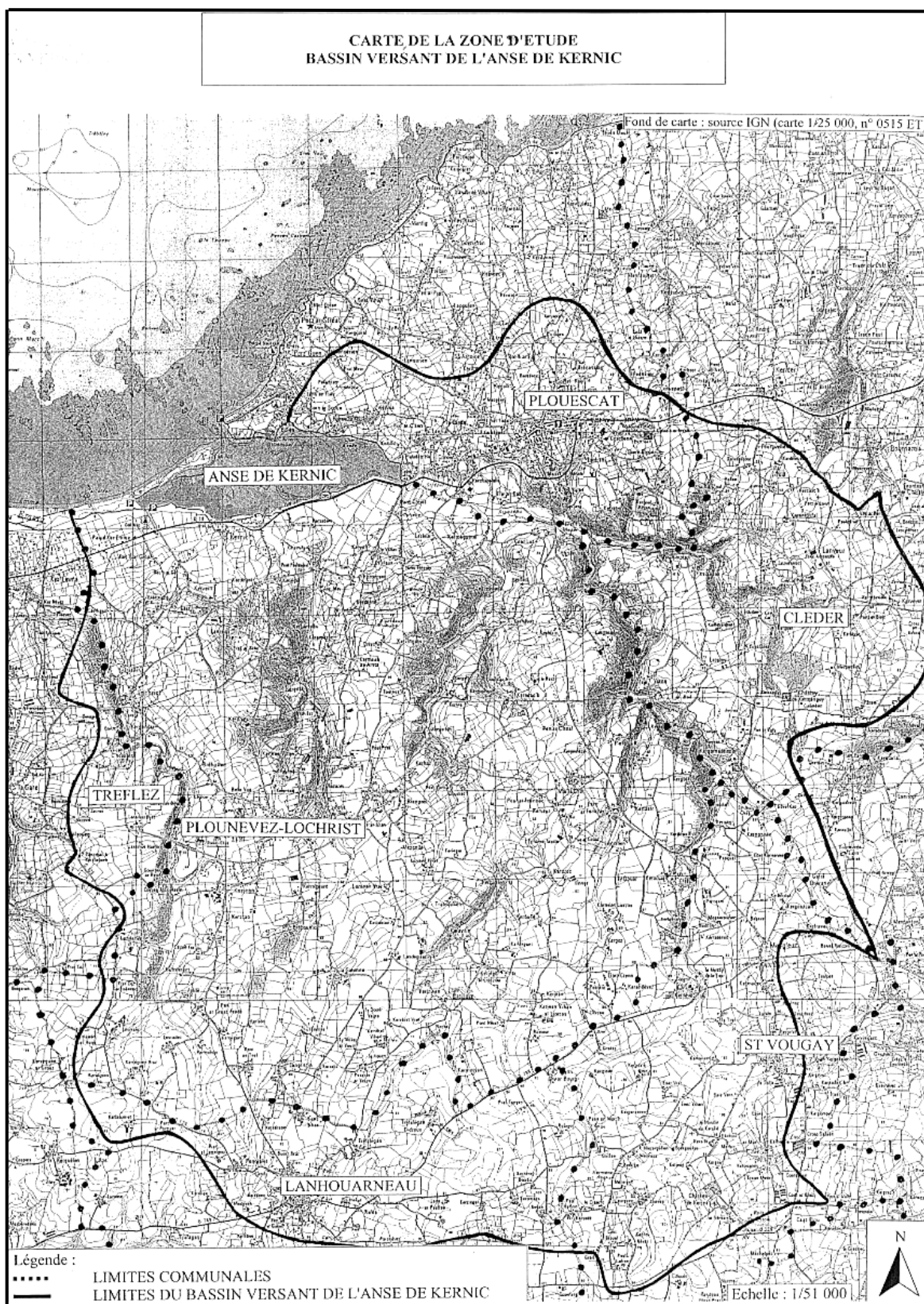
Annexe 11 : Superficie et nombre d'exploitations cultivant des légumes destinés au frais dans le Finistère

Communes	Légumes destinés au frais	
	Nombre d'exploitations	Superficies brutes (ares)
29004 BANNALEC	s	s
29005 BAYE	s	s
29008 BEUZEC-CAP-SIZUN	s	s
29010 BODILIS	3	810
29011 BOHARS	s	s
29015 BOURG-BLANC	s	s
29019 BREST	s	s
29021 BRIGNOGAN-PLAGE	13	9960
29023 CARANTEC	15	23398
29030 CLEDER	114	160376
29033 CLOITRE-PLEYBEN	s	s
29035 COAT-MEAL	s	s
29037 COMBRIT	s	s
29040 CONQUET	11	4970
29044 DINEAULT	s	s
29046 DOUARNENEZ	s	s
29047 DRENNEC	s	s
29055 FOLGOET	4	2580
29058 FOUESNANT	s	s
29059 GARLAN	6	4860
29060 GOUESNACH	s	s
29061 GOUESNOU	s	s
29062 GOUEZEC	s	s
29064 GOULVEN	12	6630
29068 GUICLAN	29	21680
29073 GUIMAEC	23	23836
29075 GUIPAVAS	s	s
29077 GUISSENY	25	21275
29078 HANVEC	3	170
29079 HENVIC	29	34842
29080 HOPITAL-CAMFROUT	s	s
29082 ILE-DE-BATZ	23	4250
29086 IRVILLAC	3	510
29091 KERLOUAN	61	58955
29093 KERNILIS	4	4652
29094 KERNOUES	6	3860
29100 LANARVILY	s	s
29101 LANDEDA	4	6450
29105 LANDIVISIAU	3	940
29108 LANDUDEC	s	s
29109 LANDUNVEZ	s	s
29110 LANGOLEN	s	s
29111 LANHOUARNEAU	26	12450
29113 LANMEUR	28	31037
29117 LANNILIS	6	5690
29119 LANRIVOARE	s	s
29124 LESNEVEN	4	2456
29125 LEUHAN	s	s
29126 LOC-BREVALAIRE	s	s
29130 LOCMARIA-PLOUZANE	s	s
29132 LOCQUENOLE	s	s
29133 LOCQUIREC	4	7790
29135 LOCTUDY	s	s
29140 LOPERHET	6	693
29143 MAHALON	s	s
29146 MELGVEN	s	s
29148 MESPAL	35	47741
29151 MORLAIX	13	11530
29159 PEUMERIT	s	s
29160 PLABENNEC	4	2006
29167 PLOGASTEL-SAINT-GERMAIN	s	s
29168 PLOGOFF	s	s
29170 PLOMELIN	s	s
29171 PLOMEUR	4	2950
29174 PLONEOUR-LANVERN	s	s
29177 PLOUARZEL	4	470
29178 PLOUDALMEZEAU	5	2777
29179 PLOUDANIEL	5	2075
29180 PLOUDIRY	s	s
29181 PLOUEDERN	s	s

Communes	Légumes destinés au frais	
	Nombre d'exploitations	Superficies brutes (ares)
29182 PLOUEGAT-GUERAND	9	9098
29183 PLOUEGAT-MOYSAN	s	s
29184 PLOUENAN	83	111319
29185 PLOUESCAT	54	70682
29186 PLOUEZOCH	24	30532
29187 PLOUGAR	16	8054
29188 PLOUGASNOU	39	38085
29189 PLOUGASTEL-DAOULAS	77	2304
29190 PLOUGONVELIN	12	4770
29191 PLOUGONVEN	s	s
29192 PLOUGOULM	60	84083
29193 PLOUGOURVEST	15	9283
29195 PLOUGUERNEAU	28	25215
29197 PLOUHINEC	s	s
29198 PLOUIDER	27	20013
29199 PLOUIGNEAU	9	8742
29201 PLOUMOGUER	7	3000
29202 PLOUNEOUR-MENEZ	s	s
29203 PLOUNEOUR-TREZ	43	44639
29204 PLOUNEVENTER	5	2840
29206 PLOUNEVEZ-LOCHRIST	111	114421
29207 PLOURIN-LES-MORLAIX	s	s
29208 PLOURIN	s	s
29209 PLOUVIEN	3	1010
29210 PLOUVORN	49	48309
29212 PLOUZANE	3	260
29213 PLOUZEVEDE	34	37848
29215 PLOZEVET	s	s
29221 PORSPODER	s	s
29225 POULDREUZIC	s	s
29226 POUILLAN-SUR-MER	s	s
29232 QUIMPER	s	s
29234 REDENE	s	s
29236 RIEC-SUR-BELON	s	s
29237 ROCHE-MAURICE	s	s
29239 ROSCOFF	40	23932
29244 SAINT-DERRIEN	s	s
29246 SAINT-ELOY	s	s
29248 SAINT-FREGANT	16	16370
29251 SAINT-JEAN-DU-DOIGT	19	24319
29254 SAINT-MARTIN-DES-CHAMPS	8	7430
29257 SAINT-PABU	s	s
29259 SAINT-POL-DE-LEON	80	89618
29265 SAINTE-SEVE	3	3885
29266 SAINT-THEGONNEC	3	2055
29271 SAINT-VOUGAY	20	18244
29272 SAINT-YVY	s	s
29273 SANTEC	49	30548
29274 SCAER	9	4850
29276 SIBIRIL	39	61955
29279 TAULE	47	54241
29282 TREBABU	s	s
29284 TREFFIAGAT	s	s
29285 TREFLAOUENAN	20	32516
29286 TREFLEVENEZ	s	s
29287 TREFLEZ	27	32720
29288 TREGARANTEC	s	s
29292 TREGUENNEC	s	s
29300 TREVOUX	s	s
29301 TREZILIDE	10	21053

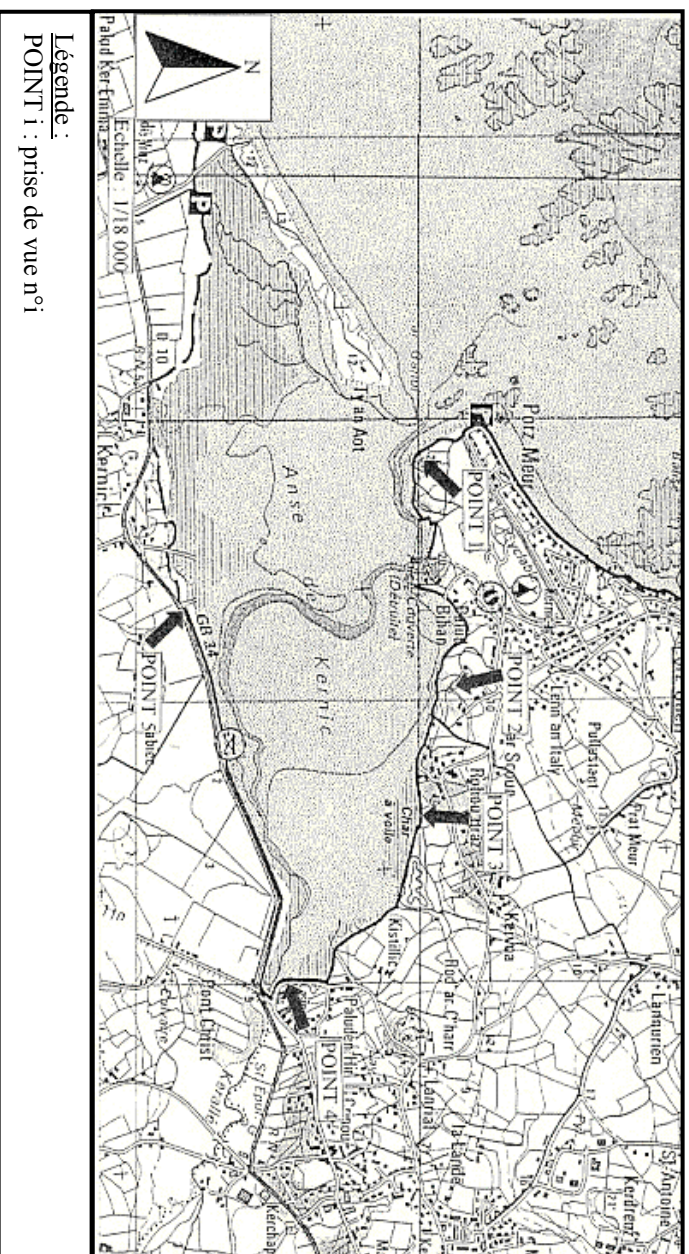
(Source Agreste, le recensement agricole de 2000 ; données fournies par la DDAF du Finistère)

Annexe 12 : Localisation de la zone d'étude, l'Anse de Kernic



Annexe 13 : Photographies de la zone d'étude, l'Anse de Kermic (réalisées le 05/09/03, coefficient de marée 69)

Localisation des prises de vue sur l'Anse de Kermic (source IGN, carte 1/25 000, n°0515 ET)





Photographie 1 : Prise de vue n°1 à marée basse



Photographie 2 : Prise de vue n°1 à marée haute



Photographie 3 : Prise de vue n°2 à marée basse



Photographie 4 : Prise de vue n°3 à marée basse



Photographie 5 : Prise de vue n°4 à marée haute



Photographie 6 : Prise de vue n°5 à marée haute

Annexe 14 : Calendrier de traitement des principales cultures légumières du Haut Léon

Légumes	Stades	jan	fevr	mar	avri	mai	juin	juil	aou	sept	oct	nov	dec	
Artichauts (tous types confondus)	Plantation [1]		■											
	Récolte [1]					■								
	Traitement [1]					■								
	Pratiques d'épandage [2]		■				■			■		■		
Brocolis	Plantation [1]			■										
	Récolte [1]					■								
	Traitement [1]					■								
	Pratiques d'épandage [2]						■							
Choux-fleurs (tous types confondus)	Plantation [1]	■												
	Récolte [1]	■												
	Traitement [1]					■								
	Pratiques d'épandage [2]						■							
Echalotes	Plantation [1]	■											■	
	Récolte [1]	■												
	Traitement [1]					■								
	Pratiques d'épandage [2]						■							

Légende de la catégorie «Traitement» :



Période d'épandage recommandée par les fiches technique



Période d'épandage possible d'après les fiches techniques

[1] Traitement préconisé par les Comités de Développement des Agriculteurs dans leurs fiches techniques, distribuées par la Chambre d'Agriculture du Finistère, saint Pol de Léon :

- Artichaut : fiche technique de février 2000 complétée par les informations fournies sur le site Internet dans la Chambre d'Agriculture du Finistère (cf. bibliographie) ;
- Brocoli : fiche technique de décembre 2002 ;
- Chou-fleur : fiche technique de février 2003 ;
- Echalote : fiche technique de janvier 2003.

[2] Pratiques d'épandage révélées d'après l'enquête du Pôle Analytique des Eaux de Brest, à la demande de la DIREN Bretagne, en 2000

**Annexe 15 : Valeurs des paramètres de mode de vie pour le scénario « Résidents »
(enfants, adultes) et le scénario « Agriculteurs »**

Paramètres		Scénario moyen enfants (5 ans)	Scénario moyen Adultes (35 ans)	Scénario "Agriculteurs" (35 ans)
Poids (kg)	PC	15 [1]	70 [1]	70 [1]
Surface corporelle totale (m²)	A _{tot}	0,95 [1]	1,8 [1]	1,8 [1]
Surface mains + bras (m²)	A _{mb}	0,1 [1]	0,34 [1]	0,34 [1]
Masse de sable adhérent à la peau (kg/m²)	Q _{sp}	0,28 [2]	0,28 [2]	0,28 [2]
Durée de contact du sable avec la peau (h/j)	T _s	6 [2]	6 [2]	6 [2]
Quantité de poussières sur la peau (kg/m²)				
à l'intérieur	Q _{ppi}	0,0006 [1]	0,0006 [1]	0,0006 [1]
à l'extérieur	Q _{ppe}	0,0051 [1]	0,0375 [1]	0,0375 [1]
Régime alimentaire (kg/an)				
Crustacés	Q _c	0,5 [3]	6,9 [3]	6,9 [3]
Mollusques	Q _m	0,4 [3]	5,3 [3]	5,3 [3]
Poissons	Q _p	3,4 [3]	12,2 [3]	12,2 [3]
Ingestion par inadvertance				
Sol (mg/j)	Q _s	20 [3]	5 [3]	5 [3]
Sable (g/j)	Q _{sa}	0,1 [2]	0,025 [3]	0,025 [3]
Eau (L/j)	Q _e	0,1 [3]	0,05 [3]	0,05 [3]
Débit respiratoire (m³/an)	D _r	3 200 [3]	7 300 [3]	9 200 [3]
Temps passé (h/an)				
à l'extérieur	T _e	1 750 [3]	1 750 [3]	3 500 [3]
à l'intérieur	T _i	7 000 [3]	7 000 [3]	5 250 [3]
à la baignade	T _b	20 [3]	20 [3]	20 [3]
à la plage	T _p	100 [3]	100 [3]	100 [3]
à manipuler des engins de pêche	T _m	-	-	-
Durée du bain de mer (h/j)	t _b	1 [2]	1 [2]	1 [2]
Nombre de bains par jour	n	2 [2]	2 [2]	2 [2]
Taux d'absorption				
Fraction de poussières retenues dans les poumons	f _r	0,75 [1]	0,75 [1]	0,75 [1]
Facteur matriciel	f _m	0,15 [1]	0,15 [1]	0,15 [1]
Fraction absorbée par ingestion	f _{ing}	1 [1]	1 [1]	1 [1]
Fraction absorbée par inhalation	f _{inh}	1 [1]	1 [1]	1 [1]
Nombre de jours d'exposition par an				
au méthamidophos	N _m	4	4	4 à la plage 30 dans les champs
au p-nitrophénol	N _p	16	16	16 à la plage 15 dans les champs
Nombre d'heures d'exposition par jour (h)	h	6	6	6 à la plage 8 dans les champs

[1] Source : Veerkamp, 1994

[2] Source : Evaluation des risques sanitaires résiduels pour les populations fréquentant les plages polluées par le fioul rejeté par l'Erika, après dépollution, INERIS et InVS, 2000

[3] Source : L'exercice Nord-Cotentin 2000, IRSN