



MEDITERRANEAN ACTION PLAN
MED POL

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME



FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS

ASSESSMENT OF THE STATE OF POLLUTION OF THE
MEDITERRANEAN SEA BY ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS

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

MAP Technical Reports Series No. 58

In cooperation with



WHO



IAEA

UNEP
Athens, 1991

Note: The designations employed and the presentation of the material in this document do not imply the expression of any opinion whatsoever on the part of UNEP, FAO, WHO or IAEA concerning the legal status of any State, Territory, city or area, or of its authorities, or concerning the delimitation of their frontiers of boundaries.

Note: Les appellations employées dans ce document et la présentation des données qui y figurent n'impliquent de la part du PNUE, de la FAO, de l'OMS ou de l'AIEA aucune prise de position quant au statut juridique des Etats, territoires, villes ou zones, ou de leurs autorités, ni quant au tracé de leurs frontières ou limites.

For bibliographic purposes this volume may be cited as:

UNEP/FAO/WHO/IAEA: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by organophosphorus compounds. MAP Technical Reports Series No. 58. UNEP, Athens, 1991.

Pour des fins bibliographiques, citer le présent volume comme suit:

PNUE/FAO/OMS/AIEA: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les composés organophosphorés. MAP Technical Reports Series No. 58. UNEP, Athens, 1991.

This volume is the fifty-eighth issue of the Mediterranean Action Plan Technical Reports Series.

This series contains selected reports resulting from the various activities performed within the framework of the components of the Mediterranean Action Plan: Pollution Monitoring and Research Programme (MED POL), Blue Plan, Priority Actions Programme, Specially Protected Areas and Regional Marine Pollution Emergency Response Centre for the Mediterranean.

Ce volume constitue le cinquante-huitième numéro de la série des Rapports techniques du Plan d'action pour la Méditerranée.

Cette série comprend certains rapports élaborés au cours de diverses activités menées dans le cadre des composantes du Plan d'action pour la Méditerranée: Programme de surveillance continue et de recherche en matière de pollution (MED POL), Plan Bleu, Programme d'actions prioritaires, Aires spécialement protégées et Centre régional méditerranéen pour l'intervention d'urgence contre la pollution marine accidentelle.

INTRODUCTION

The Mediterranean States meeting in Barcelona in 1975, adopted an Action Plan for the Protection of the Mediterranean Sea against pollution. The legal framework for this co-operative regional programme is the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against pollution (also known as Barcelona Convention) and its related protocols which has been ratified by 17 Mediterranean states and the European Economic Community. So far, four protocols have been adopted and entered into force one of them being the Protocol for the Protection of the Mediterranean Sea against pollution from Land-based Sources (LBS protocol).

The MED POL programme, is the scientific/technical component of the Mediterranean Action Plan and is concerned with assessing and evaluating the environmental problems, The environmental assessment undertaken, provides a basis for assisting national policy makers to manage their natural resources in a more effective and sustainable manner.

The specific objectives of the MED POL programme are designed to provide the Contracting Parties to the Barcelona Convention, inter alia, with:

- information required for the implementation of the Convention and protocols;
- indicators and evaluation of the effectiveness of the pollution prevention measures taken under the Convention and the protocols;
- scientific information which may lead to eventual revisions and amendments of the relevant provisions of the Convention and the protocols and for the formulation of additional protocols;
- information which could be used in formulating environmentally sound national, bilateral and multilateral management decisions essential for the continuous socio-economic development of the Mediterranean region on a sustainable basis.

One of the basic components of the MED POL programme is the implementation of the LBS protocol according to which Contracting Parties undertake to eliminate pollution from land-based sources by the substances listed in Annex I to the Protocol. Assessment documents have already been prepared and recommendations adopted for mercury and mercury compounds, cadmium and cadmium compounds, used lubricating oils, organohalogen compounds, organotin compounds, organophosphorus compounds, radioactive substances and persistent synthetic materials which may float, sink or remain in suspension.

The present document on the assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by organophosphorus compounds was prepared by the Coordinating Unit for the Mediterranean Action Plan, in close cooperation with FAO, WHO and IAEA. It was presented to the Joint Meeting of the Scientific and Technical Committee and the Socio-Economic Committee (Athens, 6-10 May 1991) as document UNEP(OCA)/MED WG.25/Inf.4. Based on this assessment document, a set of recommendations on organophosphorus compounds was adopted by the Seventh Ordinary Meeting of the Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against pollution and its related protocols (Cairo, 8-11 October 1991).

INTRODUCTION

La réunion d'Etats méditerranéens tenue à Barcelone en 1975 a adopté un Plan d'action pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution. Le cadre juridique de ce programme de coopération régionale consiste en la Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution (connue également comme Convention de Barcelone) avec les protocoles y relatifs qui a été ratifiée par 17 Etats méditerranéens et la Communauté économique européenne. Jusqu'à ce jour, quatre protocoles ont été adoptés et sont entrés en vigueur; l'un d'eux est le protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique.

Le programme MED POL est la composante scientifique/technique du Plan d'action pour la Méditerranée et vise à évaluer les problèmes de l'environnement. L'évaluation de l'environnement qui est entreprise fournit une base permettant d'aider les décideurs nationaux à gérer leurs ressources nationales d'une manière plus efficace et judicieuse.

Les objectifs spécifiques du programme MED POL sont destinés à procurer notamment aux Parties contractantes à la Convention de Barcelone:

- les renseignements nécessaires pour l'application de la Convention et de ses protocoles;
- des indicateurs et une évaluation de l'efficacité des mesures de protection prises en vertu de la Convention et de ses protocoles;
- des renseignements scientifiques susceptibles d'aboutir à des révisions et modifications des dispositions concernées de la Convention et des protocoles et de permettre la formulation de protocoles supplémentaires;
- des renseignements pouvant servir à formuler des décisions de gestion au niveau national, bilatéral et multilatéral qui soient respectueuses de l'environnement et essentielles à la poursuite du développement socio-économique de la région méditerranéenne sur une base judicieuse.

L'une des composantes fondamentales du programme MED POL consiste en l'application du Protocole tellurique conformément auquel les Parties contractantes s'engagent à éliminer la pollution d'origine tellurique par les substances énumérées à l'annexe I au dit Protocole. Des documents d'évaluation ont déjà été établis et des recommandations adoptées pour le mercure et les composés de mercure, pour le cadmium et les composés de cadmium, pour les huiles lubrifiantes usées, pour les composés organohalogénés, pour les composés organostanniques, pour les composés organophosphorés, pour les substances radioactives et les matières synthétiques persistantes qui peuvent flotter, couler ou rester en suspension.

Le présent document sur l'évaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les composés organophosphorés a été établi par l'Unité de coordination du Plan d'action pour la Méditerranée, en étroite coopération avec la FAO, l'OMS et l'AIEA. Il a été présenté à la réunion conjointe du Comité scientifique et technique et du Comité socio-économique (Athènes, 6-10 mai 1991) sous la cote UNEP(OCA)/MED WG.25/Inf.4. Sur la base de ce document d'évaluation, un ensemble de recommandations sur les composés organophosphorés ont été adoptées par la Septième réunion ordinaire des Parties contractantes à la Convention pour la protection de la Méditerranée contre la pollution et aux Protocoles y relatifs (Caire, 8-11 octobre 1991).

TABLE OF CONTENTS/TABLE DES MATIERES

First part - English version

	<u>Page No.</u>
EXECUTIVE SUMMARY	1
1. BACKGROUND	2
2. GENERAL FACTS ON ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS	3
2.1 Chemistry	3
2.2 Physicochemical characteristics and environmental behaviour	7
2.3 Analytical methodologies	7
3. METABOLISM AND TOXICITY	12
3.1 Metabolism	12
3.2 Mode of action	12
3.3 Toxic manifestations	13
3.3.1 In humans and other mammals	13
3.3.2 In ecosystems	17
3.4 Effect levels	17
3.4.1 In animal experiments	17
3.4.2 In humans	18
3.4.3 In ecosystems	18
4. PRODUCTION AND USE	23
5. ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS IN THE MEDITERRANEAN AREA: INPUTS, LEVELS AND HAZARDS	37
5.1 Sources, inputs and levels in the Mediterranean	37
5.2 Hazards to marine biota and humans	41
5.2.1 Marine biota	41
5.2.2 Human health hazard	42
6. EXISTING NATIONAL AND INTERNATIONAL REGULATIONS FOR THE PREVENTION OF MARINE POLLUTION BY ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS	43
7. RATIONALE FOR ESTABLISHING MARINE POLLUTION CONTROL MEASURES IN THE MEDITERRANEAN REGION	46
8. REFERENCES	47

Deuxième partie - Version française

	<u>Page No.</u>
RESUME A L'INTENTION DES DECIDEURS	57
1. RAPPEL DES FAITS	58
2. GENERALITES SUR LES COMPOSES ORGANOPHOSPHORES	59
2.1 Chimie	59
2.2 Caractères physico-chimiques et comportement dans l'environnement	62
2.3 Méthodes d'analyse	68
3. METABOLISME ET TOXICITE	68
3.1 Métabolisme	68
3.2 Mode d'action	69
3.3 Manifestations toxiques	71
3.3.1 Chez l'homme et les autres mammifères	71
3.3.2 Dans les écosystèmes	72
3.4 Niveaux occasionnant des effets	74
3.4.1 En expérimentation animale	74
3.4.2 Chez l'homme	75
3.4.3 Dans les écosystèmes	75
4. PRODUCTION ET UTILISATION	80
5. COMPOSES ORGANOPHOSPHORES DANS LA ZONE DE LA MEDITERRANEE: APPORTS, NIVEAUX ET RISQUES	94
5.1 Sources, apports et niveaux en Méditerranée	95
5.2 Risques pour les biotes marins et pour l'homme	100
5.2.1 Biotes marins	100
5.2.2 Risque pour la santé humaine	100
6. REGLEMENTATIONS NATIONALES ET INTERNATIONALES EXISTANTES POUR LA PREVENTION DE LA POLLUTION MARINE PAR LES COMPOSES ORGANOPHOSPHORES	101
7. JUSTIFICATION SCIENTIFIQUE DE L'INSTAURATION DE MESURES DE LUTTE CONTRE LA POLLUTION MARINE DANS LA REGION MEDITERRANEENNE	105
8. REFERENCES	106

ASSESSMENT OF THE STATE OF POLLUTION OF THE
MEDITERRANEAN SEA BY ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS

EXECUTIVE SUMMARY

Organophosphorus compounds is the general name for a large group of organic compounds containing phosphorus. The search for new compounds has led to the synthesis of more than 50 000 organophosphorus compounds and the registration of 250 of them as pesticides. In addition, a number of these compounds are used by industry and are known as non-pesticides but, in general, the commonly used compounds do not exceed one hundred.

The available information on the production and use of both organophosphorus pesticides and non-pesticides is limited, fragmentary and in some cases unreliable. On the basis of the limited information received from Mediterranean countries the organophosphorus pesticides, dimethoate, chlorpyrifos, malathion, methamidophos, phenthoate, dichlorvos, fenitrothion and parathion were the ones mostly used during the recent years. Other important compounds used were methidathion, fenthion and azinphos-methyl.

Eventhough in many cases they are looked at and treated as a group, organophosphorus compounds have varying physical and chemical properties eg. their solubility in water can vary as much as 10 000 times. In general, however, they are considered unstable in water but some of them can have a very high toxicity. The "no-observed effect level" for crustaceans, which appear to be the most sensitive group of marine biota, to organophosphorus compounds is well below 100 ng l⁻¹.

Organophosphorus compounds reach the marine environment through rivers, the atmosphere, agricultural run-off and industrial point sources. Information on their levels in the Mediterranean marine environment is very scarce. A MED POL study indicated that both pesticide and non-pesticide organophosphorus compounds can be detected in Mediterranean river estuaries and coastal areas subjected to pollution from these compounds. Some compounds were also detected in fish. However, in general, these concentrations are lower than those found in freshwater systems.

In most countries these compounds are controlled through the general legislation on pesticides and only very few countries have so far taken specific measures for the control of water pollution by organophosphorus compounds either in the form of emission standards or water quality criteria.

It is generally accepted that on the basis of the available information there is no human health hazard from the consumption of seafood and therefore specific measures are not warranted at the present stage.

As far as the aquatic ecosystems are concerned it is evident that fresh water ecosystems are exposed to a bigger danger than the marine ones. However, in view of the uncertainties conferred by excessive reliance on single species toxicity tests, lack of data on vulnerable biotopes and lack of data on behaviour of organophosphorus compounds in the marine environment, it is probable that potential impacts on marine ecosystems have been substantially underestimated and therefore the principle of precautionary approach could be followed.

1. BACKGROUND

According to the Protocol for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution from Land-based Sources (LBS Protocol) the Contracting Parties shall take all appropriate measures to prevent, abate, combat and control pollution of the Mediterranean Sea Area caused by discharges from rivers, coastal establishments or outfalls, or emanating from any other land-based sources within their territories.

Article 5 of this Protocol stipulates that:

- The Parties undertake to eliminate pollution of the Protocol Area from land-based sources by substances listed in Annex I to this Protocol;
- To this end they shall elaborate and implement, jointly or individually, as appropriate, the necessary programmes and measures;
- These programmes and measures shall include, in particular, common emission standards and standards for use.

Organophosphorus compounds and substances which may form such compounds in the marine environment (with the exception of those which are biologically harmless or which are rapidly converted into biologically harmless substances) are included in Annex I to this Protocol.

The Meeting of Experts for the Technical Implementation of the LBS protocol (December, 1985) proposed that the measures to be recommended to the Contracting Parties for each group of substances should be based on an "assessment document" which should be prepared by the Secretariat. According to this proposal, which was adopted by the Fifth Ordinary Meeting of the Contracting Parties to the Barcelona Convention (September, 1987), such assessments should include inter alia chapters on:

- sources, point of entries and amounts of pollution for industrial, municipal and other discharges to the Mediterranean Sea;
- levels of pollution;
- effects of pollution;
- present legal, administrative and technical measures at national and international level.

Prior to the preparation of this assessment document a small ad-hoc meeting on organophosphorus compounds was convened in Athens in November 1987 (FAO/UNEP/IAEA/WHO, 1987). The meeting agreed on an annotated outline of the assessment document and recommended the initiation of a pilot monitoring study to collect relevant data from the Mediterranean region. The study centred on 4 pesticide and 2 non-pesticide compounds all of which have been used as case-examples

throughout the assessment document. The results of the study are found in document FIR/MEDPOL/OP/5 (FAO/UNEP/IAEA/WHO, 1989). In addition, the Co-ordinating Unit for the Mediterranean Action Plan compiled 870 bibliographic references on aquatic pollution by organophosphorus compounds and published them in MAP Technical Reports Series no. 44 (UNEP, 1990).

During 1989, document UNEP(OCA)/MED WG.12/4 was prepared by the Secretariat with the help of consultants and in close cooperation with FAO, WHO and IAEA, was reviewed by an ad-hoc meeting of experts (Athens, 7-8 March 1990), and was submitted to the Joint Meeting of the Scientific and Technical Committee and the Socio-Economic Committee (Athens, 28 May - 1 June 1990). The document evaluated information on the contamination of the marine environment by organophosphorus compounds, the ecological and human health significance of such contamination, and made recommendations to the Contracting Parties taking also into consideration the results of the pilot monitoring study.

The Joint Committee meeting took note of the draft recommendations included in the document, especially pointing out the difficulty of collecting, on a continuing basis, reliable and relevant data on the quantities of organophosphorus compounds produced and consumed as well as on their environmental concentration levels, fate and impact, and agreed that every effort should be made by all Contracting Parties to provide the secretariat by the end of September 1990 with i) quantities of organophosphorus compounds produced and consumed in each country, ii) present national legislative and administrative measures implemented for the control of pollution by organophosphorus compounds, and iii) available data on effects and levels of organophosphorus compounds in the Mediterranean coastal and estuarine areas.

On the basis of the above-mentioned information, the secretariat would then propose, if it was deemed necessary, a new set of recommendations for the next Joint Committee meeting in 1991 which, if approved, would be transmitted to the Contracting Parties for adoption.

The present document is an updated version of document UNEP(OCA)/MED WG.12/4 and includes the information received by the Contracting Parties before the end of February 1991.

2. GENERAL FACTS ON ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS

2.1 Chemistry

The basic compound for the synthesis of organophosphorus compounds is phosphine (PH_3), which is alkylated or arylated to R_2PH or R_3P . The oxidation of phosphines gives phosphine oxides, $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$, R_3PO , and the conversion of the C-P bond to C-O-P bond phosphites, RO_3P . The combination of these two steps results in the formation of phosphinate esters, $\text{R}_2(\text{RO})\text{P}(\text{O})$, phosphonite esters, $\text{R}(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})$, and phosphate esters, $(\text{RO})_3\text{P}(\text{O})$. Side chains can be halogenated, oxygen substituted with sulphur, and occasionally with nitrogen. Within the large group of organophosphorus compounds esters, especially phosphate esters, are of the greatest importance.

According to use, organophosphorus compounds and their derivatives can be divided into the following categories:

(a) industrial use

flame retardants, plasticisers, solvents, antifoaming agents, industrial hydraulic fluids, lubricants, dispersants, detergents.

(b) pesticides

insecticides, acaricides, nematocides, anthelmintic agents, fungicides, herbicides.

In most of the phosphate esters manufactured for industrial use the organic radicals fall into the following categories:

(a) triaryl phosphates - either three identical aryl groups (cresyl, phenyl) or two phenyl and one other aryl group (e.g. monocresyl diphenyl phosphate);

(b) aryl-alkyl phosphates - either two alkyl and one phenyl (e.g. dibutyl phenyl phosphate) or one alkyl and two aryl groups (e.g.) 2-ethylhexyl diphenyl phosphate);

(c) trialkyl phosphates - three identical alkyl groups (e.g. tritributyl phosphate);

(d) trihaloalkyl phosphates - three identical halogenated alkyl groups (e.g. tris 2-chloropropyl phosphate).

As biological and environmental behaviour can be altered by structural modifications around the phosphorus centre, the search for organophosphorus compounds which can satisfy a specific requirement in stability and selectivity resulted in the synthesis of more than 50 000 organophosphorus compounds and the registration of 250 as pesticides (Hutson and Roberts, 1985). The most frequently used 100 were reviewed by WHO (1986). Table I lists the major organophosphorus compounds presently manufactured and used. Though in most of the pesticides two of the organic radicals are either methyl or ethyl, the third radical is different in nearly every pesticide. Thus the third radical can be a longer alkyl group, alkyl derivative, aryl group, the combination of the two, a ring with sulphur or nitrogen. The R-O-P bond is often replaced by R-S-P and in few instances by R-N-P bond. In the first organophosphorus compound synthesized in 1944 the P=O bond was replaced by R=S bond. The majority of organophosphorus pesticides confirms to the formulae shown on Table II.

Other structures not shown in Table II are diphosphate esters and phosphoroamidates. Diphosphate esters consist of two identical organophosphorus compounds (phosphorothionate) moieties which are linked by oxygen (sulfotep) or by an organic radical sandwiched between two oxygen (temephos) or sulphur (dioxathione, ethione). In phosphoroamidates one (e.g. fenamiphos) or more (triamiphos) valencies are occupied by nitrogen.

Table I

Organophosphorus compounds currently manufactured and used.

A. Pesticides

- | | |
|--------------------------|---------------------|
| - acephate | - methamidophos |
| - amidithion | - methidathion |
| - azinphos-ethyl | - mevinphos |
| - azinphos-methyl | - monocrotophos |
| - bromophos | - naled |
| - bromophos-ethyl | - omethoate |
| - carbophenothion | - oxydemeton-methyl |
| - chlorpyrifos | - parathion-ethyl |
| - chlorfenvinphos | - parathion-methyl |
| - chlorthion | - phenthoate |
| - counaphos | - phorate |
| - demeton | - phosalone |
| - demeton-S-methyl | - phosmet |
| - demeton-S-methylsulfon | - phosphamidon |
| - dialifor | - phoxim |
| - diazinon | - pirimiphos-ethyl |
| - dichlorvos | - pirimiphos-methyl |
| - dicrotopos | - prothoate |
| - dimethoate | - pyrazophos |
| - dioxathion | - ronnel |
| - disulfoton | - sulfotep |
| - ethion | - temephos |
| - fensulfothion | - tetrachlorvinphos |
| - fenthion | - thiometon |
| - fenitrothion | - triamiphos |
| - fonofos | - triazophos |
| - formothion | - trichlorfon |
| - leptophos | - vamidothion |
| - malathion | - zinophos |

B. Non-pesticides

- dibutyl phenyl phosphate
- cresyl diphenyl phosphate
- cumylphenyl diphenyl phosphate
- 2-ethylhexyl diphenyl phosphate
- isodecyl diphenyl phosphate
- isopropylphenyldiphenyl phosphate
- tributyl phosphate
- tricresyl phosphate
- triphenyl phosphate
- tris (2-chloroethyl) phosphate
- tris (2-chloropropyl) phosphate
- tris (1,3-dichloropropyl) phosphate
- tris (2-ethylhexyl) phosphate

Table II

Chemical structures of organophosphorus pesticides.
 (Compiled from WHO, 1986). R denotes the twin alkyl
 radicals, R' indicates difference from R,
 X denotes the third (so called leaving) radical.

Phosphorus group	Outline of structure	Common or other name
Phosphate	$\begin{array}{c} O \\ \\ (R-O)_2-P-O-X \end{array}$	chlorfenvinphos, crotoxyphos, dichlorvos, dicrotophos, heptenphos, mevinphos, monocrotophos, naled, phosphamidon, TEPP, tetrachlorvinphos, triazophos
Phosphorothioate S-phosphoryl	$\begin{array}{c} S \\ \\ (R-O)_2-P-O-X \end{array}$	azothoate, bromophos, bromophos-ethyl, chloropyrophos, chloropyriphos-methyl, coumaphos, diazinon, dichlofenthion, fenchlorphos, fenitrothion, fenthion, parathion, parathion-methyl, pyrazophos, pyrimiphos-ethyl, pyrimiphos-methyl, thionazin
O-alkyl	$\begin{array}{c} O \\ \\ (R-O)_2-P-S-X \end{array}$	amiton, demeton-S-methyl, omethoate, oxydemeton-methyl, phoxim, vamidothion
S-alkyl	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-S \backslash \\ R'-O / \quad P-O-X \end{array}$	profenofos, trifenofos
Phosphorodithioate O-alkyl	$\begin{array}{c} S \\ \\ (R-O)_2-P-O-X \end{array}$	amidithion, azinphos-ethyl, azinphos-methyl, dimethoate, disulfoton, formothion, malathion, mecarbam, menazon, methidathion, morphothion, plenthoate, phorate, phosalone, phosmet, prothoate, thiometon
S-alkyl	$\begin{array}{c} S \\ \\ R-S \backslash \\ R'-O / \quad P-O-X \end{array}$	prothiofos, sulprofos
Phosphonothioate	$\begin{array}{c} S \\ \\ R-O \backslash \\ R'-O / \quad P-O-X \end{array}$	EPN, trichlorat, leptophos

2.2 Physicochemical characteristics and environmental behaviour

Table III gives the physical-chemical properties of six organophosphorus pesticides. The molecular weights of the six compounds in Table III are in a narrow range, but the range for all organophosphorus compounds is larger. It is from 213 to 466 for pesticides and from 140 (trimethyl phosphate) to 518 (3,5,5-trimethylhexyl) for other compounds. With the exception of tributylphosphate (TBP) organophosphorus compounds have relatively low vapour pressure and volatilization loss from water is minor. The high Henry constant (the ratio of molar concentrations in the liquid and vapour phase at equilibrium) of tributylphosphate indicates its relatively high volatilization from water.

The solubility of organophosphorus compounds in water shows great variation. Thus industrial alkylphosphate esters are soluble while tricresylphosphates are practically insoluble in water. The water solubility of pesticides shows similar variation and range from 0.4 mg l⁻¹ for chlorpyrifos to 4 000 mg l⁻¹ for vamidithion. An exception is acephate which is highly soluble in water with a saturation concentration of 67%.

The octanol-water partition coefficient ($\log K_{ow} = P_{ow}$) is usually below 3-4 (Bowman and Sans, 1983). As organophosphorus compounds have molecular weights below 600, the effect of lipophilicity on bioconcentration is not limited by molecular size. However, compared with organochlorine compounds with similar lipophilicity, organophosphorus compounds have a lower bioconcentration potential in aquatic organisms (Saeger et al., 1979). This is attributed to their relative instability in water and organisms due to mechanisms of hydrolysis and ester cleavage. Fig. 1 illustrates the rather rapid disappearance of methyl-parathion from a pond, and Fig. 2 the disappearance of four arylphosphates from river water. Fig. 3 gives the biodegradation scheme of parathion in various biota. However, Jones and Zabel (1989) claim that for parathion a bioconcentration factor of 335 has been calculated for an unnamed fish in a model ecosystem.

The importance of biological factors has been demonstrated by the difference in the persistence of parathion in biotic and abiotic water. The half-life of parathion is usually few days, but in abiotic water no noticeable breakdown was observed in 40 days (Fisher and Lohner, 1987). Uptake by plants and particles is an important process which limits the availability of organophosphorus compounds for absorption by fish (Hutson and Roberts, 1985).

The environmental behaviour of organophosphorus pesticides has been evaluated by MacKay et al. (1985) with the help of a fugacity (partial pressure of the solute) model.

2.3 Analytical methodologies

Analytical methodologies for the fractionation and clean-up of organophosphorus pesticides in real environmental samples include the use of silica-gel (Lores et al., 1987), Florisil (Neicheva et al., 1988) or gel permeation (Lawrence, 1987). As regards the analytical

Table III

Physical-chemical properties of six major organophosphorus compounds.

	Ethyl-parathion	Methyl-parathion	Fenitrothion	Malathion	TBP	TCEP
Molecular weight	291.3	263.2	277.2	330.4	266.3	285.5
Boiling point (°C)	150 at 0.6mmHg	154 at 1mmHg	140 at 0.1mmHg	156 at 0.7mmHg	292 at 760mmHg	214 at 25mmHg
Melting point (°C)	6	35-38	0.3	2.85	-80	-55
Vapour pressure (mmHg/°C)	3.8-6.0X10 ⁻⁶ at 20°C	9.7-11.2X10 ⁻⁶ at 20°C	5.4X10 ⁻⁵ at 20°C	1.2X10 ⁻⁴ at 20°C	127 at 177°C	0.5 at 145°C
Henry's constant (mmHg/ppm at 25°C)	2.52X10 ⁻⁷	1.0X10 ⁻⁷	9.3X10 ⁻⁷	8.62X10 ⁻⁷	7.08X10 ⁻²	4.82X10 ⁻⁷
Water solubility (mg l ⁻¹)	24 at 25°C	55-60 at 25°C	30 at 20°C	145 at 25°C	280 at 25°C	7 000 at 25°C
Specific gravity	1.265 at 25°C	1.358 at 20°	1.3227 at 25°C	1.23 at 25°C	0.98	1.4 - 2.2
Log Kow	3.8	2-3.4	2.3-3.3	2.9	4	1.5
Log Koc (carbon water sorption coeff.)	2.8	3.3	2.8		3.5	2.2
Persistence (half-life in water at pH7 in days at room temperature)	2-8	2-4	1-2	2-8	6	24

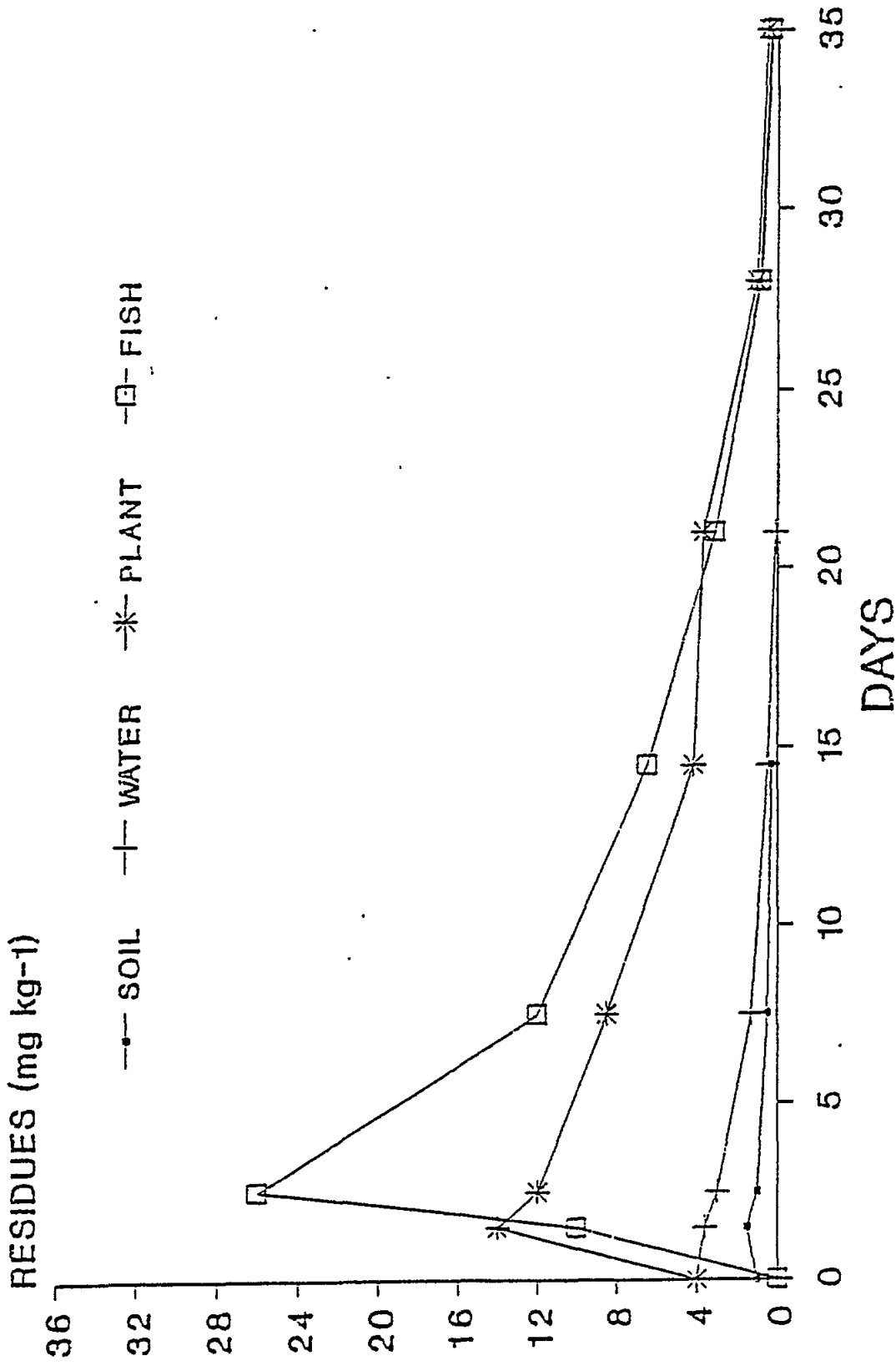


Fig. 1 Persistence of methyl parathion in a carp pond (from Sabbarhawi and Belsare, 1986)

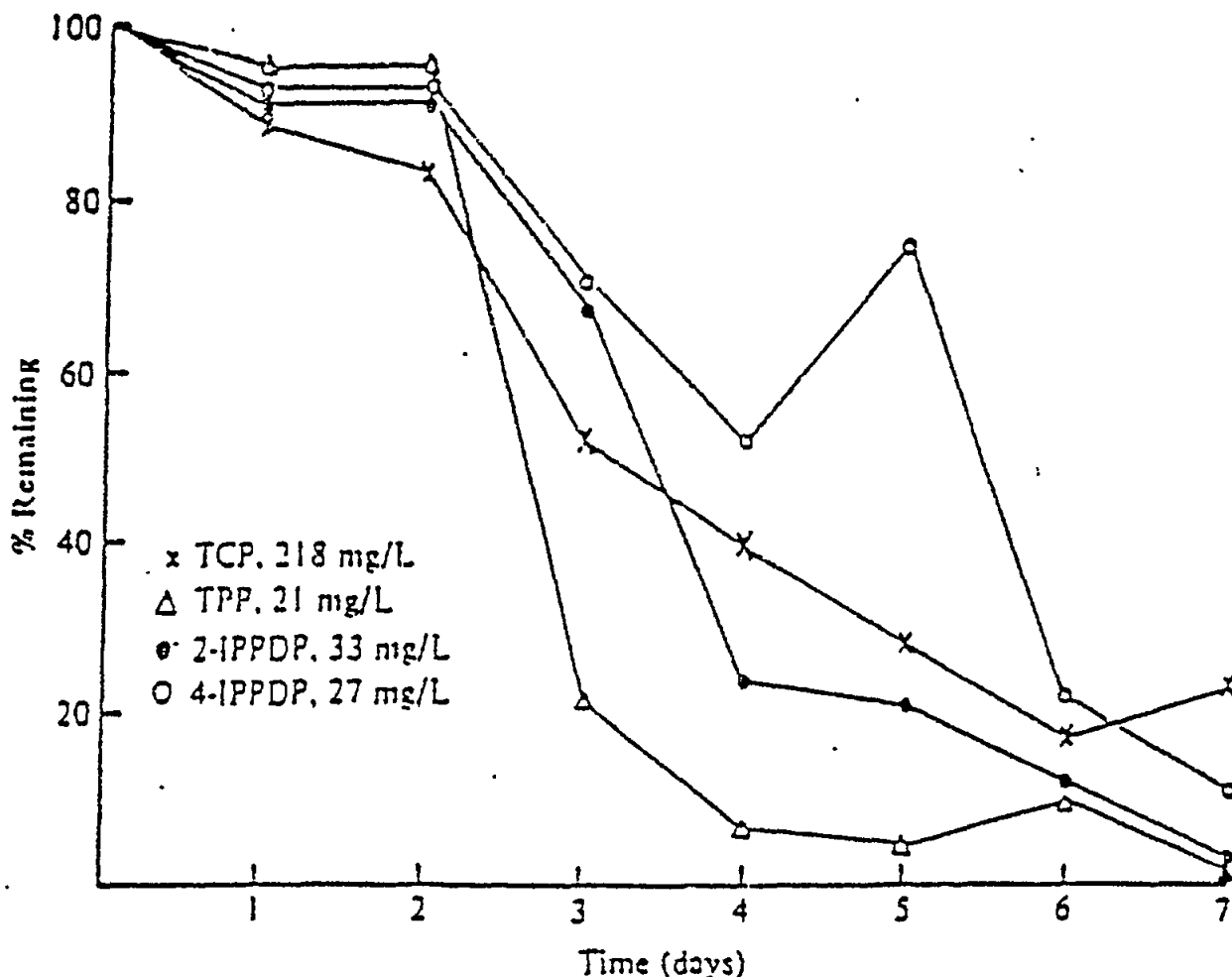


Fig. 2 Biodegradation of aryl phosphates in river water. Triphenyl phosphate (TPP), 2-isopropylphenyl diphenyl phosphate (2-IPPDP) and 4-isopropylphenyl diphenyl phosphate (4-IPPDP) were added as a mixture. TCP = tricresyl phosphate (from Latourette, 1979 in Boethling and Cooper, 1985)

part, capillary gas chromatography with thermionic nitrogen-phosphorus detector is usually the preferred method, with minimum detectable amounts between 0.01-0.1 $\mu\text{g l}^{-1}$ in water (Wang *et al.*, 1987; Leistra *et al.*, 1984).

Other detectors employed in gas chromatography for the determination of organophosphorus compounds are the flame photometric detector (Prinsloo and De Beer, 1985; Oruska, 1984) or mass spectrometry in the electron impact (Wilkins *et al.*, 1985) or chemical ionization mode (Stan and Kellner, 1982; Cairns *et al.*, 1985). Due to the fact that some organophosphorus pesticides are thermally labile and/or polar, the use of liquid chromatographic techniques is advisable, either using ultraviolet (Osselton and Shelling, 1986) diode

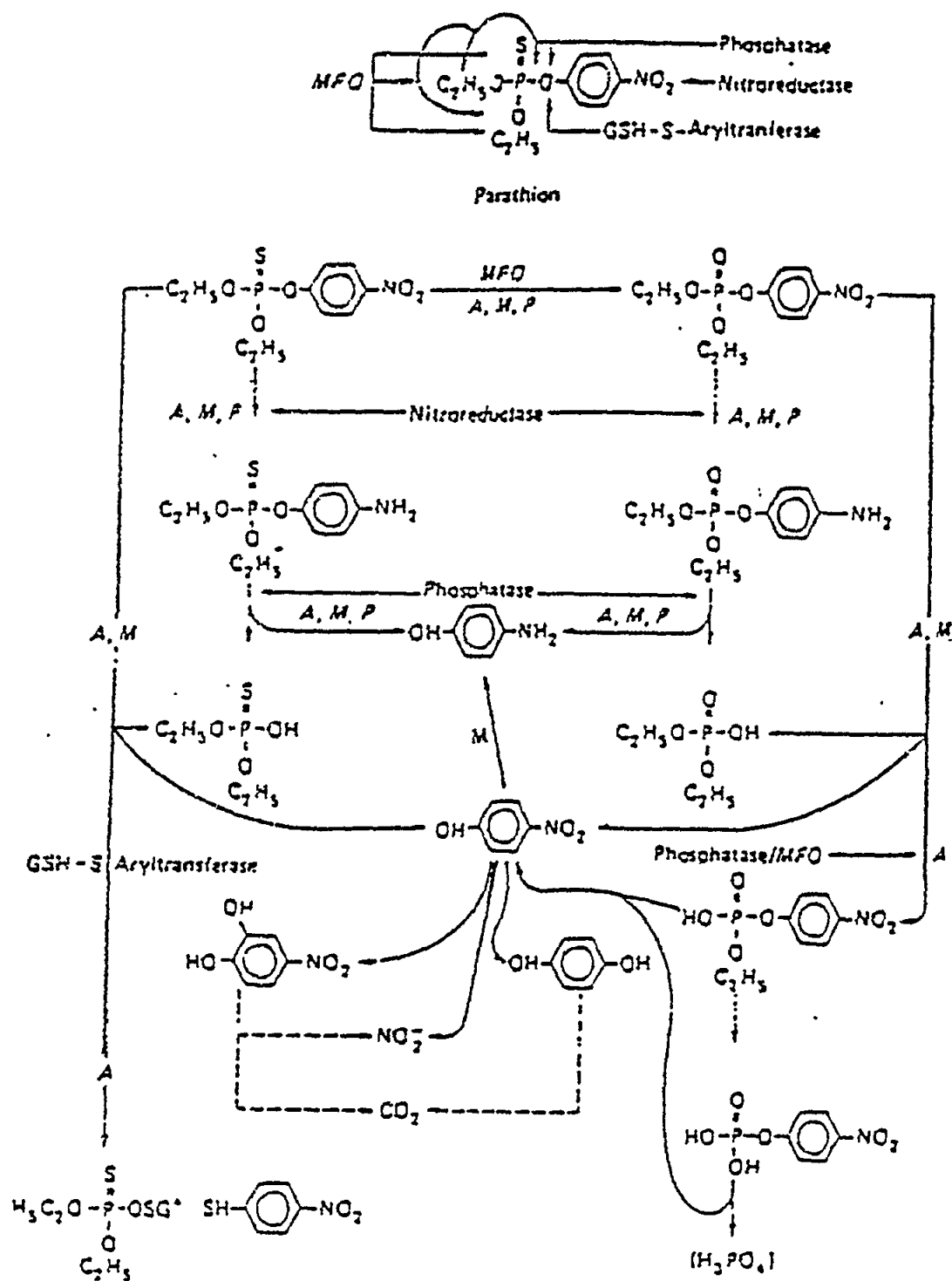


Fig. 3 A general scheme of the metabolic fate of parathion: A = animals, M = microorganisms, MFO = mixed function oxidase(s), and P = plants (from Mulla *et al.*, 1981)

array (Greve and Goewie, 1985), reductive amperometric (Clark et al., 1985) and mass spectrometry detectors (Barceló et al., 1987; Farran et al., 1988; Barceló et al., 1988). Recently a review of the use of liquid chromatography in pesticide analysis has been published (Barceló, 1988a).

Mass spectrometry detection in combination with gas and liquid chromatography has been recently applied for the determination of trialkyl and triaryl phosphates, including tris-2-chloroethyl phosphate (Cairns et al., 1983; D'Agostino and Provost, 1986; Barceló, 1988).

3. METABOLISM AND TOXICITY

3.1 Metabolism

Organophosphorus compounds undergo metabolic transformation in biological systems. Some of these transformations convert an inactive compound to an active one, others have the opposite consequence. In the case of parathion, its toxicity is enhanced by metabolic oxidation to diethyl 4-nitrophenyl phosphate. Any metabolic transformation which brings the structure of organophosphorus insecticides nearer to the structure of organophosphorus triesters, increases the ability to inhibit acetylcholinesterase (AChE) and converts a pro-insecticide to an active insecticide. Activation reactions are (Hutson and Roberts, 1985):

- (a) oxidative desulphuration of a thiophosphoryl group (conversion of P=S in parathion to P=O in paraoxon);
- (b) thioether oxidation to sulphoxide or sulphone (the conversion of C-S-C to C-S(=O) or C-S(=O)₂-C in fenthion or in disulfoton);
- (c) S-alkyl oxidation (the conversion of P-S-R to P-S(=O)-C in metamidophos or to P-S(=O)₂-R in profenofos);
- (d) oxidative N-demethylation (the conversion of N-R₃)₂ to NH-R₃ in dicrotophos or phosphamidon.

Deactivation reactions are (Hutson and Roberts, 1985):

- (a) hydrolytic removal of the X radical (the leaving group), mostly dearylation;
- (b) glutathione-dependent dearylation;
- (c) glutathione dependent dealkylation;
- (d) oxidative dealkylation.

3.2 Mode of action

The hydrolytic conversion of a triester to diester by acetylcholinesterase (AChE) is the most important step in the toxicology of organophosphorus compounds because this detoxification

reaction is associated with the toxification of acetylcholin. The physiological roles of acetylcholin and acetylcholinesterase are inter-linked. Acetylcholin is a transmitter of nerve impulses in cholinergic synapses and AChE prevents the build-up of toxic acetylcholin concentrations through the hydrolysis of released acetylcholin to cholin and acetate. Inhibition of AChE is associated with the most important clinical effects, however, a number of other enzymes are also known to be phosphorylated. These include acid phosphatase, aliesterases, lipases, trypsin, chymotrypsin, succinoxidase and dehydrogenase. While there is no known clinical significance attached to these interactions in humans, the possible impacts of similar reactions with enzyme systems of organisms in the wider environment remain unknown. Fig. 4 shows the enzyme reactions with (a) a substrate (b) an organophosphate and (c) a protective organophosphinate. In the first case, the liberation of the free enzyme is not inhibited and for good substrates (acetylcholine for AChE and phenyl valerate for NTE) the cycle can be completed as much as 10,000 times per minute. In the second case, inhibition occurs and the cycle proceeds at a negligible rate unless aided by nucleophilic reactivators. The hydrolysis of the diester leaves only an acidic negatively charged residue. This process, called aging, is a chemical change and can be monitored enzymically (time-dependent loss of responsiveness to reactivators). Aging rates of organophosphate-inhibited esterases depend on both the organophosphate and the enzyme but, for esterases, the R group is liberated into the medium. For NTE, however, aging involves intramolecular transfer of R to a secondary site (commonly called site Z) on the NTE molecule. The presence in the inhibited NTE of a residual hydrolyzable bond (such as P-O-C from phosphates or phosphonates or P-NH-C from phosphoramidates) is obviously necessary for aging to occur and has been found to be an absolute requirement for neuropathic organophosphate esters. The intimate molecular mechanism of aging of inhibited NTE is not known and may be more complex than simple hydrolysis; the rate depends on steric factors but it is very high ($t_{1/2} = 1-4$ min) for simple dialkyl phosphates (Gallo and Lawryk, 1991).

The mode of action is the same in different animal phyla, though even within one order (e.g. fishes) there are substantial species differences in the hydrolysis of organophosphorus compounds (Hutson and Roberts, 1985).

Besides acetylcholinesterase, organophosphorus compounds can inhibit pseudocholinesterase, carboxylesterase, and various other esterases, among them the Neuropathy Target Esterase (NTE). The reaction of organophosphorus compounds with acetylcholinesterase and NTE is not different, the difference is in the outcome.

3.3 Toxic manifestations

3.3.1 In humans and other mammals

The acute toxic effects of organophosphorus compounds are the result of the excessive cholinergic stimulation in every mammalian species. In patients following the ingestion or inhalation of organophosphorus compounds the acute symptoms and signs of toxicity are either mimic the cholinergic effects of muscarine (e.g. pinpoint pupils, excessive bronchial secretion), or mimic the cholinergic

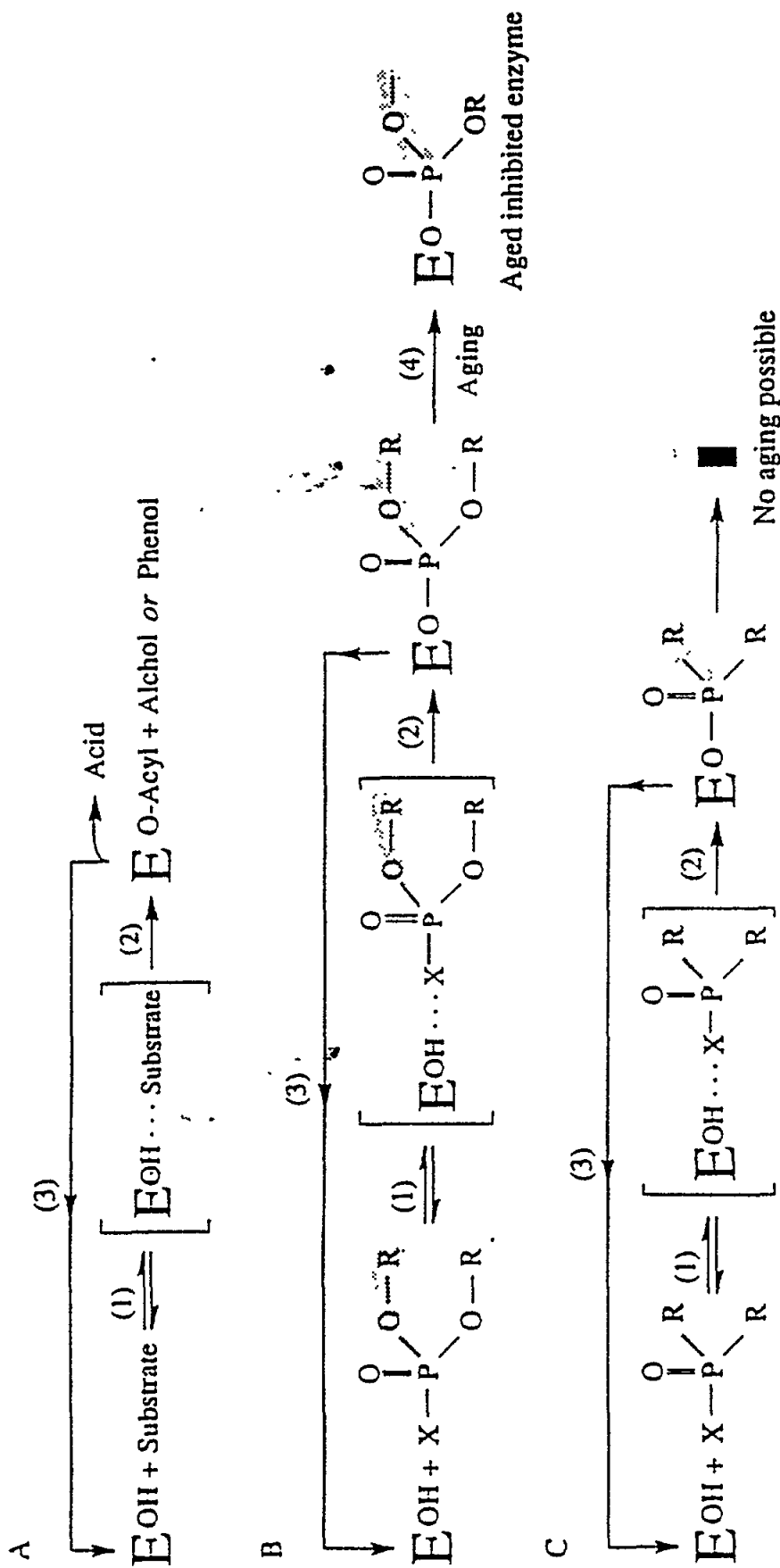


Fig. 4 Reaction steps for a typical β -esterase (organophosphate-sensitive serine hydrolase). A. Reaction with substrate. (1) is the reversible formation of a Michaelis complex. (2) is the formation of the acyl enzyme and one product. (3) is the liberation of the other product and free enzyme to repeat the cycle. B. Reaction with an organophosphate. Reactions (1)-(3) are analogous to those in A except that, for most organophosphates, (3) proceeds at a negligible rate unless aided by nucleophilic reacti-vators. Reaction (4) is a chemical change which can be monitored enzymically as "aging" (time-dependent loss of responsiveness to reacti-vators). C. Reaction with a protective organophosphinate. Reactions (1)-(3) take place but aging [reaction (4)] cannot occur because the residual R-P bonds in the inhibited esterase are not hydrolyzable (from Gallo and Lawryk, 1991)

effects of nicotine (e.g. fasciculation of muscles), or central nervous manifestations (e.g. anxiety, confusion). They begin within 30-60 min and are at a maximum at 2-8 hours after intake. In mild, moderate and severe intoxications the signs and symptoms in order of appearance are (Dreisbach and Robertson, 1987):

- a) Mild - Anorexia, headache, dizziness, weakness, substernal discomfort, tremor of tongue and eyelids, pin-point pupil, impairment of visual acuity.
- b) Moderate - Nausea, salivation, tearing, abdominal cramps, vomiting, sweating, slow pulse, spontaneous contraction of muscle fibres (fasciculation).
- c) Severe - Diarrhoea, pinpoint and non-reactive pupils, excessive bronchial secretion, respiratory difficulty, pulmonary oedema, cyanosis, involuntary defecation and urination, convulsions, coma. Death is caused by respiratory failure and heart block.

The induction of acetylcholin toxicity is a common characteristic of all organophosphorus compounds, at least after metabolic activation. Another toxic effect called organophosphorus compound induced delayed polyneuropathy (OPIDP) can be induced only by few organophosphorus compounds. The reason for this is that the inhibition of neuropathy target esterase (NTE) by phosphorylation is only the first condition of delayed neuropathy. The second condition is that the aging of NTE can be produced only by some organophosphorus compounds and nerve damage (paralysis) can be produced only in sensitive species. Cat, hen, some large animals, and man, are sensitive, while rodents, baboon, monkey and marmoset are insensitive.

Organophosphorus triesters used for industrial purposes which have the ability to produce delayed neuropathy are tri-ortho-cresyl phosphate (TOCP), mono-, di- and tri-o-tolyl, o-cresyldiphenyl, o-isopropyl-phenyldiphenyl, di- and monophenyl derivatives, tributyl phosphate, tris(2-chloroethyl) phosphate (Clayton and Clayton, 1981; Muir, 1984; Moretto and Johnson, 1987; Pellin *et al.*, 1987). The meta- and para-cresyl phosphates are not active. Pesticides which are able to cause delayed neuropathy in hens after a single dose include: amiphros, chloropyrifos, coumaphos, cyanofenphos, desbromoleptophos, EPN, dichlorvos, isofenphos, leptofos, trichloronat (WHO, 1986; Moretto and Johnson, 1987; Vilanova *et al.*, 1987). The effect on NTE can be antagonised in a sensitive species by pretreatment with organophosphinate or sulfonyl fluorides. These become attached to NTE and inhibit its activity, but because they have no hydrolysable bond, they do not cause aging (WHO, 1986). Fig. 5 shows the reaction of NTE with organophosphorus compounds and organophosphinates.

The signs and symptoms of delayed neuropathy is tingling sensation, weakness, and ataxia. This progresses to paralysis of the lower limb. The upper limbs are affected only in severe cases.

There is no correlation between the potencies of organophosphorus compounds to inhibit acetylcholinesterase and induce delayed neuropathy.

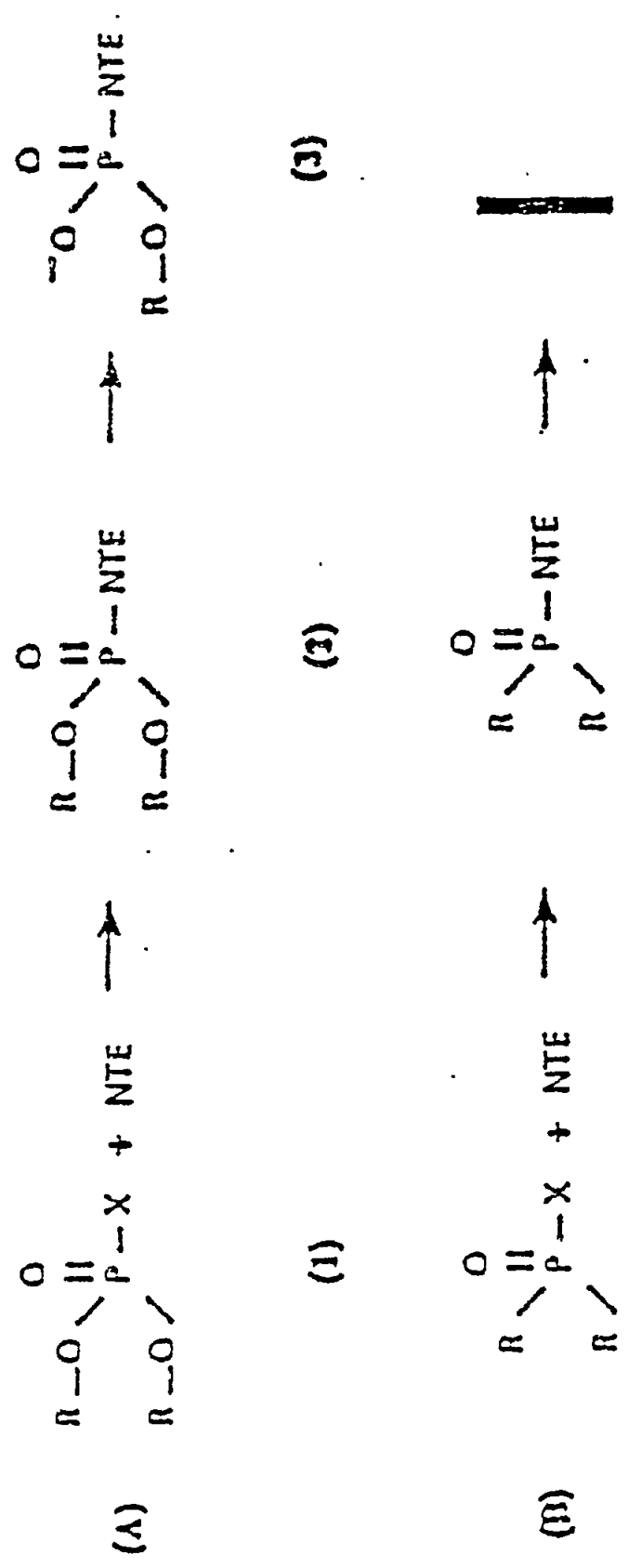


Fig. 5 Reaction of NTE with an organophosphorus compound (A) or an organophosphinate (B) (from Moretto and Johnson, 1987)

1. enzymatic activity, no known physiological role;
2. inhibited enzyme, no toxic effect;
3. in A. aged inhibited enzyme, initiation of the mechanism of OPIDP;
3. in B. no aging possible; initiation of the mechanism of OPIDP impossible, blockade of the effect of neuropathic organophosphorus compounds

Experimental evidences indicate that organophosphorus esters are either not mutagenic in vitro or only weakly mutagenic. Acceptable tests do not indicate carcinogenicity. One report claimed that trichlorophon is teratogenic in pigs, but few teratogenic effects have been reported for other compounds (WHO, 1986).

3.3.2 In ecosystems

Organophosphorus insecticides frequently caused death from acute poisoning of the wild fauna. Thus the use of phosphamidon to control leafroller caterpillars on conifers in Montana, USA, caused a 87% decrease in the bird population (Ramade, 1987). In an other incidence 5 000 to 25 000 birds died following a fenthion application at 95.0 ml/hectare (Seabloom et al., 1973). Contrary to the terrestrial environment there is hardly any information on the effects of organophosphorus compounds on the aquatic ecosystem where toxic mechanisms may not be restricted to an anticholinesterase effect.

No information is available on disturbances of marine ecosystems by organophosphorus compounds. In freshwater ecosystems temporary effects have been reported occasionally. At ambient environmental levels, short-term intoxication is not likely to occur and no hazard is to be expected from ethyl-parathion or methyl-parathion applications though in agricultural areas, crustaceans may be affected temporarily. For fenitrothion, results of extensive monitoring programs carried out in Canada in zones sprayed with this pesticide, revealed a temporary disturbance of populations of aquatic invertebrates, but no effects were noted on aquatic vertebrates. Although the doses used in Japan may be up to ten times higher than those in Canada, no evidence of impingement on aquatic ecosystems has been reported in scientific literature. No information has been found on ambient levels of fenitrothion and the eventual consequences in aquatic biotopes in the EEC countries. With regard to malathion it has been shown that chronic exposure to concentrations of 15 $\mu\text{g l}^{-1}$ can result in 80% mortality of some species of marine crustaceans; it should be emphasized that such concentrations are quite close to ambient levels resulting from practical application rates in mosquito control programmes.

Monitoring studies of river water, drinking water, sediments and biota, in the United States, Canada, Western Europe and Japan have revealed the presence of TBP at concentrations less than one $\mu\text{g l}^{-1}$; taking into account the very low persistence of this compound, the hazard at such low ambient levels can be considered to be negligible.

Also, no data are available on the interaction of organophosphorus compounds with the microlayer and given their lipophilicity and the possibility that degradation through hydrolysis may be different (as far as kinetics are concerned) in this chemically unique biotope, there is clearly a need for an in-depth study of the effects of these compounds on the neustonic community which includes the eggs and developmental stages of many important species.

3.4 Effect levels

3.4.1 In animal experiments

The acute toxicities of organophosphorus pesticides show wide variation. The most toxic disulfoton, mevinphos, and parathion, have

an oral LD50 in rats of below 5 mg kg⁻¹ and the LD50s of the least toxic bromophos, malathion and primiphos-methyl are over 2 000 mg kg⁻¹ (WHO, 1986). Most of industrial organophosphorus compounds have oral LD50 values over 500 mg kg⁻¹ in the rat.

Compared with a pure compound the technical grade may be more or less toxic. Impurities in technical malathion increases toxicity (WHO, 1986).

WHO (1986) tabulates data on 17 organophosphorus pesticides with potential to cause delayed neuropathy in hens. The single dose which elicited delayed neuropathy was in the range of 25 to 150 mg kg⁻¹ for mipafox (N,N-diisopropylphosphorodiamidic fluoride), EPN, desbromoleptophos, chlorpyrifos, cyanofenphos, isofenphos, dichlorvos, and cuamphos.

3.4.2 In humans

As the common consequence of different organophosphorus pesticides is the inhibition of acetylcholinesterase, exposure and the severity of adverse effects are usually related to the decrease in red blood cell or plasma acetylcholinesterase activity. A decrease by 30-50% or more indicates exposure and necessitates removal. Signs of poisoning does not occur until blood levels are below 50%, while severe poisoning is usually associated with depression below 20%. Because normal variation in enzyme activity is large, determination must start before exposure and thereafter monitoring should be repeated at weekly intervals.

The possibility to monitor exposure to organophosphorus compounds with the potential to cause delayed neuropathy has been explored, but its feasibility needs further research.

Differences in the toxicity of various organophosphorus compounds are reflected by differences in the levels of both threshold limit values for inhalation exposure and acceptable daily intakes. The American Conference of Governmental Industrial Chemists set the following threshold atmospheric concentrations for occupational inhalation exposure: 0.05 mg m⁻³ for TEPP; 0.1 mg m⁻³ for fonofos, mevinphos, parathion, phosdrin and tri-o-cresyl phosphate; 0.2 mg m⁻³ for dioxathion, parathion-methyl; 0.5 mg m⁻³ for EPN; 3 mg m⁻³ for naled and triphenyl phosphate; 5 mg m⁻³ for crumofate and tributyl phosphate; 10 mg m⁻³ for malathion and temephos (Clayton and Clayton, 1981).

The acceptable daily intakes of 47 organophosphorus pesticides are listed by WHO (1986). They range from 0.00002 mg kg⁻¹ for phorate through 0.005 mg kg⁻¹ for parathion to 0.1 mg kg⁻¹ for crumofate.

3.4.3 In ecosystems

In view of the widespread use of organophosphorus compounds it is not surprising that extensive studies have been performed over the years on the dose(or concentration)-effects of these compounds to various groups of terrestrial and aquatic organisms, as well as to mammal species (as surrogates for man), to determine the hazard of these chemicals to the environment.

With regard to the impact of organophosphorus pesticides on the aquatic environment, extensive and very detailed literature studies have been made during recent years on request of the EEC, and extensive reviews have been published on parathion, methyl-parathion and fenitrothion by Persoone et al. (1985) and on malathion by Premazzi (1983).

Table IV summarizes the information collected by Persoone et al. (1985) relevant to this particular report, on the acute toxicity of parathion, methyl-parathion and fenitrothion to estuarine and marine biota. This table shows that crustaceans are the most sensitive marine organisms. The two species which gave exceptionally low LC₅₀ values were Homarus americanus (0.1 µg l⁻¹) and Penaeus sp. (0.02 µg l⁻¹).

The major ecotoxicological as well as toxicological data for four pesticides and two non-pesticide organophosphorus compounds have been summarized in Table V. Information for some other important pesticides follows (Jones and Zabel, 1989; Jones et al. 1988). The 24 hr LC50 of dichlorvos to trout is 170 µg l⁻¹ and its 48 hr EC50 to Daphnia is 0.066 µg l⁻¹. The lower reported 96 hr LC50 for azinphos-methyl to fish (pike) is 0.36 µg l⁻¹ and to invertebrates (Gammarus) 0.1 µg l⁻¹. For azinphos-ethyl, a 96 hr LC50 of 19 µg l⁻¹ has been reported for rainbow trout and a 48 hr LC50 of 1.8 µg l⁻¹ for Daphnia. 96 hr LC50s for dimethoate usually vary from <1 to 10 mg l⁻¹ while a bioconcentration factor of 117 has been reported for Tetrahymena pyriformis exposed to 1 mg l⁻¹ for 12 hours. A concentration of 1 mg l⁻¹ of fenthion more than halved the photosynthesis of a marine flagellate. The 96-hour LC50 of chlorpyrifos to atherinid fishes is reported to range from 0.4 to 6.7 µg l⁻¹ (Borthwick et al., 1985).

From the above data, it can be seen that organophosphorus pesticides are very toxic to aquatic biota. Insect larvae and crustaceans are extremely sensitive to intoxication by these products, although there are wide differences in sensitivity between different species of the same group. Acute effects on freshwater insects and crustaceans, as well as on marine crustaceans, are reported in the scientific literature at concentration levels below 1 µg l⁻¹. Other categories of biota are, in general, less sensitive, though acute effects often occur at concentrations below 1 mg l⁻¹.

Chronic effects have been found at and even below the 0.1 µg l⁻¹ level for the most sensitive biota (insects and crustaceans); fish species, in general, can be affected by <50 µg l⁻¹ of some organophosphorus pesticides when exposed for weeks to the compounds.

Experimental field studies have revealed that aerial application of organophosphorus pesticides (at practical rates) can lead to substantial mortalities of non-target insects and crustaceans.

In contrast to the wealth of ecotoxicological information available for organophosphorus pesticides, there are but few data on the effects of non-pesticide organophosphorus compounds to biota. Muir (1984) and Boethling and Cooper (1985) have attempted to collect and interpret some of the data reported in literature on alkyl and arylphosphate toxicity. Although some of the non-pesticide organophosphorus compounds are also very toxic to aquatic biota, the range is highly variable and species - as well as chemical - dependent.

Table IV

Effect concentrations of three important organophosphorus pesticides to estuarine and marine biota (from Persoone et al., 1985).

Pesticide	Group of organisms	Effect	Concentration (in $\mu\text{g l}^{-1}$)
PARATHION	ALGAE	reduction of photosynthesis	1 000
	INVERTEBRATES		
	Molluscs	mortality (LC50)	330-10 000
	Crustaceans	mortality (LC50)	0.2- 4 300
	VERTEBRATES		
METHYL-PARATHION	Fish	mortality (LC50)	15-65
	INVERTEBRATES		
	Molluscs	mortality (LC50)	1 200-25 000
	Crustaceans	mortality (LC50)	0.33-28
FENTHION	VERTEBRATES		
	Fish	mortality (LC50)	60-76 000
	ALGAE	growth (EC50)	3 000-3 900
	INVERTEBRATES		
	Coelenterates	mortality (LC50)	30 000
Molluscs	mortality (LC50)	2 500-6 700	
Crustaceans	mortality (LC50)	<0.1-410	
FENTHION	VERTEBRATES		
	Fish	mortality (LC50)	670-5 000

Acute toxicity levels indeed range from 150-200 $\mu\text{g l}^{-1}$ for some compounds on different aquatic biota (insects, crustaceans, fish, and quite surprisingly also lake phytoplankton), to over 6 700 mg l^{-1} for other compounds on particular species of fish.

Chronic effects (mortality and growth impairment) resulting from long-term exposure (several weeks) to aryl phosphates has been observed at concentrations as low as a few $\mu\text{g l}^{-1}$ in freshwater crustaceans as well as in fish.

Table V

Major toxicological data on 4 pesticide and 1 non-pesticide organophosphorus compound of concern to the Mediterranean.

	PARATHION (1)	PARATHION-METHYL (1)	FENITROTHION (1)	MALATHION (2)	TBP (3)
Acute aquatic toxicity ($\mu\text{g l}^{-1}$)	0.2-10 000	0.3-76 000	0.1-30 000	0.3-30 000	(8.8)
Chronic aquatic toxicity ($\mu\text{g l}^{-1}$)	0.1	0.1	0.1	0.1	
Acute oral LD50 in rats (mg kg^{-1}) (4)	3.6-13	14-24	250-500	2 800	3 000
Chronic toxicity for mammals (mg kg^{-1})	1-3	2-28	0.2-9	120	
Bioaccumulation	moderate	low to moderate	low to moderate	low	moderate
Bioconcentration factor (BCF)	up to 750	7 (insuff.data)	up to 940 (mosses) 180-250 (fish)	no data	
Mutagenicity	- (to be confirmed)	± (organism dependent)	-	+	-
Carcinogenicity	"equivocal" evidence	-	-	-	-

(1) Persoone *et al.*, 1985

(2) Premazzi (1983)

(3) Muir (1984)

(4) Clayton and Clayton (1981)

The acute aquatic toxicity figure for TBP (8.8 mg l⁻¹) in Table V (which is the only effect data that could be found for the aquatic environment) originates from an experiment with fish and should be interpreted with caution. It is indeed possible (and very likely) that as for other pesticide and non-pesticide organophosphorus compounds, several groups of aquatic biota are much more sensitive to TBP than fish.

In the reports on organophosphorus pesticides by Persoone *et al.* (1985), NOEL's (no observed effect level) are given for parathion, methyl-parathion and fenitrothion, which are either experimental or have been extrapolated from acute or chronic toxicity data (Table VI).

From Table VI it appears that for the most sensitive biota in the marine environment (crustaceans) no-effect levels for organophosphorus pesticides are below 0.1 µg l⁻¹.

Table VI

No effect levels (µg l⁻¹) of three major organophosphorus pesticides for estuarine and marine biota (from Persoone *et al.*, 1985).

Pesticide	Group of organisms	Reported in literature	Extrapolated from acute and chronic toxicity data
PARATHION	ALGAE	-	100
	INVERTEBRATES		
	Molluscs	25-30	600
	Crustaceans	<0.1*	<0.1*
VERTEBRATES	Fish	<10*	4
	METHYL-PARATHION		
INVERTEBRATES	Molluscs	-	>1 000
	Crustaceans	0.10-0.32	<0.2
	VERTEBRATES		
Fish	56-10 000 *	-	
FENITROTHION	ALGAE	<100	300
	INVERTEBRATES		
	Coelenterates		3 000
	Molluscs		25
	Crustaceans		<0.1
VERTEBRATES	Fish	10	100-500

* lowest concentration at which a sublethal or chronic effect was noted

A few experimental no-effect levels have also been reported in scientific literature for non-pesticide organophosphorus compounds. For the waterflea Daphnia, NOEL's range from 17 $\mu\text{g l}^{-1}$ to 460 $\mu\text{g l}^{-1}$ for one particular arylphosphate ester (Boethling and Cooper, 1985); the 30-fold difference found between the lowest and the highest NOEL is due to differences in the commercial formulation of the same organo-phosphorus ester. Exposure of rainbow trout for more than one month to levels of arylphosphates of as low as 0.2 $\mu\text{g l}^{-1}$ has been shown to cause many adverse effects: behavioural, morphological as well as physiological.

No information is available on no-effect levels for TBP to aquatic biota, and only one figure has been found for the chronic effect on one fish species; it would be meaningless to try to derive a "safe concentration" for the aquatic environment from this sole figure.

On the basis of all toxicological information available on non-pesticide organophosphorus compounds, it appears that the NOEL's for the most toxic non-pesticide organophosphorus compounds to the most sensitive biota in the marine environment, are of the same order of magnitude as those for organophosphorus pesticides, i.e. below 0.1 $\mu\text{g l}^{-1}$.

All the discussion in section 3 is based, due to lack of other data, on the evaluation of relative LC50 values and a word of caution is necessary at this stage. As it is known, toxicity tests are conducted in the laboratory under arbitrarily defined conditions which are incapable of perfectly simulating environmental conditions. They enable interlaboratory comparisons to be made of the possible toxic effects of a substance or an effluent but they have only limited value in assessing the effect of this substance in actual environmental conditions in which many other factors may have an influence (SIS, 1985). While LC50s allow a broad classification of likely environmental hazard to the particular target species tested (Cairns, 1984; 1989) it is not possible to reliably extrapolate the results to organismal communities. Lampert et al. (1989) have shown that the community response of the herbicide atrazine may occur at levels well below those at which effects are observed in test species.

4. PRODUCTION AND USE

The available figures on production and use of both organophosphorus pesticides and non-pesticides is scarce and fragmentary at the national as well as at the international level. In addition, different figures are reported by different sources and this indicates the difficulties in obtaining accurate and reliable data. In most of the Mediterranean countries no proper records of pesticide consumption quantities are kept and in many instances the only available figures are those of the Ministry of Finance or the Customs Department. Such figures are created for a different purpose and do not necessarily satisfy the needs of the scientists. However, a number of countries have provided some figures, to a large extent estimations, which are presented below.

4.1 Albania

No information was received from this country.

4.2 Algeria

No information was received from this country.

4.3 Cyprus

There is no industrial production of organophosphorus compounds in Cyprus and all quantities used are imported. During the years 1987-1989 the following quantities of organophosphorus-based pesticides were imported. These figures, however, are for formulated products and should be reduced by 60% for active ingredients.

1987: 313.4 tons
 1988: 389.0 tons
 1989: 263.0 tons

The following organophosphorus pesticides are normally used on the island:

acephate, azinphos-ethyl, azinphos-methyl, chlorpyrifos, diazinon, DDVP(dichlorvos), dimethoate, ethion, fenitrothion, fenthion, formothion, heptenophos, isazophos, malathion, mecarban, methamodophos, methidathion, omethoate, proparzite, phenamiphol, phorate, phosalone, parathion-ethyl, parathion-methyl, temephos, thiometon, thiazophol, trichlorfon.

4.4 Egypt

The following table (Table VII) provided by the Egyptian Environment Affairs Agency indicates the amounts of organophosphorus pesticides imported and produced locally in Egypt.

Table VII

Quantities of organophosphorus pesticides (in tons)
 imported in Egypt during the period 1984-1989.

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

Locally produced organophosphorus pesticides (annually since 1988)
 Malathion (tech.) 100-110 tons, Dimethoate (tech.) 150-190 tons

According to Abdel-Gawaad (1990) all active ingredients needed for the formulated pesticides are imported. It also states that the import of organophosphorus pesticides has been high since 1973 but in the last five years pyrethroids appear to replace halogenated hydrocarbons and organophosphorus pesticides. According to this report the quantities of organophosphorus pesticides (in tons) actually used in Egypt in the period 1984-1989 appear in Table VIII.

4.5 France

The statistics in France refer to total organophosphorus compounds and not to individual compounds.

During 1989, 1 478 tons (active ingredient) were produced in France and about 1600 - 2000 tons were used in formulated pesticides for agricultural use. These figures refer to the total French territory and not only to the Mediterranean basin.

Monitoring of organophosphorus compounds in the marine environment does not take place since priority is given to more dangerous substances.

4.6 Greece

Most of the pesticides used in Greece are imported in a ready-to-use form. However, a few of them are produced locally using imported active ingredients. 10-20% of the imported quantities are exported as ready-made formulations. The figures for the quantities of pesticides used in the country are only estimates.

The quantities (in tons) of certain pesticides used for agricultural purposes during 1988 in Greece were provided by the Ministry of the Environment and appear in Table IX.

Psomas (1990) concludes in his report that the above figures are quite reliable. The data in Table X which indicates the estimated quantities (in tons of active ingredient) of the organo-phosphorus pesticides imported in Greece during the years 1987-89 are extracted from this report. Fig. 6 (extracted from the same report) indicates the import and use figures for selected organophosphorus pesticides during the same period.

4.7 Israel

No information was received from this country.

4.8 Italy

No information was received from this country.

According to ISTAT (1984) 19 000 tons of organophosphorus pesticides were used in Italy during 1983 but different figures were reported to FAO.

4.9 Lebanon

No information was received from this country.

Table VIII

Quantities of organophosphorus pesticides (in tons) which were used in Egypt in the period 1984-1989*

Name	Common name	84/85	85/86	86/87	87/88	88/89	Total
Actellic	Pirimiphos methyl	46 251	31 000	46 251	6 500	61 900	191 902
Basuden	Diazinon	148 400	113 000	39 600	42 800	30 600	374 400
Bolstar combi	Sulprofos	6 188					6 188
Cidial	Phenthoate	1098 174	502 300	470 370	142 600	136 200	2349 644
CRD Hostathion	Triazophos	406 925		134 880			541 805
Curacron	Prophenophos	262 116	26 740	10 770	7 000	12 000	318 626
Cyolane	Phosfolan	46 489	37 300	14 680	9 800	5 000	113 269
Cyonox	Cyanophos	3 900	48 800	182 180	85 000	31 500	351 380
Cytrolane	Mephosfolan	211 773	14 700	6 800	6 100	3 000	242 373
DC 702	(Dursban + Demilin)	910 546	80 300	884 260	153 510	87 390	2056 006
Dimethoate	Dimethoate	557 428	445 000	1180 000	975 000	790 000	3947 428
Disyston	Disulfoton	723		810			1 533
Dursban	Chlorpyrifos	331 462	90 000	89 600	155 000	525 000	1191 068
Gardona	Tetrachlorvinphos	11 748	9 200	4 500	6 600	9 000	32 948
Gusathion	Azinphos-methyl	12 302	8 000	6 800	4 200	2 900	34 202
Kelthane	Dicofol	100 813	187 700	586 680	40 000	29 700	944 893
Kelthane-dimethoate		308 054	173 880	133 500	100 000	302 000	755 643
Kitazin	IBP	11 662		72 900			84 562
Malathion	Malathion	264 770	37 610	210 600	379 800	239 700	1130 480
Nuvacron	Monocrotophos	1 064	200				1 264
Ridcmil + Mancozeb		77 400	88 900	78 700	100 000	80 500	425 500
Selecron	Profenfos		50 300	48 920	134 500	74 700	308 420
Sumithion	Fenitrothion			87 100	73 000	381 000	198 200
Supracide	Methidathion	1 238					1 238
Tamaron compi	Methamidophos	448 589	59 000	337 800	257 400	448 900	1591 689
Valexon		75 878	165 800	108 910	23 000	13 100	368 688
Zolone	Phosalone				11 540		
Total		5383 899	2109 730	4636 611	2723 350	2639 290	17581 340

* Data from Abdel-Gawaad (1990)

Table IX

Quantities (in tons) of certain pesticides used for agricultural purposes during 1988 in Greece.

Compound	Quantity(tons)
2,4 D	110
Dimethoate	160
Limuron	10
MCPA	150
Mecoprop	8
Simazine	90
Triphenylthin acetate	40
Xylen	500
Atrazine	150
Bromoxynil	4
Ioxynil	2
Methyl Bromide	790
Alachlor	110
Aldicarb	10
Aminotriazole	160
Azinphos ethyl	80
Azinphos methyl	15
Fenitrothion	5
Fenthion	130
Malathion	50
Parathion	30
Parathion methyl	100
Dichlorvos	10
Total	2714

4.10 Libya

Table XI, provided by Technical Centre for Environmental Protection, Ministry of Health, shows the quantities (in kg or L of active ingredient) of organophosphorus pesticides used in Libya during the years 1987-1990.

4.11 Malta

Organophosphorus compounds are not manufactured in Malta which relies wholly on imports. During 1986, 45 000 kg were imported consisting mainly of malathion, dimethoate and dichlorvos.

4.12 Monaco

Organophosphorus compounds are not produced in the Principality and the quantities used are negligible.

Table X

Estimated quantities (in tons of active ingredient) of organophosphorus pesticides imported in Greece during the years 1987-89*.

Pesticide	1987	1988	1989	% of active ingredient
acephate	9.8	9.0	21.0	75
azinphos-ethyl	65.3	60.2	111.5	40
azinphos-methyl	17.0	19.7	15.1	20-25
carbophenothion	11.7	7.0	7.0	25-45
chlorfenviphos	1.1	1.1	?	10-25
chlormephos	10.5	2.5	8.5	5
chlorpyrifos	34.5	74.6	117.9	5-48
chlorpyrifos-methyl	4.8	4.8	12.0	24
demeton-s-methyl	33.0	19.6	36.0	46-50
diazinon	7.6	8.9	51.3	10-60
dichlorvos (DDVP)	20.3	13.8	25.6	7.6-50
dimethoate	303.1	108.4	106.6	40
disulfoton	30.1	52.2	64.0	10
ethion	3.0	3.4	4.5	48.3-50
fenitrothion	4.8	2.4	5.3	50
fenthion	87.8	160.4	213.5	50
formothion	660.0	660.0	660.0	33
heptenophos	1.0	4.1	6.0	55
malathion	35.4	40.0	45.0	1-65
mecarbam	80.0	47.5	42.8	68
mephosfolan	625.0	?	?	25
methamidophos	213.8	296.8	317.3	56.5-60
methidathion	71.0	53.8	230.4	40
mevinphos	320.0	?	?	10
monocrotophos	93.7	54.9	117.8	40-60
omethoate	24.3	24.3	29.2	50
oxydemeton-methyl	3.5	?	?	50
parathion	21.5	56.4	25.3	10-20
parathion-methyl	207.2	177.4	355.8	10-40
phenamiphos	35.0	24.5	42.6	10-40
phenthoate	?	5.0	5.0	50
phorate	65.2	125.1	180.8	5-10
phosalone	31.5	19.5	31.0	30-35
phosmet	16.3	40.1	57.7	3-50
phosphamidon	18.0	28.1	47.6	50
pirimiphos-methyl	3.4	10.1	20.0	2-50
prophenophos	1.3	1.7	4.3	50
quinalphos	2.0	3.0	4.3	25
terbufos	27.9	34.0	51.5	5
thiometon	1.8	1.3	?	25
triazophos	18.0	21.0	27.7	42
trichlorphon	5.0	3.0	14.0	50-80
vamidothion	8.8	?	?	40
pyrazophos	8.1	10.9	7.1	29.4-30
glyphosate	66.6	127.4	122.4	9-18

* Data from Psomas (1990)

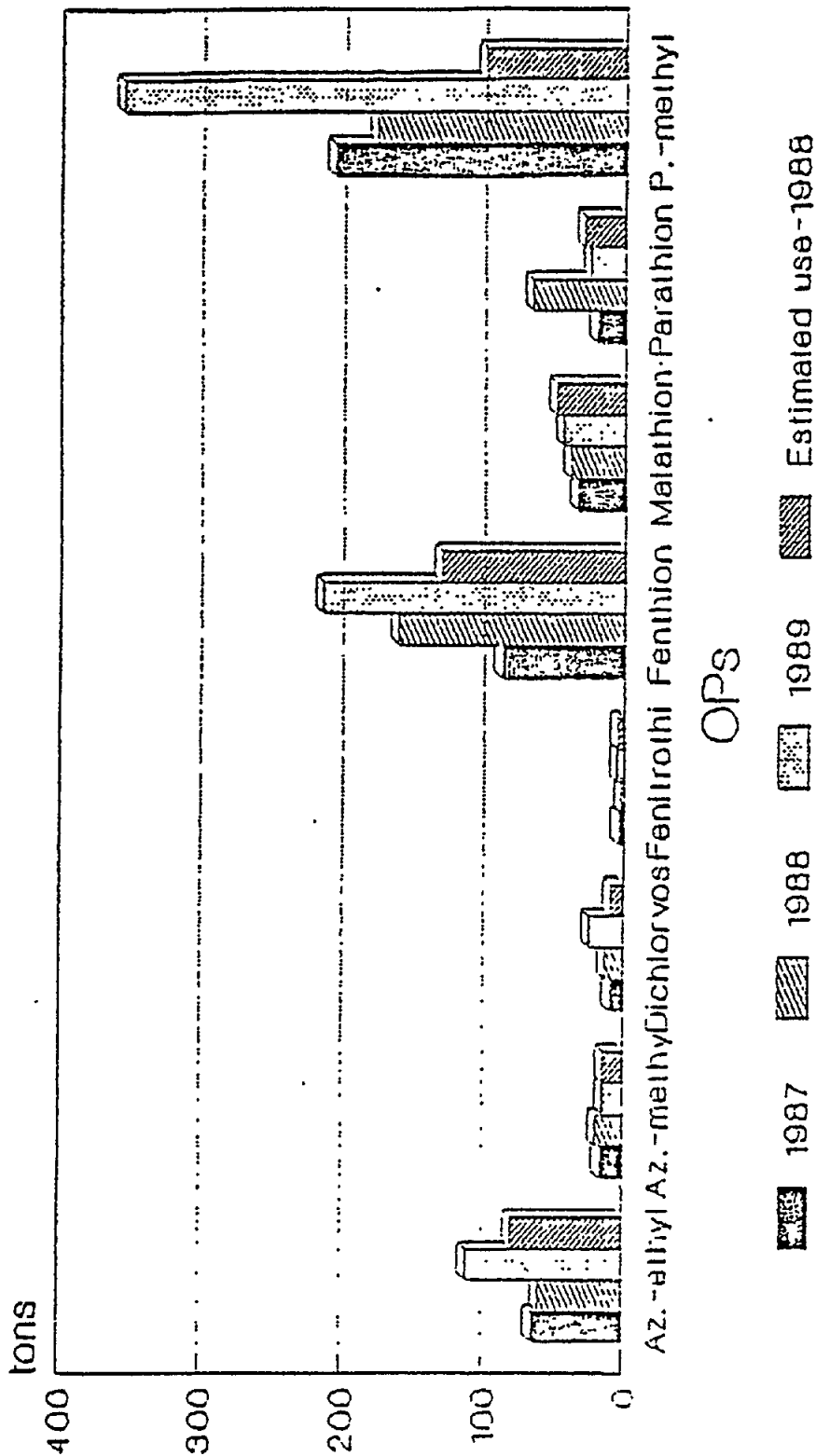


Fig. 6 Import and use figures for selected organophosphorus pesticides (after Psomas, 1990)

Table XI

Quantities (in kg or L of active ingredient) of organophosphorus pesticides used in Libya during the years 1987-1990.

Organophosphorus pesticide	1987	1988	1989	1990
dimethoate	8 000	39 992		40 000
pirimiphos-methyl	5 004	28	5 000	5 000
fenthion	750	15 000		5 000
fenitrothion	375	51 000	10 000	
dichlorvos	50		15 000	
malathion		105 735		17 100
diazinon		1 500	10 000	1 500
methidathion		12 000	10 000	
formothion			8 000	1 650

4.13 Morocco

No information was received from this country. However, from a report by Besri *et al.* (1990) the information appearing in Table XII regarding the use of pesticides in Morocco was obtained.

4.14 Spain

No information was received from this country.

4.15 Syria

No information was received from this country.

4.16 Tunisia

No information was received from this country. However, from a report by Bouguerra (1990) the information appearing in Table XIII regarding quantities of organophosphorus pesticides imported during the years 1988-1990 was obtained. No pesticides are produced in the country and exports are negligible.

4.17 Turkey

Turkey imported in 1985, 130 tons of pesticide and non-pesticide organophosphorus compounds while this figure was reduced in 1986 to 67 tons.

4.18 Yugoslavia

The information given here is included in a report by Fröbe and Drevenkar (1991) which was submitted to us by the MED POL National Coordinator.

Table XII

Extent of use of organophosphorus pesticides in the principal crop cultivations*.

Cultivation	Quantity of pesticides consumed (in tons)				Quantity of organophosphorus pesticides (in tons)				Percentage of organophosphorus pesticides to total pesticides					
	IA	N	F	H	Total	IA	N	F	H	Total	IA	N	F	H
Vegetables	331	889	3192	43	4455	6	56	4	-	66	1.81	06.30	0.13	-
Sugar beets	109	-	70.33	105.5	284.83	78	-	-	-	78	71.56	-	-	-
Citrus produce	831	-	39	10	880	690	-	39	10	739	83.03	-	100	100
Vineyards	186.31	-	643.67	-	829.98	14.69	-	-	-	14.69	7.88	-	-	-
Banana plantations	7.2	206	3.6	-	216.8	-	108	-	-	108	-	52.43	-	-
Olive trees	69.24	-	78.82	-	148.06	68.07	-	-	-	68.07	98.31	-	-	-
Rose plants	49.66	-	60.61	-	110.27	30.55	-	-	-	30.55	61.52	-	-	-
Total	1583.41	1095	4088.03	158.5	6924.94	887.31	164	43	10	1104.31	56.04	14.98	0.01	6.3

- : Negligible amounts
 IA: Insecticide, acaricide
 N: Nematicides with an insecticide side effect
 F: Fungicide
 H: Herbicide
 * Data from Besri et al. (1990)

Table XIII

Imports of organophosphorus pesticides in Tunisia
(in Kg) for the years 1988-1990*.

Compound	1988	1989	1990
azinphos-methyl	3 000	-	-
fenitrothion	4 200	3 000	-
malathion	327 000	15 000	-
parathion-ethyl	30 750	30 000	11 000
fenthion	10 000	6 600	1 000
dichlorvos	80 000	80 000	160 000
dimethoate	12 000	85 080	20 000
methidathion	-	15 000	12 000
pirimiphos-methyl	-	15 000	35 000
phorate	-	-	3 000
phosalone	19 000	5 000	6 000
chlorpyrifos	105 000	36 000	30 000
omethoate	2 000	-	-
isofenphos	2 000	-	-
temephos	2 000	4 000	10 000
heptenophos	1 000	9 000	2 160
naled	5 000	-	-
methamidophos	3 000	5 000	1 000

* Data from Bouguerra (1990)

The total production of organophosphorus pesticides in Yugoslavia is based exclusively on imported active substances. There is no domestic industrial synthesis of these compounds from phosphorus containing precursors. "Production" refers solely to manipulation with imported pure active substances to prepare different formulations by dilution in appropriate solvents or mixing with neutral additives. These formulations, containing from 1 to 50 % of active ingredient, are commercially available as final preparations for agricultural plant protection. There are no data referring to export of either pure active substances or of their formulations to the foreign market. Therefore, as in most Mediterranean countries, consumption of organophosphorus pesticides in Yugoslavia is assumed to be equivalent to imported quantities.

Data are not available for the exact quantities of each active ingredient used. Data, however, exist on total insecticides used and their formulations which are three: granular, containing 10% of active ingredient, powder, containing 1-3% of active ingredient and emulsion/suspension, containing up to 50% of active ingredient. Assuming that 60% of all insecticides are organophosphorus insecticides and that the active ingredients in the various formulations are 10% for granular, 3% for powder and 50% for emulsion/suspension the following figures are yielded (Table XIV).

The data above are plotted in Fig. 7 to illustrate the decreasing pattern in both production and consumption of organophosphorus insecticides during the 1987-1990 period.

Table XIV

Quantities of organophosphorus insecticides (in metric tons) produced and consumed in Yugoslavia during the period 1987-1990 (for 1990 only first six months are included).

- Assumptions: a) 60% of all insecticides are organophosphorus insecticides;
 b) active organophosphorus ingredients in:
 granular = 10%
 powdered = 3%
 emul/sus = 50%

	1987 Produc. Consum.	1988 Produc. Consum.	1989 Produc. Consum.	1990 (I-VI) Produc. Consum.
Total organophosphorus insecticides	8488 8677	8196 7841	6788 6771	5101 4942
Active organophosphorus ingredients	1352 1412	1385 1404	1347 1232	970 956

Note: When consumption exceeds production, the difference comes from the previous year's supply.

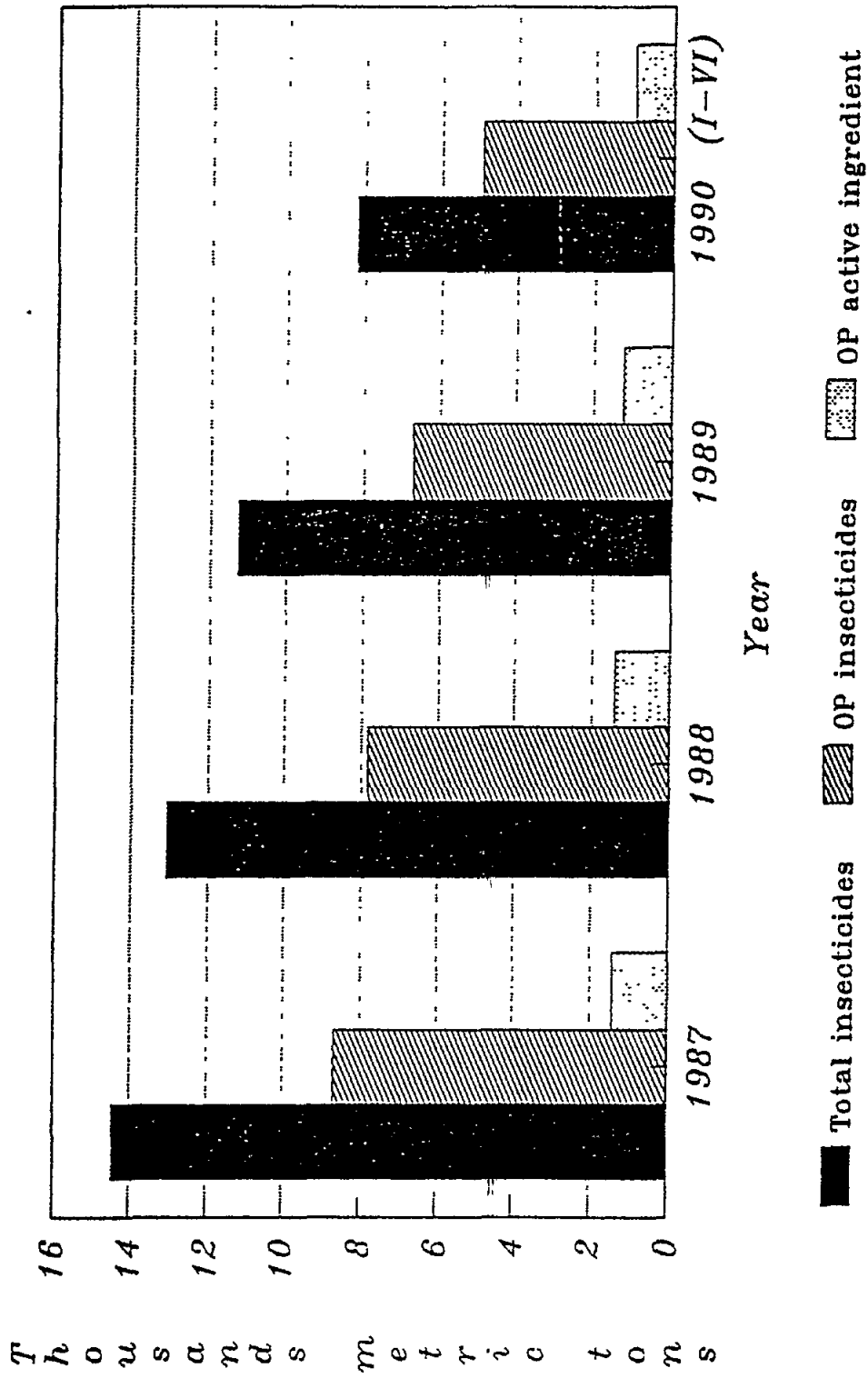


Fig. 7 Insecticide consumption in Yugoslavia (from Fröbe and Drevenkar, 1991)

4.19 Important organophosphorus pesticides

As can be seen from the above, only for 4 out of the 18 countries was it possible to obtain consumption figures per compound. However, it was possible to obtain figures for total quantities used for another 6 countries one of which also provided a list of the compounds used. According to these limited data, dimethoate, chlorpyrifos, malathion, methamidophos, phenthoate, dichlorvos, fenitrothion and parathion were the pesticides used in large quantities during the recent years. Other important compounds used were methidathion, fenthion and azinphos-methyl. Some more information is provided herebelow on some of these important compounds.

The total production of parathion in the EEC countries was estimated at 15 000 tons in 1974, 3 500 tons in 1979 and 6 000 tons in 1984; consumption values decreased from 3 500 to 1 000 tons. In the United States the production of this pesticide had decreased from 7 530 tons in 1965, to 6 940 tons in 1970, and to 4 535 tons in 1972 while the consumption in 1982 was estimated to be 3 125 tons. In 1989, the total world production of parathion and parathion-methyl was 40 000 tons and in the EEC countries 12 000 tons out of which only 1 000 tons were utilised.

The EEC production and use of parathion-methyl in 1974 was approximately 15 000 and 3 500 tons respectively. In 1984, production and consumption decreased to 8 000 and 1 000 tons respectively. In the United States the 1982 production was 23 000 tons and the consumption 7 700 tons. Since total world production of parathion-methyl in 1973 was as high as 60 000 tons, one may thus expect a decrease in production and use of this pesticide in the EEC countries in the years to come (ECDIN).

Fenitrothion is quite well-known in Canada since it has been applied by aerial spraying on forests in amounts approaching 1 000 tons/year since 1967 to combat spruce budworm pests. Data available for the EEC countries indicate a total use of 800 tons for 1979 and 300 tons for 1989.

Total world production of malathion in 1980-81 was estimated to be around 30 000 tons. The total world consumption of malathion during the same period is shown in Table XV (Premazzi, 1983). 2 100 tons (active ingredient) of this amount was used in the Mediterranean countries (40% of which was in Spain) versus 9 700 tons in Asia. In the EEC countries the production of malathion has increased from 5 750 tons in 1974 to 10 000 tons in 1984 while the annual consumption was close to 2 000 tons. In the United States the annual use of this pesticide over the period 1972-1982 has varied only slightly: from 7 350 tons (1972) to 6 350 tons (1982). In 1988 the total world production was 25 000 tons. During the same year, production in the EEC countries was 14 000 tons out of which only 1 000 tons were utilised.

The annual production in the EEC countries is estimated to be 6000-8000 tons for dimethoate, 500-1000 tons for fenthion, 2000-4000 tons for dichlorvos and 5000-10 000 tons for azinphos-methyl.

Table XV

Total consumption of malathion in various continents and countries (period 1980-1981) (Premazzi, 1983).

Area	tons/yr active constituent	Area	tons/yr active constituent
<u>Western Europe</u>	1 515	<u>New Guinea</u>	100
<u>EEC Countries</u>	640	<u>Asia</u>	9 680
Spain	850	Pakistan	4 000
Italy	250	Sri Lanka	2 150
France	220	India	1 500
Greece	150	South Korea	400
Portugal	15	Iran	350
Finland	10	Turkey	200
Germany	10	Iraq	200
Belgium	5	Japan	170
Netherlands	5	Taiwan	150
North America	7 350	Malaysia	150
USA	7 000	Thailand	100
Canada	350	Nepal	100
<u>Central and South America</u>	4 037	Philippines	80
Brazil	1 650	Lebanon	50
Argentina	800	Syria	50
Cuba	450	Saudi Arabia	20
Columbia	400	Indonesia	10
Mexico	300	<u>Africa</u>	905
Guatemala	170	Morocco	300
El-Salvador	150	Kenya	150
Venezuela	50	Egypt	140
Uruguay	20	South Africa	130
Peru	18	Algeria	50
Nicaragua	15	Libya	50
Ecuador	9	Tunisia	40
Chile	5	Zambia	20
<u>Australia</u>	250	Ethiopia	10
<u>New Zealand</u>	10	Tanzania	10
		Nigeria	5
	<u>TOTAL</u>		<u>23 850</u>

4.20 Non-pesticide organophosphorus compounds

The total production of non-pesticide organophosphorus compounds in the United States in 1986 has been estimated to be 77 000 tons while in 1977 it was 47 000 tons. Despite the fact that tributylphosphate (TBP) and tris(2-chloroethyl)phosphate (TCEP) are two of the most commonly produced and used compounds only very limited information is available about them. In the EEC countries 10 000 tons of TBP were produced and used in 1979 as well as in 1983, versus only 2 500 tons in 1972. The consumption in the United States during 1983 was 1 360 tons (Muir, 1984; ECDIN/EEC). Compounds such as TBP are now consumed to a higher extent in Europe rather than in the United States.

5. ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS IN THE MEDITERRANEAN AREA: INPUTS, LEVELS, AND HAZARDS

The FAO/UNEP/IAEA/WHO ad-hoc meeting on organophosphorus compounds (18-20 November, 1987) decided on the basis of the then available information on the quantities currently produced and/or used in the Mediterranean countries and taking into account their toxicity, persistence and bioaccumulation, that six organophosphorus compounds should be treated as "case-examples" for the purpose of the assessment and the pilot survey. Four of the six compounds are pesticides (ethyl-parathion, methyl-parathion, fenitrothion and malathion) while the other two are non-pesticide organophosphorus compounds [tributyl phosphate (TBP) and tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP)].

5.1 Sources, inputs and levels in the Mediterranean

The types of marine areas at risk from contamination by organophosphorus compounds are:

- river mouths and estuaries
- lagoons
- shallow waters
- marshes

Agricultural run-off, directly or indirectly through rivers and streams, is by far the largest input of organophosphorus compounds in the marine environment. Industrial effluents containing organophosphorus residues may, however, also be discharged directly into shallow waters through pipelines from on-shore plants.

A third source of pollution is aerial transportation of both non-pesticide and pesticide organophosphorus compounds. Common organophosphorus pesticides are appreciably volatile and considerable losses from treated crops may take place into the atmosphere. Volatilization following application and subsequent wet and dry deposition probably does constitute a major route of entry of these pesticides in the marine environment. Such environmental behaviour is well established for other major groups of anthropogenic contaminants and requires quantification and evaluation for the organophosphates in view of potential surface-microlayer impacts.

Information on point sources of the organophosphorus compounds into the Mediterranean is scarce. Most of the information available is related to surface waters. In the Tiber river maximum concentrations of malathion of 0.5 - 0.6 $\mu\text{g l}^{-1}$ have been detected during the years 1970-73 (Leone and Puccetti, 1971, 1978). Values have also been published for different pesticides in surface waters of the Ferrara Province during the period 1975-84 (Baldi *et al.*, 1986). For malathion, the concentrations were usually below 0.4 $\mu\text{g l}^{-1}$, although, in 1977 and 1982, 2.6 and 4.2 $\mu\text{g l}^{-1}$ respectively were noted. Parathion-methyl concentrations were usually lower than 1 $\mu\text{g l}^{-1}$; a maximum level of 11.1 $\mu\text{g l}^{-1}$ was found in 1981. Parathion-methyl values were essentially below 0.1 $\mu\text{g l}^{-1}$, except in 1976 where a 4.4 $\mu\text{g l}^{-1}$ concentration was recorded. No fenitrothion has been detected in any water sample in this Italian Province. In France, 2 to 4 $\mu\text{g l}^{-1}$ parathion-ethyl and malathion have been reported in the river Saône in 1968 (Mestres *et al.*, 1969), as compared to values below 8 $\mu\text{g l}^{-1}$ in

the drainage waters of the Camargue in 1978 (Podjelski and Dervieux 1978). In the latter drainage waters, the concentration of the pesticide decreased from $5 \mu\text{g l}^{-1}$ to $0.2 \mu\text{g l}^{-1}$ three days after application.

In Spain, values have been reported for fenitrothion in lake Albufera at Valencia (Carrasco et al., 1987). For the period 1983-85, concentrations varied from 0.1 to $2.0 \mu\text{g l}^{-1}$; these values decreased each time to non detectable levels (below $0.05 \mu\text{g l}^{-1}$) within two weeks. Fenitrothion levels in Gambusia affinis up to 306 ng g^{-1} have been reported (Barceló et al., 1990) and in soils from the Ebro delta up to 1 ng g^{-1} (Durand, 1989). For the non-pesticide TBP, data were published in 1987 for the Besos river mouth in Spain, (Gomez-Belinchon et al., 1988); the organophosphorus levels ranged from 0.02 to $1 \mu\text{g l}^{-1}$, with some peaks of $14 \mu\text{g l}^{-1}$. In the Llobregat estuary TBP and TCEP were found at concentrations of up to 0.3 and $0.4 \mu\text{g l}^{-1}$ respectively (Barceló, 1990). In Italy, TBP has been monitored in surface and drinking waters in Northern Italy in 1987. TBP levels in the river Po varied from 0.02 - $0.03 \mu\text{g l}^{-1}$ in Ferrara, to 0.04 - $0.13 \mu\text{g l}^{-1}$ in Turin (Galassi et al., 1986).

In Greece, organophosphorus pesticides (diazinon, azinphos, methyl and parathion-methyl) have been detected in the Ioannina lake and in the Kalamas river during the period 1984-1985 (Albanis et al., 1986). Fig. 8 shows that the concentration of these compounds fluctuate seasonally, with the highest concentrations in the summer when rainfall is lower and pesticides are intensively used.

In Yugoslavia, Drevenkar et al. (1986) detected phosalone, methidathion and demeton-S-methyl in the water of two ponds adjacent to orchards treated with organophosphorus insecticides and studied their degradation. They observed a considerable increase in the concentrations of the degradation products, dialkyl phosphorothioates and phosphorodithioates during and immediately after the spraying season.

Most of the information available worldwide at present, concerns contamination levels in surface waters (mainly lakes and river waters) in western Europe, Canada and the United States. Concentrations in seawater or sediments are scarce or lacking. A pilot survey organised in the framework of the Long-term Programme for Pollution Monitoring and Research in the Mediterranean (FAO/UNEP/IAEA/WHO, 1989) found lower values in two Mediterranean estuaries (Ebro and Llobregat in Spain) and in the Northern Adriatic coast (Lido delle Nazioni and Marina di Ravenna in Italy) than those reported for surface waters. The study was not supported by data quality assurance. The summary of the findings is as follows:

- (a) Fenitrothion and malathion were not detected in any of the sampling sites. Parathion-methyl was present only in the Llobregat estuary, where concentrations ranged from <1.0 to 30 ng l^{-1} . Parathion was detected at the two Adriatic sites where concentrations ranged from <1.0 to 3 ng l^{-1} . Phorate was not detected while diazinon was detected at every site with the exception of Ebro estuary. Concentrations were low in the Adriatic (<1.0 to 2 ng l^{-1}) but in the Llobregat estuary they ranged from <1.0 to 30 ng l^{-1} .

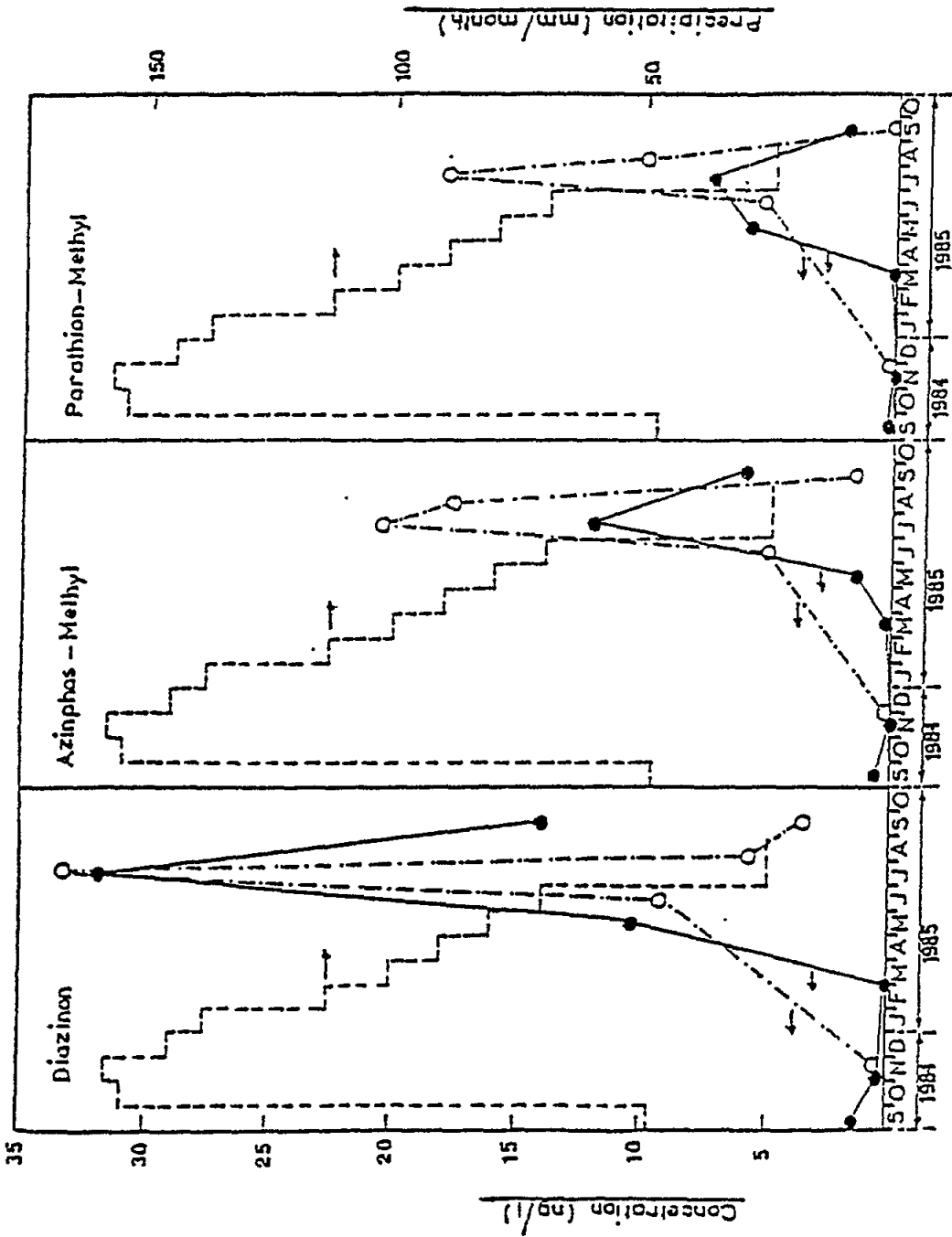


Fig. 8 Mean values of the pesticides Diazinon, Azinphos-methyl and Parathion-methyl in the Ioannina lake (.-.) and in the Kalamas river (o-.-o) in Greece over one year period. The dotted line (---) represents the average height of rainfall (mm/month) in the area for a fifteen year period (from Albanis et al., 1986)

- (b) Industrial organophosphorus compounds usually gave higher concentrations than pesticides. The concentration of tributyl phosphate was 1-300, <1.0 to 20, 8 to 34 and 3 to 1 000 ng l⁻¹ at the Llobregat estuary, Ebro estuary, Lido Nazioni and Marina di Ravenna respectively. The corresponding concentrations were for tris-2-chloroethyl phosphate: <1.0 to 400, <1.0, <1.0 to 100 and <1.0 to 300; for tris-isobutyl phosphate: <1.0 to 900, <1.0, 40 to 200, 13-64. Trischloro-isopropyl phosphate was estimated only at the two Adriatic sites, where concentrations ranged from non detectable to 31 in Lido Nazioni and from non detectable to 9 ng l⁻¹ in Marina di Ravenna.
- (c) The pilot study included two other areas which were the Haifa Bay and the Nile delta. At these sites no organophosphorus pollution could be detected but the detection limits (500 and 700 ng l⁻¹) were high and therefore the negative results only exclude the possibility of toxic contamination.
- (d) The survey included estimations in biota. In the Adriatic sites all the organophosphorus compounds were below the detection limit in the biota (mussels). In the Ebro estuary organophosphorus pesticides were detected in Mullus barbatus the maximum values of which were: diazinon, 12 ng g⁻¹; fenitrothion, 16 ng g⁻¹; paraoxon, 16 ng g⁻¹; parathion-methyl 2.2 ng g⁻¹. Industrial organophosphorus compounds could not be detected in biota. In the canals of the Ebro delta the presence of azinphos-ethyl, coumaphos, dioxathion, fenchlorphos (Ronnel), fenitrothion, fenthion, malathion, and tetrachlorvinphos was identified in Gambusia affinis. Maximum concentrations were 306 ng g⁻¹ fresh weight for fenitrothion, and 9 to 35 ng g⁻¹ for the others.

Ambient parathion levels in river and lake water in Europe and the United States range from non-detectable to 0.07 µg l⁻¹, most samples showing no contamination. In the Netherlands, Leistra et al. (1984) report that leaching of organophosphorus compounds (such as e.g. parathion) from glasshouse soils can contribute substantially to the pollution of water courses (0.1 to 2.0 µg l⁻¹).

For parathion-methyl concentrations are between 0.02 to 0.04 µg l⁻¹ in most cases, in different lakes and surface waters in the United States. Following a four year survey of 144 estuaries in 21 states of the United States, residues in aquatic biota only showed 2 cases of contaminated fish (out of 1524 samples).

For fenitrothion, concentrations in Canadian waters range from 2.3 to 16.3 mg l⁻¹ and mainly result from run-off from contaminated soils following spraying. Within a few days the levels had usually decreased to values below 1 mg l⁻¹. The median fenitrothion concentrations detected in aquatic biotopes in Quebec after spraying ranged from 1 to 8 µg l⁻¹ (Morin et al., 1986). One study has reported levels of up to 0.7 mg l⁻¹ (Moody et al., 1978).

Organophosphorus compounds may reach the sea when mangrove swamplands are sprayed for mosquito control. In Florida fenthion was sprayed aerially as a thermal fog at a rate of 28.0 mg m² from approximately 30 meters height and deposition on the recipient surface water (a ditch which communicated with the estuarine through a river) and concentration were estimated after three different test runs. Depositions were 1.86, 0.125, and 0.03 mg m⁻² and peak concentrations 1.6, 0.16 and 0.16 ng l⁻¹ respectively. Concentrations declined with zigzags (due to tidal changes) to non-detectable levels in 24 hours (Wang et al., 1987).

Malathion concentrations in surface water of 0.3 µg l⁻¹ at Essex in the United Kingdom and 0.01 - 0.07 µg l⁻¹ in the river Rhine in the Federal Republic of Germany have been reported.

Contamination of sediments has been found to occur in the vicinity of pesticide manufacturing plants. In Denmark, marine sediments close to a company producing organophosphorus pesticides contain levels of malathion, parathion and methyl parathion ranging from 1 ng g⁻¹ up to 3.8 ng g⁻¹ (Kjølholt, 1985).

For the non-pesticide organophosphorus compounds, and particularly for TBP, concentrations in the river Rhine vary from 0.03 to 0.3 µg l⁻¹, with occasional values of 1 µg l⁻¹. TBP has frequently been detected in different lakes and rivers in the U.K., Norway, Switzerland, the Federal Republic of Germany, the Netherlands, the U.S.A. and Canada. The maximum levels were 10 µg l⁻¹ in the river Wall in the Netherlands and 2 µg l⁻¹ in the Delaware river in the U.S.A.

Concentrations of phosphate esters in sediments and fish tissue can, however, be 100 to 1000 fold higher than those in water, (ECDIN/EEC; Muir, 1984; N.R.C., 1975).

Nevertheless surveys carried out in the United States and Japan suggest that, with the exception of a few compounds (such as TPB), phosphate esters are not widespread contaminants of aquatic environments.

5.2 Hazards to marine biota and humans

5.2.1 Marine biota

Information on levels in the Mediterranean is very limited to allow a proper evaluation of the hazards to marine biota. A proper monitoring programme has not been carried out in the Mediterranean and reported concentration values are not supported by quality assurance data. In addition, there is no information at all on the microlayer which is distinctly different from other portions of the aquatic environment (Albright, 1980). Anthropogenic enrichment of the microlayer has been recorded for many pollutants and this could also be true for organophosphorus compounds in view of their lipophilicity. The neustonic community includes the eggs and developmental stages of many species and is of critical importance to decapods and fishes during the reproductive season which coincides with the period of maximal pesticide application.

The FAO/UNEP/IAEA/WHO (1989) pilot study indicated that in two estuaries and two Adriatic sites 5 miles from the coast, the concentrations of organophosphorus pesticides in water even though they largely lie below 10 ng l^{-1} , they may reach values of up to 30 ng l^{-1} . Similarly, concentrations of non-pesticide organophosphorus compounds occasionally reached levels of 1000 ng l^{-1} . As shown in section 3 and Tables IV, V and VI, concentrations as low as $<100 \text{ ng l}^{-1}$ can be toxic to aquatic biota. The concentration of organophosphorus pesticides in rivers which flow into the Mediterranean sea ranges from non-detectable to $5.0 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$, with occasional peaks of $>10 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$. For industrial pesticides, concentrations in rivers range from 0.02 to $1.3 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$, with an outlier maximum of $14 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ for TBP. Average concentrations for both agricultural and industrial organophosphorus compounds are below $0.1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$. However, one cannot calculate mass balances simply on the basis of riverine inputs since there is considerable uncertainty attached to such estimates and even very low concentrations of compounds in the water can still represent a considerable contribution to the mass transport. In addition, no values are available for aerial inputs. It is probable that this route of entry is of major importance since many of these pesticides being quite volatile can find their way into the atmosphere during application and then into the sea through wet and dry deposition.

5.2.2 Human health hazard

The route of exposure to organophosphorus compounds through the sea or seaproducts is either dermal (contact with contaminated water) or oral (ingestion of contaminated seafood or water). Intoxication can occur when intake exceeds the no-effect level. Considering the environmental instability of organophosphorus compounds, low bioconcentration potential, and low reported concentrations in surface waters, it is reasonable to conclude that organophosphorus compounds in the marine environment are not human health hazards. This view is supported by the comparison of non-toxic levels of exposure with concentrations found by the FAO/UNEP/IAEA/WHO (1989) pilot survey.

Parathion has a recommended occupational exposure limit of 0.1 mg m^{-3} . As the respiration volume of a 70 kg man is 12 m^3 during 8 h work, the average permissible daily intake during a 5 day working week is 0.86 mg per day. The acceptable daily intake (ADI) of parathion given by FAO/WHO (WHO, 1986) is 0.005 mg kg^{-1} ($0.35 \text{ mg}/70 \text{ kg day}^{-1}$). In either case the pollution of seafood must exceed $1.6 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ fresh weight to deliver intake above the acceptable level when one fishmeal (200 g) is consumed daily. As the ADI of malathion is 0.02 mg kg^{-1} and the NOEL reported by the National Research Council of Canada for fenitrothion is 0.33 mg kg^{-1} , the toxicologically hazardous concentration in seafood for these two pesticides is over 7.0 and $115 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ fresh weight respectively. The ADI for fenthion is 0.001 mg kg^{-1} and for azinphos-methyl $0.0025 \text{ mg kg}^{-1}$. In the study sites of the FAO/UNEP/IAEA/WHO (1989) survey the concentration of industrial organophosphorus compounds did not reach the detection limit while the maximum concentration of pesticides remained about one thousand times below the concentration which could supply the allowable daily intake for consumers of one fishmeal per day.

6. EXISTING NATIONAL AND INTERNATIONAL REGULATIONS FOR THE PREVENTION OF MARINE POLLUTION BY ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS

In most of the Mediterranean countries, pollution by organophosphorus compounds is regulated through the general legislation. Only in very few countries specific legislation exists.

In Cyprus, the Pest Control Products Law and subsequent amendments and regulations control the use of pesticides in which organophosphorus based pesticides are also included. In addition, regulations based on the Sales of Foods and Drugs Law control the maximum permissible levels of organophosphorus pesticides in food. However, marine food is not covered.

In France, no restrictions are imposed on their use or sale but production industries may have to follow the provisions of Law no. 76-663 for the protection of the environment.

In Libya, Law 7 of 1982 on the Protection of the Environment and subsequent legislation and regulations control the import, manufacture, transport and use of organophosphorus pesticides for the protection of water resources, agricultural products, livestock and human life.

In Malta, organophosphorus pesticides are regulated by the Pesticide Control Act of 1966 which is in the process of being updated. In Monaco, they are controlled by the general legislation on phosphorus containing compounds and in Turkey by the general legislation on environmental protection and control.

The only Mediterranean countries where legislation exists on effluent standards or water quality criteria are Italy and Yugoslavia. In Italy, Law 319/1976 sets the acceptable concentration for total organophosphorus pesticides in effluents to 0.1 mg l^{-1} . In Yugoslavia, all surface waters, ground waters and coastal sea areas are classified into four categories according to their intended use and degree of pollution. Category I includes waters intended for fish and shellfish cultures, category II waters are intended for bathing and recreation, category III for agriculture or fishing and category IV includes all other waters such as closed harbours. The Federal Act of 1978 on Maximum Allowable Concentrations of Radionuclides and Hazardous Chemicals in Surface and Coastal Sea Waters of Yugoslavia regulates 223 hazardous substances out of which 19 are organophosphorus compounds. The maximum permissible levels of these 19 compounds in the different waters are shown in Table XVI.

The concentrations in Table XVI are under revision and it is recommended that the total concentration of organophosphorus and carbamate insecticides should not exceed 0.0001 mg l^{-1} . For parathion the recommended value is $0.00004 \text{ mg l}^{-1}$. In some Republics of Yugoslavia the regulations are stringer. For example, the concentrations allowed in the Republic of Croatia are shown in Table XVII.

Table XVI

Maximum allowable concentrations of organophosphorus compounds in surface and coastal sea waters in Yugoslavia according to the Federal Act.

Compound name	Maximum allowable concentration, (mg l ⁻¹)	
	in surface water or coastal sea of category	
	I and II	III and IV
1. Acetophos	0.03	-
2. Diethylphosphorodithioic acid	0.1	1.0
3. Diethylchlorophosphorothioate	0.02	-
4. Dimethyl-S-ethylmercaptoethyl- -phosphorodithioate	0.001	1.0
5. Potassium diethylphosphoro- dithioate	0.2	2.0
6. Carbofos	0.05	1.0
7. Cresyl phosphorodithioate	0.001	0.05
8. Mercaptophos	0.01	1.0
9. Metaphos	0.02	0.5
10. Methylacetophos	0.03	-
11. Methylsystox	0.03	-
12. Ethyldichlorophosphorothioate	0.02	0.02
13. Thiophos	0.003	1.0
14. Tributyl phosphate	0.01	5.0
15. Phosalone	0.0005	-
16. Phosbutyl	0.03	-
17. Phosphamid	0.03	1.0
18. Chlorophos	0.05	10.0
19. Potassium diisopropylphosphoro- dithioate	0.02	1.0

Regulations also exist in some countries outside the region. In the USSR and Sweden the maximum allowable concentration of parathion in surface waters is 3 µg l⁻¹. In Mexico it is 100 µg l⁻¹ in estuaries and 1 µg l⁻¹ in coastal waters. In the U.S.A., the Environmental Protection Agency has set water quality criteria for the protection of freshwater and marine aquatic biota at 0.05 µg l⁻¹ for parathion, 0.1 µg l⁻¹ for malathion, 0.01 µg l⁻¹ for azinphos-methyl and 0.1 µg l⁻¹ for demeton. In the USSR the maximum allowable surface water concentration is 50 µg l⁻¹ for malathion and 250 µg l⁻¹ for fenitrothion.

In the U.S.A. the emission limits are regulated for hazardous substances by the Water Pollution Control Act. Thus, the discharge of parathion-methyl from any point source into USA waters requires a permit. Inspection, monitoring, and reporting requirements are specified after issue of permit. Even if it is not stated in the permit, discharge of the substance must be reported when it exceeds the highest of the following levels: (a) 100 µg l⁻¹, (b) 5 times the maximum concentration established by EPA.

The Final Declaration of the Third International Conference on the Protection of the North Sea (The Hague, 7-8 March 1990) includes a comprehensive set of common actions for the protection of the North Sea which have been adopted by the participants. In the section of "Inputs of Hazardous Substances" they agreed to achieve a significant reduction (of 50% or more) of:

- inputs via rivers and estuaries between 1985 and 1995 for each of the substances in Annex 1A part (a); and
- atmospheric emissions by 1995 or 1999 at the latest of the substances specified in the same Annex above

The Annex in question includes 36 substances termed as "priority hazardous substances" of which 8 are organophosphorus pesticides. These are: azinphos-ethyl, azinphos-methyl, fenitrothion, fenthion, malathion, parathion, parathion-methyl and dichlorvos.

In addition, the Final Declaration includes 14 examples of measures to reduce inputs of pesticides. These vary from the promotion of non-chemical means of pest control to education of farmers and regulations for their use.

7. RATIONALE FOR ESTABLISHING MARINE POLLUTION CONTROL MEASURES IN THE MEDITERRANEAN REGION

The scientific rationale for control depends on whether (a) the levels actually encountered in the marine environment are close to those which are likely to prove harmful to the ecosystem or cause adverse effects in man through any exposure route; (b) harmful levels may eventually be reached if inputs are not controlled.

A definite answer to the above questions cannot be given since there are many uncertainties involved. Firstly, the information about the levels in the marine environment is very limited; information mostly concerns the water column and comes from hot-spot areas. Secondly, the NOEL's are usually extrapolated from acute toxicity values on single species and this exercise has been seriously criticised by many scientists (see Johnston and MacGarvin, 1989). Thirdly, there is complete lack of information on certain important issues such as the aerial inputs and the surface microlayer.

It is evident, however, that freshwater systems are exposed to a greater danger than marine ones as far as organophosphorus pesticides are concerned, and this is reflected in the fact that scientific work has concentrated largely on freshwater systems. Concentrations reported, usually refer to lakes and rivers and even toxicological data refer mostly to fresh water species.

Organophosphorus pesticides are considered to be generally biodegradable and are therefore expected to degrade to a large extent before reaching the marine environment. This is not necessarily the case when these and non-pesticide compounds are discharged directly into the marine environment from point sources.

The MED POL pilot study indicated that organophosphorus compounds can be detected in the marine environment and especially the non-pesticide ones. In Spain, organophosphorus pesticides were also detected in fish. However, the concentrations were small and it is considered that they would not present a hazard to human health through the marine food chain. It is not therefore necessary to recommend at this stage, any measures specifically aimed at protecting human health.

Concentrations in rivers range from non-detectable to $5 \mu\text{g l}^{-1}$ while in coastal sea areas they are usually much lower and in hot-spot areas (as shown by the MED POL study) they may reach high values approaching $1\ 000 \text{ ng l}^{-1}$.

The lowest concentration of certain organophosphorus compounds found to cause damage to crustaceans, which is the most sensitive group of marine organisms to these compounds, is less than 100 ng l^{-1} . If Environmental Quality Objectives (EQOs) were to be set a safety factor of 10 would have been used. In fact, given our current knowledge on this group of chemicals it is simply not possible to set EQOs or to reliably enforce them.

This document does not show convincingly that organophosphorus compounds are a hazard to marine life or human health but equally so it does not show that they are environmentally benign. On the contrary, some of them are very toxic and there are indications that they could be harmful to marine life. In fact, this is an area where the precautionary action approach should be applied. This approach was adopted by the Sixth Meeting of the Contracting Parties to the Barcelona Convention (Athens, 3-6 October 1989).

8. REFERENCES

- Abdel-Gawaad, A.A. (1990), Ecotoxicological impact of organophosphorus pesticides in Egypt, Report prepared for Greenpeace International, 6 p.
- Albanis, T.R., P.J. Pomonis and A.Th. Sdoukos (1986), Organophosphorus and carbamate pesticide residues in the aquatic system of Ioannina basin and Kalamas river (Greece), Chemosphere, 15:1023-1034.
- Albright, L.J. (1980), Photosynthetic activities of phyto neuston and photoplankton. Can.J.Microbiol., 26:389-392.
- Baldi, M., A. Bovolenta, L. Penazzi, A. Fantini e D. Finessi (1986), Residui di organoclorurati e di organofosforati in acque superficiali della provincia di Ferrara. Dieci anni di indagini: 1975-1984, Boll.Chim.Igien., 37:449-480.
- Barceló, D. (1988), Application of thermospray liquid chromatography-mass spectrometry for determination of organophosphorus pesticides and trialkyl and triaryl phosphates, Biomed. Environ. Mass. Spectrom., 17:363-369.
- Barceló, D. (1988a), A review of liquid chromatography in environmental pesticide analysis, Chromatographia, 25:928-936.

- Barceló, D., F.A. Maris, R.B. Geerdink, R.W. Frei, G.J. De Jong and U.A.Th. Brinkman (1987), Comparison between positive, negative and chloride-enhanced negative chemical ionization of organophosphorus pesticides in on-line liquid chromatography-mass spectrometry, J.Chromatogr., 394:65-76.
- Barceló, D., C.Porte, J. Cid and J. Albaigés (1990), Determination of organophosphorus compounds in coastal environments by gas chromatography nitrogen phosphorus and main spectrometric detection. Intern.J.Environ.Anal.Chem. 38:199-209.
- Besri, M., N. Chtaina and A. Dahchour (1990), Les pesticides organophosphorés au Maroc, Report prepared for Greenpeace International, 21 p.
- Boethling, R.S. and J.C. Cooper (1985), Environmental fate and effects of triaryl and tri-alkyl/aryl phosphate esters, Residue Reviews, 94:49-99.
- Borthwick, P.W., J.M.Jr Patrick and D.P. Middaugh (1985), Comparative acute sensitivities of early life stages of Atherinid fishes to chlorpyrifos and thiobencarb. Arch.Environ.Contam.Toxicol., 14:465-473.
- Bouguerra, M.L. (1990), Figures on insecticide trade in Tunisia, Report prepared for Greenpeace International, 14 p.
- Bowman, B.T. and W.W. Sans, (1983), Determination of octanol-water partition coefficients (Kow) of 61 organophosphorus and carbamate insecticides and their relationship to respective water solubility (S) values, J.Environ.Sci.Health, B18(6):667-683.
- Cairns, J. (1984), Are single species toxicity tests alone adequate for estimating environmental hazard? Environ.Monit.Assess., 4:259-273.
- Cairns, J. (1989), Applied ecotoxicology and methodology, In Aquatic ecotoxicology: Fundamental concepts and methodologies, edited by A. Boudou and F. Ribeyre, Boca Raton, Florida, U.S.A., CRC Press, Inc. pp.275-290.
- Cairns, Th., E.G. Siegmund, R.A. Jacobson, T. Bang, G. Petzinger, W. Morris and D. Heikes (1983), Application of mass spectrometry in the regulatory analysis of pesticides and industrial chemicals in food and feed commodities, Biomed.Mass.Spectrom., 10:301-315.
- Cairns, Th., E.G. Siegmund and J.E. Froberg (1985), Identification of Diazinon and its metabolites in spinach by chemical ionization mass spectrometry, Bull.Environ.Contam.Toxicol., 35:291-295.
- Carrasco, J.M. M. Planta, V. Gomez-Casals and V. Moragues (1987), Pesticide residues in lake Albufera, Valencia, Spain, J.Assoc.Off.Anal.Chem., 70:752-753.

- Clark, G.J. A.R. Goodin and J.W. Smiley (1985), Comparison of ultraviolet and reductive amperometric detection for determination of ethyl and methyl parathion in green vegetables and surface water using high-performance liquid chromatography, Anal.Chem., 52:2223.
- Clayton, G.D. and F.E. Clayton eds, (1981), Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. J. Wiley & Sons, New York. vol. 2. pp.2359-2383, 4801-4843.
- D'Agostino, P.A. and L.R. Provost (1986), Capillary column ammonia chemical ionization mass spectrometry of organophosphorus chemical warfare agents and simulants, Biomed.Mass.Spectrom., 13:231-236.
- Dreisbach, R.H. and W.O. Robertson (1987), Handbook of Poisoning. 12th edition. Appleton & Lange, Norwalk, Connecticut. pp.110-118.
- Drevenkar, V., Z. Fröbe, B. Stengl, and B. Tkalcevic (1986), Orchard spraying with organophosphorus pesticides: Occurrence and fate of parent compounds and phosphorus containing hydrolytic products in adjacent ponds. In Organic micropollutants in the aquatic environment, Proceedings of the Fourth European Symposium, Vienna 1985, Commission of the European Communities, edited by G. Angeletti and A. Bjorrseth, Dordrecht 1986, D. Reidel Pub.Comp., pp.342-348.
- Durand, G., R. Furteza and D. Barceló (1989), Determination of chlorotriazines and organophosphorus pesticides in soil samples by two different clean-up methods. Chromatographia, 28:597-604.
- E.C.D.I.N. Service (CEC, Joint Research Centre, Ispra), Italy.
- Farran, A., J. De Pablo and D. Barceló (1988), Identification of organophosphorus insecticides and their hydrolysis products by liquid chromatography in combination with UV and thermospray-mass spectrometry detection, J.Chromatogr., 455:163-172.
- FAO/UNEP/IAEA/WHO (1987), Report of the FAO/UNEP/IAEA/WHO Ad-hoc Meeting on Organophosphorus compounds (Athens, 18-20 November 1987). Document FAO/OP/4 14p. (mimeo).
- FAO/UNEP/IAEA/WHO (1989), Report of the FAO/UNEP/IAEA/WHO Review Meeting on the Organophosphorus Pilot Survey (Barcelona, 24-26 January 1989), Document FIR/MEDPOL/OP/5, 29 p.(mimeo).
- Fisher, S.W. and T.W. Lohner (1987), Changes in the aqueous behavior of parathion under varying conditions of pH. Arch.EnvIRON.Contam.Toxicol., 16:79-84.
- Fröbe, Z. and V. Drevenkar (1991), Production, consumption, available data on presence in waters, and legislative measures for the control of organophosphorus compounds in Yugoslavia. Report of the Institute for Medical Research and Occupational Health, University of Zagreb, Laboratory of Organic Analytical Chemistry, 33 p.

- Galassi, S., I. Camoni, V. Leoni, A. Liberatori and L. Vigano (1986), Gruppo 5: pesticidi clorurati e fosforati, Convegno per la revisione dei limiti della legge 319 per gli scarichi in acque superficiali, Roma.
- Gallo, M.A. and N.J. Lawryk (1991), Organic Phosphorus pesticides. In Handbook of pesticide toxicology, edited by W.J. Hayes and E.R. Laws, Vol. 2: Classes of pesticides. New York, Academic Press Inc. pp.917-1123.
- Gomez-Belinchon, J.I., J.O. Grimalt and J. Albaigés (1988), Analysis and persistence of tributyl phosphates in riverine and marine coastal waters. Chemosphere, 17:2189-2197.
- Greve, P.A. and C.E. Goewie (1985), Developments in the determination of organophosphorus pesticides, Intern.J.Environ.Anal.Chem., 20:29-39.
- Jones, A. and T.F. Zabel (1989), Information related to the first priority candidate 'red list' substances, Report PRU 2092-M of the Water Research Council, Medmenham, U.K., 49 p.
- Jones, A., S. Hedgecote and T.F. Zabel (1988), Information related to proposed 'red list' substances, Report PRU 1901-M/2 of the Water Research Council, Medmenham, U.K., 54 p.
- Johnston, P. and M. MacGarvin (1989), 0-2000: Assimilating lessons from the past, Greenpeace Paper 28, submitted at the Third North Sea Conference (The Hague, 7-8 March 1990), 32 p.
- Hutson, D.H. and T.R. Roberts (1985), Insecticides. J. Wiley & Sons, Chichester. vol. 5 pp.11-21, 64-74, 256-261.
- Kjølholt, J. (1985), Occurrence of organophosphorus compounds in polluted marine sediments near a pesticide manufacturing plant, Chemosphere, 14:1763-1770.
- Lampert, W., W. Fleckner, E. Pott, U. Schober and K.U. Störkel (1989), Herbicide effects on planktonic systems of different complexity, Hydrobiologia, 188/189:415-424.
- Latourette, H.K. (1979) in Boethling and Cooper (1985).
- Lawrence, J.F. (1987), Analytical methodology for organophosphorus pesticides used in Canada, Intern.J.Environ.Anal.Chem. 29:289-303.
- Leistra, M., L.G.M.Th. Tuinstra, A.M.M. Van Der Burg and S.J.M. Crum (1984), Contribution of leaching of diazinon, parathion, tetrachlorvinphos and trizophos from glasshouse soils to their concentration in water sources, Chemosphere, 13:403-413.
- Leoni, V. and G. Puccetti (1971), Cromatografia su strato sottile di pesticidi organo-fosforici in rapporto a studi di contaminazione ambientale (acque superficiali italiane). Il Farmaco, 7:382.

- Leoni, V. and G. Puccetti (1978), Stato di inquinamento da pesticidi del fiume Tevere e del suo bacino imbrifero. Quaderno, no.27, I.R.S.A.
- Lores, E.M., J.C. Moore and P. Moody (1987), Improved silica gel clean up method for organophosphorus pesticides, Chemosphere, 16:1065-1069.
- Mackay, D., S. Paterson, B. Cheung and W. Brock Neely (1985), Evaluating the environmental behaviour of chemicals with a level III fugacity model, Chemosphere, 14:335-374.
- Mestres, R., G. Leonardi, Ch. Chevalier and J. Tourte (1969), Pesticides residues XIX. Determining pesticide residues in natural waters. 1. General analytical methods. Ann.Fals. Exp.Chim., 62(685):75-85.
- Moody, R.P., R. Greengal, L. Lockhart and P. Weinberger (1978), The fate of fenitrothion in an aquatic ecosystem, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 19:8-14.
- Moretto, A. and M.K. Johnson (1987), Toxicology of organophosphorus compounds and carbamates In Toxicology of pesticides: experimental, clinical and regulatory aspects, edited by L.G. Costa et al., Springer Berlin, Verlag, pp.33-48.
- Morin, R., G. Gaboury and G. Mamarbachi (1986), Fenitrothion and Aminocrab residues in water and balsam for foliage following spruce budworm spraying programs in Quebec, 1979 to 1982, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 36:622-628.
- Muir, D.C. (1984), Phosphate esters in the handbook of environmental chemistry, ed. by O. Hutzinger, Springer-Verlag Berlin, vol. 3, part C, pp.41-66.
- Mulla, M.S., L.S. Mian and J.A. Kawechi (1981), Distribution, transport and fate of the insecticides malathion and parathion in the environment. Residue Rev., 81:1-159.
- Neicheva, R., E. Kovacheva and G. Marudov (1988), Determination of organophosphorus pesticides in apples and water by gas-liquid chromatography with electron capture detection, J.Chromatogr., 437:249-253.
- N.R.C. (1975), Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, Fenitrothion: The effects of its use on environmental quality and its chemistry, N.R.C.C., Publication No. 14104.
- Onuska, F.I. (1984), Pesticide residue analysis by open tubular column gas chromatography: Trials, tribulations and trends, J.High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Comm., 7:660-670.
- Osselton, M.N.D. and R.D. Shelling (1986), Chromatographic identification of pesticides, J.Chromatogr., 368:265.

- Pellin, M., J.L. Vicedo and E. Vilanova (1987), Sensitivity to tri-o-cresylphosphate neurotoxicity on n-hexane exposed hens as a model of simultaneous hexacarbon solvent and organophosphorus occupational intoxication, Arch.Toxicol., 59:311.
- Persoone, G., P. Vanhaecke and E. Gobbers (1985), Evaluation of the impact of parathion, methyl-parathion, fenitrothion and fenthion on the aquatic environment. Report to the EEC, XI/785/83, 579 p.
- Podjelski, J. and A.M. Dervieux (1978), Persistence of four pesticides in rice field water in the Camargue; characterization of their effects on the ecosystem, Trav.Soc.Pharm.Montpellier, 38(2):153-163.
- Premazzi, G. (1983), Evaluation of the impact of malathion on the aquatic environment, EEC, Joint Research Centre, Ispra Establishment, Italy, 67 p.
- Prinsloo, S.M. and P.R. De Beer (1985), Gas chromatographic retention data for pesticides on nine packed columns: I. Organophosphorus pesticides using flame photometric detection, J.Assoc.Off. Anal.Chem., 68:1100.
- Psomas, S. (1990), Organophosphorus pesticides in Greece. Part I. Trade and use of organophosphorus pesticides, Interim Report prepared for Greenpeace International, 24 p.
- Ramade, F. (1987), Ecotoxicology. J.Wiley & Sons, Chichester. 136 p.
- Saeger, V.W., O. Hicks, R.G. Kaley, P.R. Michale, J.P. Mieure and E.S. Tucker (1979), Environmental fate of selected phosphate esters, Environ.Sci.Technol., 13:840-844.
- Sabbarhawl, A.K. and D.K. Belsare (1986), Persistence of methyl parathion in a carp rearing pond, Bull.Environ.Contam.Toxicol., 37:705-709.
- Seabloom, R.W., G.L. Pearson, L.W. Oring and J.R. Reilly (1973), An incident of fenthion mosquito control and subsequent avian mortality. J.Wildl.Dis., 9:18-20.
- SIS (1985), Water quality-determination of the inhibition of the mobility of Daphnia magna Straus (Cladocera, Crustacea), Report of the Swedish Institute for Standards, 15 p.
- Stan, H.J. and G. Kellner (1982), Negative ionization mass spectrometry of organophosphorus pesticides, Biomed.Mass. Spectrom. 9:483-492.
- UNEP (1990), Bibliography on aquatic pollution by organophosphorus compounds. MAP Technical Reports Series no.44, UNEP, Athens, 98 p.

Vilanova, E., M.K. Johnson and J.L. Vicedo (1987), Interaction of some unsubstituted phosphoramidate analogs of methamidophos (O,S-Dimethyl Phosphrodithioamidate) with acetylcholinesterase and neuropathy target esterase of hen brain, Pestic.Biochem.Physiol., 28:224-238.

Wang, T.C., R.A. Lenahan and J.W.Jr Tucker (1987), Deposition and persistence of aeriually-applied fenthion in a Florida estuary, Bull.Environ.Contam.Toxicol., 38:226-231.

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

Wilkins, J.P.G., A.R.C. Hill and D.F. Lee (1985), Organophosphorus sulphides, sulphoxides and sulphones. Parts 2. Characterization by gas chromatography-mass spectrometry, Analyst, 110:1045-1051.

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

RESUME A L'INTENTION DES DECIDEURS

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

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

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

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

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

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

En ce qui concerne les écosystèmes aquatiques, il est évident que les écosystèmes d'eau douce sont exposés à un plus gros risque que les écosystèmes marins. Cependant, eu égard aux doutes suscités par une confiance excessive en des tests de toxicité portant sur une seule

espèce, eu égard aussi au manque de données sur les biotopes et sur le comportement des composés organophosphorés dans le milieu marin, il est probable que les incidences potentielles sur les écosystèmes marins ont été largement sous-estimées et que, en conséquence, le principe de l'approche de précaution pourrait être suivi.

1. RAPPEL DES FAITS

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

L'article 5 dudit Protocole stipule que:

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

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

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

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

Préalablement à l'élaboration du présent document d'évaluation, une réunion spéciale restreinte sur les composés organophosphorés s'est tenue à Athènes en novembre 1987 (FAO/PNUE/AIEA/OMS, 1987). La réunion est convenue d'une ébauche annotée du document d'évaluation et elle a recommandé le lancement d'une étude pilote de surveillance continue afin de recueillir des données pertinentes dans la région méditerranéenne. L'étude était centrée sur 4 composés pesticides et 2 composés non pesticides, lesquels ont tous servi d'exemples types tout au long du document d'évaluation. Les résultats de l'étude sont à consulter dans le document FIR/MEDPOL/OP/5 (FAO/PNUE/AIEA/OMS, 1989). En outre, l'Unité de coordination a compilé 870 références bibliographiques sur la pollution aquatique par les composés organophosphorés et les a publiés au titre de no.44 de la Série des rapports techniques du PAM (PNUE, 1990).

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

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

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

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

2. GENERALITES SUR LES COMPOSES ORGANOPHOSPHORES

2.1 Chimie

Le composé de base pour la synthèse des composés organophosphorés est la phosphine (PH_3) qui est alkylée ou arylée en R_2PH ou R_3P .

L'oxydation des phosphines donne des oxydes de phosphine, $R_2P(O)H$, R_3PO , et la conversion de la liaison C-P en liaison C-O-P donne des phosphites, RO_3P . La combinaison de ces deux étapes aboutit à la formation de phosphinate-esters, $R_2(RO)P(O)$, de phosphonite-esters, $R(RO)_2P(O)$, et de phosphate-esters, $(RO)_3P(O)$. Les chaînes latérales peuvent être halogénées, avec substitution de l'oxygène par un soufre ou parfois par un azote. Au sein de l'important groupe des organophosphorés, les esters, et notamment les phosphate-esters, revêtent la plus grande importance.

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

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

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

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

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

la liaison R-S-P et, dans quelques cas, par la liaison R-N-P. Dans le premier composé organophosphoré synthétisé en 1944, la liaison P=O était remplacée par la liaison R=S. La majorité des pesticides organophosphorés répondent aux formules représentées sur le tableau II.

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

2.2 Caractères physico-chimiques et comportement dans l'environnement

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

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

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

2.3 Méthodes d'analyse

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

D'autres détecteurs employés dans la chromatographie gazeuse pour la détermination des composés organophosphorés comprennent le détecteur à photométrie de flamme (Prinsloo et De Beer, 1985; Onuska, 1984) ou la spectrométrie de masse dans l'impact des électrons (Wilkins et al., 1985) ou le mode à ionisation chimique (Stan et Kellner, 1982; Cairns et al., 1985). Etant donné que certains pesticides organophosphorés sont thermolabiles et/ou polaires, le recours aux techniques de chromatographie en phase liquide est à conseiller, en utilisant un détecteur soit à UV (Osselton et Shelling, 1986), soit à dispositif à diode (Greve et Goewie, 1985), soit à ampérométrie réductrice (Clark et al., 1985), soit à spectrométrie de masse (Barceló et al., 1987; Farran et al., 1988; Barceló et al., 1988). Récemment, il a été publié une synthèse sur l'emploi de la chromatographie liquide dans l'analyse des pesticides (Barceló et al., 1988a).

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

3. METABOLISME ET TOXICITE

3.1 Métabolisme

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

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

- (d) N-déméthylation oxydative (conversion de $(N-R_3)_2$ en $NH-R_3$ du dicrotophos ou phosphamidon.

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

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

3.2 Mode d'action

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

pourrait être plus complexe qu'une simple hydrolyse; le taux de vieillissement dépend de facteurs stéréochimiques mais il est très élevé ($t_{1/2} = 1-4$ mn) pour de simples dialkyl phosphates (Gallo et Lawryk, 1991).

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

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

3.3 Manifestations toxiques

3.3.1 Chez l'homme et les autres mammifères

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

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

Le déclenchement d'une toxicité acétylcholinique est un caractère commun de tous les composés organophosphorés, du moins après activation métabolique. Un autre effet, appelé polyneuropathie retardée induite par les composés organophosphorés, ne peut être déclenché que par quelques organophosphorés; il faut l'attribuer au fait que l'inhibition de l'estérase NTE par la phosphorylation constitue la première condition de la neuropathie retardée, la deuxième condition étant que le vieillissement de la NTE ne peut être produit que par certains composés organophosphorés et que l'atteinte nerveuse (paralysie) ne

peut se produire que chez des espèces sensibles. Le chat, la poule, quelques animaux de grande taille et l'homme sont sensibles, alors que les rongeurs, le babouin, le singe et le ouistiti ne le sont pas.

Les triesters organophosphorés utilisés à des fins industrielles qui sont en mesure d'entraîner une neuropathie retardée sont: le tri-ortho-crésyl phosphate (TOCP), le mono-, di- et tri-o-tolyle, le o-crésyldiphényle, le o-isopropyl-phényldiphényle, les dérivés di- et monophényles, le tributyl phosphate, le tris-(2-chloroéthyl phosphate (Clayton et Clayton, 1981; Muir, 1984; Moretto et Johnson, 1987; Pellin et al., 1987). Les méta- et para-crésyl phosphates ne sont pas actifs. Les pesticides susceptibles d'occasionner une neuropathie retardée chez la poule après une dose unique comprennent les produits suivants: amiphros, chloropyrifos, coumaphos, cyanofenphos, desbromoleptophos, EPN, dichlorvos, isofenphos, leptophos, trichlornat (OMS, 1986; Moretto et Johnson, 1987; Vilanova et al., 1987). Chez une espèce sensible, on peut obtenir un effet antagoniste de la NTE par traitement préalable avec un organophosphinate ou des sulfonyl fluorures. Ces derniers se fixent sur la NTE et inhibent son activité, mais comme ils ne possèdent pas de liaison hydrolysable ils ne provoquent pas de vieillissement (OMS, 1986). La figure 5 illustre la réaction de la NTE avec les composés organophosphorés et les organophosphinates.

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

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

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

3.3.2 Dans les écosystèmes

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

On ne dispose pas d'éléments sur les perturbations occasionnées par les composés organophosphorés dans les écosystèmes marins. Dans les écosystèmes d'eaux douces, des effets temporaires ont été parfois signalés. Aux niveaux environnementaux ambiants, une intoxication à

court terme n'est guère susceptible de se produire et aucun risque n'est à craindre des applications d'éthyl-parathion ou de méthyl-parathion, bien que, dans les zones agricoles, les crustacés puissent être atteints temporairement. S'agissant du fénitrothion, les résultats de vastes programmes de surveillance continue réalisés au Canada dans des zones pulvérisées avec cet insecticide ont mis en évidence une perturbation transitoire des populations d'invertébrés aquatiques mais aucun effet n'a été noté parmi les vertébrés aquatiques. Bien que les doses employées au Japon puissent être jusqu'à dix fois supérieures aux doses du Canada, aucun indice d'une atteinte des écosystèmes aquatiques n'a été signalé dans la littérature scientifique. Pour les pays de la CEE, on n'a pas obtenu de renseignements sur les niveaux ambiants du fénitrothion et ses conséquences éventuelles dans les biotopes aquatiques. En ce qui concerne le malathion, on a constaté qu'une exposition prolongée à des concentrations de $15 \mu\text{g l}^{-1}$ peut entraîner une mortalité de 80% parmi certaines espèces de crustacés marins; il convient de souligner que ces concentrations sont très proches des niveaux ambiants résultant des taux d'application courants dans les programmes de lutte anti-moustiques.

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

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

3.4 Niveaux occasionnant des effets

3.4.1 En expérimentation animale

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

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

L'OMS (OMS, 1986) présente en tableaux les données concernant 17 pesticides organophosphorés susceptibles de provoquer une neuropathie retardée chez la poule. La dose unique entraînant une neuropathie retardée se situait dans un intervalle de 25 à 150 mg kg^{-1} pour le

mipafox (N,N-diisopropylphosphorodiamidique), l'EPN, le desbromo-leptophos, le chlorpyrifos, le cyanofenphos, l'isofenphos, le dichlorvos et le cuamophos.

3.4.2 Chez l'homme

Comme l'effet commun à différents pesticides organophosphorés consiste en une inhibition de l'acétylcholinestérase, l'exposition et la gravité des effets adverses sont habituellement en rapport avec la diminution de l'activité acétylcholinestérasique dans les hématies ou le plasma. Une diminution de 30-50% ou plus est l'indice d'une exposition et nécessite une élimination. Les signes d'intoxication n'apparaissent pas tant que les niveaux sanguins restent au-dessous de 50%, alors qu'une intoxication grave est généralement associée à des taux sanguins chutant à moins de 20% des valeurs physiologiques. Comme, normalement, l'activité enzymatique présente d'importantes variations, la détermination de celle-ci doit commencer avant l'exposition et par la suite les examens de contrôle devraient être répétés à des intervalles hebdomadaires.

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

Les différences de toxicité de divers composés organophosphorés se traduisent par les différences des valeurs seuil prescrites pour l'exposition par inhalation et pour l'apport quotidien admissible. L'American Conference of Governmental Industrial Chemists a fixé les concentrations atmosphériques seuil suivantes pour l'exposition professionnelle par inhalation: 0,05 mg m⁻³ pour le TEPP; 0,1 mg m⁻³ pour le fonofos, le mévinphos, le parathion, la phosdrine et le tri-o-crésyl phosphate; 0,2 mg m⁻³ pour le dioxathion et le méthyl-parathion; 0,5 mg m⁻³ pour l'EPN; 3 mg m⁻³ pour le naled et le triphényl phosphate; 5 mg m⁻³ pour le crumofate et le tributyl phosphate; 10 mg m³ pour le malathion et le téméphos (Clayton et Clayton, 1981).

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

3.4.3 Dans les écosystèmes

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

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

truite est de $170 \mu\text{g l}^{-1}$ et sa CE_{50} à 48h pour la daphnie est de $0,066 \mu\text{g l}^{-1}$. La CL_{50} à 96h la plus faible signalée pour le méthyl-azinphos chez le poisson (brochet) est de $0,36 \mu\text{g l}^{-1}$ et chez les invertébrés (Gammarus) de $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$. Pour l'éthyl-azinphos, une CL_{50} à 96h de $19 \mu\text{g l}^{-1}$ a été communiquée pour la truite arc-en-ciel et une CL_{50} à 48h de $1,8 \mu\text{g l}^{-1}$ pour la daphnie. Pour le diméthoate, les CL_{50} à 96h varient habituellement de <1 à 10 mg l^{-1} , tandis qu'un facteur de bioconcentration de 117 a été communiqué pour Tetrahymena pyriformis exposée à 1 mg l^{-1} pendant 12 heures. Une concentration de 1 mg l^{-1} de fenthion a réduit plus de moitié la photosynthèse d'un flagellé marin. Pour le chlorpyrifos, la CL_{50} à 96h chez des poissons athérinidés variait de $0,4$ à $6,7 \mu\text{g l}^{-1}$ (Borthwick et al., 1985).

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

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

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

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

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

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

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

Il ressort du tableau VI que, pour les biotes les plus sensibles du milieu marin (crustacés), les niveaux dénués d'effets des pesticides organophosphorés se situent au-dessous de 0,1 mg l⁻¹.

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

Sur la base de toutes les données toxicologiques disponibles sur les composés organophosphorés non pesticides, il apparaît toutefois que les niveaux NOEL des composés organophosphorés non pesticides les plus toxiques pour les biotes les plus sensibles du milieu marin sont du même ordre de grandeur que ceux des organophosphorés pesticides, à savoir moins de 0,1 µg l⁻¹.

L'ensemble de l'examen auquel on vient de procéder dans la présente section 3 repose, en raison du manque d'autres données, sur l'évaluation des valeurs de la CL₅₀ relative et une mise en garde s'impose à ce stade. Comme on le sait, les tests de toxicité sont réalisés en laboratoire dans des conditions arbitrairement définies qui sont incapables de simuler parfaitement les conditions du milieu réel. Ces tests permettent de procéder à des comparaisons entre laboratoires sur les effets toxiques possibles d'une substance ou d'un effluent, mais ils n'ont qu'une valeur limitée pour évaluer l'effet de cette substance dans les conditions effectives du milieu dans lequel bien d'autres facteurs entrent en jeu (SIS, 1985). Si les CL₅₀ permettent de classer grosso modo les risques environnementaux probables pour les espèces-cibles particulières testées (Cairns, 1984; 1989), il n'est pas possible d'extrapoler de manière fiable les résultats aux communautés d'organismes. Lampert et coll. (1989) ont montré que la réaction des

indique combien il est difficile d'obtenir des données précises et fiables. Dans la plupart des pays méditerranéens, on ne tient pas de relevés corrects des quantités de pesticides consommées, et dans bien des cas les seuls chiffres disponibles sont ceux du Ministère des Finances ou des services des douanes. Ces chiffres sont obtenus à des fins différentes et ne répondent pas forcément aux besoins des scientifiques. Cependant, plusieurs pays ont communiqué des chiffres, lesquels constituent en grande partie des estimations, et ils sont présentés ci-après.

4.1 Albanie

Aucune information n'a été reçue de ce pays.

4.2 Algérie

Aucune information n'a été reçue de ce pays.

4.3 Chypre

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

1987: 313.4 tonnes
1988: 389.0 tonnes
1989: 263.0 tonnes

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

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

4.4 Egypte

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

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

Tableau X

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

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

* Données extraites de Psomas (1990)

4.15 Syrie

Aucune information n'a été reçue de ce pays.

4.16 Tunisie

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

Tableau XIII

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

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

* Données extraites de Bouguerra (1990)

4.17 Turquie

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

4.18 Yougoslavie

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

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

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

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

4.19 Pesticides organophosphorés majeurs

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

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

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

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

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

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

4.20 Composés organophosphorés non pesticides

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

aux fins de l'évaluation et de l'étude pilote. Quatre de ces six composés sont des pesticides (éthyl-parathion, méthyl-parathion, fénitrothion et malathion) et les deux autres des non pesticides [tributyl-phosphate (TBP) et tris(2-chloroéthyl) phosphate (TCEP)].

5.1 Sources, apports et niveaux en Méditerranée

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

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

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

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

Les données concernant les sources ponctuelles de composés organophosphorés en Méditerranée sont rares. La plupart de celles qu'on possède ont trait aux milieux aquatiques superficiels. Dans le Tibre, on a relevé des concentrations maximales de malathion de 0,5 - 0,6 $\mu\text{g l}^{-1}$ au cours des années 1970-73 (Leone et Puccetti, 1971, 1978). On a également publié des valeurs relevées pour différents pesticides dans le milieu aquatique superficiel de la province de Ferrare au cours de la période 1975-84 (Baldi et al., 1986). Pour le malathion, les concentrations se situaient habituellement au-dessous de 0,4 $\mu\text{g l}^{-1}$ bien que, en 1977 et 1982, on ait relevé 2,6 et 4,2 $\mu\text{g l}^{-1}$ respectivement. Les concentrations de méthyl-parathion étaient habituellement inférieures à 1 $\mu\text{g l}^{-1}$; un niveau maximal de 11,1 $\mu\text{g l}^{-1}$ a été décelé en 1981. Les valeurs de méthyl-parathion étaient dans l'ensemble inférieures à 0,1 $\mu\text{g l}^{-1}$, excepté en 1976 où l'on a relevé une concentration de 4,4 $\mu\text{g l}^{-1}$. Dans aucun des échantillons d'eau de cette province italienne on n'a décelé la présence de fénitrothion. En France, on a signalé des concentrations de 2 à 4 $\mu\text{g l}^{-1}$ d'éthyl-parathion et de malathion pour les eaux de la Saône en 1968 (Mestres et al., 1969), à rapprocher des valeurs inférieures à 8 $\mu\text{g l}^{-1}$ observées dans les eaux de drainage de la Camargue en 1978 (Podjelski et Dervieux 1978). Dans ce dernier cas, la concentration du pesticide diminuait de 5 à 0,2 $\mu\text{g l}^{-1}$ dans un délai de 3 jours après l'application.

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

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

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

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

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

l'Ebre. Dans l'Adriatique, les concentrations étaient faibles (<1,0 à 2 ng l⁻¹) mais dans l'estuaire du Llobregat elles variaient de <1,0 à 30 ng l⁻¹.

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

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

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

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

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

Pour le malathion, on a communiqué des concentrations de 0,3 µg l⁻¹ dans les milieux aquatiques superficiels de l'Essex, au Royaume-Uni, et de 0,01 - 0,07 µg l⁻¹ dans les eaux du Rhin, en République Fédérale d'Allemagne.

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

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

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

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

5.2 Risques pour les biotes marins et pour l'homme

5.2.1 Biotes marins

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

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

5.2.2 Risque pour la santé humaine

La voie d'exposition aux composés organophosphorés présents dans la mer ou dans les produits comestibles de la mer est soit cutanée (contact avec l'eau contaminé) soit orale (ingestion de produits ou d'eau contaminés). L'intoxication peut survenir quand l'apport dépasse le niveau dénué d'effets. Si l'on considère l'instabilité des composés organophosphorés dans l'environnement, leur faible potentiel de bioaccumulation et les concentrations peu élevées relevées dans les milieux aquatiques superficiels, il est légitime de conclure que les composés organophosphorés présents dans le milieu marin ne présentent

pas de risques pour la santé humaine. Cet avis est corroboré par la comparaison des niveaux non toxiques d'exposition avec les concentrations relevées lors de l'étude pilote FAO/PNUE/AIEA/OMS (1989).

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

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

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

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

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

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

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

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

Les seuls pays méditerranéens où il existe une législation prescrivant des normes d'effluent ou des critères de qualité de l'eau sont l'Italie et la Yougoslavie. En Italie, la loi 319/1976 fixe à $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ la concentration admissible des pesticides organophosphorés totaux dans les effluents. En Yougoslavie, tous les milieux aquatiques superficiels, nappes phréatiques et zones marines côtières sont classés en quatre catégories selon l'usage auquel ils sont destinés et le degré de pollution. La catégorie I comprend les eaux destinées à la pisciculture et à la conchyliculture, la catégorie II les eaux destinées à la baignade et aux activités récréatives, la catégorie III à l'agriculture et à la pêche et la catégorie IV toutes les autres eaux telles que les ports fermés. La loi fédérale de 1978 sur les concentrations maximales admissibles de radionucléides et produits chimiques dangereux dans les milieux aquatiques superficiels et eaux marines côtières de Yougoslavie s'applique à 223 substances dangereuses, dont 19 sont des composés organophosphorés. Les niveaux maximaux admissibles de ces 219 composés dans les différentes eaux figurent sur le tableau XVI.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

8. REFERENCES

- Abdel-Gawaad, A.A. (1990), Ecotoxicological impact of organophosphorus pesticides in Egypt, Report prepared for Greenpeace International, 6 p.
- Albanis, T.R., P.J. Pomonis and A.Th. Sdoukos (1986), Organophosphorus and carbamate pesticide residues in the aquatic system of Ioannina basin and Kalamas river (Greece), Chemosphere, 15:1023-1034.
- Albright, L.J. (1980), Photosynthetic activities of phyto neuston and photoplankton. Can.J.Microbiol., 26:389-392.
- Baldi, M., A. Bovolenta, L. Penazzi, A. Fantini e D. Finessi (1986), Residui di organoclorurati e di organofosforati in acque superficiali della provincia di Ferrara. Dieci anni di indagini: 1975-1984, Boll.Chim.Igien., 37:449-480.
- Barceló, D. (1988), Application of thermospray liquid chromatography-mass spectrometry for determination of organophosphorus pesticides and trialkyl and triaryl phosphates, Biomed. Environ. Mass.Spectrom., 17:363-369.
- Barceló, D. (1988a), A review of liquid chromatography in environmental pesticide analysis, Chromatographia, 25:928-936.

- Barceló, D., F.A. Maris, R.B. Geerdink, R.W. Frei, G.J. De Jong and U.A.Th. Brinkman (1987), Comparison between positive, negative and chloride-enhanced negative chemical ionization of organophosphorus pesticides in on-line liquid chromatography-mass spectrometry, J.Chromatogr., 394:65-76.
- Barceló, D., C.Porte, J. Cid and J. Albaigés (1990), Determination of organophosphorus compounds in coastal environments by gas chromatography nitrogen phosphorus and main spectrometric detection. Intern.J. Environ. Anal. Chem. 38:199-209.
- Besri, M., N. Chtaina and A. Dahchour (1990), Les pesticides organophosphorés au Maroc, Report prepared for Greenpeace International, 21 p.
- Boethling, R.S. and J.C. Cooper (1985), Environmental fate and effects of triaryl and tri-alkyl/aryl phosphate esters, Residue Reviews, 94:49-99.
- Borthwick, P.W., J.M.Jr Patrick and D.P. Middaugh (1985), Comparative acute sensitivities of early life stages of Atherinid fishes to chlorpyrifos and thiobencarb. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 14:465-473.
- Bouguerra, M.L. (1990), Figures on insecticide trade in Tunisia, Report prepared for Greenpeace International, 14 p.
- Bowman, B.T. and W.W. Sans, (1983), Determination of octanol-water partition coefficients (Kow) of 61 organophosphorus and carbamate insecticides and their relationship to respective water solubility (S) values, J. Environ. Sci. Health, B18(6):667-683.
- Cairns, J. (1984), Are single species toxicity tests alone adequate for estimating environmental hazard? Environ. Monit. Assess., 4:259-273.
- Cairns, J. (1989), Applied ecotoxicology and methodology, In Aquatic ecotoxicology: Fundamental concepts and methodologies, edited by A. Boudou and F. Ribeyre, Boca Raton, Florida, U.S.A., CRC Press, Inc. pp.275-290.
- Cairns, Th., E.G. Siegmund, R.A. Jacobson, T. Bang, G. Petzinger, W. Morris and D. Heikes (1983), Application of mass spectrometry in the regulatory analysis of pesticides and industrial chemicals in food and feed commodities, Biomed. Mass. Spectrom., 10:301-315.
- Cairns, Th., E.G. Siegmund and J.E. Froberg (1985), Identification of Diazinon and its metabolites in spinach by chemical ionization mass spectrometry, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 35:291-295.
- Carrasco, J.M. M. Planta, V. Gomez-Casals and V. Moragues (1987), Pesticide residues in lake Albufera, Valencia, Spain, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 70:752-753.

- Clark, G.J. A.R. Goodin and J.W. Smiley (1985), Comparison of ultraviolet and reductive amperometric detection for determination of ethyl and methyl parathion in green vegetables and surface water using high-performance liquid chromatography, Anal.Chem., 52:2223.
- Clayton, G.D. and F.E. Clayton eds, (1981), Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. J. Wiley & Sons, New York. vol. 2. pp.2359-2383, 4801-4843.
- D'Agostino, P.A. and L.R. Provost (1986), Capillary column ammonia chemical ionization mass spectrometry of organophosphorus chemical warfare agents and simulants, Biomed.Mass.Spectrom., 13:231-236.
- Dreisbach, R.H. and W.O. Robertson (1987), Handbook of Poisoning. 12th edition. Appleton & Lange, Norwalk, Connecticut. pp.110-118.
- Drevenkar, V., Z. Fröbe, B. Stengl, and B. Tkalcevic (1986), Orchard spraying with organophosphorus pesticides: Occurrence and fate of parent compounds and phosphorus containing hydrolytic products in adjacent ponds. In Organic micropollutants in the aquatic environment, Proceedings of the Fourth European Symposium, Vienna 1985, Commission of the European Communities, edited by G. Angeletti and A. Bjorrseth, Dordrecht 1986, D. Reidel Pub.Comp., pp.342-348.
- Durand, G., R. Furteza and D. Barceló (1989), Determination of chlorotriazines and organophosphorus pesticides in soil samples by two different clean-up methods. Chromatographia, 28:597-604.
- E.C.D.I.N. Service (CEC, Joint Research Centre, Ispra), Italy.
- Farran, A., J. De Pablo and D. Barceló (1988), Identification of organophosphorus insecticides and their hydrolysis products by liquid chromatography in combination with UV and thermospray-mass spectrometry detection, J.Chromatogr., 455:163-172.
- FAO/PNUE/AIEA/OMS (1987), Report of the FAO/UNEP/IAEA/WHO Ad-hoc Meeting on Organophosphorus compounds (Athens, 18-20 November 1987). Document FAO/OP/4 14p. (mimeo).
- FAO/PNUE/AIEA/OMS (1989), Report of the FAO/UNEP/IAEA/WHO Review Meeting on the Organophosphorus Pilot Survey (Barcelona, 24-26 January 1989), Document FIR/MEDPOL/OP/5, 29 p.(mimeo).
- Fisher, S.W. and T.W. Lohner (1987), Changes in the aqueous behavior of parathion under varying conditions of pH. Arch.Environ.Contam. Toxicol., 16:79-84.
- Fröbe, Z. and V. Drevenkar (1991), Production, consumption, available data on presence in waters, and legislative measures for the control of organophosphorus compounds in Yugoslavia. Report of the Institute for Medical Research and Occupational Health, University of Zagreb, Laboratory of Organic Analytical Chemistry, 33 p.

- Galassi, S., I. Camoni, V. Leoni, A. Liberatori and L. Vigano (1986), Gruppo 5: pesticidi clorurati e fosforati, Convegno per la revisione dei limiti della legge 319 per gli scarichi in acque superficiali, Roma.
- Gallo, M.A. and N.J. Lawryk (1991), Organic Phosphorus pesticides. In Handbook of pesticide toxicology, edited by W.J. Hayes and E.R. Laws, Vol. 2: Classes of pesticides. New York, Academic Press Inc. pp.917-1123.
- Gomez-Belinchon, J.I., J.O. Grimalt and J. Albaigés (1988), Analysis and persistence of tributyl phosphates in riverine and marine coastal waters. Chemosphere, 17:2189-2197.
- Greve, P.A. and C.E. Goewie (1985), Developments in the determination of organophosphorus pesticides, Intern.J.EnvIRON.Anal.Chem., 20:29-39.
- Jones, A. and T.F. Zabel (1989), Information related to the first priority candidate 'red list' substances, Report PRU 2092-M of the Water Research Council, Medmenham, U.K., 49 p.
- Jones, A., S. Hedgecote and T.F. Zabel (1988), Information related to proposed 'red list' substances, Report PRU 1901-M/2 of the Water Research Council, Medmenham, U.K., 54 p.
- Johnston, P. and M. MacGarvin (1989), 0-2000: Assimilating lessons from the past, Greenpeace Paper 28, submitted at the Third North Sea Conference (The Hague, 7-8 March 1990), 32 p.
- Hutson, D.H. and T.R. Roberts (1985), Insecticides. J. Wiley & Sons, Chichester. vol. 5 pp.11-21, 64-74, 256-261.
- Kjølholt, J. (1985), Occurrence of organophosphorus compounds in polluted marine sediments near a pesticide manufacturing plant, Chemosphere, 14:1763-1770.
- Lampert, W., W. Fleckner, E. Pott, U. Schober and K.U. Störkel (1989), Herbicide effects on planktonic systems of different complexity, Hydrobiologia, 188/189:415-424.
- Latourette, H.K. (1979) in Boethling and Cooper (1985).
- Lawrence, J.F. (1987), Analytical methodology for organophosphorus pesticides used in Canada, Intern.J.EnvIRON.Anal.Chem. 29:289-303.
- Leistra, M., L.G.M.Th. Tuinstra, A.M.M. Van Der Burg and S.J.M. Crum (1984), Contribution of leaching of diazinon, parathion, tetrachlorvinphos and trizophos from glasshouse soils to their concentration in water sources, Chemosphere, 13:403-413.
- Leoni, V. and G. Puccetti (1971), Cromatografia su strato sottile di pesticidi organo-fosforici in rapporto a studi di contaminazione ambientale (acque superficiali italiane). Il Farmaco, 7:382.

- Leoni, V. and G. Puccetti (1978), Stato di inquinamento da pesticidi del fiume Tevere e del suo bacino imbrifero. Quaderno, no.27, I.R.S.A.
- Lores, E.M., J.C. Moore and P. Moody (1987), Improved silica gel clean up method for organophosphorus pesticides, Chemosphere, 16:1065-1069.
- Mackay, D., S. Paterson, B. Cheung and W. Brock Neely (1985), Evaluating the environmental behaviour of chemicals with a level III fugacity model, Chemosphere, 14:335-374.
- Mestres, R., G. Leonardi, Ch. Chevalier and J. Tourte (1969), Pesticides residues XIX. Determining pesticide residues in natural waters. 1. General analytical methods. Ann.Fals. Exp.Chim., 62(685):75-85.
- Moody, R.P., R. Greengal, L. Lockhart and P. Weinberger (1978), The fate of fenitrothion in an aquatic ecosystem, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 19:8-14.
- Moretto, A. and M.K. Johnson (1987), Toxicology of organophosphorus compounds and carbamates In Toxicology of pesticides: experimental, clinical and regulatory aspects, edited by L.G. Costa et al., Springer Berlin, Verlag, pp.33-48.
- Morin, R., G. Gaboury and G. Mamarbachi (1986), Fenitrothion and Aminocrab residues in water and balsam for foliage following spruce budworm spraying programs in Quebec, 1979 to 1982, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 36:622-628.
- Muir, D.C. (1984), Phosphate esters in the handbook of environmental chemistry, ed. by O. Hutzinger, Springer-Verlag Berlin, vol. 3, part C, pp.41-66.
- Mulla, M.S., L.S. Mian and J.A. Kawechi (1981), Distribution, transport and fate of the insecticides malathion and parathion in the environment. Residue Rev., 81:1-159.
- Neicheva, R., E. Kovacheva and G. Marudov (1988), Determination of organophosphorus pesticides in apples and water by gas-liquid chromatography with electron capture detection, J.Chromatogr., 437:249-253.
- N.R.C. (1975), Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, Fenitrothion: The effects of its use on environmental quality and its chemistry, N.R.C.C., Publication No. 14104.
- O.M.S. (1986), Organophosphorés: introduction générale, critères d'hygiène de l'environnement, OMS, Genève.
- Onuska, F.I. (1984), Pesticide residue analysis by open tubular column gas chromatography: Trials, tribulations and trends, J.High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Comm., 7:660-670.
- Osselton, M.N.D. and R.D. Shelling (1986), Chromatographic identification of pesticides, J.Chromatogr., 368:265.

- Pellin, M., J.L. Vicedo and E. Vilanova (1987), Sensitivity to tri-o-cresylphosphate neurotoxicity on n-hexane exposed hens as a model of simultaneous hexacarbon solvent and organophosphorus occupational intoxication, Arch.Toxicol., 59:311.
- Persoone, G., P. Vanhaecke and E. Gobbers (1985), Evaluation of the impact of parathion, methyl-parathion, fenitrothion and fenthion on the aquatic environment. Report to the EEC, XI/785/83, 579 p.
- PNUE (1990), Bibliography on aquatic pollution by organophosphorus compounds. MAP Technical Reports Series no.44, UNEP, Athens, 98 p.
- Podjelski, J. and A.M. Dervieux (1978), Persistence of four pesticides in rice field water in the Camargue; characterization of their effects on the ecosystem, Trav.Soc.Pharm.Montpellier, 38(2):153-163.
- Premazzi, G. (1983), Evaluation of the impact of malathion on the aquatic environment, EEC, Joint Research Centre, Ispra Establishment, Italy, 67 p.
- Prinsloo, S.M. and P.R. De Beer (1985), Gas chromatographic retention data for pesticides on nine packed columns: I. Organophosphorus pesticides using flame photometric detection, J.Assoc.Off. Anal.Chem., 68:1100.
- Psomas, S. (1990), Organophosphorus pesticides in Greece. Part I. Trade and use of organophosphorus pesticides, Interim Report prepared for Greenpeace International, 24 p.
- Ramade, F. (1987), Ecotoxicology. J.Wiley & Sons, Chichester. 136 p.
- Saeger, V.W., O. Hicks, R.G. Kaley, P.R. Michale, J.P. Mieure and E.S. Tucker (1979), Environmental fate of selected phosphate esters, Environ.Sci.Technol., 13:840-844.
- Sabbarhawl, A.K. and D.K. Belsare (1986), Persistence of methyl parathion in a carp rearing pond, Bull.Environ.Contam.Toxicol., 37:705-709.
- Seabloom, R.W., G.L. Pearson, L.W. Oring and J.R. Reilly (1973), An incident of fenthion mosquito control and subsequent avian mortality. J.Wildl.Dis., 9:18-20.
- SIS (1985), Water quality-determination of the inhibition of the mobility of Daphnia magna Straus (Cladocera, Crustacea), Report of the Swedish Institute for Standards, 15 p.
- Stan, H.J. and G. Kellner (1982), Negative ionization mass spectrometry of organophosphorus pesticides, Biomed.Mass. Spectrom. 9:483-492.
- Vilanova, E., M.K. Johnson and J.L. Vicedo (1987), Interaction of some unsubstituted phosphoramidate analogs of methamidophos (O,S-Dimethyl Phosphrodithioamidate) with acetylcholinesterase and neuropathy target esterase of hen brain, Pestic.Biochem.Physiol., 28:224-238.

Wang, T.C., R.A. Lenahan and J.W.Jr Tucker (1987), Deposition and persistence of aeriially-applied fenthion in a Florida estuary, Bull.Environ.Contam.Toxicol., 38:226-231.

Wilkins, J.P.G., A.R.C. Hill and D.F. Lee (1985), Organophosphorus sulphides, sulphoxides and sulphones. Parts 2. Characterization by gas chromatography-mass spectrometry, Analyst, 110:1045-1051.

PUBLICATIONS OF THE MAP TECHNICAL REPORTS SERIES

1. UNEP/IOC/WMO: Baseline studies and monitoring of oil and petroleum hydrocarbons in marine waters (MED POL I). MAP Technical Reports Series No. 1. UNEP, Athens, 1986 (96 pages) (parts in English, French or Spanish only).
2. UNEP/FAO: Baseline studies and monitoring of metals, particularly mercury and cadmium, in marine organisms (MED POL II). MAP Technical Reports Series No. 2. UNEP, Athens, 1986 (220 pages) (parts in English, French or Spanish only).
3. UNEP/FAO: Baseline studies and monitoring of DDT, PCBs and other chlorinated hydrocarbons in marine organisms (MED POL III). MAP Technical Reports Series No. 3. UNEP, Athens, 1986 (128 pages) (parts in English, French or Spanish only).
4. UNEP/FAO: Research on the effects of pollutants on marine organisms and their populations (MED POL IV). MAP Technical Reports Series No. 4. UNEP, Athens, 1986 (118 pages) (parts in English, French or Spanish only).
5. UNEP/FAO: Research on the effects of pollutants on marine communities and ecosystems (MED POL V). MAP Technical Reports Series No. 5. UNEP, Athens, 1986 (146 pages) (parts in English or French only).
6. UNEP/IOC: Problems of coastal transport of pollutants (MED POL VI). MAP Technical Reports Series No. 6. UNEP, Athens, 1986 (100 pages) (English only).
7. UNEP/WHO: Coastal water quality control (MED POL VII). MAP Technical Reports Series No. 7. UNEP, Athens, 1986 (426 pages) (parts in English or French only).
8. UNEP/IAEA/IOC: Biogeochemical studies of selected pollutants in the open waters of the Mediterranean (MED POL VIII). MAP Technical Reports Series No. 8. UNEP, Athens, 1986 (42 pages) (parts in English or French only).
8. Add. UNEP: Biogeochemical studies of selected pollutants in the open waters of the Mediterranean (MED POL VIII). Addendum, Greek Oceanographic Cruise 1980. MAP Technical Reports Series No. 8, Addendum. UNEP, Athens, 1986 (66 pages) (English only).
9. UNEP: Co-ordinated Mediterranean pollution monitoring and research programme (MED POL - PHASE I). Final report, 1975-1980. MAP Technical Reports Series No. 9. UNEP, Athens, 1986 (276 pages) (English only).
10. UNEP: Research on the toxicity, persistence, bioaccumulation, carcinogenicity and mutagenicity of selected substances (Activity G). Final reports on projects dealing with toxicity (1983-85). MAP Technical Reports Series No. 10. UNEP, Athens, 1987 (118 pages) (English only).
11. UNEP: Rehabilitation and reconstruction of Mediterranean historic settlements. Documents produced in the first stage of the Priority Action (1984-1985). MAP Technical Reports Series No. 11. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1986 (158 pages) (parts in English or French only).
12. UNEP: Water resources development of small Mediterranean islands and isolated coastal areas. Documents produced in the first stage of the Priority Action (1984-1985). MAP Technical Reports Series No. 12. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (162 pages) (parts in English or French only).

13. UNEP: Specific topics related to water resources development of large Mediterranean islands. Documents produced in the second phase of the Priority Action (1985-1986). MAP Technical Reports Series No. 13. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (162 pages) (parts in English or French only).
14. UNEP: Experience of Mediterranean historic towns in the integrated process of rehabilitation of urban and architectural heritage. Documents produced in the second phase of the Priority Action (1986). MAP Technical Reports Series No. 14. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (500 pages) (parts in English or French only).
15. UNEP: Environmental aspects of aquaculture development in the Mediterranean region. Documents produced in the period 1985-1987. MAP Technical Reports Series No. 15. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (101 pages) (English only).
16. UNEP: Promotion of soil protection as an essential component of environmental protection in Mediterranean coastal zones. Selected documents (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 16. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (424 pages) (parts in English or French only).
17. UNEP: Seismic risk reduction in the Mediterranean region. Selected studies and documents (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 17. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (247 pages) (parts in English or French only).
18. UNEP/FAO/WHO: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by mercury and mercury compounds. MAP Technical Reports Series No. 18. UNEP, Athens, 1987 (354 pages) (English and French).
19. UNEP/IOC: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by petroleum hydrocarbons. MAP Technical Reports Series No. 19. UNEP, Athens, 1988 (130 pages) (English and French).
20. UNEP/WHO: Epidemiological studies related to environmental quality criteria for bathing waters, shellfish-growing waters and edible marine organisms (Activity D). Final report on project on relationship between microbial quality of coastal seawater and health effects (1983-86). MAP Technical Reports Series No. 20. UNEP, Athens, 1988 (156 pages) (English only).
21. UNEP/UNESCO/FAO: Eutrophication in the Mediterranean Sea: Receiving capacity and monitoring of long-term effects. MAP Technical Reports Series No. 21. UNEP, Athens, 1988 (200 pages) (parts in English or French only).
22. UNEP/FAO: Study of ecosystem modifications in areas influenced by pollutants (Activity I). MAP Technical Reports Series No. 22. UNEP, Athens, 1988 (146 pages) (parts in English or French only).
23. UNEP: National monitoring programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series No. 23. UNEP, Athens, 1988 (223 pages) (English only).
24. UNEP/FAO: Toxicity, persistence and bioaccumulation of selected substances to marine organisms (Activity G). MAP Technical Reports Series No. 24. UNEP, Athens, 1988 (122 pages) (parts in English or French only).
25. UNEP: The Mediterranean Action Plan in a functional perspective: A quest for law and policy. MAP Technical Reports Series No. 25. UNEP, Athens, 1988 (105 pages) (English only).

26. UNEP/IUCN: Directory of marine and coastal protected areas in the Mediterranean Region. Part I - Sites of biological and ecological value. MAP Technical Reports Series No. 26. UNEP, Athens, 1989 (196 pages) (English only).
27. UNEP: Implications of expected climate changes in the Mediterranean Region: An overview. MAP Technical Reports Series No. 27. UNEP, Athens, 1989 (52 pages) (English only).
28. UNEP: State of the Mediterranean marine environment. MAP Technical Reports Series No. 28. UNEP, Athens, 1989 (225 pages) (English only).
29. UNEP: Bibliography on effects of climatic change and related topics. MAP Technical Reports Series No. 29. UNEP, Athens, 1989 (143 pages) (English only).
30. UNEP: Meteorological and climatological data from surface and upper measurements for the assessment of atmospheric transport and deposition of pollutants in the Mediterranean Basin: A review. MAP Technical Reports Series No. 30. UNEP, Athens, 1989 (137 pages) (English only).
31. UNEP/WMO: Airborne pollution of the Mediterranean Sea. Report and proceedings of a WMO/UNEP Workshop. MAP Technical Reports Series No. 31. UNEP, Athens, 1989 (247 pages) (parts in English or French only).
32. UNEP/FAO: Biogeochemical cycles of specific pollutants (Activity K). MAP Technical Reports Series No. 32. UNEP, Athens, 1989 (139 pages) (parts in English or French only).
33. UNEP/FAO/WHO/IAEA: Assessment of organotin compounds as marine pollutants in the Mediterranean. MAP Technical Reports Series No. 33. UNEP, Athens, 1989 (185 pages) (English and French).
34. UNEP/FAO/WHO: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by cadmium and cadmium compounds. MAP Technical Reports Series No. 34. UNEP, Athens, 1989 (175 pages) (English and French).
35. UNEP: Bibliography on marine pollution by organotin compounds. MAP Technical Reports Series No. 35. UNEP, Athens, 1989 (92 pages) (English only).
36. UNEP/IUCN: Directory of marine and coastal protected areas in the Mediterranean region. Part I - Sites of biological and ecological value. MAP Technical Reports Series No. 36. UNEP, Athens, 1990 (198 pages) (French only).
37. UNEP/FAO: Final reports on research projects dealing with eutrophication and plankton blooms (Activity H). MAP Technical Reports Series No. 37. UNEP, Athens, 1990 (74 pages) (parts in English or French only).
38. UNEP: Common measures adopted by the Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against pollution. MAP Technical Reports Series No. 38. UNEP, Athens, 1990 (100 pages) (English, French, Spanish and Arabic).
39. UNEP/FAO/WHO/IAEA: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by organohalogen compounds. MAP Technical Reports Series No. 39. UNEP, Athens, 1990 (224 pages) (English and French).
40. UNEP/FAO: Final reports on research projects (Activities H,I and J). MAP Technical Reports Series No. 40. UNEP, Athens, 1990 (125 pages) (English and French).
41. UNEP: Wastewater reuse for irrigation in the Mediterranean region. MAP Technical Reports Series No. 41. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1990 (330 pages) (English and French).

42. UNEP/IUCN: Report on the status of Mediterranean marine turtles. MAP Technical Reports Series No. 42. UNEP, Athens, 1990 (204 pages) (English and French).
43. UNEP/IUCN/GIS Posidonia: Red Book "Gérard Vuignier", marine plants, populations and landscapes threatened in the Mediterranean. MAP Technical Reports Series No. 43. UNEP, Athens, 1990 (250 pages) (French only).
44. UNEP: Bibliography on aquatic pollution by organophosphorus compounds. MAP Technical Reports Series No. 44. UNEP, Athens, 1990 (98 pages) (English only).
45. UNEP/IAEA: Transport of pollutants by sedimentation: Collected papers from the first Mediterranean Workshop (Villefranche-sur-Mer, France, 10-12 December 1987). MAP Technical Reports Series No. 45. UNEP, Athens, 1990 (302 pages) (English only).
46. UNEP/WHO: Epidemiological studies related to environmental quality criteria for bathing waters, shellfish-growing waters and edible marine organisms (Activity D). Final report on project on relationship between microbial quality of coastal seawater and rotavirus-induced gastroenteritis among bathers (1986-88). MAP Technical Reports Series No.46, UNEP, Athens, 1991 (64 pages) (English only).
47. UNEP: Jellyfish blooms in the Mediterranean. Proceedings of the II workshop on jellyfish in the Mediterranean Sea. MAP Technical Reports Series No.47. UNEP, Athens, 1991 (320 pages) (parts in English or French only).
48. UNEP/FAO: Final reports on research projects (Activity G). MAP Technical Reports Series No. 48. UNEP, Athens, 1991 (126 pages) (parts in English or French only).
49. UNEP/WHO: Biogeochemical cycles of specific pollutants. Survival of pathogens. Final reports on research projects (Activity K). MAP Technical Reports Series No. 49. UNEP, Athens, 1991 (71 pages) (parts in English or French only).
50. UNEP: Bibliography on marine litter. MAP Technical Reports Series No. 50. UNEP, Athens, 1991 (62 pages) (English only).
51. UNEP/FAO: Final reports on research projects dealing with mercury, toxicity and analytical techniques. MAP Technical Reports Series No. 51. UNEP, Athens, 1991 (166 pages) (parts in English or French only).
52. UNEP/FAO: Final reports on research projects dealing with bioaccumulation and toxicity of chemical pollutants. MAP Technical Reports Series No. 52. UNEP, Athens, 1991 (86 pages) (parts in English or French only).
53. UNEP/WHO: Epidemiological studies related to environmental quality criteria for bathing waters, shellfish-growing waters and edible marine organisms (Activity D). Final report on epidemiological study on bathers from selected beaches in Malaga, Spain (1988-1989). MAP Technical Reports Series No. 53. UNEP, Athens, 1991 (127 pages) (English only).
54. UNEP/WHO: Development and testing of sampling and analytical techniques for monitoring of marine pollutants (Activity A): Final reports on selected microbiological projects. MAP Technical Reports Series No. 54. UNEP, Athens, 1991 (83 pages) (English only).
55. UNEP/WHO: Biogeochemical cycles of specific pollutants (Activity K): Final report on project on survival of pathogenic organisms in seawater. MAP Technical Reports Series No. 55. UNEP, Athens, 1991 (95 pages) (English only).
56. UNEP/IOC/FAO: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by persistent synthetic materials which may float, sink or remain in suspension. MAP Technical Reports Series No. 56. UNEP, Athens, 1991 (113 pages) (English and French).

57. UNEP/WHO: Research on the toxicity, persistence, bioaccumulation, carcinogenicity and mutagenicity of selected substances (Activity G): Final reports on projects dealing with carcinogenicity and mutagenicity. MAP Technical Reports Series No. 57. UNEP, Athens, 1991 (59 pages) (English only).

PUBLICATIONS "MAP TECHNICAL REPORTS SERIES"

1. PNUE/COI/OMM: Etudes de base et surveillance continue du pétrole et des hydrocarbures contenus dans les eaux de la mer (MED POL I). MAP Technical Reports Series No. 1. UNEP, Athens, 1986 (96 pages) (parties en anglais, français ou espagnol seulement).
2. PNUE/FAO: Etudes de base et surveillance continue des métaux, notamment du mercure et du cadmium, dans les organismes marins (MED POL II). MAP Technical Reports Series No. 2. UNEP, Athens, 1986 (220 pages) (parties en anglais, français ou espagnol seulement).
3. PNUE/FAO: Etudes de base et surveillance continue du DDT, des PCB et des autres hydrocarbures chlorés contenus dans les organismes marins (MED POL III). MAP Technical Reports Series No. 3. UNEP, Athens, 1986 (128 pages) (parties en anglais, français ou espagnol seulement).
4. PNUE/FAO: Recherche sur les effets des polluants sur les organismes marins et leurs peuplements (MED POL IV). MAP Technical Reports Series No. 4. UNEP, Athens, 1986 (118 pages) (parties en anglais, français ou espagnol seulement).
5. PNUE/FAO: Recherche sur les effets des polluants sur les communautés et écosystèmes marins (MED POL V). MAP Technical Reports Series No. 5. UNEP, Athens, 1986 (146 pages) (parties en anglais ou français seulement).
6. PNUE/COI: Problèmes du transfert des polluants le long des côtes (MED POL VI). MAP Technical Reports Series No. 6. UNEP, Athens, 1986 (100 pages) (anglais seulement).
7. PNUE/OMS: Contrôle de la qualité des eaux côtières (MED POL VII). MAP Technical Reports Series No. 7. UNEP, Athens, 1986 (426 pages) (parties en anglais ou français seulement).
8. PNUE/AIEA/COI: Etudes biogéochimiques de certains polluants au large de la Méditerranée (MED POL VIII). MAP Technical Reports Series No. 8. UNEP, Athens, 1986 (42 pages) (parties en anglais ou français seulement).
8. PNUE: Etudes biogéochimiques de certains polluants au large de la Méditerranée (MED Add. POL VIII). Addendum, Croisière Océanographique de la Grèce 1980. MAP Technical Reports Series No. 8, Addendum. UNEP, Athens, 1986 (66 pages) (anglais seulement).
9. PNUE: Programme coordonné de surveillance continue et de recherche en matière de pollution dans la Méditerranée (MED POL -PHASE I). Rapport final, 1975-1980. MAP Technical Reports Series No. 9. UNEP, Athens, 1986 (276 pages) (anglais seulement).
10. PNUE: Recherches sur la toxicité, la persistance, la bioaccumulation, la cancérogénicité et la mutagénicité de certaines substances (Activité G). Rapports finaux sur les projets ayant trait à la toxicité (1983-85). MAP Technical Reports Series No. 10. UNEP, Athens, 1987 (118 pages) (anglais seulement).
11. PNUE: Réhabilitation et reconstruction des établissements historiques méditerranéens. Textes rédigés au cours de la première phase de l'action prioritaire (1984-1985). MAP Technical Reports Series No. 11. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1986 (158 pages) (parties en anglais ou français seulement).
12. PNUE: Développement des ressources en eau des petites îles et des zones côtières isolées méditerranéennes. Textes rédigés au cours de la première phase de l'action prioritaire (1984-1985). MAP Technical Reports Series No. 12. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (162 pages) (parties en anglais ou français seulement).

13. PNUE: Thèmes spécifiques concernant le développement des ressources en eau des grandes îles méditerranéennes. Textes rédigés au cours de la deuxième phase de l'action prioritaire (1985-1986). MAP Technical Reports Series No. 13. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (162 pages) (parties en anglais ou français seulement).
14. PNUE: L'expérience des villes historiques de la Méditerranée dans le processus intégré de réhabilitation du patrimoine urbain et architectural. Documents établis lors de la seconde phase de l'Action prioritaire (1986). MAP Technical Reports Series No. 14. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (500 pages) (parties en anglais ou français seulement).
15. PNUE: Aspects environnementaux du développement de l'aquaculture dans la région méditerranéenne. Documents établis pendant la période 1985-1987. MAP Technical Reports Series No. 15. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (101 pages) (anglais seulement).
16. PNUE: Promotion de la protection des sols comme élément essentiel de la protection de l'environnement dans les zones côtières méditerranéennes. Documents sélectionnés (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 16. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (424 pages) (parties en anglais ou français seulement).
17. PNUE: Réduction des risques sismiques dans la région méditerranéenne. Documents et études sélectionnés (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 17. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (247 pages) (parties en anglais ou français seulement).
18. PNUE/FAO/OMS: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le mercure et les composés mercuriels. MAP Technical Reports Series No. 18. UNEP, Athens, 1987 (354 pages) (anglais et français).
19. PNUE/COI: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les hydrocarbures de pétrole. MAP Technical Reports Series No. 19. UNEP, Athens, 1988 (130 pages) (anglais et français).
20. PNUE/OMS: Etudes épidémiologiques relatives aux critères de la qualité de l'environnement pour les eaux servant à la baignade, à la culture de coquillages et à l'élevage d'autres organismes marins comestibles (Activité D). Rapport final sur le projet sur la relation entre la qualité microbienne des eaux marines côtières et les effets sur la santé (1983-86). MAP Technical Reports Series No. 20. UNEP, Athens, 1988 (156 pages) (anglais seulement).
21. PNUE/UNESCO/FAO: Eutrophisation dans la mer Méditerranée: capacité réceptrice et surveillance continue des effets à long terme. MAP Technical Reports Series No. 21. UNEP, Athens, 1988 (200 pages) (parties en anglais ou français seulement).
22. PNUE/FAO: Etude des modifications de l'écosystème dans les zones soumises à l'influence des polluants (Activité I). MAP Technical Reports Series No. 22. UNEP, Athens, 1988 (146 pages) (parties en anglais ou français seulement).
23. PNUE: Programme national de surveillance continue pour la Yougoslavie, Rapport pour 1983-1986. MAP Technical Reports Series No. 23. UNEP, Athens, 1988 (223 pages) (anglais seulement).
24. PNUE/FAO: Toxicité, persistance et bioaccumulation de certaines substances vis-à-vis des organismes marins (Activité G). MAP Technical Reports Series No. 24. UNEP, Athens, 1988 (122 pages) (parties en anglais ou français seulement).

25. PNUE: Le Plan d'action pour la Méditerranée, perspective fonctionnelle; une recherche juridique et politique. MAP Technical Reports Series No. 25. UNEP, Athens, 1988 (105 pages) (anglais seulement).
26. PNUE/UICN: Répertoire des aires marines et côtières protégées de la Méditerranée. Première partie - Sites d'importance biologique et écologique. MAP Technical Reports Series No. 26. UNEP, Athens, 1989 (196 pages) (anglais seulement).
27. PNUE: Implications des modifications climatiques prévues dans la région méditerranéenne: une vue d'ensemble. MAP Technical Reports Series No. 27. UNEP, Athens, 1989 (52 pages) (anglais seulement).
28. PNUE: Etat du milieu marin en Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 28. UNEP, Athens, 1989 (225 pages) (anglais seulement).
29. PNUE: Bibliographie sur les effets des modifications climatiques et sujets connexes. MAP Technical Reports Series No. 29. UNEP, Athens, 1989 (143 pages) (anglais seulement).
30. PNUE: Données météorologiques et climatologiques provenant de mesures effectuées dans l'air en surface et en altitude en vue de l'évaluation du transfert et du dépôt atmosphériques des polluants dans le bassin méditerranéen: un compte rendu. MAP Technical Reports Series No. 30. UNEP, Athens, 1989 (137 pages) (anglais seulement).
31. PNUE/OMM: Pollution par voie atmosphérique de la mer Méditerranée. Rapport et actes des Journées d'étude OMM/PNUE. MAP Technical Reports Series No. 31. UNEP, Athens, 1989 (247 pages) (parties en anglais ou français seulement).
32. PNUE/FAO: Cycles biogéochimiques de polluants spécifiques (Activité K). MAP Technical Reports Series No. 32. UNEP, Athens, 1989 (139 pages) (parties en anglais ou français seulement).
33. PNUE/FAO/OMS/AIEA: Evaluation des composés organostanniques en tant que polluants du milieu marin en Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 33. UNEP, Athens, 1989 (185 pages) (anglais et français).
34. PNUE/FAO/OMS: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le cadmium et les composés de cadmium. MAP Technical Reports Series No. 34. UNEP, Athens, 1989 (175 pages) (anglais et français).
35. PNUE: Bibliographie sur la pollution marine par les composés organostanniques. MAP Technical Reports Series No. 35. UNEP, Athens, 1989 (92 pages) (anglais seulement).
36. PNUE/UICN: Répertoire des aires marines et côtières protégées de la Méditerranée. Première partie - Sites d'importance biologique et écologique. MAP Technical Reports Series No. 36. UNEP, Athens, 1990 (198 pages) (français seulement).
37. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche consacrés à l'eutrophisation et aux efflorescences de plancton (Activité H). MAP Technical Reports Series No. 37. UNEP, Athens, 1990 (74 pages) (parties en anglais ou français seulement).
38. PNUE: Mesures communes adoptées par les Parties Contractantes à la Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution. MAP Technical Reports Series No. 38. UNEP, Athens, 1990 (100 pages) (anglais, français, espagnol et arabe).
39. PNUE/FAO/OMS/AIEA: Evaluation de l'état de la pollution par les composés organohalogénés. MAP Technical Reports Series No. 39. UNEP, Athens, 1990 (224 pages) (anglais et français).

40. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche (Activités H, I et J). MAP Technical Reports Series No. 40. UNEP, Athens, 1990 (125 pages) (anglais et français).
41. PNUE: Réutilisation agricole des eaux usées dans la région méditerranéenne. MAP Technical Reports Series No. 41. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1990 (330 pages) (anglais et français).
42. PNUE/UICN: Rapport sur le statut des tortues marines de Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 42. UNEP, Athens, 1990 (204 pages) (anglais et français).
43. PNUE/UICN/GIS Posidonie: Livre rouge "Gérard Vuignier" des végétaux, peuplements et paysages marins menacés de Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 43. UNEP, Athens, 1990 (250 pages) (français seulement).
44. PNUE: Bibliographie sur la pollution aquatique par les composés organophosphorés. MAP Technical Reports Series No. 44. UNEP, Athens, 1990 (98 pages) (anglais seulement).
45. PNUE/AIEA: Transfert des polluants par sédimentation: Recueil des communications présentées aux premières journées d'études méditerranéennes (Villefranche-sur-Mer, France, 10-12 décembre 1987). MAP Technical Reports Series No. 45. UNEP, Athens, 1990 (302 pages) (anglais seulement).
46. PNUE/OMS: Etudes épidémiologiques relatives aux critères de la qualité de l'environnement pour les eaux servant à la baignade, à la culture de coquillages et à l'élevage d'autres organismes marins comestibles (Activité D). Rapport final sur le projet sur la relation entre la qualité microbienne des eaux marines côtières et la gastroentérite provoquée par le rotavirus entre les baigneurs (1986-88). MAP Technical Reports Series No.46. UNEP, Athens, 1991 (64 pages) (anglais seulement).
47. PNUE: Les proliférations de méduses en Méditerranée. Actes des 11èmes journées d'étude sur les méduses en mer Méditerranée. MAP Technical Reports Series No.47. UNEP, Athens, 1991 (320 pages) (parties en anglais ou français seulement).
48. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche (Activité G). MAP Technical Reports Series No. 48. UNEP, Athens, 1991 (126 pages) (parties en anglais ou français seulement).
49. PNUE/OMS: Cycles biogéochimiques de polluants spécifiques. Survie des Pathogènes. Rapports finaux sur les projets de recherche (activité K). MAP Technical Reports Series No. 49. UNEP, Athens, 1991 (71 pages) (parties en anglais ou français seulement).
50. PNUE: Bibliographie sur les déchets marins. MAP Technical Reports Series No. 50. UNEP, Athens, 1991 (62 pages) (anglais seulement).
51. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche traitant du mercure, de la toxicité et des techniques analytiques. MAP Technical Reports Series No. 51. UNEP, Athens, 1991 (166 pages) (parties en anglais ou français seulement).
52. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche traitant de la bioaccumulation et de la toxicité des polluants chimiques. MAP Technical Reports Series No. 52. UNEP, Athens, 1991 (86 pages) (parties en anglais ou français seulement).
53. PNUE/OMS: Etudes épidémiologiques relatives aux critères de la qualité de l'environnement pour les eaux servant à la baignade, à la culture de coquillages et à l'élevage d'autres organismes marins comestibles (Activité D). Rapport final sur l'étude épidémiologique menée parmi les baigneurs de certaines plages à Malaga, Espagne (1988-1989). MAP Technical Reports Series No. 53. UNEP, Athens, 1991 (127 pages) (anglais seulement).

54. PNUE/OMS: Mise au point et essai des techniques d'échantillonnage et d'analyse pour la surveillance continue des polluants marins (Activité A): Rapports finaux sur certains projets de nature microbiologique. MAP Technical Reports Series No. 54. UNEP, Athens, 1991 (83 pages) (anglais seulement).
55. PNUE/OMS: Cycles biogéochimiques de polluants spécifiques (Activité K): Rapport final sur le projet sur la survie des microorganismes pathogènes dans l'eau de mer. MAP Technical Reports Series No. 55. UNEP, Athens, 1991 (95 pages) (anglais seulement).
56. PNUE/COI/FAO: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les matières synthétiques persistantes qui peuvent flotter, couler ou rester en suspension. MAP Technical Reports Series No. 56. UNEP, Athens, 1991 (113 pages) (anglais et français).
57. PNUE/OMS: Recherches sur la toxicité, la persistance, la bioaccumulation, la cancérogénicité et la mutagénicité de certaines substances (Activité G). Rapports finaux sur les projets ayant trait à la cancérogénicité et la mutagénicité. MAP Technical Reports Series No. 57. UNEP, Athens, 1991 (59 pages) (anglais seulement).



Issued and printed by:

Mediterranean Action Plan
United Nations Environment Programme

Additional copies of this and other publications issued by
the Mediterranean Action Plan of UNEP can be obtained from:

Coordinating Unit for the Mediterranean Action Plan
United Nations Environment Programme
Leoforos Vassileos Konstantinou, 48
P.O.Box 18019
11610 Athens
GREECE



Publié et imprimé par:

Plan d'action pour la Méditerranée
Programme des Nations Unies pour l'Environnement

Des exemplaires de ce document ainsi que d'autres
publications du Plan d'action pour la Méditerranée
du PNUE peuvent être obtenus de:

Unité de coordination du Plan d'action pour la Méditerranée
Programme des Nations Unies pour l'Environnement
Leoforos Vassileos Konstantinou, 48
B.P. 18019
11610 Athènes
GRECE