

DOP-LER
LER Arcachon

Isabelle AUBY
Gilles BOCQUENE
Françoise QUINIOU
Jean Paul DRENO

Mars 2007 - RST/LER/AR/ 07-003

Etat de la contamination du Bassin d'Arcachon par les insecticides et les herbicides sur la période 2005-2006.

Impact environnemental



**Etat de la contamination du Bassin d'Arcachon
par les insecticides et les herbicides sur la période
2005-2006.
Impact environnemental**

Fiche documentaire

<p>Numéro d'identification du rapport : RST/LER/AR/07-001.</p> <p>Diffusion : libre <input checked="" type="checkbox"/> restreinte: <input type="checkbox"/> interdite : <input type="checkbox"/></p> <p>Validé par : <i>H. OGER-JEANNERET – LER/MPL</i> <i>D. MUNARON – LER/LR</i> <i>G. TRUT – LER/AR</i></p>	<p>Date de publication : Mars 2007</p> <p>Nombre de pages : 72 + annexes</p> <p>Bibliographie: oui</p> <p>Illustration(s): oui</p> <p>Langue du rapport : Français</p>
<p>Titre et sous-titre du rapport :</p> <p style="text-align: center;">Etat de la contamination du Bassin d'Arcachon par les insecticides et les herbicides sur la période 2005-2006. Impact environnemental</p>	
<p>Rapport intermédiaire <input type="checkbox"/> Rapport définitif <input checked="" type="checkbox"/></p>	
<p>Auteur(s) principal(aux) :</p> <p><i>AUBY Isabelle</i> <i>BOCQUENE Gilles</i> <i>QUINIOU Françoise</i> <i>DRENO Jean Paul</i></p>	<p>Organisme / Direction / Service, laboratoire</p> <p>Ifremer - LER/Arcachon Ifremer - DCN-BE Ifremer - DCN-BE-LBEX Ifremer - LER/Arcachon</p>
<p>Collaborateurs :</p> <p><i>CASEY Xavier</i></p> <p><i>NEAUD-MASSON Nadine</i> <i>RUMEBE Myriam</i> <i>D'AMICO Florence</i> <i>CANTIN Christian</i></p>	<p>Organisme / Direction / Service, laboratoire</p> <p>Ifremer - DCN-BE-LBEX</p> <p>Ifremer - LER/Arcachon Ifremer - LER/Arcachon Ifremer - LER/Arcachon Ifremer - LER/Arcachon</p>
<p>Cadre de la recherche : Programme : PGB01 – Dynamique et santé des écosystèmes côtiers et estuariens Projet : PJB0106 – Devenir et effets des contaminants chimiques sur les populations Action : B010607</p>	

Remerciements

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont participé à l'élaboration de cette étude, qui nous ont fourni des données, ou qui ont corrigé ce texte.

Michel Marchand, Jacek Tronczynski, Chrystèle Tissier, Gilles Bocquené, Hubert Grosse Françoise Quiniou (Ifremer DCN - BE)
Marc Jequel et Eric Heisel (Centre Technique du Bois et de l'Ameublement, Bordeaux)
Jean-Louis Morel, Stanislas Buckley (Dow AgroSciences, Le Chesnay et Valbonne)
Philippe Zavarisse (SOS Termites – Arcachon)
Françoise Vernier, Jean François Dubernet, François Delmas (CEMAGREF Cestas)
Christophe Movet (BRGM, Orléans)
Claude Courtin (EID Gironde)
Sylvie Nicolier (Arvalis Institut du Végétal, Bazièges)
Valérie Merle et Philippe Reulet (SRPV Bordeaux)

Financement

Cette étude a bénéficié du soutien financier de l'Union Européenne (IFOP), de l'Agence de l'Eau Adour Garonne, du Conseil Régional d'Aquitaine, du Conseil Général de la Gironde et du Syndicat Intercommunal du Bassin d'Arcachon.

sommaire

INTRODUCTION	1
RAPPEL DU CONTEXTE	1
L'ETUDE REALISEE EN 2005 - 2006	2
QUELQUES DEFINITIONS RELATIVES AU COMPORTEMENT DES PESTICIDES DANS L'ENVIRONNEMENT ET DANS LES ORGANISMES VIVANTS	5
QUELQUES DEFINITIONS RELATIVES A L'ESTIMATION DE LA TOXICITE ET DU RISQUE ENVIRONNEMENTAL	7
1. METHODOLOGIE	9
1.1. LOCALISATION DES SITES DE PRELEVEMENT ET ECHANTILLONNAGE	9
1.2. MOLECULES RECHERCHEES :	10
2. DONNEES METEOROLOGIQUES ET HYDROLOGIQUES	13
2.1. PLUVIOMETRIE	13
2.2. DEBIT DES COURS D'EAU	13
2.3. NAPPE PHREATIQUE	14
2.4. TEMPERATURE, SALINITE ET TENEURS EN MATIERES EN SUSPENSION DES EAUX DU BASSIN	14
3. RESULTATS CONCERNANT LES INSECTICIDES	17
3.1. TENEURS MESUREES	17
3.2. CHLORPYRIFOS ETHYL	18
3.3. BIFENTHRINE	26
3.4. FIPRONIL	29
3.5. PERMETHRINE	34
3.6. AUTRES INSECTICIDES	37
3.7. CONCLUSION SUR LES INSECTICIDES	41
4. RESULTATS CONCERNANT LES HERBICIDES	45
4.1. TENEURS MESUREES	45
4.2. DIURON	46
4.3. IRGAROL 1051	51
4.4. S-METOLACHLORE	55
4.5. ALACHLORE	58
4.6. TERBUTHYLAZINE	61
4.7. OXADIAZON	64
4.8. CONCLUSION SUR LES HERBICIDES	64
5. DISCUSSION, CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	67

BIBLIOGRAPHIE	71
ANNEXE 1 : LA LUTTE CONTRE LES TERMITES	75
1. DE QUELLE FAÇON INTERVIENNENT LES ENTREPRISES DE DETERMITAGE	75
2. LE CONTEXTE REGLEMENTAIRE ENCADRANT L'ACTIVITE DE DETERMITAGE	76
2.1. LE PREMIER DECRET D'APPLICATION (3 JUILLET 2000)	76
2.2. LE DEUXIEME DECRET D'APPLICATION (23 MAI 2006)	77
3. SUBSTANCES ACTIVES UTILISEES ET EVALUATION DE LA PRESSION	77
3.1. LES SUBSTANCES ACTIVES UTILISEES SUR LE BASSIN D'ARCACHON POUR LES TRAITEMENTS PAR BARRIERE CHIMIQUE	77
3.2. METHODOLOGIE D'EVALUATION DE LA PRESSION	78
3.3. EVALUATION DE LA PRESSION	78
CONCLUSION	79
ANNEXE 2 : EVALUATION DE LA TOXICITE POTENTIELLE DU CHLORPYRIFOS-ETHYL TESTE PUR ET EN FORMULATION COMMERCIALE A L'AIDE DU BIO-ESSAI BIVALVE.	81
1. INTRODUCTION	81
2. MATERIEL ET METHODE	81
2.1. MILIEUX TESTES	81
2.2. PRESENTATION DU BIO ESSAI "DEVELOPPEMENT EMBRYO-LARVAIRE DE BIVALVE" ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL	81
3. RESULTATS	84
3.1. VALIDATION DES BIO ESSAIS	84
3.2. EFFETS DE LA MOLECULE SUR LE DEVELOPPEMENT EMBRYO-LARVAIRE DE <i>C. GIGAS</i>	84
3.3. EFFETS DE LA FORMULATION SUR LE DEVELOPPEMENT EMBRYO-LARVAIRE DE <i>C. GIGAS</i>	85
4. CONCLUSION	87
ANNEXE 3 : METHODES D'ANALYSE DES PESTICIDES (GIRPA).	89
1. METHODE MULTIRESIDUS	89
2. METHODE SPECIFIQUE (FIPRONIL)	90

3. LIMITES DE QUANTIFICATION	90
ANNEXE 4 DCE : LISTE DES SUBSTANCES PRIORITAIRES DANS LE DOMAINE DE L'EAU	91

Introduction

Rappel du contexte

Dans le cadre de l'étude sur la reproduction des huîtres creuses dans le Bassin d'Arcachon (Programme Ifremer SURGIBA, co-financé par l'Europe, le Conseil Régional d'Aquitaine, le Conseil Général de la Gironde et le Syndicat Intercommunal du Bassin d'Arcachon), certains pesticides ont été recherchés dans les eaux des principaux cours d'eau et de plusieurs zones du Bassin (Figure 1), pendant les mois d'été (juin à septembre) de 1999 à 2003 inclus (Auby et Maurer, 2004).

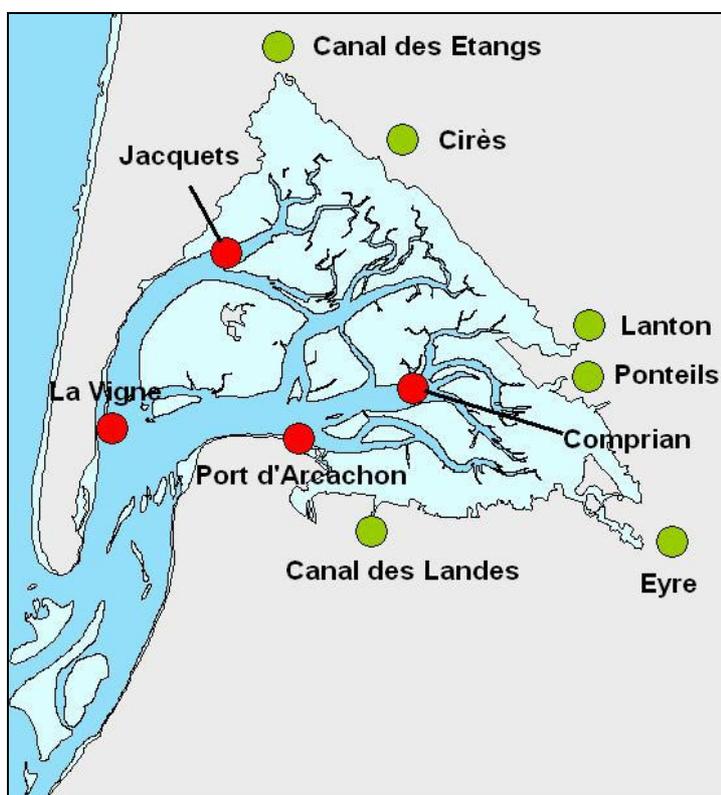


Figure 1 : Localisation des stations de prélèvement pour analyses de pesticides dans le Bassin d'Arcachon (rouge) et les cours d'eau (vert) pendant les étés 1999 à 2003.

NB : Les stations Canal des étangs, Cirès, Pontails, Canal des Landes n'ont été échantillonnées qu'en 1999.

La présence d'un certain nombre de molécules, principalement des herbicides, a été mise en évidence dans les eaux et leur origine a généralement pu être identifiée. Certaines substances proviennent d'usage agricole ou d'entretien d'espaces verts ; d'autres sont d'origine nautique (peinture antisalissure protégeant la carène des bateaux).

Les concentrations en herbicides à **usage agricole** (notamment l'atrazine, l'alachlore, et le métolachlore) sont généralement assez faibles, notamment parce que les traitements utilisant ces molécules sont principalement réalisés au printemps.

Toutefois, ces analyses ont permis de mettre en évidence quelques pics estivaux de contamination notamment en produits dont l'usage avait récemment été interdit (néburon) ou était en passe de l'être (terbuthylazine), indiquant probablement une décharge sauvage de ces produits dans certains cours d'eau.

En ce qui concerne les biocides **d'origine nautique** (diuron et irgarol utilisés dans les peintures antisalissure), on observe un bruit de fond de contamination pendant la majeure partie de l'été.

Le diuron est également utilisé **en agriculture** et pour **le désherbage des espaces verts publics et privés**.

Les molécules à usage **insecticide** sont beaucoup plus rarement détectées dans les eaux.

C'est notamment le cas du **lindane**, identifié à plusieurs reprises à des concentrations généralement très faibles, excepté dans le port d'Arcachon au cours de l'été 1999 (102 ng/l).

Le **chlorpyrifos-éthyl** est un autre insecticide qui a été mis en évidence dans les cours d'eau et le Bassin, généralement à de faibles concentrations, sauf au cours de l'été 2003.

En juin **2001**, ce pesticide a été détecté pour la première fois, simultanément dans l'Eyre et le Lanton, à des concentrations relativement faibles (respectivement 12 et 8 ng/l), mais pas dans le Bassin. En **2002**, il a été mis en évidence dans un échantillon prélevé à Compran, en août (20 ng/l). En **2003**, le chlorpyrifos-éthyl a été détecté à une occasion dans le Lanton, en août (5 ng/l). Au cours du même été **2003**, il est apparu à une seule date (8 juillet), **à de très fortes concentrations** dans toutes les stations ouvertes du Bassin (La Vigne : 111 ng/l ; Jacquets : 159 ng/l ; Compran : 786 ng/l).

L'étude réalisée en 2005 - 2006

La présence dans les eaux du Bassin du **chlorpyrifos-éthyl** à de fortes concentrations pose un certain nombre de problèmes, en raison de son écotoxicité importante vis à vis de certains composants des peuplements aquatiques et de sa propension à se bio-accumuler, notamment dans les mollusques bivalves.

➤ Le **premier objectif** de l'étude était de vérifier la réalité des mesures de l'été 2003, c'est à dire de déterminer si les fortes teneurs en chlorpyrifos-éthyl mesurées au cours du mois de juillet 2003 correspondaient à un "**accident**" ou à une **situation régulière** dans le Bassin.

Cette question ne pouvait être clarifiée qu'en effectuant un suivi suffisamment long avec une fréquence d'échantillonnage assez élevée.

D'après enquête, on pouvait suspecter que les traitements anti-termites (principale activité dans laquelle le chlorpyrifos est utilisé à forte dose sur le bassin versant de la Baie) étaient à la source de cette pollution (annexe 1).

Pour cette raison, il convenait de s'intéresser également aux autres principales molécules utilisées pour ces traitements afin de déterminer si cette activité présente un impact sur les eaux de la Baie.

Une liste des principales molécules utilisées pour le détermitage a été élaborée en collaboration avec le Centre Technique du Bois et de l'Ameublement (CTBA). Lors de la définition de cette étude (fin 2004), six molécules insecticides étaient utilisées dans les produits certifiés par le CTBA (certification CTB-P+) pour les traitements chimiques : chlorpyrifos-éthyl, fipronil, chlorfenapyr, bifenthrine, perméthrine et cyperméthrine.

D'autres molécules sont employées dans des produits non certifiés CTB-P+. Il s'est avéré, au regard des études de marché réalisées par le service certification du CTBA (juillet 2006), que deux de ces insecticides (parmi les produits certifiés), le chlorpyrifos et le fipronil, sont plus largement utilisés sur le secteur du Bassin d'Arcachon. Par ailleurs, les enquêtes réalisées par Laulhère (2006) ont mis en évidence l'utilisation de certains de ces produits dans le cadre d'autres usages sur le bassin versant de la Baie. Ces éléments sont pris en compte dans l'interprétation des résultats.

On s'est également intéressé au lindane, insecticide dont l'usage agricole a été proscrit en raison de sa rémanence et de sa dangerosité pour le milieu aquatique, mais qu'on a également retrouvé dans les eaux du Bassin à plusieurs reprises entre 1999 et 2003.

Cette étude a également permis d'acquérir des données sur les principales molécules **herbicides** mises en évidence dans le cadre de SURGIBA au cours d'un cycle annuel. Ainsi, le diuron, la terbuthylazine et son métabolite le DET, le métolachlor, l'alachlore, l'oxadiazon et l'irgarol ont été recherchés dans tous les échantillons soumis à l'analyse.

➤ Le **second objectif** de ce travail était de préciser le risque du chlorpyrifos-éthyl pour les peuplements du Bassin et notamment pour l'un des maillons les plus sensibles de l'écosystème aquatique arcachonnais : les larves d'huîtres creuses.

Les résultats de ces expériences sont présentées en **annexe 2**.

Quelques définitions relatives au comportement des pesticides dans l'environnement et dans les organismes vivants

♦ La solubilité **-S-** (en g/L) d'une substance dans l'eau est sa concentration de saturation dans l'eau à une température donnée. C'est un indicateur de la tendance d'un produit à être entraîné par les eaux sous forme soluble. Une substance est considérée comme non soluble si sa solubilité est inférieure à 1 mg/l. Les composés de solubilité plus élevée sont normalement plus facilement lixiviables dans les eaux souterraines.

♦ Le **K_{oc}** (en L/kg) est le coefficient de partage entre la fraction de carbone organique et l'eau dans le sol ou le sédiment. Le coefficient de partage est défini comme le rapport des concentrations de pesticides dans un état de sorption (collées aux particules de sol) et dans la phase en solution (particules dissoutes dans l'eau du sol). Les pesticides caractérisés par une faible valeur de K_{oc} (<1000) sont plus susceptibles de donner lieu à une lixiviation dans les eaux souterraines par rapport à ceux dont le coefficient K_{oc} est élevé (>1000).

On peut considérer qu'à partir de $\log K_{oc} > 3$, la substance est significativement adsorbable.

♦ Bioaccumulation

Le **K_{ow}** est le coefficient de partage n-octanol/eau. Il caractérise l'affinité d'une substance pour les composés lipidiques et en conséquence sa capacité à s'accumuler dans les organismes vivants (bioaccumulation). Les composés à forte valeur de $\log K_{ow}$ s'accumulent dans les organismes.

Le GESAMP (joint Group of Experts on Scientific Aspects of Marine Pollution) a proposé le classement de la bioaccumulabilité des contaminants marins en fonction de leur $\log K_{ow}$ (GESAMP, 2002 in Munaron, 2004):

- **$\log K_{ow} < 1$ ou > 7** : produit pratiquement pas bioaccumulable.
- **$2 < \log K_{ow} < 3$** : produit légèrement bioaccumulable.
- **$3 < \log K_{ow} < 4$** : produit bioaccumulable de manière significative.
- **$4 < \log K_{ow} < 5$** produit fortement bioaccumulable.
- **$5 < \log K_{ow} < 7$** produit très fortement bioaccumulable.

La capacité d'un polluant à s'accumuler dans les organismes aquatiques est estimée sur la base de facteurs de bioaccumulation (calculés en rapportant la concentration du polluant dans l'organisme, en $\mu\text{g/Kg}$ de poids humide d'être vivant, à la concentration du polluant dans l'eau, en $\mu\text{g/l}$), qui sont de 2 types :

➤ Le **BCF** (BioConcentration Factor) est calculé expérimentalement en plaçant l'animal dans une eau filtrée de concentration connue en polluant.

➤ Le **BAF** (BioAccumulation Factor) est obtenu en rapportant les concentrations mesurées dans des populations naturelles à la concentration dans l'eau du milieu dans lequel elles se développent. Ce facteur est plus difficile à interpréter que le BCF, en raison des fluctuations de la concentration du polluant dans l'eau du milieu naturel. Cependant, les valeurs de BAF méritent d'être signalées lorsqu'elles existent, et peuvent être confrontées à celles du BCF.

◆ Dégradation

Les composés organiques présents dans le sol subissent de nombreuses transformations. La plupart des pesticides se dégradent progressivement sous l'effet de nombreuses réactions chimiques et microbiologiques. Ces processus se traduisent par la dégradation finale du composé en composés minéraux (CO_2 , H_2O , HCl , SO_2 , etc). Certains pesticides produisent des substances intermédiaires (métabolites) dont la toxicité peut être supérieure à celle de la molécule mère.

La dégradation des substances est mesurée par leur demi vie DT_{50} , qui désigne le temps nécessaire pour que 50% d'une substance disparaisse du sol ou de l'eau à la suite des transformations. Les processus biologiques (*biodégradation*) et physico-chimiques (*hydrolyse*, *photolyse*) constituent les principaux mécanismes de dégradation.

Hydrolyse : Lors d'une hydrolyse, un composé est dissocié au contact de l'eau, et subit une réaction chimique par laquelle une partie de la molécule de la substance est remplacée par un groupe OH. Ce processus dépend dans une large mesure du pH du milieu.

Photolyse : La photolyse est la dissociation d'un composant, directement provoquée par son exposition au rayonnement.

Les vitesses de dégradation des pesticides sont assez variables en fonction des conditions physico-chimiques du milieu où cette dégradation a lieu.

Dans la mesure du possible (quand les données existent dans la littérature), nous présentons ici des données de dégradation des pesticides dans l'eau de mer.

Quelques définitions relatives à l'estimation de la toxicité et du risque environnemental

◆ Toxicité

NOEC (No Observed Effect Concentration) : la plus forte concentration à laquelle aucun effet toxique n'est observable sur une espèce donnée.

LOEC (Limit Observed Effect Concentration) : la plus faible concentration à laquelle un effet toxique est observable sur une espèce donnée.

EC 50 (Effect Concentration) : concentration susceptible de provoquer un effet (reproduction, croissance, nutrition, mobilité...etc) sur 50 % de la population animale ou végétale testée.

LC 50 (Lethal Concentration) : concentration provoquant la mort d'au moins 50% de la population testée.

La plupart des valeurs seuils d'écotoxicité proviennent des bases de données suivantes :

- base AGRITOX de l'INRA (<http://www.inra.fr/agritox/php/fiches.php>),
- PAN (Pesticide Action Network) pesticide database (<http://www.pesticideinfo.org/Index.html>),
- OPP Pesticide Ecotoxicity Database (<http://www.ipmcenters.org/Ecotox/DataAccess.cfm>).

Dans la mesure du possible (quand les données existent dans la littérature), nous présentons ici des données de toxicité concernant les espèces marines.

LMR (Limite Maximale de Résidus) : teneurs maximales pour les résidus de pesticides dans les produits alimentaires.

DJA (Dose Journalière Admissible) : quantité maximale de produit pouvant être absorbée quotidiennement par l'homme au cours de toute sa vie, sans apparition d'effet quelconque. Valeur calculée sur la base de la dose sans effet (DSE) tirée d'études toxicologiques menées sur des animaux (dans le cadre du dossier d'homologation).

◆ Evaluation du risque

Le principe de l'**évaluation du risque environnemental** d'une substance chimique est basé sur la relation établie entre la **PEC** (Predicted Environmental Concentration : concentration prévisible dans l'environnement), niveau de contamination mesuré ou calculé à l'aide de modèles de dispersion dans l'environnement, et la **PNEC** (Predicted No Effect Concentration : concentration sans effets prévisibles), concentration la plus forte n'entraînant pas d'effets pour l'ensemble des espèces.

La PNEC est notamment calculée à partir des données validées de **NOEC** (No Observable Effect Concentration) qui caractérise la plus forte concentration à laquelle aucun effet toxique n'est observable sur une espèce donnée.

Un rapport PEC/PNEC > 1 caractérise un risque potentiel pour l'environnement.

L'approche méthodologique utilisée dans la détermination du risque environnemental est détaillée dans un manuel technique d'évaluation du risque chimique défini par l'Union Européenne (le "Technical Guidance Document" **TGD**).

La **Directive Cadre sur l'Eau** (Directive 2000/60/EC), parue au Journal Officiel des Communautés européennes le 23 octobre 2000, établit un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Elle fixe comme objectif aux états membres d'atteindre le "bon état écologique et chimique" des eaux à l'horizon 2015.

La caractérisation du **bon état chimique des eaux** est définie en référence à des valeurs seuils proposées sous forme de Norme de Qualité Environnementale (**NQE**), pour 33 contaminants définis comme substances prioritaires à rechercher dans les eaux (Annexe 4).

Pour chaque contaminant, la NQE est définie comme la "concentration d'un polluant dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement". Cette NQE est calculée sur la base des PNEC existantes. Elle est élaborée pour assurer la protection de l'environnement aquatique et de la santé humaine.

Les critères de protection concernent les organismes pélagiques, les organismes benthiques, les organismes supérieurs susceptibles d'être contaminés par l'absorption d'organismes déjà contaminés (empoisonnement secondaire) et la santé humaine par la consommation de produits de la mer.

Les NQE citées dans ce document résultent des travaux conjoints de l'Ineris et de l'Ifremer et constituent les plus récentes propositions (juillet 2006) soumises à la Commission Européenne.

1. Méthodologie

1.1. Localisation des sites de prélèvement et échantillonnage

L'échantillonnage a été conduit entre mai 2005 et mai 2006 sur les stations présentées sur la figure 2.

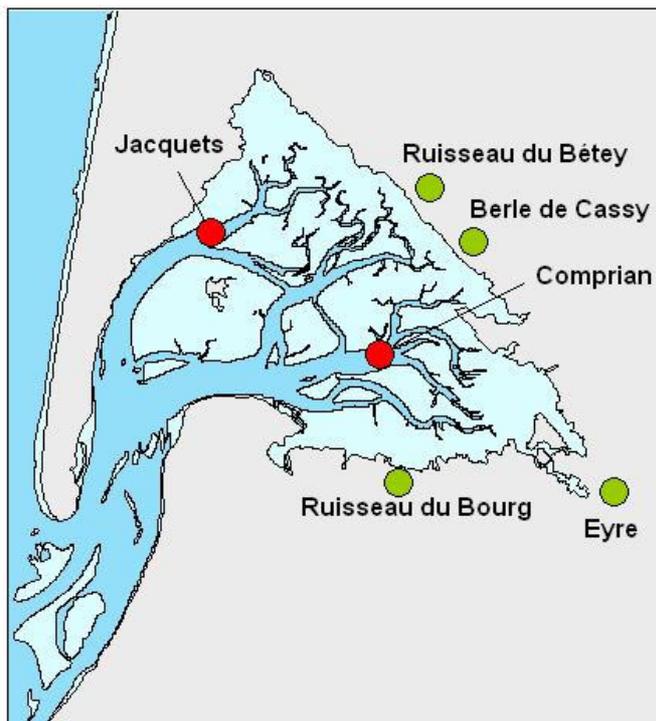


Figure 2 : Localisation des sites de prélèvement pour analyses de pesticides dans le Bassin d'Arcachon (rouge) et les cours d'eau (vert) sur la période mai 2005 – mai 2006.

➤ Eau:

Des mesures ont été réalisées dans l'eau du Bassin et de différents cours d'eau. Pour ces derniers, il a été décidé d'augmenter l'effort d'échantillonnage sur la période de recharge de la nappe phréatique (de l'automne au printemps), période sans doute la plus favorable à la mobilisation des molécules stockées dans les sols.

Les sites et les conditions d'échantillonnage sont décrits ci-dessous :

- 1. Débouché de l'Eyre, principal cours d'eau parvenant au Bassin (échantillonnage à marée basse de faible coefficient, échantillons de 4 litres, fréquence mensuelle (mai à août) ou bimensuelle (septembre à mai). Ce cours d'eau a un bassin versant surtout sylvoicole et agricole.
- 2. Ruisseaux recueillant les eaux de la nappe superficielle : Berle de Cassy, ruisseau du Bourg à Gujan-Mestras, Ruisseau du Bétey à Andernos (échantillonnage à basse mer de fort coefficient, fréquence bimensuelle entre septembre et mai, échantillons de 4 litres). Les ruisseaux du Bourg et du Bétey présentent des bassins

versants très urbanisés à l'aval. Le bassin versant de la Berle de Cassy est surtout sylvicole mais traverse, près de son débouché, une zone urbaine.

● **3. Bassin d'Arcachon** : 2 sites (Jacquets et Comprian) (échantillonnage à marée haute de faible coefficient, échantillons de 10 litres, fréquence bimensuelle -date décalée d'une semaine par rapport aux prélèvements d'eau des ruisseaux-). **La localisation de ces stations et les conditions de marée adoptées visent à caractériser l'impact sur l'ensemble des masses d'eau internes de la Baie, et non à se placer dans le "pire cas" (en bordure de côte).**

Les flacons destinés à prélever et à contenir les échantillons d'eau sont conditionnés de la manière suivante : lavage au détergent, puis rinçages successifs à l'eau, à l'eau ultra pure et au méthanol.

Sur le terrain, les flacons servant à la fois au prélèvement et à la conservation de l'eau sont rincés trois fois avec l'eau du milieu, puis remplis. Une fois le prélèvement réalisé, ils sont recouverts de papier aluminium, afin de prévenir la photodégradation des molécules, puis placés dans une glacière.

Les échantillons sont ensuite maintenus à l'obscurité et au froid (4°C) jusqu'à leur réception par le laboratoire d'analyse (48 heures après le prélèvement), puis congelés (-18°C) jusqu'à leur analyse.

◆ *Huîtres et sédiments* :

● Huîtres de gisements sauvages et sédiments sablo-vaseux : 2 sites (Jacquets et Comprian) (échantillonnage à basse mer de fort coefficient, 50 huîtres et 200 grammes de sédiment prélevés, fréquence bimensuelle pour les huîtres -date décalée d'une semaine par rapport aux prélèvements d'eau du Bassin- , et bimestrielle pour les sédiments). Les mesures réalisées dans les échantillons de sédiments sont destinées à mettre en évidence les substances qui ont une plus forte affinité pour les particules sédimentaires que pour l'eau. Les mesures réalisées dans les huîtres permettent à la fois de mettre en évidence les substances bioaccumulables et de déterminer le niveau de contamination de ces organismes consommés par l'homme.

Les flacons destinés à prélever et à contenir les échantillons de sédiment sont conditionnés de la manière suivante : lavage au détergent, puis rinçages successifs à l'eau, à l'eau ultra pure et au méthanol.

Les huîtres et les sédiments destinés aux analyses sont maintenus à l'obscurité et au froid (4°C) jusqu'à leur réception par le laboratoire d'analyse (GIRPA¹), qui assure le décoquillage des mollusques et congèle les échantillons (-18°C) jusqu'à leur analyse.

Les méthodes d'analyse des différents pesticides sont rapportées en annexe 3.

1.2. Molécules recherchées :

Insecticides

- fipronil (et ses métabolites le MB46136 et le MB46513)
- chlorpyrifos-éthyl (et son métabolite le TCP)
- chlorfenapyr (pas d'usage agricole autorisé en France)
- bifenthrine
- cyperméthrine
- perméthrine

¹ Groupement Interrégional de Recherche sur les Produits Agropharmaceutiques – 49070 BEAUCOUZE)

- lindane

Herbicides

- diuron,
- terbutylazine (et son métabolite le DET),
- métolachlore,
- alachlore,
- oxadiazon,
- irgarol.

2. Données météorologiques et hydrologiques

2.1. Pluviométrie

Globalement, les précipitations mesurées au cours de la période d'étude ont été plus faibles que la moyenne, qui s'élève environ à 830 mm par an. La période mai 2005-mai 2006 a été marquée par trois épisodes de fortes précipitations : début septembre 2005, fin novembre-début décembre 2005 et surtout mi février-mi mars 2006 (Figure 3).

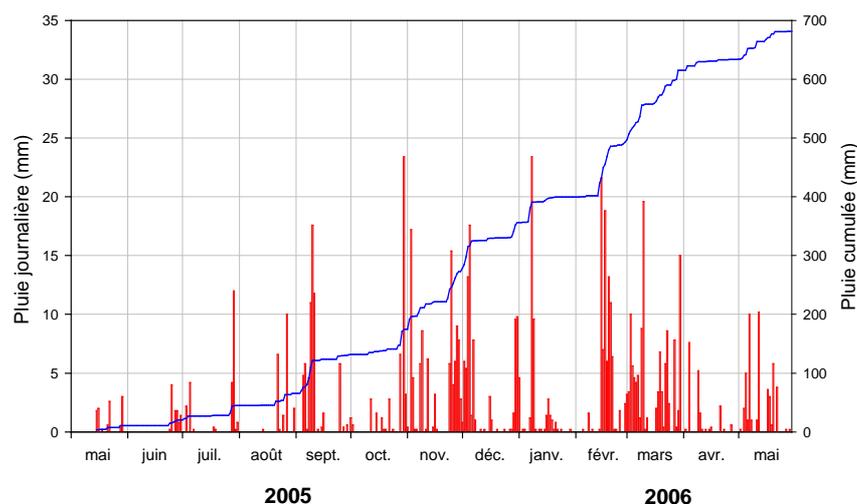


Figure 3 : Pluviométrie journalière (rouge) et cumulée (bleu) à la station du Cap Ferret (données Météo France)

2.2. Débit des cours d'eau

L'Eyre est le principal cours d'eau alimentant le Bassin en eau douce (environ 50 % des apports annuels par les 26 tributaires d'importances très inégales). Son débit journalier est mesuré par la DIREN (Figure 4).

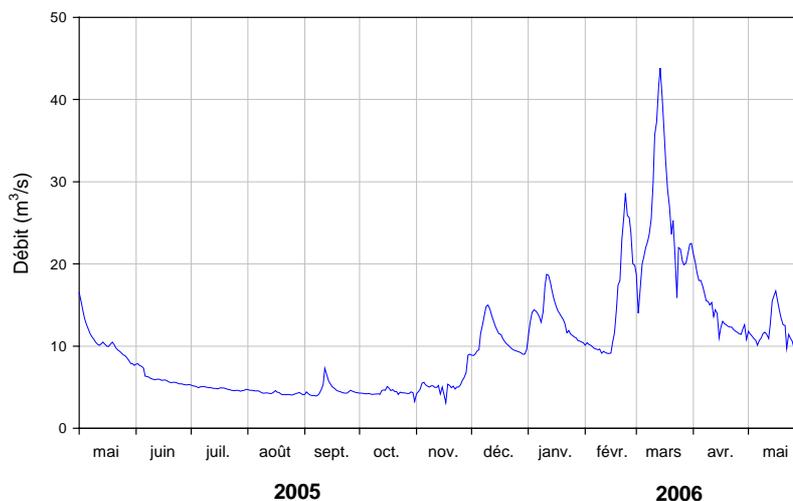


Figure 4 : Débit de l'Eyre (données journalières DIREN)

En moyenne, le cycle annuel du débit de l'Eyre présente un minimum entre juillet et octobre et un maximum hivernal ou printanier selon les années.

Pendant tout le début de l'étude (mai 2005 à février 2006), le débit a été inférieur aux normales mensuelles (calculées à partir des données 1988-2004). Les débits ont ensuite présenté des valeurs normales, la forte augmentation mesurée entre la mi-février et la mi-mars résulte des fortes précipitations à cette période.

2.3. Nappe phréatique

L'aquifère présent dans la région du Bassin d'Arcachon est constitué de plusieurs couches plus ou moins profondes. L'aquifère phréatique le plus superficiel (nappe du sable des Landes, caractérisée par une très forte perméabilité) présente un niveau très proche du sol : en étiage, il est rarement supérieur à 3 mètres de profondeur, alors qu'en saison hivernale, il est courant d'assister à des crues de nappe (Rimmelin, 1998).

L'étiage de cette nappe est généralement observé en septembre octobre. La recharge s'effectue à partir du mois de novembre ; les niveaux maximaux sont atteints à la fin du mois de décembre et se maintiennent jusqu'en mars-avril, période à laquelle le rabattement débute, sous l'effet de l'absorption végétale (Rimmelin, 1998).

Cette saisonnalité classique a été observée entre les mois de mai 2005 et 2006 (Figure 5), si ce n'est que le niveau de la nappe a brusquement augmenté en début et fin février 2006, et qu'il est resté assez haut jusqu'à fin mars.

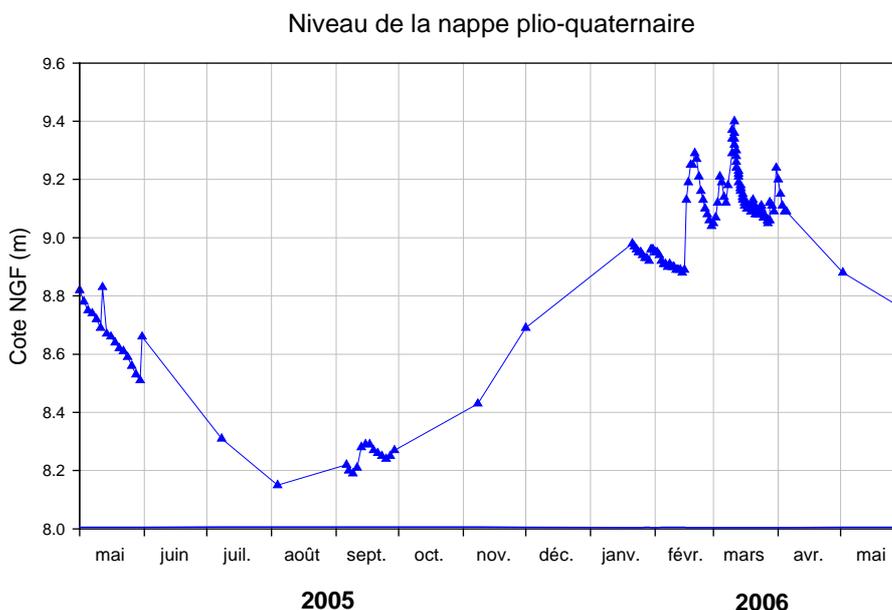


Figure 5 : Niveau de la nappe plio-quaternaire à la station "Le Teich Pirac" entre mai 2005 et mai 2006 (données B.R.G.M.).

2.4. Température, salinité et teneurs en matières en suspension des eaux du Bassin

Ces trois paramètres sont mesurés à une fréquence hebdomadaire (alternativement à haute mer et à basse mer) en différents points du Bassin d'Arcachon, en sub surface et au fond, dans le cadre du réseau hydrologique ARCHYD (Ifremer), notamment dans les deux stations retenues pour cette étude : Jacquets et Comprian. Nous ne

présentons ici que les données recueillies en surface, niveau auquel a été réalisé l'échantillonnage destiné aux analyses de pesticides.

● Température

La température de l'eau, peu différente dans les deux stations, évolue selon un rythme saisonnier typique, avec des valeurs maximales en été et minimales en hiver (Figure 6a).

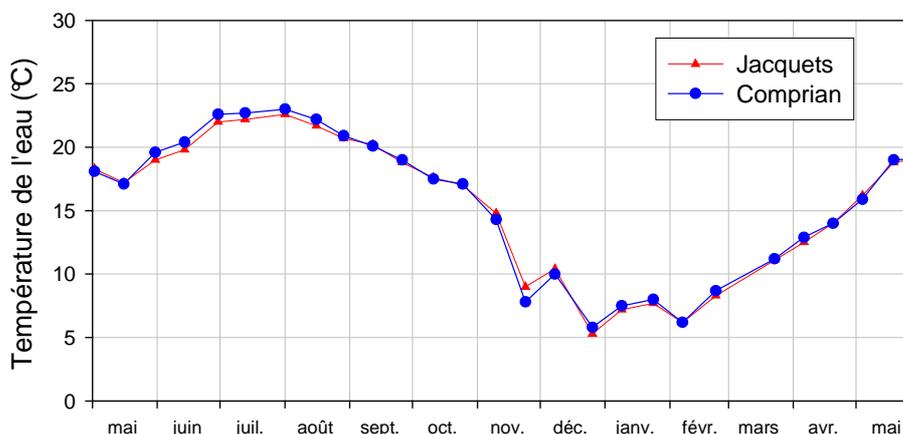


Figure 6a : Température de l'eau aux stations Jacquets et Comprian à marée haute entre mai 2005 et mai 2006 (données Ifremer – réseau ARCHYD)

● Salinité

Au cours du temps, la salinité évolue à l'inverse du débit de l'Eyre : elle est maximale pendant l'été et minimale entre mars et avril. Les salinités mesurées à haute mer et en surface sont un peu plus élevées aux Jacquets qu'à Comprian alors que la situation inverse est observée au début du printemps (Figure 6b).

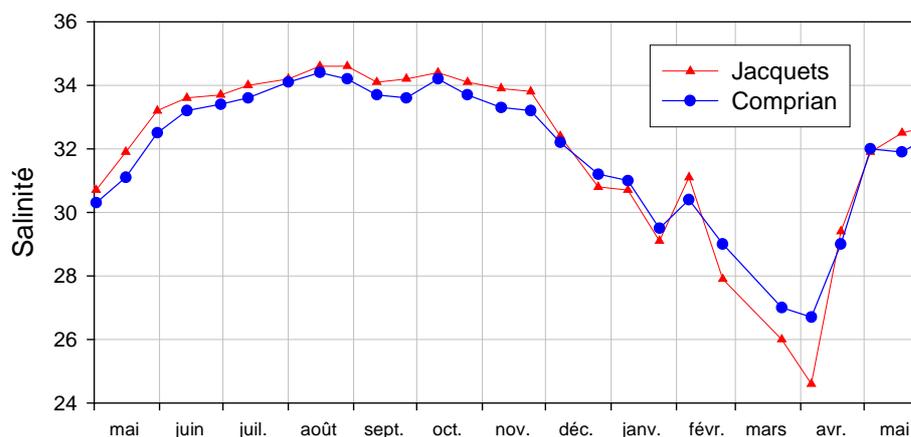


Figure 6b : Salinité aux stations Jacquets et Comprian à marée haute entre mai 2005 et mai 2006 (données Ifremer – réseau ARCHYD)

● Matières en suspension

Les teneurs en matières en suspension sont faibles, peu différentes dans les deux stations et ne présentent pas une saisonnalité marquée (Figure 6c).

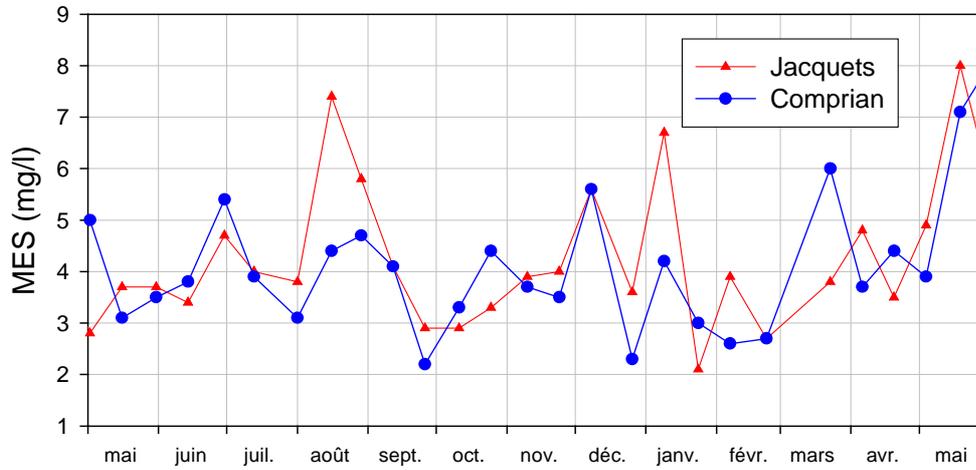


Figure 6c : Teneurs en matières en suspension aux stations Jacquets et Comprian à marée haute (données Ifremer – réseau ARCHYD).

3. Résultats concernant les insecticides

3.1. Teneurs mesurées

De mai 2005 à mai 2006, toutes les molécules insecticides recherchées ont été détectées dans les échantillons, comme indiqué dans le tableau suivant.

Station	Matrice	Molécule	Occurrence	Concentration maximale
Comprian	eau	Chlorpyrifos	2 %	9,8 ng/l
		TCP	14 %	20 ng/l
		Bifenthrine	4 %	270 ng/l
		Cyperméthrine	2 %	16 ng/l
		MB46136	déteçté 3 fois	< seuil ²
	sédiment	Chlorpyrifos	14 %	10 µg/kg PS
		Fipronil	déteçté 1 fois	< seuil
		MB46136 MB46513	déteçté 1 fois déteçté 1 fois	< seuil < seuil
	huîtres	Chlorpyrifos	déteçté 1 fois	< seuil
Bifenthrine		déteçté 1 fois	< seuil	
Perméthrine		8 %	3 µg/kg PS	
Fipronil		4 %	0,15 µg/kg PS	
MB46136		4 %	0,77 µg/kg PS	
MB46513		17 %	0,62 µg/kg PS	
Jacquets	eau	TCP	24 %	12 ng/l
		Bifenthrine	16 %	9,4 ng/l
		MB46136	12 %	12 ng/l
	sédiment	Chlorpyrifos	14 %	13 µg/kg PS
	huîtres	Chlorpyrifos	déteçté 1 fois	< seuil
		Bifenthrine	déteçté 2 fois	< seuil
		Perméthrine	4 %	3,0 µg/kg PS
		Lindane	déteçté 1 fois	< seuil
		Fipronil	16 %	0,13 µg/kg PS
		MB46136	8 %	0,28 µg/kg PS
MB46513		8 %	0,28 µg/kg PS	
Ruisseau du Bourg	eau	Chlorpyrifos	11 %	8,2 ng/l
		TCP	11 %	11 ng/l
		Chlorfénapyr	5 %	17 ng/l
		Bifenthrine	5 %	310 ng/l
Eyre	eau	Chlorpyrifos	9 %	12 ng/l
		TCP	5 %	5 ng/l
		Bifenthrine	9 %	2600 ng/l
		MB46136	déteçté 1 fois	< seuil
Berle de Cassy	eau	Chlorpyrifos	5 %	15 ng/l
		Bifenthrine	5 %	300 ng/l
		Cyperméthrine	5 %	8,3 ng/l
		Perméthrine	5 %	13 ng/l
Ruisseau du Bétey	eau	TCP	21 %	15 ng/l
		Bifenthrine	11 %	12 ng/l
		Fipronil	5 %	23 ng/l
		MB46136	5 %	56 ng/l

Tableau 1 : Occurrences (% d'échantillons dans lesquels les molécules présentent une concentration supérieure à la limite de quantification) et concentrations maximales des molécules à propriété insecticide dans les différentes matrices entre mai 2005 et décembre 2006.

² cf Annexe 3

D'une façon générale, on peut remarquer que ces insecticides apparaissent de façon assez sporadique dans les ruisseaux alors que, dans les eaux du Bassin, certains de ces contaminants présentent des périodes d'occurrence plus longues.

Les insecticides transiteraient donc par les ruisseaux et ces produits (ou leurs métabolites) pourraient s'accumuler dans le Bassin, dont le temps de renouvellement des eaux est assez long (Plus *et al.*, 2006) soit parce que ces arrivées sont fréquentes, soit parce que ces contaminants (ou leurs métabolites) sont rémanents.

3.2. Chlorpyrifos éthyl

3.2.1. Propriétés

Généralités

Le chlorpyrifos éthyl est un insecticide appartenant à la famille des organophosphorés.

Il s'agit d'une molécule faiblement soluble ($S = 1,05 \text{ mg/l}$ dans l'eau distillée), qui a tendance à se fixer sur les particules ($K_{OC} = 2785$ à 7965), fortement bioaccumulable par les organismes vivants ($\log Kow = 4,69$ à $5,30$).

Cette molécule fait partie des 33 substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau.

Dégradabilité

La dégradation du chlorpyrifos-éthyl relève à la fois de processus abiotiques et biotiques (Simon *et al.*, 1998). La principale voie de dégradation de cette molécule implique l'hydrolyse du groupe ester qui conduit à la formation de TCP (3,5,6-trichloro-2-pyridinol). Cette hydrolyse est accélérée en conditions alcalines et en présence de certains métaux, comme le cuivre.

Liu *et al.* (2001), qui ont étudié l'hydrolyse du chlorpyrifos-éthyl dans les eaux de différentes zones de la Baie de Chesapeake démontrent que sa dégradabilité augmente en fonction de la salinité et de la teneur en cuivre de l'eau (ces deux facteurs étant également positivement corrélés entre eux) : temps de demi-vie égal à 120 jours pour une salinité de 0 (concentration en cuivre de $0,165 \mu\text{mol/l}$) et d'environ 20 jours pour une salinité de 17 (concentration en cuivre de $0,502 \mu\text{mol/l}$).

Dans le sédiment, selon Macalady et Wolfe (1985), le chlorpyrifos serait beaucoup moins susceptible d'être hydrolysé, si bien que son adsorption prolongerait sa persistance dans l'environnement aquatique.

Le principal métabolite du chlorpyrifos-éthyl dans l'eau, les poissons et les mammifères est le TCP. Ce métabolite s'avère beaucoup plus persistant que le chlorpyrifos. De plus, comme ce métabolite présente un KOC beaucoup plus faible, il est plus probable de le retrouver dans les eaux lors de lessivages du sol.

Dans l'huître creuse américaine (*Crassostrea virginica*), le seul métabolite mis en évidence expérimentalement est le DMP (O,O – diéthyl –O- [3,5-dichloro-6-méthylthio-2-pyridil]) (Woodburn *et al.*, 2003).

Bioaccumulation

On dispose de plusieurs jeux de données pour déterminer la bioaccumulation du chlorpyrifos par **l'huître**.

Lehotay *et al.* (1998) ont mesuré les concentrations en divers pesticides, dont le chlorpyrifos, dans l'eau et les huîtres (*Crassostrea virginica*) de deux tributaires de la Baie de Chesapeake, à une fréquence mensuelle ou bimensuelle pendant une année entière. Les concentrations mesurées s'élèvent au maximum à 3,1 ng/l dans les eaux et 0,41 ng/g poids frais dans les huîtres.

Leurs résultats permettent de calculer une valeur de **BAF** pour chacun des deux débouchés de rivières : 187 et 380.

Les expériences réalisées en laboratoire par Woodburn *et al.* (2003) révèlent, au bout de 7 jours d'exposition dans une eau contenant cette molécule à une concentration initiale de 0,7 µg/l, un **BCF** maximal de 842 (pour l'huître entière, comprenant la chair et le liquide inter valvaire). Pour la chair seule, le maximum est atteint au bout de 14 jours, avec un BCF s'élevant à 2040. A l'équilibre, ces auteurs calculent un BCF s'élevant à 1400 pour la chair de l'huître.

Par ailleurs, pour les **poissons**, la valeur de BCF obtenue en laboratoire s'élève à 1374.

Cinétique de contamination et de décontamination

D'après les expériences de Woodburn *et al.* (2002), la contamination de *Crassostrea virginica* par le chlorpyrifos serait très rapide, cette molécule se retrouvant dans les huîtres dès le troisième jour suivant leur immersion dans l'eau contenant cet insecticide. Dans leurs conditions expérimentales, le plateau serait atteint après une dizaine de jours. De même, la décontamination serait très rapide, débutant dès que les animaux sont immergés dans l'eau de mer propre ; la molécule deviendrait indétectable dans les huîtres après une dizaine de jours.

Dans le cas des poissons, la décontamination serait également très rapide (quelques jours).

3.2.2. Sources potentielles de chlorpyrifos éthyl dans le Bassin d'Arcachon

Agriculture

Le chlorpyrifos-éthyl est un insecticide employé dans de très diverses cultures (maïs, vigne, légumes, arbres fruitiers, pommes de terre, arbres et arbustes d'ornement, cultures florales).

Actuellement, la maïsiculture est encore la culture dominante³ sur les bassins versants de la Baie. Toutefois, depuis les années 1990 et la réforme de la Politique agricole Commune, l'agriculture se diversifie vers les cultures légumières (maïs doux, carottes, haricots verts, petits pois, asperges, pommes de terres) et la culture des bulbes, et cela au détriment du maïs grain et des surfaces fourragères (Laulhère, 2006).

D'après Philippe Reulet (S.R.P.V. Aquitaine) et Sylvie Nicolier (Arvalis Institut du Végétal), l'usage maïsicole du chlorpyrifos-éthyl n'est plus qu'anecdotique. Selon François Delmas (CEMAGREF), la formulation en micro-granulé (Dursban 5 G) n'est en effet plus homologuée pour le traitement des parties aériennes du maïs mais le reste pour les traitements contre taupins, vers gris et noctuelles.

³ 4500 ha sur les cantons recouvrant les bassins versants de la Baie, RGA 2000

D'après le S.R.P.V., cet insecticide est utilisé sur les haricots verts⁴, culture dont la surface est relativement importante à l'est du Bassin d'Arcachon.

Elevage

Cet insecticide est utilisé dans le domaine de l'élevage, pour désinsectiser les bâtiments ou les camions de transport. Cette activité n'est que très peu développée sur les bassins versants du Bassin d'Arcachon : un élevage de porcs est installé sur la commune de Lanton, à proximité du Cirès (petit cours d'eau situé au nord est de la Baie), et quelques unités d'élevage de porcs et de moutons sont situées sur le bassin versant de l'Eyre. La porcherie de Lanton, qui est la plus susceptible d'avoir un impact sur le Bassin, n'utilise pas le chlorpyrifos-éthyl pour désinsectiser, mais la cyromazine et la cyflutrène pour traiter les lisiers et les bâtiments. On peut donc penser que le chlorpyrifos-éthyl ne provient pas de cette source.

Lutte anti-moustiques

Le chlorpyrifos éthyl (utilisé dans la formulation du PIRIDUR) n'est pas utilisé par l'Entente Interdépartementale de Démoustication pour les traitements réalisés en zones ouvertes. D'après cet organisme, cette molécule n'est utilisée (et assez rarement à l'heure actuelle) que pour le traitement des fosses vidangeables.

Jardins amateurs et communaux

Le chlorpyrifos-éthyl fait partie des six principaux insecticides contenus dans la formulation des spécialités vendues dans les jardineries (Julie Laulhère, comm. pers.). Seule une enquête précise permettrait de préciser les quantités de chlorpyrifos utilisées dans le cadre de l'entretien des jardins.

Traitements anti-termites

D'après une enquête du CTBA réalisée en 2006 et les calculs de pression réalisés par Laulhère (2006), le chlorpyrifos-éthyl est la substance la plus utilisée contre les termites par les entreprises certifiées sur les pourtours du Bassin d'Arcachon (cf annexe 1).

En raison du taux d'infestation important de la région par ces insectes sociaux et du très fort taux d'urbanisation sur le Bassin d'Arcachon (en moyenne depuis 5 ans, 1930 permis de construire déposés annuellement), les quantités épandues pourraient être très importantes. **En effet, Laulhère estime que 9250 kg de chlorpyrifos seraient épandus chaque année sur les bords du Bassin si cette molécule était la seule utilisée pour les traitements.**

La concentration élevée à laquelle ce produit est épandu dans le sol limite sa dégradabilité, du fait qu'elle inhibe les communautés bactériennes qui participent à cette dégradation. Dans ces conditions, ce contaminant pourrait ensuite être repris par la nappe phréatique superficielle (nappe plio-quadernaire très peu profonde et transitant par des sables perméables) et parvenir au Bassin d'Arcachon.

3.2.3. Niveaux de présence du chlorpyrifos-éthyl dans le Bassin d'Arcachon

En 2005-2006, on n'a pas retrouvé dans l'eau du Bassin les fortes concentrations en chlorpyrifos observées en juillet 2003 (atteignant 786 ng/l à Compran). Pour l'instant, on peut retenir les pistes suivantes : une pression des insectes ravageurs (*Heliothis armigera*) plus importante en 2003 nécessitant d'avantage de traitements (P. Reulet,

⁴ 836 ha sur les cantons recouvrant les bassins versants de la Baie, RGA 2000

SRPV, comm. pers.) et/ou un épandage accidentel à cette période. Néanmoins, les résultats obtenus confirment la présence fréquente de ce contaminant ou de son métabolite à la fois dans les cours d'eau et dans le Bassin d'Arcachon.

Dans le milieu, la prépondérance du métabolite sur le composé parent s'explique à la fois par la dégradation assez rapide du chlorpyrifos en eau de mer et par le fait que le TCP accumulé dans les sols est plus susceptible d'être entraîné par les eaux que le chlorpyrifos lui-même.

- Entre mai 2005 et mai 2006, le chlorpyrifos et/ou son métabolite le TCP ont été observés dans tous les ruisseaux à plusieurs occasions, de façon sporadique et toujours à de faibles concentrations (< 15 ng/l).

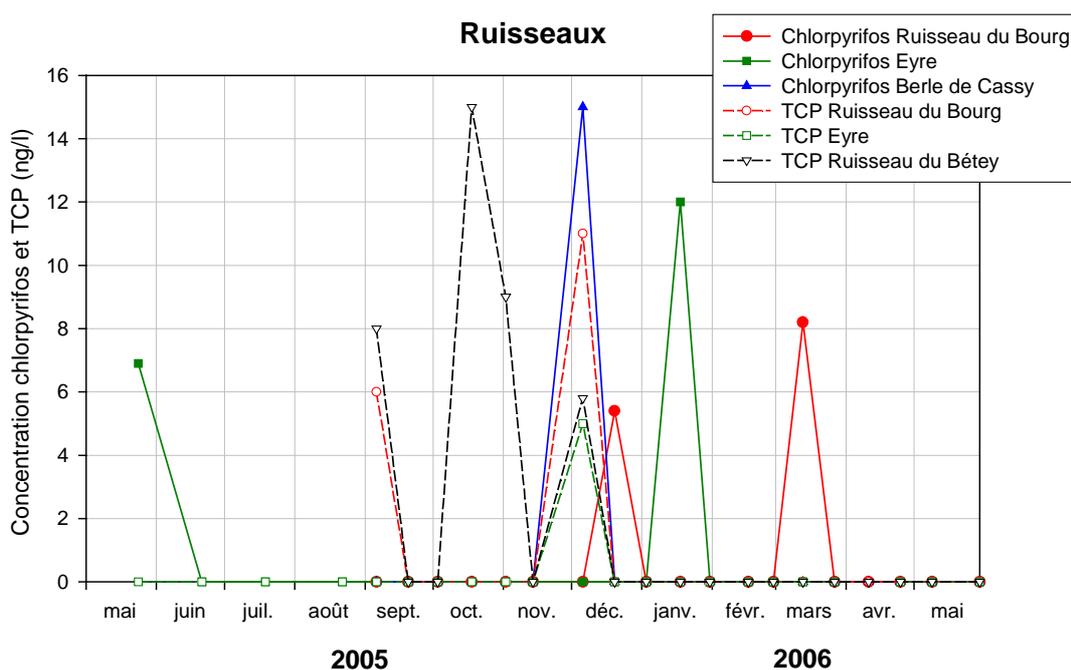


Figure 7 : Concentrations du chlorpyrifos-éthyl et du TCP dans l'eau des ruisseaux.

- Dans les eaux du Bassin, le TCP a très fréquemment été mis en évidence, à des concentrations n'excédant pas 20 ng/l et le chlorpyrifos est apparu à une seule occasion à Comprian, en janvier 2006, à une faible teneur (10 ng/l).

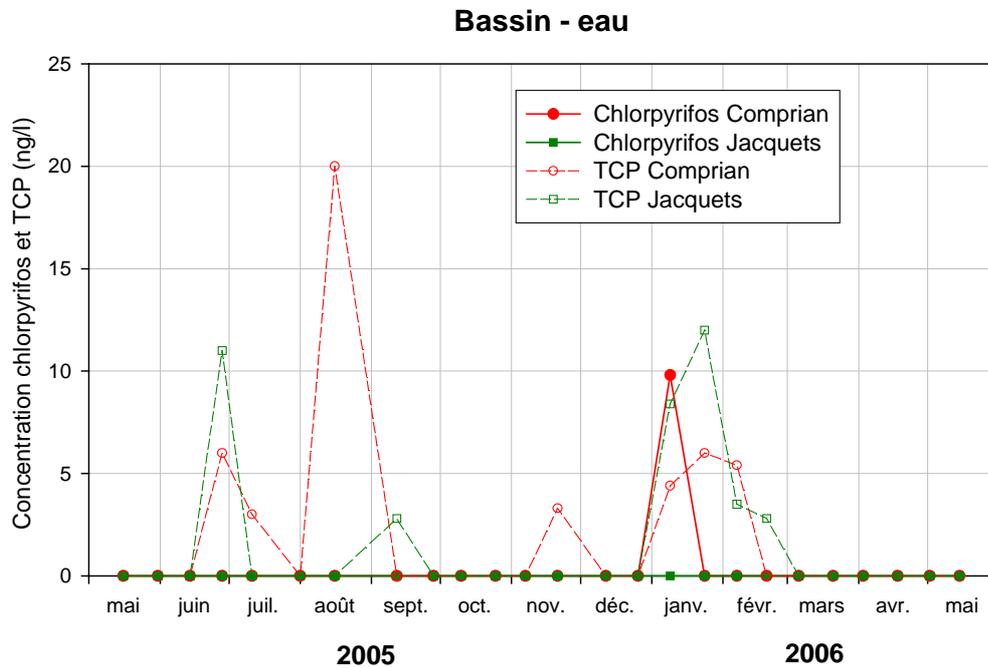


Figure 8 : Concentrations du chlorpyrifos-éthyl et du TCP dans l'eau du Bassin d'Arcachon.

- Au mois de novembre 2005, les sédiments superficiels des deux sites échantillonnés ont simultanément été contaminés par ce pesticide (10 et 13 $\mu\text{g}/\text{kg}$), ce qui signifie qu'il a transité jusqu'à ces sédiments *via* les eaux du Bassin et qu'il y présentait une teneur suffisamment élevée pour s'accumuler dans ces sédiments fins.

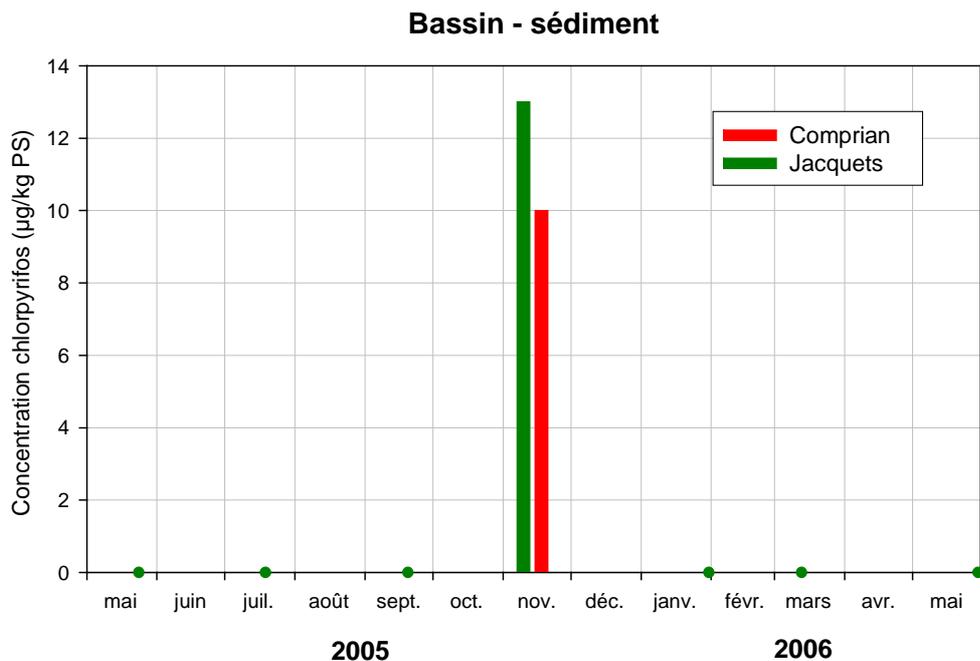


Figure 9 : Concentrations du chlorpyrifos-éthyl et du TCP dans le sédiment.

- Le chlorpyrifos a été mis en évidence dans un échantillon d'huîtres de chaque site, mais toujours à des teneurs inférieures à la limite de quantification (dates signalées par une flèche de la couleur adoptée pour la station).

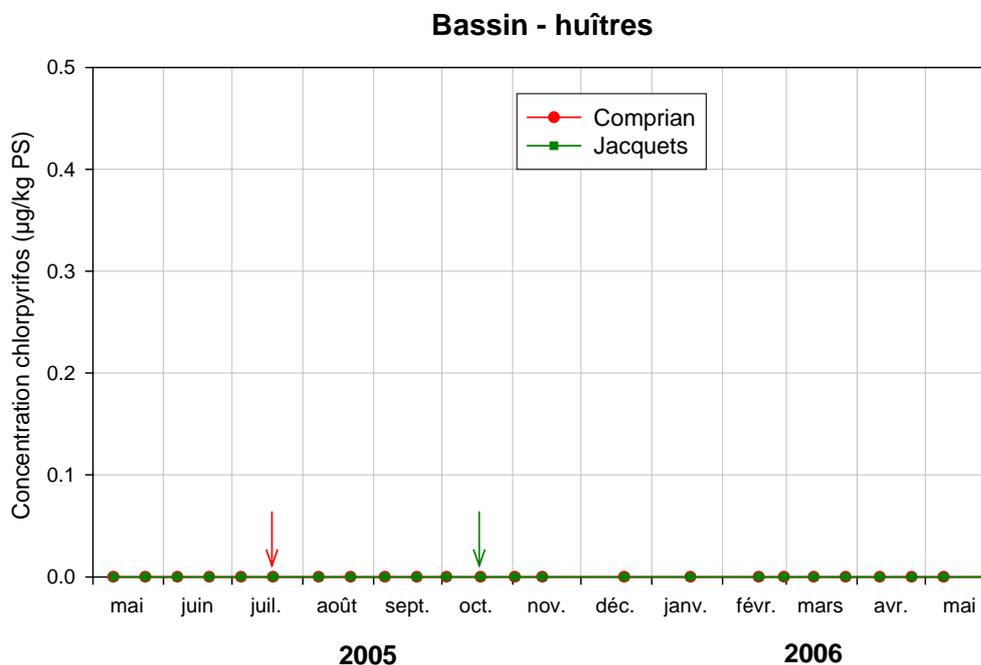


Figure 10 : Concentrations du chlorpyrifos-éthyl et du TCP dans les huîtres.

Etant donné les probables grandes quantités de ce produit utilisées dans la lutte anti-termite, on peut penser que cette omniprésence, surtout dans les eaux, est, au moins en grande partie, liée à cette activité. Toutefois, son utilisation dans le cadre de la culture de légumes, en extension autour du Bassin, n'est peut être pas à négliger.

3.2.4. Ecotoxicité vis à vis des organismes aquatiques

Crustacés

Le chlorpyrifos-éthyl s'avère extrêmement toxique pour les crustacés, comme l'indiquent les valeurs de EC50 suivantes, calculées en laboratoire :

- *Daphnia sp* - EC50 : 176 ng/l - Durée d'exposition : 48 heures (Pesticide Fact Handbook EPA 1978)
- *Gammarus lacustris* - EC50 : 110 ng/l - Durée d'exposition : 96 heures (The Dictionary of substances and their effects)
- *Gammarus fasciatus* - EC50 : 320 ng/l - Durée d'exposition : 96 heures (The Dictionary of substances and their effects)
(Base AGRITOX, INRA)
- *Daphnia magna* - NOEC (mortalité, reproduction) = 56 ng/l (Adema & De Ruiter, 1990)
- *Americamysis bahia* - LC50 (96h) = 40 ng/l (Mayer, 1987)

- *Americamysis bahia* - LC50 (96h) = 35 ng/l (Schimmel *et al.*, 1983)
- *Americamysis bahia* - NOEC (survie 1^{ère} génération) = 4,6 ng/l (Sved *et al.*, 1993)

(Monographie sur le chlorpyrifos réalisée dans le cadre de la directive 91/414/CEE)

La toxicité du chlorpyrifos contenu dans le **sédiment** sur différents stades du copépode benthique *Amphiascus tenuiremis* a été étudiée par Green *et al.* (1996), au cours de tests d'une durée de 96 heures.

Ces auteurs ont observé une toxicité plus importante pour les jeunes stades (nauplius) de ce copépode que pour les adultes :

- nauplius : LOEC = 22 µg/kg PS; LC50 = 40 µg/kg PS
- adulte : LOEC = 51 µg/kg PS; LC50 = 66 µg/kg PS

D'après les données de la littérature, le TCP serait beaucoup moins toxique que le chlorpyrifos pour les crustacés.

Mollusques

Les mollusques sont beaucoup moins sensibles au chlorpyrifos que les crustacés.

Les valeurs de EC50 rapportées par Woodburn *et al.* (2003) pour des huîtres creuses adultes (*Crassostrea virginica*) s'élèvent à 1990 µg/l (pour la EC50 48h) et sont comprises entre 34 et 270 µg/l (pour la EC50 96h).

Les expériences sur le développement embryo-larvaire de l'huître creuse *Crassostrea gigas* réalisées dans le cadre de cette étude (**annexe 2**) ont permis de calculer que la NOEC s'élève à 7,3 µg/l. La EC50 n'a pas pu être établie précisément, mais elle est supérieure à 30 µg/l.

3.2.5. Appréciation des risques pour le milieu et pour l'homme

D'un point de vue environnemental, les concentrations mesurées en 2005-2006 sont moins préoccupantes que celles observées en juillet 2003. A cette dernière date, les teneurs mesurées en juillet 2003 dans les trois sites de la Baie (111 à 786 ng/l) étaient susceptibles d'avoir un fort impact sur les populations de différents petits crustacés. Par contre, ces valeurs restaient bien inférieures au seuil de toxicité calculé pour les larves d'huîtres creuses (annexe 2).

Le seul pic de chlorpyrifos observé dans les eaux du Bassin pendant l'étude 2005–2006 (9,8 ng/l en janvier 2006 à Comprian) est largement inférieur aux EC50 calculé pour les différents crustacés testés mais supérieur à la NOEC calculé pour *Americamysis bahia* (survie 1^{ère} génération) = 4,6 ng/l (Sved *et al.*, 1993).

Les concentrations mesurées en novembre dans les sédiments des deux sites du Bassin étaient inférieures à la NOEC calculée pour les jeunes stades du copépode benthique *Amphiascus tenuiremis*.

Les concentrations en chlorpyrifos mesurées généralement dans le Bassin ne sont donc probablement pas de nature à générer des problèmes catastrophiques dans les populations de crustacés de la Baie. Les suivis zooplanctoniques réalisés parallèlement à ces mesures, dans le cadre de SURGIBA (2000-2003) et de SOMLIT (2005-2006), sur le point "Comprian" ne montrent pas de diminution brutale des

populations de copépodes en relation avec ces arrivées de chlorpyrifos (B. Sautour, Université Bordeaux I, comm. pers.).

La PNEC du chlorpyrifos éthyl a été calculée et s'élève à **100 ng/l**. Par conséquent, toutes les mesures dépassant cette concentration dans le milieu impliquent l'existence d'un risque pour les écosystèmes aquatiques.

L'application de cette méthode aux concentrations mesurées dans le Bassin d'Arcachon donne les résultats suivants :

- Les valeurs de chlorpyrifos mesurées en 2001 et 2002 ne montrent pas de risque.
- En revanche les mesures relevées le 8 juillet 2003 indiquent un risque pour les stations La Vigne et Jacquets et un risque fort à Comprian (r = 8).
- Les mesures enregistrées sur le suivi 2005-2006 ne montrent plus l'existence d'un risque pour cette substance.

D'autre part, le chlorpyrifos est listé parmi les 33 Substances Prioritaires concernées par la Directive Européenne Cadre sur l'Eau (Annexe 4).

Les propositions actuelles soutenues par Ifremer et l'Ineris font état d'une **NQE=30 ng/l pour le chlorpyrifos-éthyl**. Conformément à la définition de la NQE, le dépassement de cette valeur peut induire un risque environnemental et sanitaire.

Les valeurs enregistrées le 8 juillet 2003 représentent respectivement 3,7 fois, 5,3 fois et 26,2 fois la norme de qualité sur les stations La Vigne, Jacquets et Comprian. On peut conclure à l'existence d'un risque vis-à-vis de l'environnement et de la santé humaine lié à la présence de chlorpyrifos dans le milieu à cette date sur ces trois stations.

Les mesures réalisées sur la période 2005-2006 ne mettent pas en évidence un risque semblable.

D'un point de vue sanitaire : Les analyses réalisées dans les huîtres du Bassin entre 2005 et 2006 n'ont jamais révélé la présence de chlorpyrifos à une concentration supérieure à la limite de quantification.

Cette observation est rassurante par rapport aux calculs théoriques effectués à partir des conditions de contamination de juillet 2003.

En effet, en s'appuyant sur la valeur de BCF à l'équilibre calculée pour la chair d'huître (1400), et en considérant que les fortes concentrations mesurées à Comprian au début du mois de juillet 2003 (786 ng/l) se seraient maintenues pendant plusieurs jours, les concentrations en chlorpyrifos dans les huîtres de cette zone auraient pu atteindre 1,1 mg/kg de poids frais de chair. Cette concentration calculée aurait été largement supérieure à la plus faible valeur de LMR (Limite Maximale de Résidus) autorisée, qui s'élève à 0,05 mg/Kg.

La dose journalière admissible (DJA) pour ce composé s'élève à 0,01 mg/kg de poids corporel soit 700 µg pour une personne pesant 70 kg. Si l'on considère que la chair d'une huître "standard" pèse à peu près 15 g, cette dose correspond à **l'absorption journalière** de 42 huîtres contaminées par les teneurs mesurées en juillet 2003.

Ces observations correspondent avec le risque sanitaire mesuré en fonction de la NQE à cette date.

En raison de la forte écotoxicité du chlorpyrifos, ses usages autour du Bassin d'Arcachon devraient être suivis et toutes les mesures devraient être prises afin d'éviter une pollution chronique pouvant entraîner un risque environnemental. La nouvelle réglementation relative aux traitements anti-termite avant construction (annexe 1) devraient fortement limiter l'emploi de ce produit à cet usage, limitant ainsi les possibilités de contamination (y compris "accidentelle") par cet insecticide.

En tant que substance prioritaire de la DCE, le chlorpyrifos va faire l'objet d'un contrôle de surveillance sur l'ensemble des masses d'eau européennes (eaux souterraines, lacs et rivières, estuaires et eaux marines).

3.3. Bifenthrine

3.3.1. Propriétés

Généralités

La bifenthrine est un insecticide appartenant à la famille des pyréthrinoïdes. Il s'agit d'une molécule très faiblement soluble ($S = 0,1$ mg/l dans l'eau distillée), qui a tendance à se fixer sur les particules ($K_{OC} = 131\ 000$ à $302\ 000$) et très fortement bioaccumulable par les organismes vivants ($\log K_{ow} = 6$).

Dégradabilité

Ce pyréthrinoïde de synthèse est caractérisé par une dégradation très lente, due à la fois à sa forte photostabilité et à sa résistance à l'hydrolyse.

Bioaccumulation

Dans les poissons, la bifenthrine est fortement bioaccumulable. Chez l'espèce *Pimephales promelas*, les BCF calculés dans une eau contenant 3,7 pg de bifenthrine pendant 127 et 254 jours atteignent respectivement 21 000 et 28 000 (McAllister, 1988).

Les données provenant de la Base AGRITOX (Source de l'information : Rhône Poulenc Agrochimie) révèlent néanmoins un facteur de bioaccumulation beaucoup moins important pour la même espèce (*Pimephales promelas* - BCF : 45) et plus élevée pour le crapet arlequin (*Lepomis macrochirus* - BCF : 6090).

On ne dispose pas de données sur la bioaccumulation de la bifenthrine dans les mollusques.

3.3.2. Sources potentielles de bifenthrine dans le Bassin d'Arcachon

Agriculture

Ce pesticide est utilisé sur de très nombreuses cultures, notamment sur les cultures légumières (asperges⁵, haricots), le maïs et les autres céréales.

⁵ 46 ha sur les cantons recouvrant les bassins versants de la Baie, RGA 2000

Jardiniers amateurs et communaux

D'après l'enquête de Laulhère (2006), la bifenthrine est la molécule la plus utilisée par les communes limitrophes du Bassin d'Arcachon (**4,8 % des 1730 kg de produits phytosanitaires épanchés annuellement**).

Il s'agit également d'une des six molécules insecticides les plus vendues dans les jardinerie (Julie Laulhère, comm. pers).

Lutte anti-termites

D'après le CTBA, l'usage de la bifenthrine dans la lutte anti-termites autour du Bassin d'Arcachon serait très limité.

3.3.3. Niveaux de présence de la bifenthrine dans le Bassin d'Arcachon

- La bifenthrine a été observée dans les 4 cours d'eau, à des dates différentes, de manière sporadique mais généralement en concentrations importantes (jusqu'à 2600 ng/l dans l'Eyre en mai 2006). Cette concentration est très supérieure aux valeurs de PNEC et NQE disponibles pour les autres pesticides de la liste de la DCE.

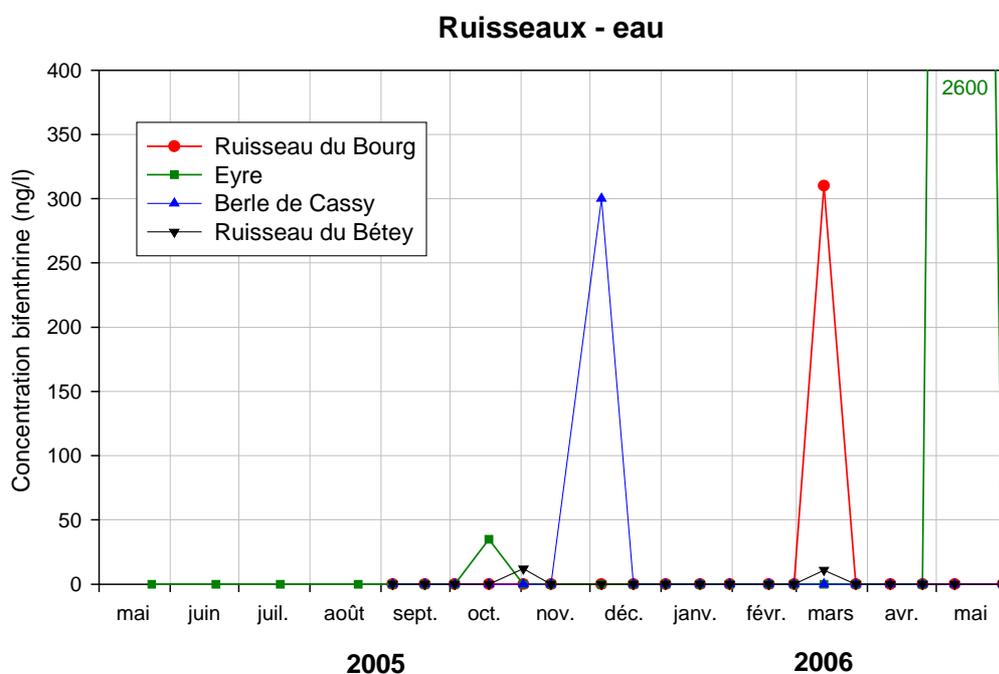


Figure 11 : Concentrations de la bifenthrine dans l'eau des ruisseaux.

- Dans l'eau de la station "Jacquets", cette molécule a été détectée pendant 2 mois (4 échantillons) entre octobre et novembre 2005, à des concentrations comprises entre 4,4 et 9,4 ng/l. Ce contaminant est caractérisé par une dégradation très lente, ce qui explique sans doute qu'il persiste pendant si longtemps dans les eaux du Bassin. A Compiègne, la bifenthrine n'a été détectée qu'à une seule occasion (décembre 2005) mais à une forte teneur (270 ng/l).

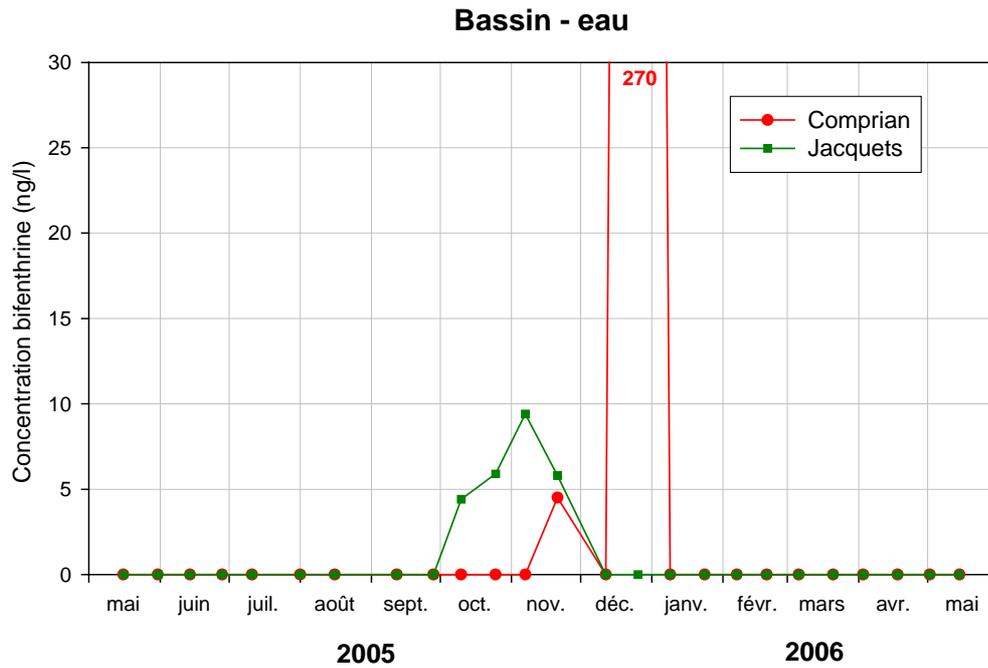


Figure 12 : Concentrations de la bifenthrine dans l'eau du Bassin d'Arcachon.

- La bifenthrine n'a jamais été mise en évidence dans les sédiments.
- Dans les huîtres des deux secteurs, la bifenthrine a été détectée à trois occasions (une fois à Comprian en juillet 2005, deux fois aux Jacquets en juin et juillet 2005), mais à des concentrations inférieures à la limite de quantification.

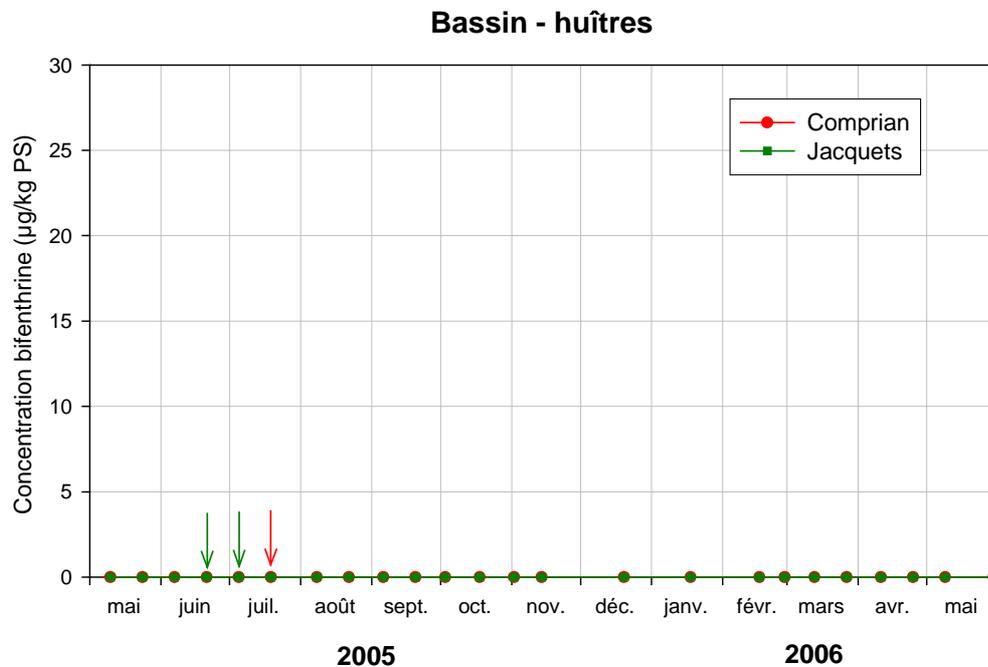


Figure 13 : Concentrations de la bifenthrine dans les huîtres.

3.3.4. Ecotoxicité vis à vis des organismes aquatiques

Crustacés

La bifenthrine est fortement toxique pour les crustacés, comme l'indiquent les valeurs toxicologiques suivantes :

- *Daphnia magna* EC50 : 320 ng/l - Durée d'exposition : 48 heures (Mokry et Hoagland, 1989)
- *Ceriodaphnia dubia* EC50 : 70 ng/l - Durée d'exposition : 48 heures (Mokry et Hoagland, 1989)
- *Daphnia magna* NOEC : 1,3 ng/l - Durée d'exposition : 21 jours (Rhône Poulenc Agrochimie - Base AGRITOX)
- *Americamysis bahia* LC50 (24h) = 3,97 ng/l - Durée d'exposition : 96 heures (U.S. EPA, 2000 - PAN Database)

Mollusques

- *Crassostrea virginica* (embryon) EC50 : 285 µg/l - Durée d'exposition : 48 heures (U.S. EPA, 2000 - PAN Database)
- *Crassostrea virginica* (naissain) EC50 : 2,5 µg/l - Durée d'exposition : 96 heures (U.S. EPA, 2000 - PAN Database)

3.3.5. Appréciation des risques pour le milieu et pour l'homme

D'un point de vue environnemental : les concentrations en bifenthrine mesurées à certaines occasions dans l'eau du Bassin, et encore plus dans certains cours d'eau sont supérieures à la PNEC fixée pour cette substance, qui s'élève à 1,2 ng/l (Base AGRITOX, 29/05/2006). Elles dépassent notamment la valeur de la LC50 (concentration provoquant la mort d'au moins 50% de la population testée) calculée pour la Mysidacée marine (crustacé) *Americamysis bahia*.

Ces observations traduisent un risque environnemental lié à cette substance.

Les fortes concentrations en bifenthrine mesurées dans les cours d'eau, dans l'Eyre notamment, traduisent sans doute une contamination d'origine agricole, qu'il serait utile d'investiguer d'avantage.

D'un point de vue sanitaire : les résultats acquis au cours de cette étude ne mettent pas en évidence de problème lié à la bifenthrine. En effet, si cet insecticide a parfois été détecté dans les huîtres, il présentait toujours des concentrations inférieures à la limite de quantification.

3.4. Fipronil

3.4.1. Propriétés

Généralités

Le fipronil est un insecticide de la famille des pyrazoles.

Il s'agit d'une molécule faiblement soluble ($S = 1,9$ mg/l dans l'eau distillée), qui a tendance à se retrouver dans l'eau ($K_{OC} = 730$) et potentiellement bioaccumulable de manière significative par les organismes vivants ($\log Kow = 3,5$).

Dégradation

La dégradation du fipronil fait intervenir des processus biotiques et abiotiques et de nombreux produits de dégradation de ce composé sont connus. Sa photodégradation dans l'eau est rapide et conduit à la formation de fipronil desulfinyl (MB46513). En conditions aérobies, le fipronil est lentement dégradé par oxydation, réduction et hydrolyse, conduisant à la formation de RPA 200766 (amide), MB 46513 (fipronil-desulfinyl) et MB 46136 (sulfone).

En conditions anaérobies, le fipronil se dégrade en MB 45950 et RPA 200766.

Bioaccumulation

Chez les poissons, le fipronil serait assez bioaccumulable, d'après la seule donnée disponible dans la littérature : BCF égal à 321 pour *Lepomis macrochirus* (exposition de 35 jours dans une eau contenant 900 ng/l de fipronil) (U.S. EPA, 1996 – PAN Database).

L'élimination des résidus dans les poissons serait assez rapide après transfert dans une eau non contaminée (ACP, 1999).

La littérature ne contient pas de données concernant la bioaccumulation du fipronil et de ses métabolites dans les mollusques.

Les teneurs mesurées dans les huîtres et dans l'eau de la station Jacquets en avril-mai 2006 permettent de proposer une valeur de BAF pour l'un des métabolites du fipronil (MB46136), en retenant les concentrations maximales mesurées dans les deux compartiments à cette époque de l'année, soit 1,2 ng/l pour l'eau et 0,28 µg/Kg PS de chair (= 0,0504 µg/kg PH de chair).

Le BAF du MB46136 dans l'huître s'élèverait à 42.

3.4.2. Sources potentielles de fipronil dans le Bassin d'Arcachon

Agriculture

Jusqu'en 2003, le fipronil était utilisé pour traiter les céréales (enrobage des semences ou microgranulés) ainsi que pour les traitements des sols.

En se fondant sur le rapport de la Commission des toxiques en agriculture qui fait état de "l'insuffisance d'informations permettant de caractériser notamment le comportement du fipronil dans l'environnement et ses conséquences sur la faune sauvage", le ministre en charge de l'agriculture a adopté diverses mesures à l'encontre de plusieurs préparations à usage agricole contenant du fipronil.

En France, par une décision en date du 24 février 2004, publiée au Journal officiel par un avis du 27 février 2004, il a été procédé :

- au retrait des autorisations provisoires de vente pour tous les usages des produits Régent TS et Régent 5 GR,
- à la suspension des autorisations de mise sur le marché pour tous leurs usages jusqu'à ce que la décision communautaire relative à l'inscription de la substance active fipronil intervienne des produits Schuss, Jumper, Metis, Texas et Zoom,
- à l'attribution d'un délai d'écoulement jusqu'au 31 mai 2004 à la distribution et à l'utilisation des stocks de semences traitées avec les produits Régent TS, Jumper, Métis, Texas, et Zoom.

Un arrêté du 19 avril 2005, publié au Journal officiel du 24 avril 2005 complète ce dispositif en interdisant l'utilisation :

- des produits phytopharmaceutiques contenant du fipronil ayant des usages en traitement du sol dans le cadre de la lutte contre les taupins et les charançons,
- des semences traitées avec des produits contenant du fipronil.

Usage domestique et vétérinaire

Le fipronil est utilisé dans des préparations à usage vétérinaire (spray anti-puces) ainsi que dans des substances à usage domestique, contre les puces, les cafards et les fourmis.

A priori, ces usages n'ont pas récemment été soumis à restriction.

Lutte anti-termites

D'après le CTBA, le fipronil est l'un des deux insecticides les plus utilisés sur les pourtours du Bassin d'Arcachon. D'après Laulhère (2006), si ce produit était le seul utilisé à cet usage, **87 kg en seraient épanchés annuellement sur les communes riveraines de la Baie.**

A l'heure actuelle, il n'existe pas de restriction d'usage du fipronil dans le cadre de la lutte anti-termites : l'une des spécialités présentes dans la liste récente des produits de traitement certifiés CTB-P+ (CTBA, 10 janvier 2007) contient ce pesticide.

3.4.3. Niveaux de présence du fipronil dans le Bassin d'Arcachon

- Le fipronil ou ses métabolites ont été très sporadiquement détectés dans deux cours d'eau : l'Eyre (teneur inférieure à la limite de quantification) et ruisseau du Bétey, au mois de janvier 2006 (23 ng/l pour le fipronil et 56 ng/l pour son métabolite le MB46136).

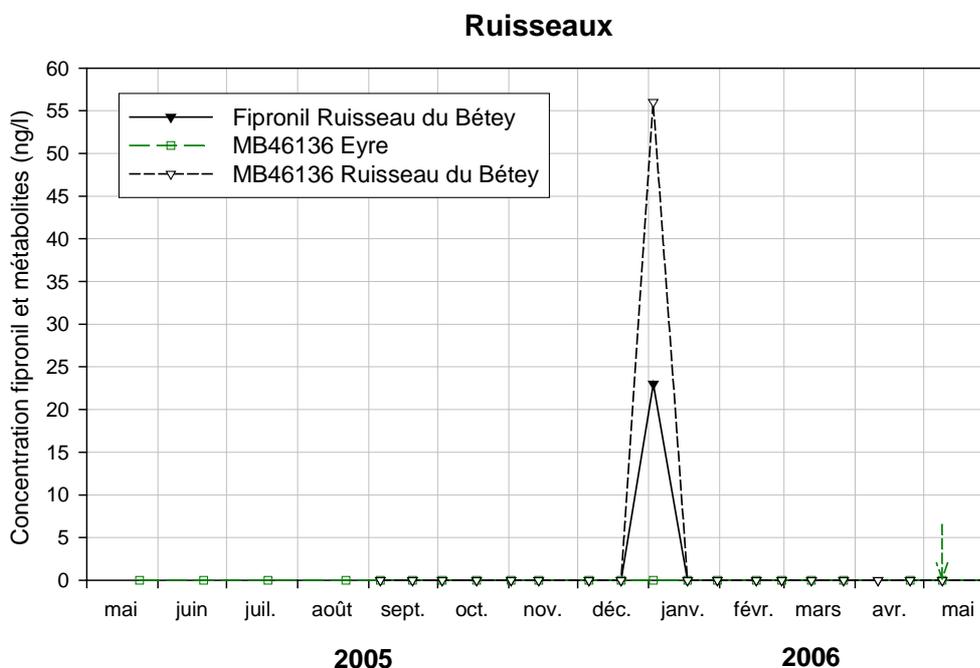


Figure 14 : Concentrations du fipronil et de ses métabolites dans l'eau des ruisseaux.

- Dans les deux stations du Bassin, en avril-mai 2006, le même métabolite a été mis en évidence à trois occasions. Ce composé présentait une teneur inférieure au seuil

de quantification à Comprian et des teneurs proches de 10 ng/l aux Jacquets. On peut remarquer que cette présence dans les eaux du Bassin faisait suite à une période de fortes pluies et d'une augmentation du niveau de la nappe phréatique (figures 3 et 5).

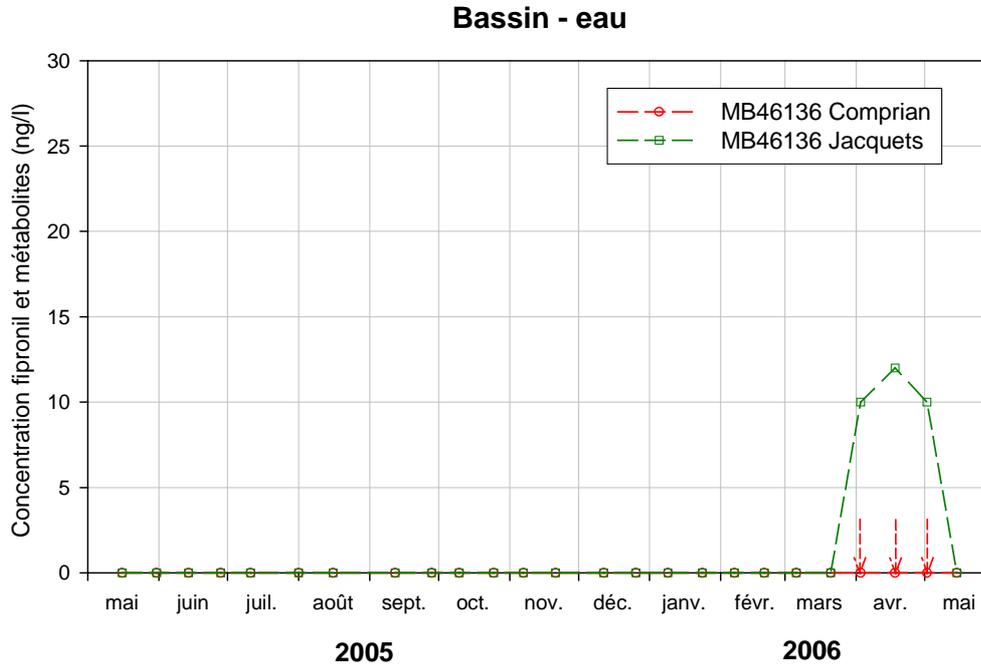


Figure 15 : Concentrations du fipronil et de ses métabolites dans l'eau du Bassin d'Arcachon.

- Le fipronil n'a jamais été observé dans les échantillons de sédiment des Jacquets. Par contre, ce composé et ses deux métabolites ont été mis en évidence, en mai 2006, dans le sédiment de Comprian, mais à une teneur inférieure à la limite de quantification.
- Le fipronil et ses métabolites MB46136 et MB46513 ont assez fréquemment été mis en évidence dans les huîtres des Jacquets (mai à août 2005 et avril-mai 2006) à des concentrations maximales de 0,13, 0,28 et 0,28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ PS respectivement. Dans les huîtres de Comprian, ces composés n'ont été mis en évidence qu'entre mai et début septembre 2005, mais à des concentrations un peu plus élevées : respectivement 0,15, 0,77 et 0,62 $\mu\text{g}/\text{kg}$ PS.

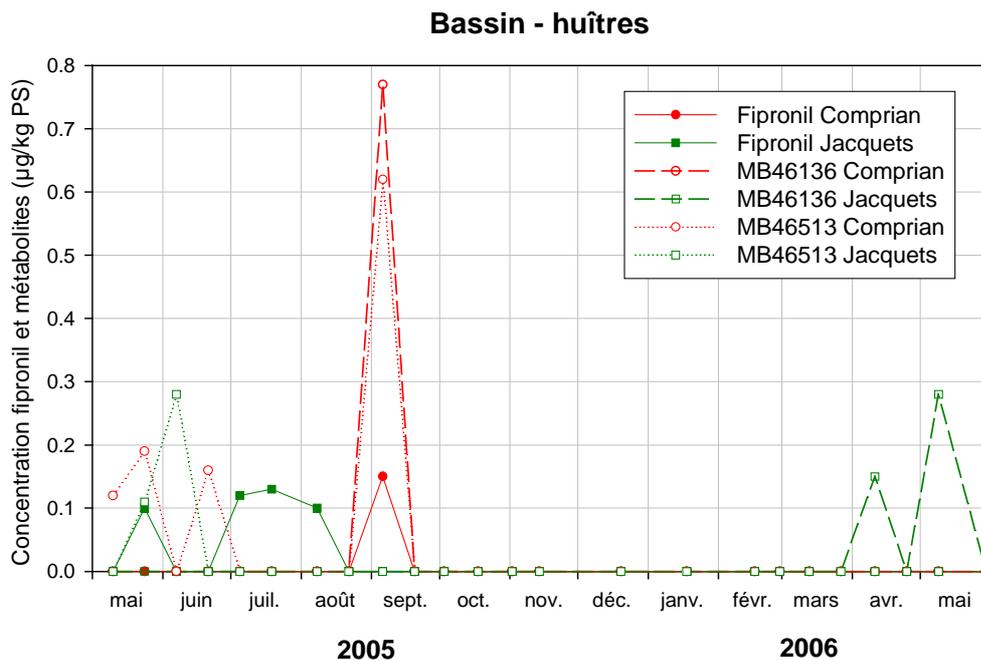


Figure 16 : Concentrations du fipronil et de ses métabolites dans les huîtres.

Au moins pour 2006, on observe une certaine concomitance de la présence des métabolites du fipronil dans l'eau du Bassin et dans les huîtres.

On peut également remarquer que la présence de ce contaminant dans les huîtres correspond à la période de l'année pendant laquelle, en raison des processus de reproduction, la proportion de lipides dans les huîtres est maximale (Manaud *et al.*, 1997).

3.4.4. Ecotoxicité vis à vis des organismes aquatiques

De très nombreux tests de toxicité sont rapportés dans la littérature, concernant le fipronil lui même ou ses produits de dégradation. Nous ne présentons ici que les résultats des tests concernant la mysidacée marine *Americamysis bahia*.

Crustacés

- **Fipronil** : *Americamysis bahia* - CE50 : 140 ng/l - Durée d'exposition : 96 heures (union européenne, Base AGRITOX)
- **Fipronil** : *Americamysis bahia* - NOEC : 7,7 ng/l - Durée d'exposition : 28 jours - (union européenne, Base AGRITOX)
- **Fipronil** : *Americamysis bahia* - NOEC : 60 ng/l - Durée d'exposition : 28 jours (union européenne, Base AGRITOX)
- **métabolite : MB46136**
Americamysis bahia - CE50 : 56 ng/l - Durée d'exposition : 96 heures (union européenne, Base AGRITOX)

- **métabolite : MB46136**

Americamysis bahia - NOEC : 5,1 ng/l - Durée d'exposition : 28 jours
(union européenne, Base AGRITOX)

- **métabolite : MB46513**

Americamysis bahia - CE50 : 1,5 µg/l - Durée d'exposition : 96 heures
(union européenne, Base AGRITOX)

Mollusques

Comme pour les insecticides précédents, le fipronil s'avère beaucoup moins toxique pour les mollusques que pour les crustacés.

- *Crassostrea virginica* - CE50 : 770 µg/l - Durée d'exposition : 96 heures
(union européenne, Base AGRITOX)

3.4.5. Appréciation des risques pour le milieu et pour l'homme

D'un point de vue environnemental, on constate que les concentrations en MB46136 mesurées dans les eaux du point Jacquets sont inférieures aux valeurs de CE50 pour les crustacés et les huîtres adultes mais supérieures à la NOEC (5,1 ng/l) rapportée dans la littérature pour *Americamysis bahia*.

D'un point de vue sanitaire, les concentrations en fipronil et ses 2 métabolites mesurées au cours de cette étude (au maximum 1,54 µg/kg PS ou 0,25 µg/Kg PH⁶) sont inférieures à la **LMR** fixée pour le fipronil+MB46136, qui s'élève à 4 µg/kg.

La **DJA** s'élève à 0,2 µg/Kg de poids corporel/jour, soit pour un homme de 70 Kg, 14 µg/jour.

Le poids humide de chair d'une huître standard s'élevant en moyenne à 15 g, dans ces conditions maximales de contamination, la DJA serait atteinte si cet homme de 70 kg consommait 3733 huîtres/jour.

3.5. Perméthrine

3.5.1. Propriétés

Généralités

La perméthrine est un insecticide de la famille des pyréthrinoïdes. Il s'agit d'un composé très peu soluble ($S = 6 \mu\text{g/l}$ dans l'eau distillée), qui a tendance à se fixer sur les particules ($K_{OC} = 16\ 400 - 550\ 000$) et très fortement bioaccumulable par les organismes vivants ($\log Kow = 6,1$).

Dégradation

La dégradation de la perméthrine fait intervenir des processus biotiques et abiotiques (hydrolyse, photolyse). Ce composé est très stable vis à vis de l'hydrolyse.

Les principaux produits de dégradation de la perméthrine sont le 3-phenoxybenzyl alcool et l'acide dichlorovinyle.

⁶ En considérant que le poids sec de la chair d'huître représente en moyenne 18 % du poids total.

Schimmel *et al.* (1983) ont mesuré la persistance de la perméthrine dans l'eau de mer et dans un mélange eau de mer-sédiment. Dans les échantillons d'eau de mer exposés à la lumière, la demi-vie de la perméthrine atteignait 14 jours. Sans lumière, la concentration en perméthrine évoluait peu au cours du temps.

Dans les échantillons contenant le mélange eau de mer-sédiment non stérile, la dégradation était beaucoup plus rapide (< 2,5 jours). L'utilisation de sédiment stérile dans le mélange conduisait à une absence de dégradation de la perméthrine au cours du temps (28 jours).

Ces auteurs concluent que la photolyse est le principal processus de dégradation en eau de mer, alors que l'activité microbienne est prépondérante pour dégrader la perméthrine lorsque du sédiment est ajouté à l'eau de mer.

Bioaccumulation

Un BCF de 1900 chez les huîtres *Crassostrea virginica* a été mesuré par Schimmel *et al.* (1983). Néanmoins, la perméthrine disparaît rapidement, en moins d'une semaine, lorsque les huîtres sont remises en eau non contaminée.

Le crapet arlequin (*Lepomis macrochirus*) exposé pendant 28 jours à la perméthrine présente un BCF de 558 basé sur la concentration dans la totalité du poisson. Les BCFs dans la carpe (*Cyprinus carpio*) et le méné tête-de-mouton (*Cyprinodon variegatus*) varient de 330 à 750 et de 290 à 620 respectivement (WHO, 1990a). Dans la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) les facteurs dans le sang, les muscles, le foie et la graisse sont respectivement de 30, 30, 300 et 400. Après une phase de dépuración, la perméthrine est éliminée avec un temps de demi-vie de 9 à 35h, sauf dans la graisse où une légère concentration de perméthrine persiste (WHO, 1990a). Les organismes aquatiques accumulent donc facilement la perméthrine mais elle disparaît relativement rapidement quand les organismes sont remis en eau propre.

3.5.2. Sources potentielles de perméthrine dans le Bassin d'Arcachon

Agriculture

La perméthrine est utilisée sur le maïs, sous forme de micro-granulés, et sous forme liquide, dans de nombreux usages, dont l'arboriculture.

Traitement des bois

La perméthrine est l'un des insecticides les plus utilisés dans ce type d'usage. Il rentre notamment dans la composition de différentes lasures pour la protection des bois extérieurs.

Usages domestiques

La perméthrine rentre dans la composition de différents produits à usage domestique, pour lutter contre les mouches, par exemple.

Lutte anti-termites

D'après l'enquête réalisée par le CTBA, la perméthrine serait actuellement peu utilisée à cet usage autour du Bassin d'Arcachon.

3.5.3. Niveaux de présence de la perméthrine dans le Bassin d'Arcachon

- La perméthrine a été mise en évidence à une seule occasion dans l'un des ruisseaux échantillonnés, la Berle de Cassy, à une concentration de 13 ng/l.

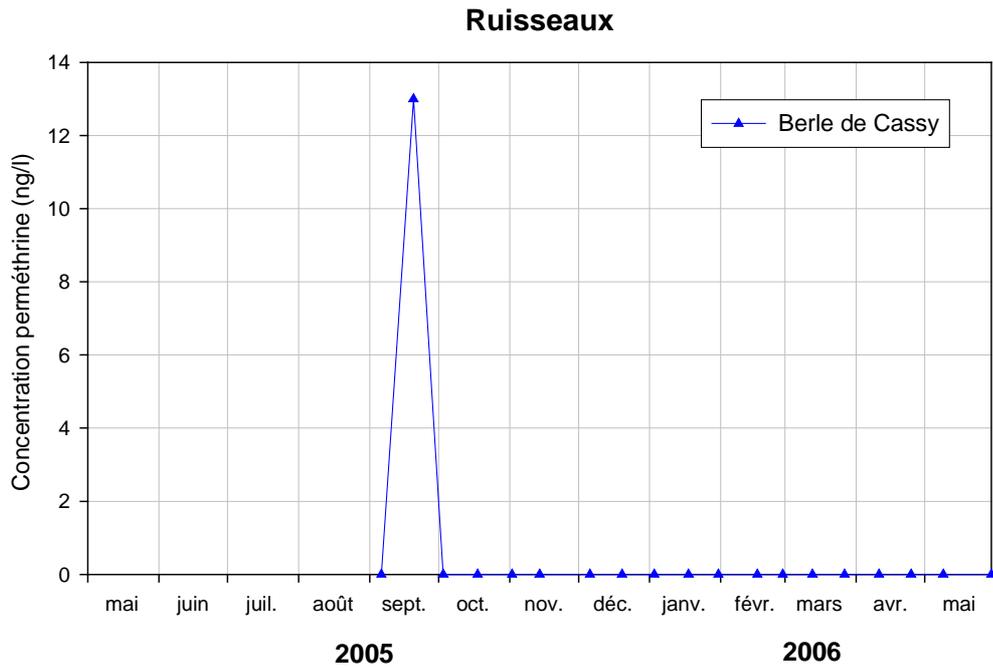


Figure 17 : Concentrations de la perméthrine dans l'eau des ruisseaux.

- Cette molécule n'a jamais été détectée dans les sédiments, ni dans les eaux du Bassin, par lesquelles elle a néanmoins dû transiter, comme l'atteste sa présence dans les échantillons d'huîtres des deux sites, dans lesquels elle atteint une concentration maximale de 3 µg/kg PS.

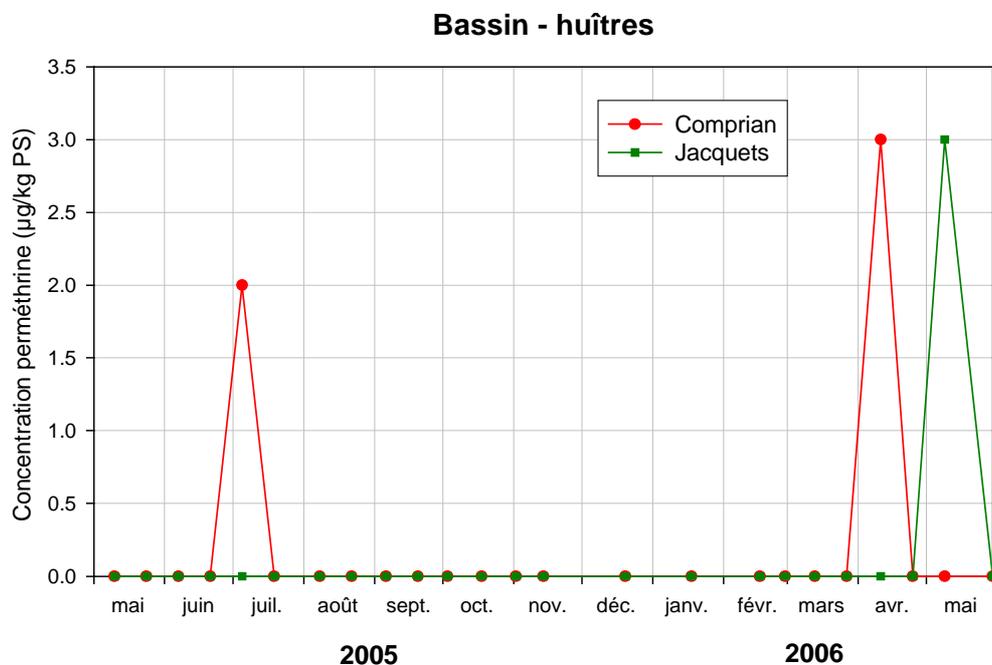


Figure 18 : Concentrations de la perméthrine dans les huîtres.

3.5.4. Ecotoxicité vis à vis des organismes aquatiques

Comme l'indiquent les valeurs suivantes, la perméthrine s'avère très toxique pour les crustacés et beaucoup moins pour les mollusques.

Crustacés

- *Daphnia magna* (12h) - CE50 : 39 ng/l - Durée d'exposition : 96 heures (U.S. EPA, 1999c, PAN Database)
- *Daphnia magna* - CE50 : 320 ng/l - Durée d'exposition : 48 heures (U.S. EPA, 1999c, PAN Database)
- *Americamysis bahia* - LC50 : 20 ng/l - Durée d'exposition : 96 heures - (Schimmel *et al.*, 1983)
- *Americamysis bahia* - LC50 : 90 ng/l - Durée d'exposition : 96 heures - (U.S. EPA, 2000 - PAN Database)

Mollusques

- *Crassostrea virginica* (adulte) - CE50 : 536 µg/l - Durée d'exposition : 96 heures (union européenne, Base AGRITOX.)

3.5.5. Appréciation des risques pour le milieu et pour l'homme

D'un point de vue environnemental, il est difficile de savoir si la perméthrine pose un problème dans le Bassin. En effet, elle n'a jamais été mise en évidence dans les eaux de la Baie. Ce composé y est cependant présent, comme l'indique son occurrence dans les échantillons d'huîtres.

Sur la base de sa concentration maximale dans la chair des huîtres (3 µg/kg PS soit 0,54 µg/kg PH) et du BCF calculé pour *Crassostrea virginica* (1900), sa teneur maximale dans les eaux s'élèverait à 0,28 ng/l, c'est à dire une teneur bien inférieure aux valeurs de LC 50 calculés pour les crustacés.

D'un point de vue sanitaire, les concentrations en perméthrine mesurées au cours de cette étude (au maximum 3 µg/kg PS ou 0,54 µg/Kg PH⁷) sont 100 fois inférieures à la LMR, qui s'élève à 50 µg/kg.

La DJA s'élève à 50 µg/Kg de poids corporel/jour, soit pour un homme de 70 Kg, 3500 µg/jour.

Le poids humide de chair d'une huître standard s'élevant en moyenne à 15g, dans ces conditions maximales de contamination, la DJA serait atteinte si cet homme de 70 kg consommait 432 000 huîtres/jour.

La perméthrine n'apparaît pas sur la liste des contaminants prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau. Il n'y a pas de consensus actuel sur des valeurs seuils ou des normes de qualité environnementale pour cette molécule.

3.6. Autres insecticides

■ La **cyperméthrine** a été détectée à deux reprises dans les échantillons : dans la Berle de Cassy, en octobre 2005 (8,3 ng/l) et à Comprian, en mars 2006 (16 ng/l).

⁷ En considérant que le poids sec de la chair d'huître représente en moyenne 18 % du poids total.

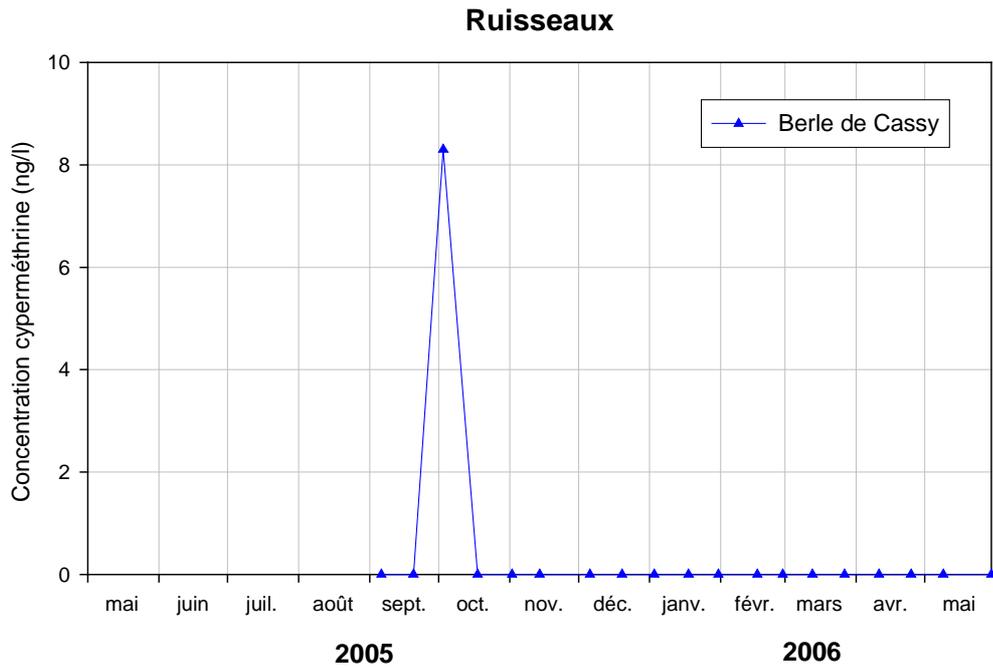


Figure 19 : Concentrations de la cyperméthrine dans l'eau des ruisseaux.

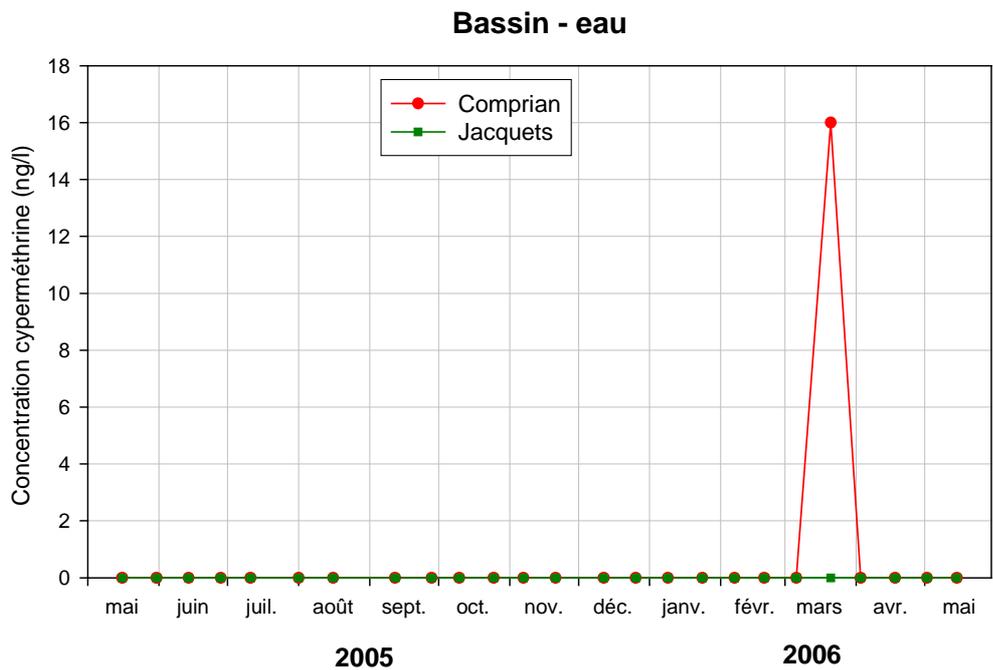


Figure 20 : Concentrations de la cyperméthrine dans l'eau des ruisseaux.

Ce pesticide est très largement utilisé en agriculture (nombreuses cultures dont maïs), dans la lutte anti-termites (peu usité sur le Bassin d'Arcachon), par les jardiniers amateurs, et rentre dans la composition de nombreux produits de traitement des bois.

Ce pyréthrianoïde est peu soluble ($S = 4 \mu\text{g/l}$) et présente une forte propension à la bioaccumulation ($\text{Log Kow} = 5,3 \text{ à } 5,6$). La valeur de BCF mesurée pour la truite arc-

en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) est effectivement élevée : 1204 (Union européenne, base AGRITOX).

Comme pour les autres pyréthrinoïdes, la cyperméthrine s'avère extrêmement toxique pour les crustacés et beaucoup moins pour les mollusques, comme l'indiquent les valeurs suivantes :

- *Americamysis bahia* - LC50 : 4,7 ng/l - Durée d'exposition : 96 heures (U.S. EPA, 2000 - PAN Database)
- *Crassostrea gigas* (test embryo-larvaire) - LC50 : 2270 µg/l
Durée d'exposition : 48 heures
(U.S. EPA, 2000 - PAN Database)

La concentration en cyperméthrine mesurée à Comprian en mars 2006 était donc suffisante pour affecter certains crustacés, mais très inférieure au seuil d'action sur les larves d'huîtres.

La cyperméthrine n'apparaît pas sur la liste des contaminants prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau. Il n'y a pas de consensus actuel sur des valeurs seuils ou des normes de qualité environnementale pour cette molécule.

■ Le **chlorfénapyr** a été détecté à une seule occasion dans le Ruisseau du Bourg, à une concentration de 17 ng/l, et n'a jamais été mis en évidence dans les eaux du Bassin d'Arcachon.

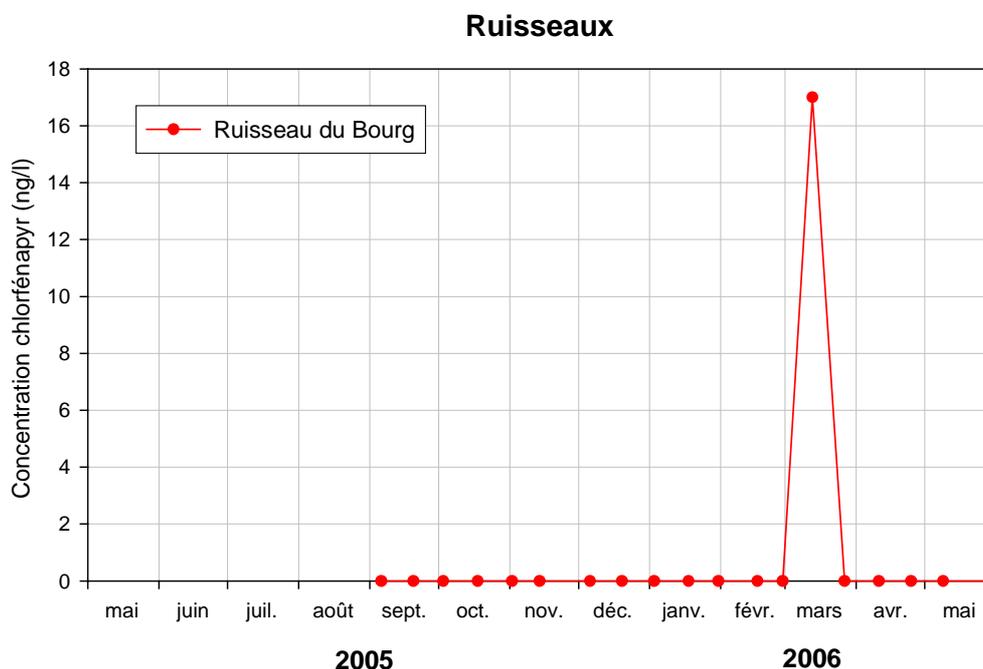


Figure 21 : Concentrations du chlorfénapyr dans l'eau des ruisseaux.

Il s'agit d'une matière active insecticide de la famille des pyrolles, dont la lutte anti-termite constitue le seul usage autour du Bassin. L'utilisation de ce pesticide, contenu dans une spécialité utilisée contre le charançon du cotonnier au U.S.A., n'est pas autorisée au Canada et en Europe.

Cet insecticide est peu soluble ($S = 0,13 \text{ mg/l}$) et susceptible d'être bioaccumulé ($\text{Log Kow} = 4,83$).

Ce composé est caractérisé par une très forte rémanence : demi-vie de plus d'un an dans les sols et de presque un an dans l'eau.

L'EPA's Environmental Fate and Effects Division a déterminé que le chlorfénapyr était l'une des substances les plus toxiques pour la reproduction des oiseaux qu'ils avaient eu à évaluer.

Sa toxicité sur les crustacés marins est cependant moins importante que celle des autres insecticides recensés dans cette étude, comme l'indiquent les valeurs suivantes :

- *Daphnia magna* - LC50 : $18 \text{ } \mu\text{g/l}$ - Durée d'exposition : 48 heures (OPP Pesticide Ecotoxicity Database)
- *Americamysis bahia* - LC50 : $2,03 \text{ } \mu\text{g/l}$ - Durée d'exposition : 96 heures (OPP Pesticide Ecotoxicity Database)

Le chlorfénapyr n'apparaît pas sur la liste des contaminants prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau. Il n'y a pas de consensus actuel sur des valeurs seuils ou des normes de qualité environnementale pour cette molécule.

■ Au cours de l'étude 2005-2006, le **lindane** n'a jamais été mis en évidence dans les eaux et les sédiments, mais il a été détecté une fois (19 juillet 2005) dans les huîtres des Jacquets, à une concentration inférieure au seuil de quantification. Cet insecticide organochloré est interdit d'usage agricole depuis 1998 et n'est plus utilisé pour le traitement des bois depuis longtemps. Une dérogation existait pour son utilisation en traitement anti-termites (traitements des sols). Cependant, son utilisation dans ce domaine a probablement cessé depuis quelques temps, en raison du remplacement de cet insecticide par le chlorpyrifos (E. Heisel, CTBA, comm. pers).

Dans le cadre du Réseau National d'Observation (RNO), les teneurs en lindane dans les huîtres du Bassin sont suivies depuis 1982, notamment sur les points Jacquets et Comprian⁸. Depuis le début de ce suivi, les teneurs diminuent dans les huîtres ; elles s'élevaient, en novembre 2004 (dernières données disponibles), à $0,67 \text{ } \mu\text{g/kg PS}$ aux Jacquets et $0,33 \text{ } \mu\text{g/kg PS}$ à Comprian.

Le lindane est relativement soluble dans l'eau ($S = 7,3 \text{ mg/l}$), assez bioaccumulable ($\text{Log Kow} = 3,69$; $\text{BCF } Mytilus edulis = 240$) et a tendance à s'adsorber sur les particules ($\text{Koc} = 2164\text{-}4800$). Il s'agit d'un produit très rémanent dans l'environnement aquatique.

Au cours de l'étude précédente (étés 1999 à 2003), cet insecticide avait été mis en évidence à plusieurs reprises dans les eaux

- En 1999, le **lindane** avait été détecté à une occasion dans l'Eyre (7 ng/l) et une fois dans le port d'Arcachon, à une concentration relativement élevée (102 ng/l)
- En **2000** et **2001**, le lindane n'a été détecté dans aucun des échantillons prélevés.
- En **2002**, il est apparu une fois dans l'Eyre, à une très faible concentration (3 ng/l).

⁸ Bulletins de la surveillance : <http://www.ifremer.fr/envlit/documentation/documents.htm#3>

- En 2003, le lindane a été détecté à une occasion dans le Lanton (6 ng/l) au milieu du mois d'août. Par ailleurs, il était présent dans tous les sites du Bassin, au début du mois de juillet, à des concentrations également très faibles (3 à 4 ng/l).

En tant que substance prioritaire de la DCE, le lindane va faire l'objet d'un contrôle de surveillance sur l'ensemble des masses d'eau européennes.

3.7. Conclusion sur les insecticides

Tous les insecticides recherchés dans le cadre de cette étude ont été mis en évidence, dans l'une ou l'autre des matrices, au moins à une occasion.

Certains produits (ou leurs métabolites) présentent une occurrence assez forte dans les eaux du Bassin et/ou dans les huîtres : bifenthrine, chlorpyrifos-éthyl, fipronil et perméthrine. Les concentrations de bifenthrine mesurées dans l'eau sont particulièrement élevées puisqu'elles atteignent 2600 ng/l dans l'Eyre. Bien qu'on ne dispose pas de NQE pour cette molécule, cette concentration se situe bien au dessus de la PNEC fixée pour cette molécule, traduisant un risque environnemental lié à cette substance, aussi bien dans les cours d'eau que dans le Bassin.

D'autres insecticides sont apparus de façon beaucoup plus sporadique : cyperméthrine, chlorfénapyr et lindane (à une teneur inférieure à la limite de quantification).

La plupart de ces produits présentent dans les eaux du Bassin, pendant un temps plus ou moins long dans l'année, des teneurs assez faibles mais cependant supérieures à la concentration sans effet (NOEC) pour la mysidacée marine *Americamysis bahia*. Les teneurs sont par contre toujours largement inférieures au seuil de toxicité pour les huîtres creuses, y compris pour leurs jeunes stades (embryon ou naissain). L'épisode de contamination des eaux du Bassin par le chlorpyrifos en juillet 2003 (concentrations > PNEC, impliquant un risque environnemental) était donc probablement accidentel.

Un certain nombre d'insecticides ont été mis en évidence dans les huîtres, à une teneur supérieure (perméthrine, fipronil et ses métabolites) ou inférieure (chlorpyrifos, bifenthrine, lindane) à leur limite de quantification, mais toujours à une concentration inférieure aux Limites Maximales de Résidus fixées pour les aliments par la réglementation européenne. Cette bioaccumulation est centrée sur la période de l'année (printemps, été) pendant laquelle les huîtres présentent une teneur maximale en lipides (Figure 22), phénomène facilement explicable par la lipophilie de la plupart de ces insecticides.

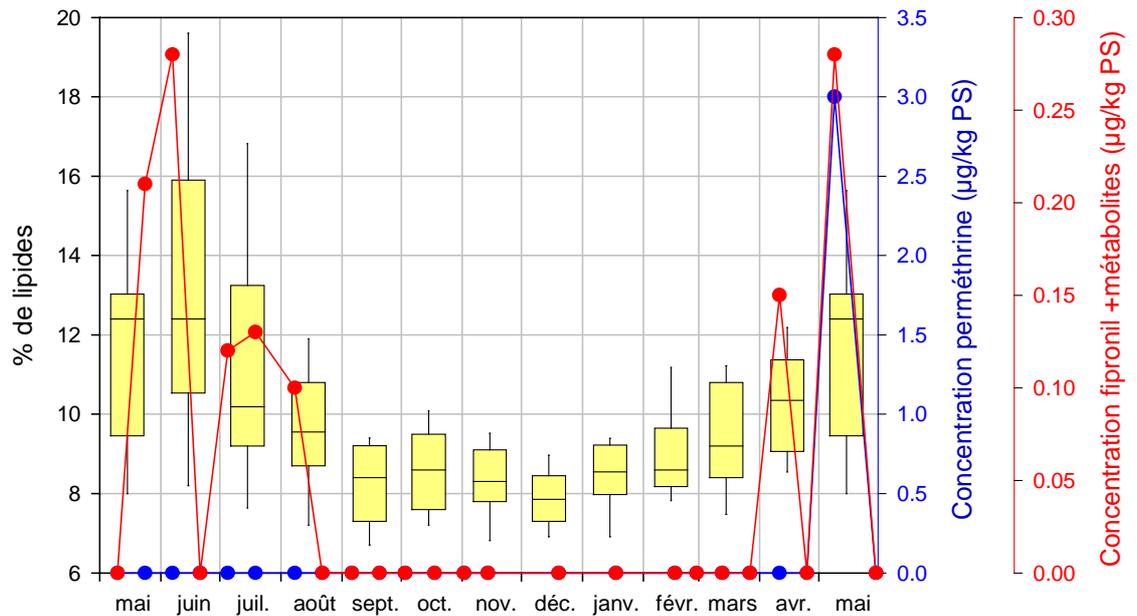


Figure 22 : Teneurs en lipides dans les huîtres du point "Jacquets" entre 1986 et 1996 (Manaud *et al.*, 1997) et concentrations de perméthrine et de fipronil + métabolites dans les huîtres des Jacquets entre mai 2005 et mai 2006.

Ce non-dépassement des LMR dans les échantillons récoltés au cours de cette étude ne signifie pas obligatoirement qu'elles ne sont jamais atteintes dans les huîtres du Bassin. En effet, d'après les données de bioaccumulation de la littérature, les teneurs en chlorpyrifos mesurées dans l'eau du Bassin pendant l'été 2003 étaient suffisantes pour contaminer les huîtres à un niveau supérieur à la LMR pour ce composé. D'autre part, le caractère sporadique de la contamination des eaux par certains insecticides et le fait que, d'après la littérature, la contamination et la décontamination des mollusques peuvent être assez rapides, laisse planer un doute sur la généralisation de nos observations, peut-être acquises à une fréquence insuffisante. Enfin, on peut se demander si le niveau de contamination des huîtres élevées (ou simplement stockées) à proximité des rives du Bassin, soumis à des apports urbains et/ou des cours d'eau plus concentrés ne pourrait pas être plus important.

Pour la plupart de ces insecticides, il n'existe pas de certitude sur la responsabilité des traitements anti-termite sur leur occurrence dans le Bassin, étant donné que la plupart d'entre eux peuvent provenir de plusieurs sources.

- Seul le chlorfénapyr (pas d'autres usages sur le Bassin) peut exclusivement provenir de l'usage anti-termite.
- Le chlorpyrifos-éthyl est massivement utilisé dans la lutte anti-termite, mais peut également provenir de sources agricoles.
- Le fipronil est également utilisé dans la lutte anti-termite sur le Bassin. Cet insecticide a également été utilisé à des fins agricoles jusqu'à une date récente.
- La bifenthrine (peu utilisée dans la lutte anti-termite, d'après le CTBA) provient probablement de l'agriculture et des traitements réalisés par les jardiniers communaux.
- La perméthrine (peu utilisée dans la lutte anti-termite, d'après le CTBA) peut également provenir de l'agriculture et du traitement des bois.

- La cyperméthrine (peu utilisée dans la lutte anti-termites, d'après le CTBA) peut également provenir de l'agriculture et des traitements des jardiniers amateurs.

Il faut souligner qu'il aurait également convenu de s'intéresser aux autres insecticides (non certifiés CTB-P+) potentiellement utilisés par les entreprises impliquées dans le détermitage : endosulfan, malathion et thiamethoxame. Cette information nous est parvenue trop tard pour inclure ces insecticides dans les listes des substances recherchées.

Par ailleurs, selon une information récente provenant du CTBA, il semblerait que dans le domaine du traitement anti-termites des constructions, des quantités très importantes de produits anti-termites ont été / sont utilisées par les maçons. Ces produits ne sont pas certifiés et le CTBA ne dispose pas d'une vision précise de leur nature et des quantités utilisées. Les insecticides utilisés sont très probablement : lindane, chlorpyrifos, perméthrine, cyperméthrine, endosulfan, (malathion).

Du point de vue des usages anti-termites des insecticides ciblés dans cette étude, la situation devrait s'arranger significativement à partir du 1^{er} décembre 2007, grâce à l'application du second décret de la loi termites qui rendra obligatoire, en pré-construction, l'utilisation de techniques de protection autres que celles nécessitant l'épandage d'insecticides dans les sols. Même si ces techniques d'épandage ne sont pas interdites, il est peu probable que les entreprises réalisent un double traitement avant construction. Cette mesure pourra être renforcée par une interdiction de l'épandage sur les communes riveraines du Bassin d'Arcachon (P. Capdeville – SIBA, comm. pers.).

Le suivi des teneurs en chlorpyrifos dans les eaux sera entrepris à partir de 2008 dans le cadre de la DCE. Ces résultats permettront de juger de l'efficacité de ce décret sur la contamination des eaux du Bassin par cette molécule.

Néanmoins, on peut s'interroger sur les concentrations futures des autres substances insecticides mises en évidence dans cette étude et qui ne sont pas prises en compte dans la DCE, notamment la bifenthrine et le fipronil, mais également toutes celles qui n'ont pas été recherchées en 2005-2006.

4. Résultats concernant les herbicides

4.1. Teneurs mesurées

Tous les herbicides recherchés (6 molécules) ont été détectés dans les échantillons, comme indiqué dans le tableau suivant.

Station	Matrice	Molécule	Occurrence	Concentration maximale
Comprian	eau	Diuron	24 %	10 ng/l
		Terbuthylazine	2 %	6,3 ng/l
		Métolachlore	14 %	5,8 ng/l
Alachlore		6 %	5,5 ng/l	
Irgarol		10 %	66 ng/l	
	sédiment			
	huîtres	Diuron Métolachlore	17 % détecté 6 fois	1,5 µg/kg PS < seuil
Jacquets	eau	Diuron	56 %	32 ng/l
		Métolachlore	24 %	5,8 ng/l
		Alachlore	36 %	18 ng/l
Irgarol		16 %	56 ng/l	
	sédiment			
	huîtres	DET Métolachlore	8 % et détecté 1 fois 4 % et détecté 1 fois	1,5 µg/kg PS < seuil 1,2 µg/kg PS < seuil
Ruisseau du Bourg	eau	Diuron Métolachlore Oxadiazon	95 % 68 % 11 %	42 ng/l 330 ng/l 23 ng/l
Eyre	eau	Diuron Métolachlore Alachlore	14 % 59 % 32 %	11 ng/l 52 ng/l 43 ng/l
Berle de Cassy	eau	Diuron Métolachlore Irgarol	16 % 5 % 5 %	8,6 ng/l 260 ng/l 23 ng/l
Ruisseau du Bety	eau	Diuron Alachlore Oxadiazon	47 % 5 % 10 %	31 ng/l 68 ng/l 16 ng/l

Tableau 2 : Occurrences (% d'échantillons dans lesquels les molécules présentent une concentration supérieure à la limite de quantification) et concentrations maximales des molécules à propriété herbicide dans les différentes matrices entre mai 2005 et décembre 2006.

4.2. Diuron

4.2.1. Propriétés

Généralités

Le diuron est une substance moyennement soluble ($S = 35 \text{ mg/l}$ à 20°C), se retrouvant très majoritairement dans l'eau ($K_{OC} = 480$) et légèrement bioaccumulable ($\log Kow = 2,77-2,85$).

Dégradation

Selon Haynes *et al.* (2000), le temps de dégradation du diuron dans l'eau de mer serait plus long que celui de l'atrazine, sa demi-vie dans atteignant environ 120 jours. Cette lenteur de la dégradation en eau de mer est confirmée par les travaux de Thomas *et al.* (2002), qui n'observent aucune disparition du diuron en 42 jours d'expérience. Selon ces auteurs, les principaux produits de dégradation du diuron (DCPMU et DCPU) se dégraderaient plus rapidement, avec une demi-vie atteignant respectivement 33 et 50 jours. L'étude de Thomas *et al.* (2003) montre que la dégradation du diuron dans un sédiment placé en conditions anaérobies est beaucoup plus rapide (temps de demi-vie = 14 jours).

Bioaccumulation

Le potentiel de bioconcentration du diuron peut être considéré comme faible à modéré au vu des valeurs de BCF de 3 à 74 déterminées dans la carpe (*Cyprinus carpio*) exposée 6 semaines au diuron (Toxnet1).

On ne dispose pas de données sur la bioaccumulation du diuron dans les huîtres, en dépit de la fréquence de ce produit dans les zones côtières, mais chez le mollusque *Physa sp.*, une valeur de BCF de 159 a été calculée (Isensee, 1976 - PAN database).

Les teneurs mesurées dans les huîtres et dans l'eau de la station Comprian à la fin de l'été et au début de l'automne 2005 permettent de proposer une valeur de BAF pour ce composé, en retenant les concentrations maximales mesurées dans les deux compartiments à cette époque de l'année, soit 10 ng/l pour l'eau et $1,5 \text{ } \mu\text{g/Kg PS}$ de chair (= $0,27 \text{ } \mu\text{g/kg PH}$ de chair). Le BAF du diuron dans l'huître s'élèverait à 27.

4.2.2. Sources potentielles de diuron dans le Bassin d'Arcachon

Le diuron est un herbicide sélectif très largement utilisé en **agriculture** sur la luzerne, la vigne, les asperges, les lentilles, les poiriers et les pommiers. L'enquête réalisée par Laulhère (2006) ne révèle pas l'usage de ce produit sur les cultures pratiquées sur les bassins versants de la Baie. A cet égard, il faut signaler que l'usage agricole de ce produit a récemment été fortement restreint par la réglementation :

- Les préparations contenant du diuron comme seule substance active ont vu leur vente interdite après septembre 2002 et leur utilisation interdite après septembre 2003 (sauf pour le désherbage des lentilles, cannes à sucre, bananes et ananas) ;
- L'usage des préparations associant le diuron a été, à partir de mars 2002, limité à 1500 g par hectare et par an.

D'après l'enquête de Laulhère (2006), le diuron ne serait pas utilisé par les **jardiniers communaux** ni les gestionnaires des **golfs**. Cet auteur n'a pas pu recueillir d'information sur l'usage de ce produit par les **jardiniers amateurs**.

Selon la même enquête, le diuron serait par contre, largement utilisé pour le **désherbage des voies de la SNCF**, ce composé représentant 23 % (soit 70 Kg) de la masse d'herbicides utilisés à cet effet sur les bassins versants.

Enfin, le diuron est l'une des molécules utilisées dans la formulation des **peintures antisalissures**. Les enquêtes réalisées entre 1997 et 1999 (Auby et Maurer, 2004) ont permis de calculer la quantité de diuron utilisée annuellement à cet usage, s'élevant à 187 kg au maximum.

4.2.3. Niveaux de présence du diuron dans le Bassin d'Arcachon

- Dans les deux cours d'eau traversant des zones urbaines (Ruisseaux du Bourg et du Bétey), le diuron est observé pendant toute la période d'étude (septembre 2005-mai 2006), à une concentration maximale de 41 ng/l. Dans les deux autres cours d'eau, le diuron est beaucoup moins fréquent et présente des concentrations beaucoup plus faibles (au maximum 10 ng/l).

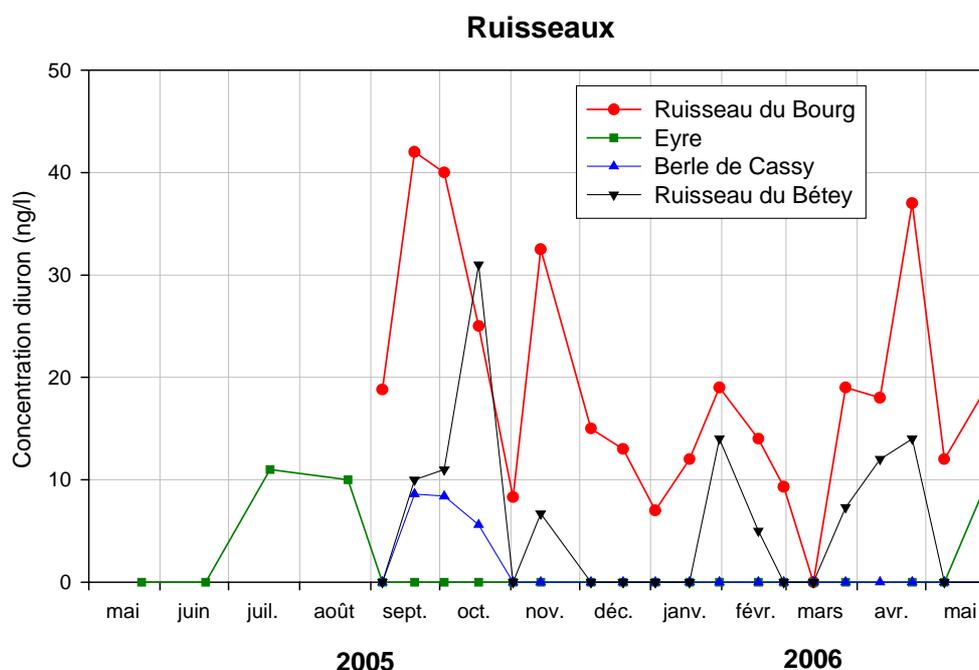


Figure 23 : Concentrations du diuron dans l'eau des ruisseaux.

- Le diuron est mis en évidence dans les eaux du Bassin aux mêmes périodes dans les deux stations : présence permanente de mai à octobre 2005, pics sporadiques en décembre 2005 et en mai 2006. Les concentrations mesurées sont généralement assez faibles (de l'ordre de 5 ng/l), la teneur maximale atteignant 32 ng/l en décembre aux Jacquets.

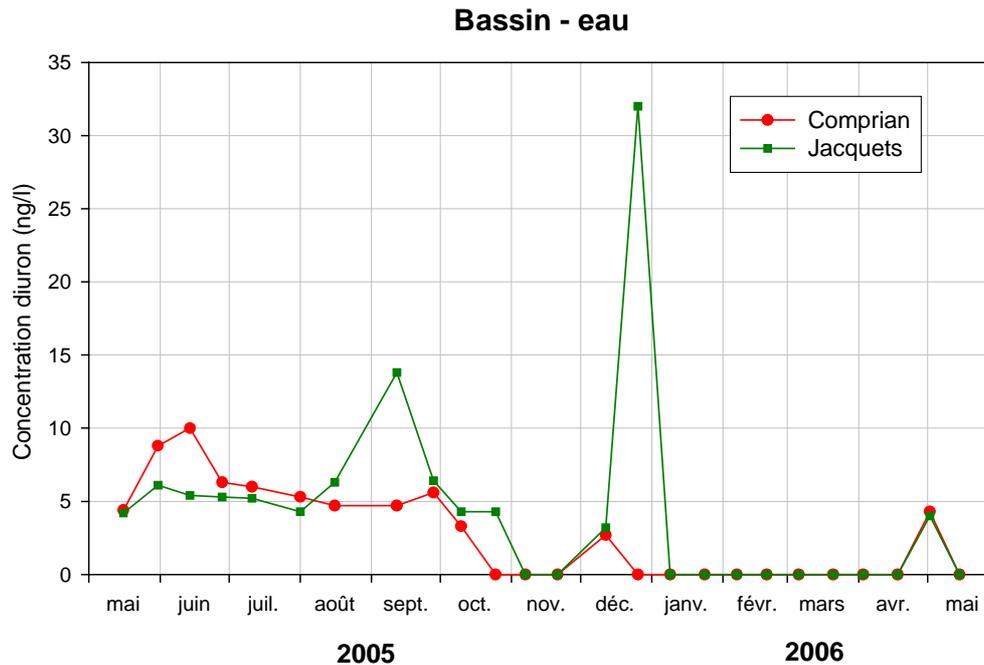


Figure 24 : Concentrations du diuron dans l'eau du Bassin d'Arcachon.

- Le diuron n'a jamais été détecté dans les sédiments.
- En dépit du fait que les concentrations dans les eaux du Bassin à marée haute de faible coefficient soient similaires dans les deux stations, seules les huîtres de Comprian ont accumulé du diuron entre les mois d'août et d'octobre 2005. Ce phénomène indique peut être que les concentrations en diuron dans les eaux à d'autres situations de marée sont plus élevées à Comprian qu'aux Jacquets.

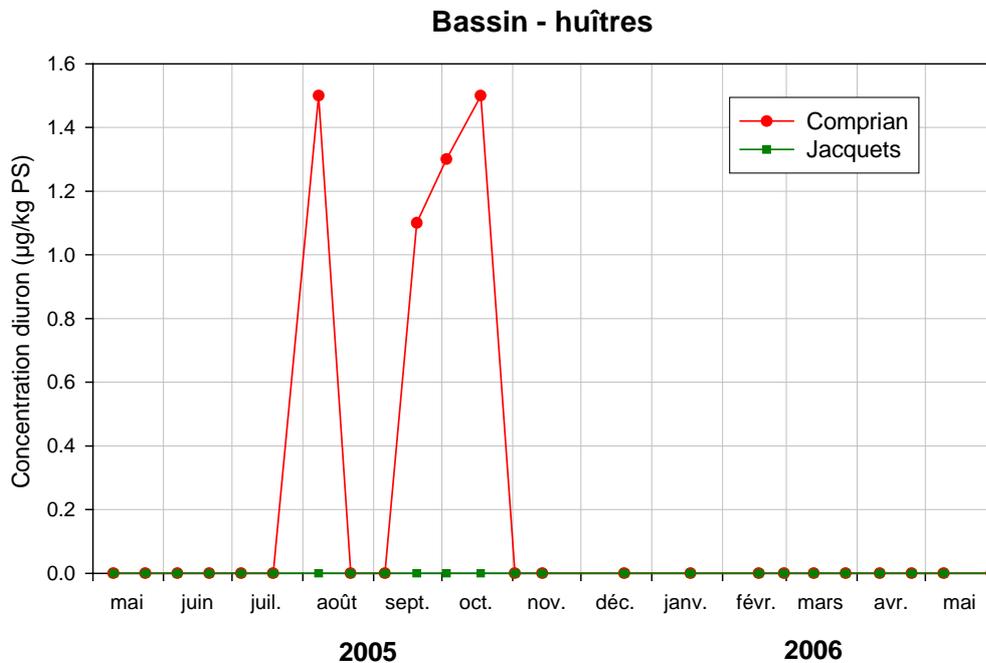


Figure 25 : Concentrations du diuron dans les huîtres.

Par rapport à certains étés précédents (2000 notamment), les concentrations en diuron dans les eaux du Bassin semblent avoir diminué, sans doute en raison des restrictions de son usage agricole.

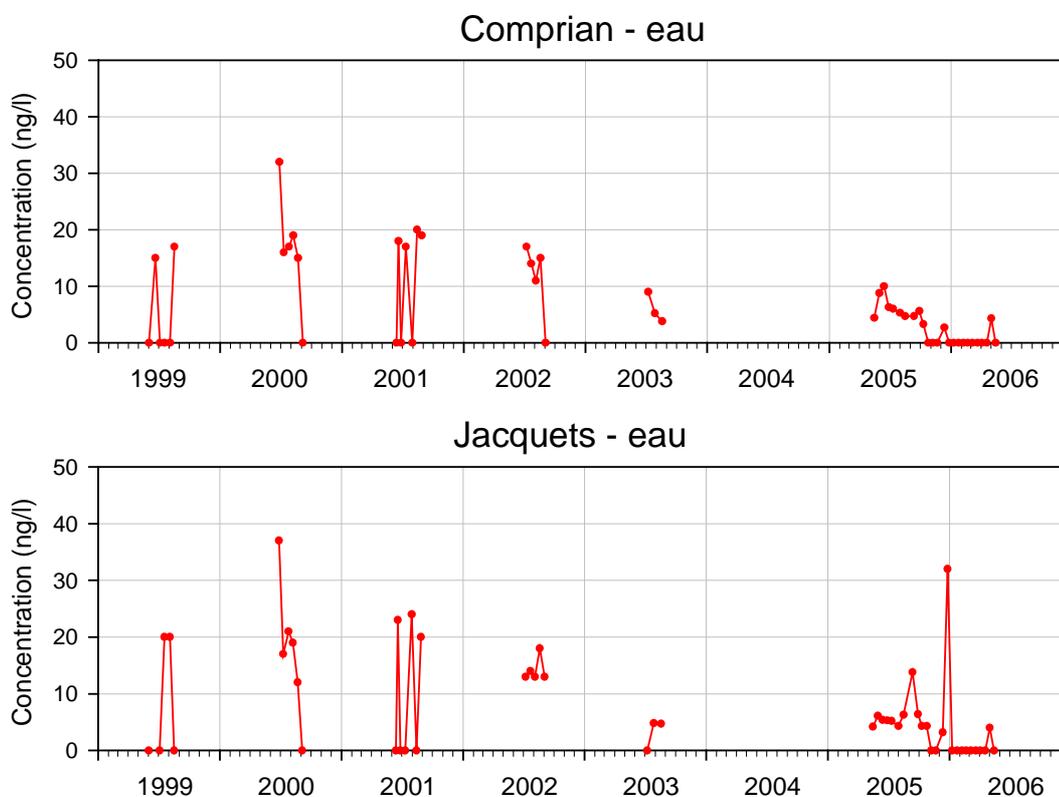


Figure 26 : Concentrations en diuron dans l'eau aux stations Comprian et Jacquets entre 1999 et 2006.

4.2.4. Ecotoxicité vis à vis des organismes aquatiques

Crustacés et mollusques

Par rapport aux insecticides présentés au chapitre 3, les herbicides cités dans ce chapitre sont beaucoup moins toxiques pour les crustacés et les mollusques.

Pour le diuron, les seuils suivants sont rapportés dans la littérature.

- *Daphnia magna* - CE50 : 1,4 mg/l - Durée d'exposition : 48 heures (Du Pont De Nemours France, Base AGRITOX)
- *Daphnia sp* - NOEC : 1 mg/l - Durée d'exposition : 21 jours (Du Pont De Nemours France, Base AGRITOX)
- *Americamysis bahia* – LC50 : 1,1 mg/l - Durée d'exposition : 96 heures (U.S. EPA, 2000 - PAN Database)
- *Crassostrea virginica* – EC50 : 1,8 mg/l - Durée d'exposition : 96 heures – (Butler, 1964 - PAN Database)

Végétaux

Cet herbicide s'avère plus toxique pour les microalgues que pour les invertébrés, comme l'indiquent par exemple les résultats d'Arzul *et al.* (2006), sur le taux de croissance de la microalgue marine *Chaetoceros gracilis* :

NOEC = 2 µg/l EC50 = 9,9 µg/l.

D'après Arzul et Durand (1999), la production primaire de cette même espèce serait affectée par des concentrations en diuron beaucoup plus faibles et cet effet négatif serait plus important lorsque les microalgues sont cultivées dans des conditions de pauvreté en éléments nutritifs (situation observée pendant l'été). En effet, la plus faible concentration testée par ces auteurs (25 ng/l) provoquent une inhibition de 37 % de la production primaire chez les algues testées en conditions nutritives optimales et de 88 % dans un milieu pauvre en nutriment. Toutefois, Sauren *et al.* (2005) ont mis en évidence une capacité d'adaptation de *Chaetoceros gracilis* au diuron, cette espèce présentant des EC50 plus élevées quand elle a précédemment été élevée en présence de ce composé.

Il faut souligner que différentes études ont montré que le diuron présente une toxicité pour les microalgues plus élevée que l'atrazine et la simazine (Arsalane *et al.*, 1993 ; El Jay *et al.*, 1997 ; Arzul et Durand, 1999).

Les effets du diuron sur la grande zostère (*Zostera marina*) ont été étudiés par Chesworth *et al.* (2004). Ces auteurs mettent en évidence une réduction de la photosynthèse et de la croissance à partir de teneurs en diuron dans l'eau s'élevant respectivement à 1 µg/l et 5 µg/l.

4.2.5. Appréciation des risques pour le milieu et pour l'homme

D'un point de vue environnemental : les concentrations en diuron mesurées dans les eaux du Bassin au cours de cette étude ne semblent pas susceptibles d'avoir un impact sur les populations de crustacés, de mollusques et de microalgues.

La PNEC⁹ du diuron a été évaluée à 186 ng/l. Les concentrations (PEC) mesurées sur la période 2005-2006 sont comprises entre 9 et 42 ng/l. Le risque, quantifié par le rapport PEC/PNEC, est donc inférieur à 1 sur l'ensemble des stations contrôlées. On peut alors conclure à une absence de risque environnemental pour cette molécule sur les périodes de suivi.

Comme le chlorpyrifos et le lindane, le diuron est listé parmi les 33 Substances Prioritaires concernées par la Directive Européenne Cadre sur l'Eau (Annexe 4). Les propositions actuelles soumises à l'Union Européenne font état d'une **NQE=200 ng/l pour le diuron**. Conformément à la définition de la NQE, le dépassement de cette valeur peut induire un risque environnemental et sanitaire. Aucune des mesures réalisées lors de la période de suivi 2005-2006 ne dépasse cette valeur.

D'un point de vue sanitaire : Les teneurs maximales en diuron dans les huîtres mesurées au cours de cette étude atteignent au maximum 1,5 µg/kg PS (soit 0,27 µg/Kg PH¹⁰).

⁹ Voir définition chapitre 3.2.5.

¹⁰ En considérant que le poids sec de la chair d'huître représente en moyenne 18 % du poids total.

Sur le plan de la santé humaine, le diuron est classé carcinogène de classe 3, c'est à dire substance préoccupante pour l'homme en raison de ses propriétés mutagènes. La DJA (ADI) du diuron est de 7 µg/kg¹¹, ce qui représente un apport quotidien maximal de 49 µg jour⁻¹ pour un adulte de 70 kg. L'équivalent de cette valeur maximale, serait atteint par la consommation de 48,70 kg de chair d'huître, ce qui n'est pas réaliste. Dans les conditions de contamination les plus fortes, il n'y a pas de risque avéré lié à cette molécule pour la santé humaine.

De même que pour le chlorpyrifos, le diuron va faire l'objet d'un contrôle de surveillance sur l'ensemble des masses d'eau européennes, y compris les eaux marines.

4.3. Irgarol 1051

4.3.1. Propriétés

Généralités

L'irgarol est une molécule algicide de la famille des triazines. Il présente une solubilité moyenne (S = 9 mg/l). Son Log K_{OC} élevé (1,9) indique qu'il a tendance à se fixer sur les particules et il présente une tendance moyenne à la bioaccumulation (log K_{ow} = 2,8–3,95).

Dégradation

L'irgarol est caractérisé par une dégradation très lente, aussi bien par les processus abiotiques (photolyse, hydrolyse) que biotiques.

Dans l'eau de mer, son temps de demi-vie est compris entre 201 (Hall *et al.*, 1999) et 350 jours (Thomas *et al.*, 2002). Sa dégradation est encore plus lente en conditions anoxiques (Thomas *et al.*, 2003 ; KEMI, 1992a).

Le principal produit de dégradation de l'irgarol, GS26575, a récemment été mis en évidence dans les eaux côtières japonaises (Okamura *et al.*, 2000). Dans les sites étudiés par ces auteurs, ce composé présente des concentrations généralement plus élevées que celles du produit initial. Par contre, dans les eaux côtières anglaises échantillonnées par Thomas *et al.* (2002), l'irgarol présente des concentrations plus élevées que son métabolite.

Bioaccumulation

L'irgarol 1051 s'accumule modérément dans les poissons. Le BCF, après 28 jours d'exposition dans le crapet arlequin (*Lepomis macrochirus*), est de 160 et après 14 jours de phase de dépuración, le poisson a éliminé 85 % de l'irgarol 1051 présent dans la totalité des tissus (KEMI, 1992a). Les BCFs dans le méné tête-de-mouton (*Cyprinodon variegatus*) exposé pendant 35 jours à des concentrations de 36 et 3,6 µg/L sont de 240 et 250 respectivement. Pendant la phase de dépuración, 50 % de l'irgarol 1051 accumulé sont éliminés de la totalité des tissus en moins de 3 jours (KEMI, 1992b).

On ne dispose pas de données de bioaccumulation de l'irgarol 1051 dans les huîtres.

¹¹ EQS, Substance Data Sheet : (13) diuron. Final Version 15 01 2005.

4.3.2. Sources potentielles d'irgarol dans le Bassin d'Arcachon

L'irgarol est un des composants utilisés dans la composition de certaines peintures pour les murs extérieurs. En outre, c'est un des pesticides utilisé en remplacement du tributylétain dans les peintures antisalissures. A priori, cet usage constitue la principale source d'irgarol 1051 dans le Bassin d'Arcachon. Les enquêtes réalisées entre 1997 et 1999 (Auby et Maurer, 2004) ont permis de calculer la quantité d'irgarol 1051 utilisée annuellement à cet usage, s'élevant à 30 kg au maximum.

4.3.3. Ecotoxicité vis à vis des organismes *aquatiques*

Comme le diuron, l'irgarol s'avère beaucoup plus toxique pour les microalgues que pour les mollusques et les crustacés marins.

Crustacés et Mollusques

- *Americanomysis bahia* – LC50 : 400 µg/l - Durée d'exposition : 96 heures (U.S. EPA, 2000 - PAN Database)
- *Crassostrea virginica* (test embryo-larvaire) – EC50 : 3,2 mg/l - Durée d'exposition : 48 heures (U.S. EPA, 2000 - PAN Database)

Végétaux

Les travaux récents réalisés par Nyström *et al.* (2002) sur des communautés phytoplanctoniques du lac Léman font apparaître une toxicité très importante de l'irgarol : NOEC compris entre 8 et 25 ng/l, EC50 compris entre 440 et 650 ng/l pour les mesures de toxicité à court terme. Ces auteurs ont également réalisé des suivis de la toxicité à long terme, qui montrent un effet de l'irgarol sur la structure du peuplement phytoplanctonique à partir d'une concentration de 7,6 ng/l mais s'accroissant considérablement à partir de 126 ng/l, provoquant un remplacement des chlorophycées par les cryptophycées.

Zamora-Ley *et al.* (2006) ont également mis en évidence une forte résistance des cryptophycées à l'irgarol.

La forte toxicité de l'irgarol sur les microalgues marines a récemment été confirmée par les résultats des expériences de Sauren *et al.* (2005) sur la production primaire de *Chaetoceros gracilis*. Ces auteurs mesurent en effet une NOEC inférieure à la plus faible concentration testée (1 ng/l) et une EC50 égale à 0,34 µg/l.

De plus, contrairement au cas du diuron, *Chaetoceros gracilis* ne s'adapterait pas à la présence d'irgarol dans le milieu (Sauren *et al.*, 2005).

La macroalgue *Enteromorpha intestinalis* est très sensible en terme de seuil d'inhibition (effet inhibiteur à partir de 22 ng/l) mais son EC50 (2500 ng/l) est plus élevé que pour les microalgues (Scarlett *et al.*, 1997).

La grande zostère *Zostera marina* présente une photosynthèse réduite à partir d'une concentration en irgarol égale à 180 ng/l et sa EC50 (après 36 jours d'exposition) s'élève à 200 ng/l (Scarlett *et al.*, 1999). Par ailleurs, ces auteurs mettent l'accent sur la tendance de l'irgarol à s'accumuler dans les tissus des zostères. Ainsi, après deux jours d'exposition, les zostères contiennent à peu près 300 fois (par rapport à leur poids sec) la concentration en irgarol de l'eau dans laquelle elles sont cultivées. Dans le milieu naturel (sud de l'Angleterre et côte est de l'Australie), ces auteurs ont mesuré des concentrations élevées d'irgarol dans les herbiers de zostères.

Le principal produit de dégradation de l'irgarol 1051 serait environ 12 fois moins toxique pour *Selenastrum capricornutum* (microalgue d'eau douce) que l'irgarol. Il serait néanmoins plus toxique que l'atrazine (Okamura *et al.*, 2000).

4.3.4. Niveaux de présence de l'irgarol dans le Bassin d'Arcachon : appréciation des risques pour le milieu et pour l'homme

- L'irgarol a été observé à une seule occasion dans les des cours d'eau (Berle de Cassy, mars 2006), à une concentration de 23 ng/l.

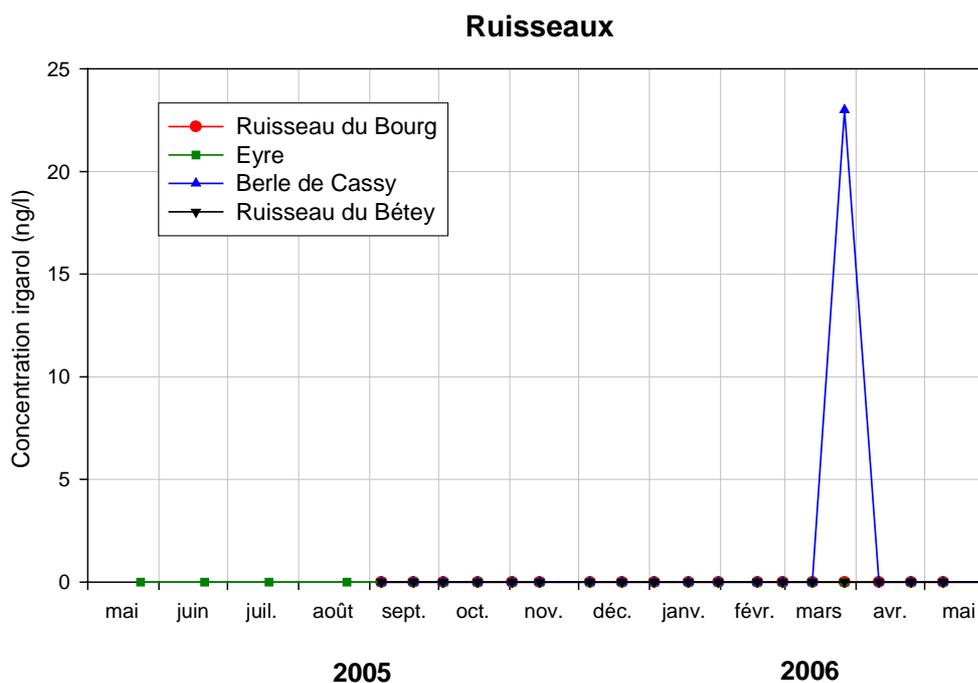


Figure 27 : Concentrations de l'irgarol dans l'eau des ruisseaux.

- Ce composé a été mis en évidence dans l'eau des deux stations du Bassin (Jacquets et Comprian) pendant tout l'été 2005, de juin à septembre, à des concentrations un peu plus élevées à Comprian (maximum 66 ng/l) qu'aux Jacquets (maximum 56 ng/l). Cette apparition estivale s'explique par l'usage sans doute exclusivement nautique de ce produit. D'autre part, sa forte résistance à la dégradation explique sa persistance dans les eaux pendant tout l'été.

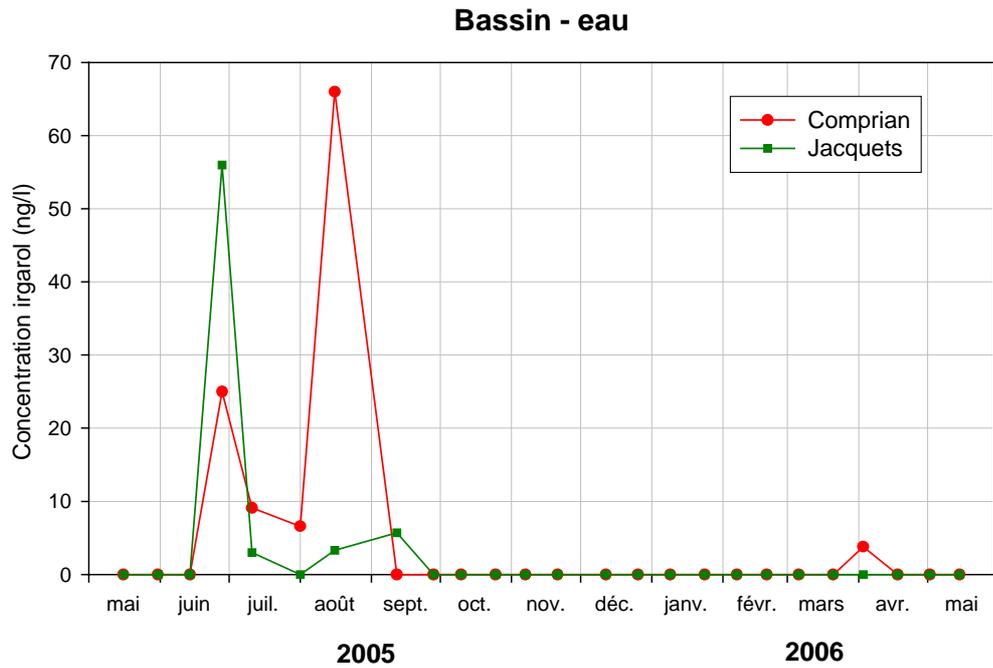


Figure 28 : Concentrations de l'irgarol dans l'eau du Bassin d'Arcachon.

Les concentrations estivales en irgarol dans les eaux de la Baie semblent avoir augmenté par rapport aux années précédentes (Figure 29).

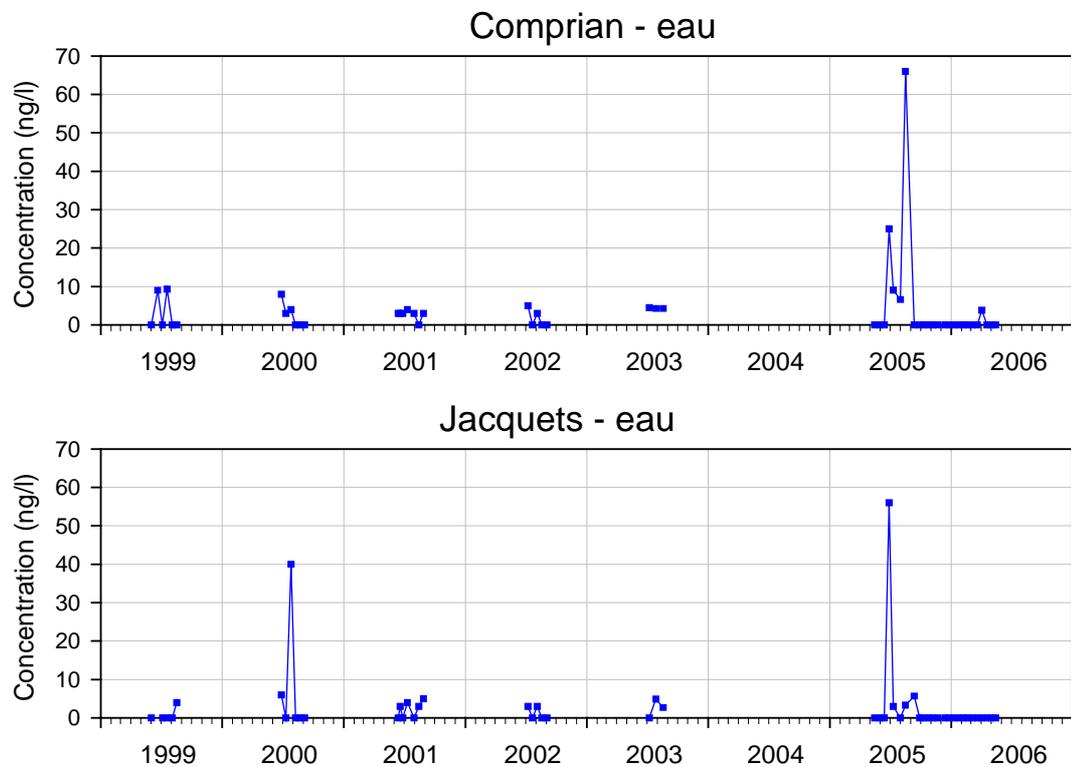


Figure 29 : Concentrations en irgarol dans l'eau aux stations Jacquets et Comprian entre 1999 et 2006.

- Ce contaminant n'a jamais été mis en évidence dans les sédiments et les huîtres du Bassin.

4.3.5. Appréciation des risques pour le milieu et pour l'homme

D'un point de vue environnemental, en raison de son écotoxicité importante pour les microalgues, les teneurs en irgarol mesurées dans le Bassin sont assez élevées pour poser un problème vis à vis du phytoplancton. Cet impact s'exerce à l'échelle des populations et de la composition des peuplements, en excluant ou en limitant les espèces les plus sensibles et en favorisant les groupes les moins sensibles. Il faut notamment se poser la question de l'effet de ce composé sur les abondances d'espèces nanoplanctoniques servant de nourriture aux larves d'huîtres pendant l'été. On peut également s'interroger sur l'impact de ce produit sur les herbiers de zostères, au moins du point de vue de l'accumulation d'irgarol dans leurs tissus.

Concernant les normes et les seuils réglementaires, il n'existe pas de valeurs pour l'Irgarol qui aient fait l'objet d'un consensus. Dans le cadre de la Directive Européenne sur les Biocides, cette molécule est en phase d'évaluation par des groupes d'experts européens.

D'un point de vue sanitaire, l'irgarol ne semble pas poser de problème dans le Bassin d'Arcachon, au moins en ce qui concerne les huîtres, puisque cette étude n'a pas permis de mettre en évidence une accumulation de ce produit dans les mollusques.

4.4. S-métolachlore

4.4.1. Propriétés

Généralités

Le S-métolachlore est un herbicide appartenant à la famille des chloroacétamides. Il est très soluble (S = 480 mg/l), a tendance à se retrouver facilement dans l'eau (KOC = 110-369) et il est bioaccumulable (log Kow = 3,05).

Dégradation

Le S-métolachlore présente une forte stabilité par rapport à l'hydrolyse. Dans l'eau, il est relativement photostable, avec une demi-vie de 75 jours.

La littérature ne contient pas de données sur la dégradation de cette substance en eau de mer.

Ses principaux métabolites sont le CGA41507 et le CGA 51202.

Bio accumulation

La littérature contient peu de données sur la bioaccumulation du métolachlore dans les animaux aquatiques. La seule valeur de BCF disponible concerne le crapet arlequin (*Lepomis macrochirus*) et s'élève à 68,8 (Union européenne, base AGRITOX).

4.4.2. Sources potentielles du S-métolachlore dans le Bassin d'Arcachon

A priori, la principale source de S-métolachlore dans le Bassin est d'origine agricole. Ce désherbant sélectif est utilisé sur de nombreuses cultures de céréales, dont le maïs et les haricots. Sur le maïs, ce produit serait utilisé en pré-semis et en post-levée, c'est à dire entre fin mars et mai.

Alors qu'il n'est pas homologué pour ces usages, le métolachlore pourrait également être utilisé comme désherbant total ou comme débroussaillant (en bordure de parcelle agricole ou dans les fossés), en substitution aux triazines récemment retirées d'homologation (F. Delmas – CEMAGREF, comm. pers.).

Une étude post-homologation du S-métolachlore est en cours, avec deux objectifs : la détermination de la pertinence des métabolites, et les retraits d'usage si nécessaire.

4.4.3. Niveaux de présence du S-métolachlore dans le Bassin d'Arcachon

- Entre décembre 2005 et mai 2006, le S-métolachlore a été observé en permanence dans l'Eyre et le ruisseau du Bourg, à des concentrations parfois assez élevées (330 ng/l) dans ce dernier. Dans la Berle de Cassy, il est apparu de manière très sporadique et n'a jamais été mis en évidence dans le ruisseau du Bétey.

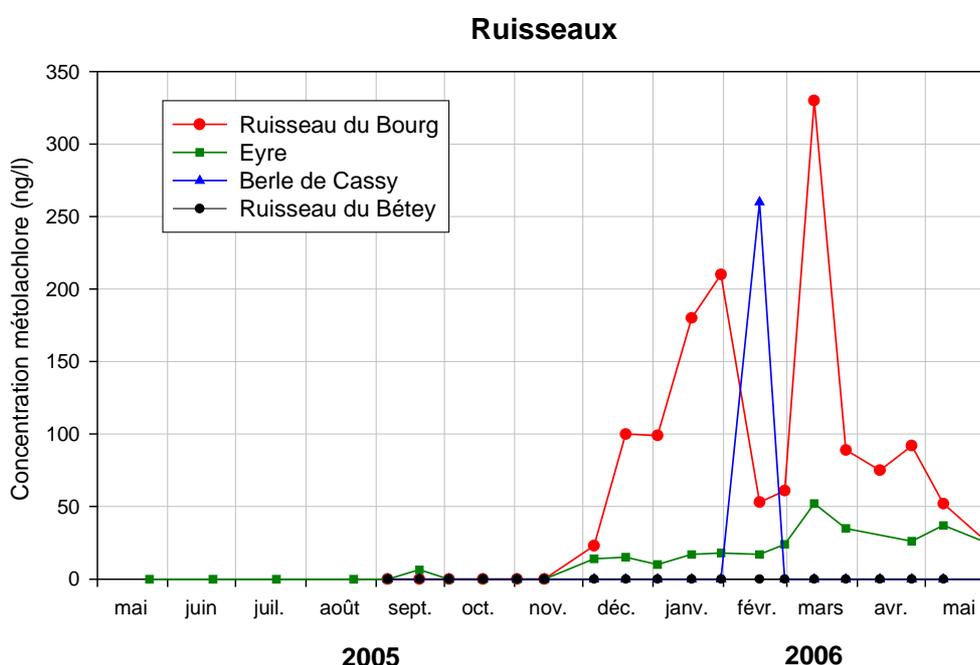


Figure 30 : Concentrations du S-métolachlore dans l'eau des ruisseaux.

A partir du mois de mars, la présence de ce composé, au moins dans l'Eyre, s'explique par son usage agricole en pré-semis et en post levée.

Son apparition plus précoce dans les deux cours d'eau¹², juste après une période de pluie très importante (à partir de mi novembre 2005), reflète peut être son lessivage sur les surfaces où il serait utilisé comme débroussaillant ou désherbant total.

- Dans l'eau des deux sites du Bassin, il est présent à la même époque que dans les cours d'eau, mais à des concentrations beaucoup plus faibles (6 ng/l au maximum).

¹² Phénomène également observé sur le Bassin de la Garonne (F. Delmas – CEMAGREF, comm. pers.).

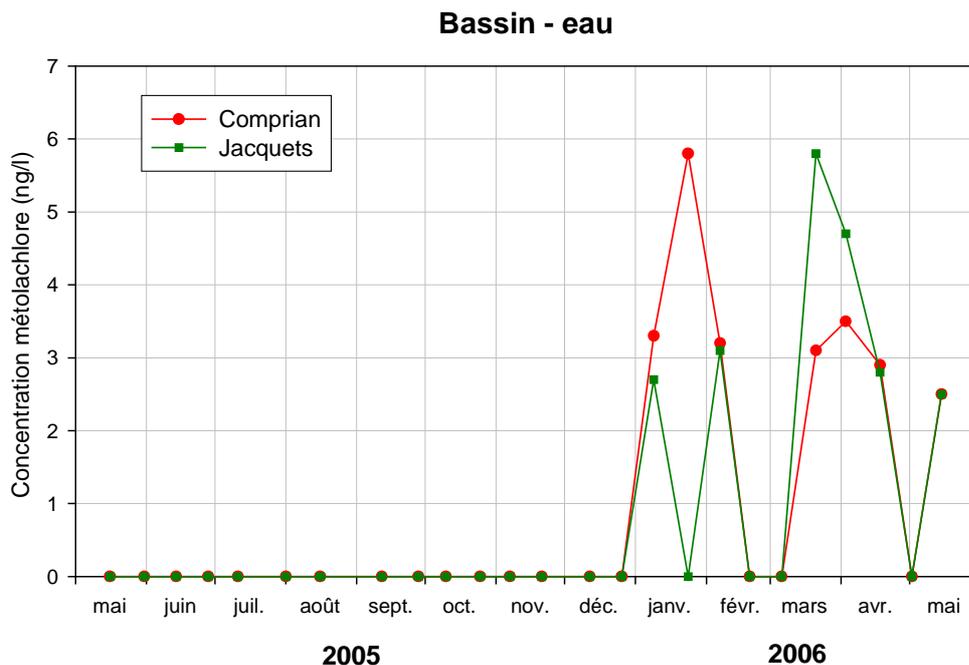


Figure 31 : Concentrations du S-métolachlore dans l'eau du Bassin d'Arcachon.

- Le S-métolachlore n'a jamais été mis en évidence dans les sédiments.
- Sa présence dans les huîtres, à une teneur généralement inférieure à la limite de quantification (sauf à une occasion aux Jacquets), est complètement décalée par rapport à sa mise en évidence dans les eaux du Bassin.

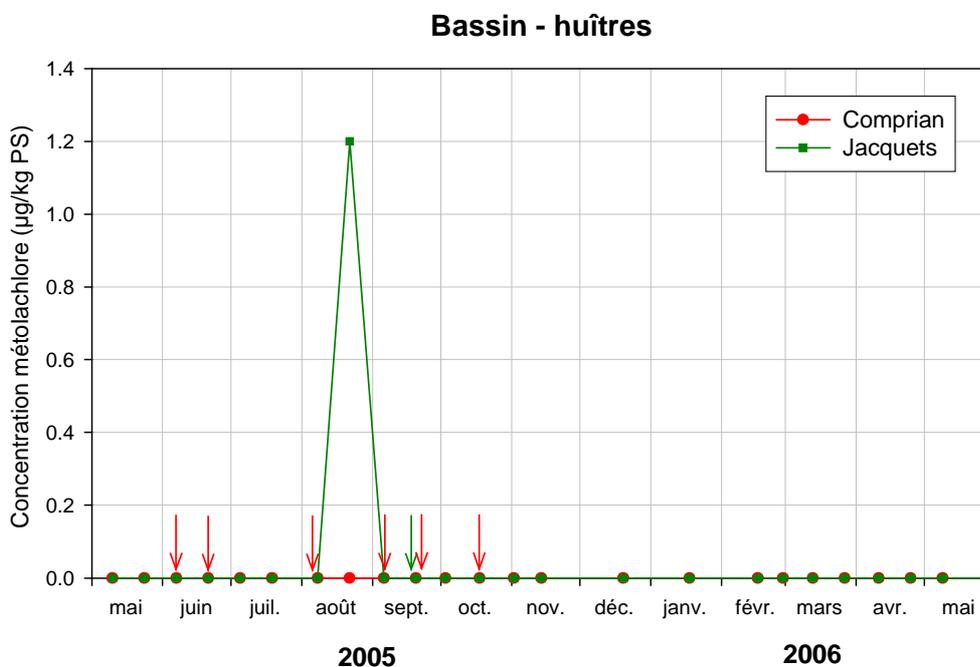


Figure 32 : Concentrations du S-métolachlore dans les huîtres.

4.4.4. Ecotoxicité vis à vis des organismes aquatiques

Comme les herbicides précédents, le S-métolachlore est plus toxique pour les microalgues que pour les crustacés marins. On ne dispose pas de données sur la toxicité de ce composé sur les mollusques.

Crustacés

- *Americamysis bahia* - LOEC : 250 µg/l - Durée d'exposition : 28 jours (OPP Pesticide Ecotoxicity Database)
- *Americamysis bahia* – LC50 : 1,41 mg/l - Durée d'exposition : 96 heures (OPP Pesticide Ecotoxicity Database)
- *Daphnia magna* - CL50 : 26 mg/l - Durée d'exposition : 96 heures (U.S. EPA, 2000 - PAN database)

Microalgues

- *Skeletonema costatum* - CE50 : 110 µg/l - Durée d'exposition : 120 heures (U.S. EPA, 2000 - PAN database)
- *Selenastrum capricornutum* - CE50 : 8 µg/l – Durée d'exposition : 120 heures (U.S. EPA, 2000 - PAN database)

4.4.5. Appréciation des risques pour le milieu et pour l'homme

D'un point de vue environnemental : les très faibles teneurs en S-métolachlore mesurées dans les eaux du Bassin sont inférieures aux seuils d'action sur les microalgues et, *a fortiori*, sur les crustacés et les mollusques.

Le S-métolachlore n'apparaît pas sur la liste des contaminants prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau. Il n'y a pas de consensus actuel sur des valeurs seuils ou des normes de qualité environnementale pour cette molécule.

D'un point de vue sanitaire : Le S-métolachlore a été mis en évidence dans les huîtres des Jacquets à une seule occasion (août 2005). Dans cet échantillon, ce composé présentait une teneur de 1,2 µg/kg PS (soit 0,22 µg/kg PH). Cette teneur est bien inférieure à la LMR minimale fixée pour les végétaux, qui s'élève à 20 µg/kg.

4.5. Alachlore

4.5.1. Propriétés

Généralités

L'alachlore est un herbicide systémique de la famille des chloroacétamides. Il est relativement soluble ($S = 242$ mg/l), se retrouve facilement dans l'eau ($102 < KOC < 150$), et présente une faible tendance à la bioaccumulation ($\log Kow = 2,8$).

Dégradation

Les données sur la dégradation de l'alachlore sont peu nombreuses et controversées. La demi-vie de photolyse varie entre 2,25 heures et 239 jours, selon les références. Ses produits de dégradation sont l'hydroxyalachlore, le norchloralachlore, le 2',6'-diéthylacétanilide, le 2-hydroxy-2',6'-diéthyl-N-méthylacétanilide et un lactame. L'alachlore est stable à pH neutre. Il est relativement peu biodégradable : sa demi-vie de biodégradation a été estimée à 23 jours en eau de rivière.

On ne dispose pas de données sur la dégradation de l'alachlore en eau de mer.

Bioaccumulation

La bioconcentration de l'alachlore dans les poissons est peu importante. Call *et al.* (1983) ont mesuré un BCF égal à 6 chez *Pimephales promelas*. Il n'y a donc pas de risque d'empoisonnement secondaire dans le cas de l'alachlore.

On ne dispose pas de données sur la bioaccumulation de l'alachlore dans l'huître creuse.

4.5.2. Sources potentielles d'alachlore dans le Bassin d'Arcachon

La principale (seule?) source d'alachlore dans le Bassin est l'agriculture. Ce produit est très largement utilisé sur les cultures de maïs.

4.5.3. Niveaux de présence de l'alachlore dans le Bassin d'Arcachon

- L'alachlore n'a qu'exceptionnellement été mis en évidence dans les cours d'eau à bassin versant principalement urbain, alors qu'il a été détecté à toutes les saisons dans l'Eyre, atteignant des concentrations maximales en avril-mai 2006. Ce phénomène confirme l'origine surtout agricole de ce composé.

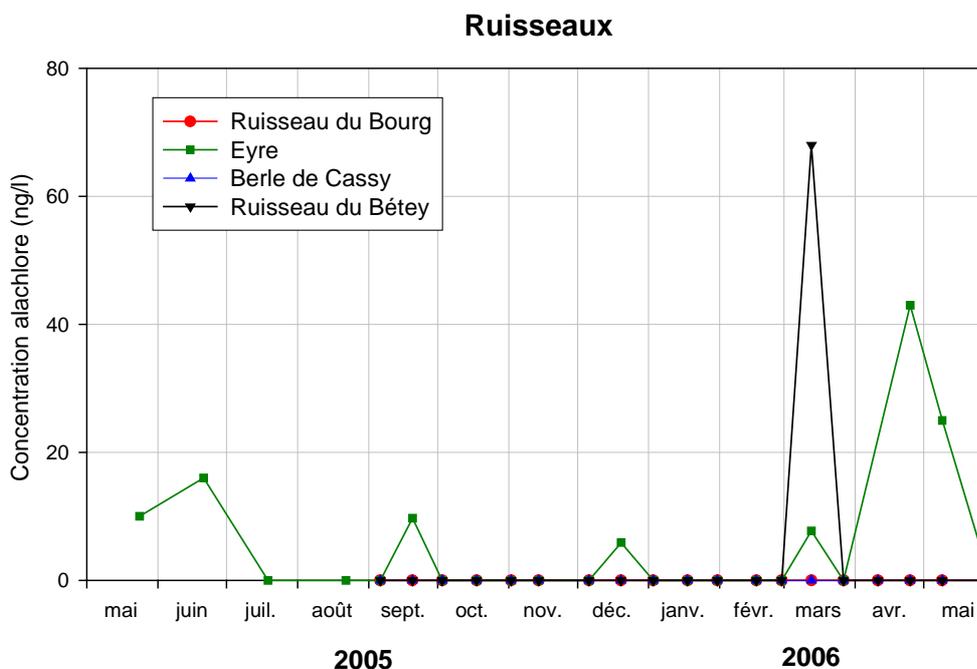


Figure 33 : Concentrations de l'alachlore dans l'eau des ruisseaux.

- De même, dans le Bassin, l'alachlore a été mis en évidence à toutes les saisons, mais à de faibles concentrations (18 ng/l au maximum).

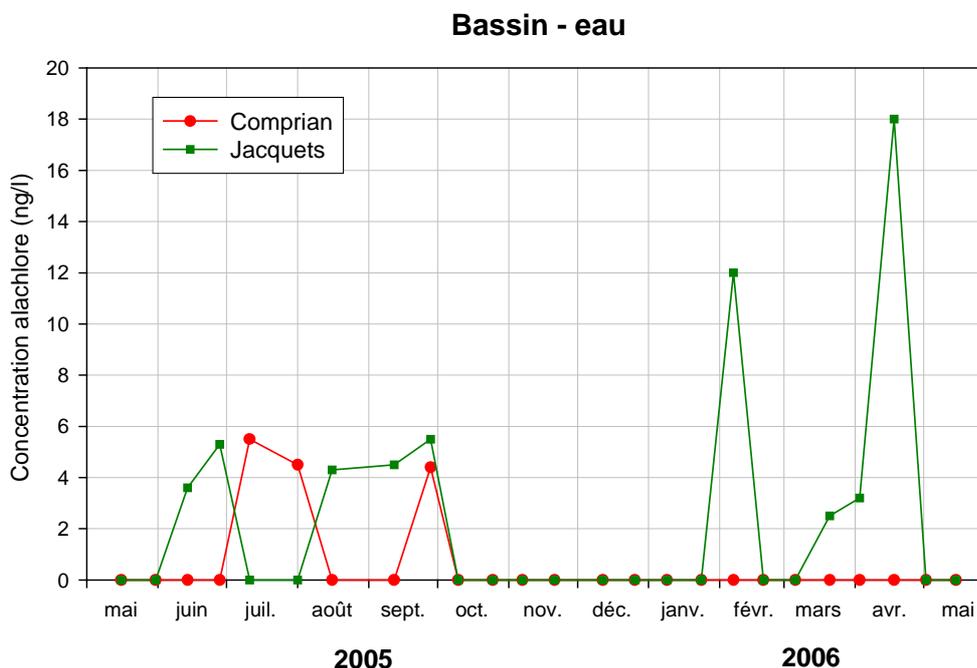


Figure 34 : Concentrations de l'alachlore dans l'eau du Bassin d'Arcachon.

- Ce pesticide n'a jamais été décelé dans les huîtres, ni dans les sédiments.

4.5.4. Ecotoxicité vis à vis des organismes aquatiques

Crustacés

Il semble que la sensibilité de la mysidacée *Americamysis bahia* à l'alachlore n'ait pas fait l'objet d'études.

Les seuils d'action les plus faibles issus de la littérature concernent les jeunes stades (6 à 10 jours) de la crevette marine *Palaemonetes pugio*.

- *Palaemonetes pugio* - NOEC : 3 µg/l – LOEC : 5 µg/l - Durée d'exposition : 96 heures (Wilson, 1997 – PAN Database)

Mollusques

On ne dispose pas de données sur la toxicité de l'alachlore sur les huîtres.

Microalgues

Les travaux d'Arzul et Durand (1999) sur *Chaetoceros gracilis* mettent en évidence une sensibilité (en terme de photosynthèse) à l'alachlore plus faible que vis à vis du diuron et de l'irgarol.

- En milieu nutritif optimal : pas d'inhibition jusqu'à 10 µg/l.
- En milieu nutritif minimal : pas d'inhibition à 25 ng/l, 10 % d'inhibition à 100 ng/l.

Les autres données concernant la sensibilité des microalgues à l'alachlore révèlent également des seuils de toxicité assez élevés.

4.5.5. Appréciation des risques pour le milieu et pour l'homme

D'un point de vue environnemental : les très faibles teneurs enalachlore mesurées dans les eaux du Bassin sont inférieures aux seuils d'action sur les microalgues et, *a fortiori*, sur les crustacés.

La PNEC de l'alachlore a été établie à 350 ng/l.

La concentration maximale enregistrée durant ce suivi est de 68 ng/l. Pour l'ensemble des valeurs mesurées, le risque PEC/PNEC reste inférieur à 1. On peut en conclure qu'il n'y a pas de risque environnemental lié à cette molécule sur la période de temps et les stations suivies lors de cette étude.

L'alachlore est aussi listé parmi les 33 Substances Prioritaires concernées par la Directive Européenne Cadre sur l'Eau (DCE, Annexe 4). La NQE de l'alachlore retenue par les experts européens est fixée à 300 ng /l. Aucune des valeurs ne dépasse cette norme ; en conséquence il n'y a pas de risque environnemental ou sanitaire sur les stations pendant la période de suivi 2005-2006.

D'un point de vue sanitaire : L'absence de détection de lalachlore dans les huîtres échantillonnées s'explique à la fois par les faibles concentrations mesurées dans l'eau et la faible propension de ce composé à la bioaccumulation.

L'alachlore va faire l'objet d'un contrôle de surveillance sur l'ensemble des masses d'eau européennes, y compris les eaux marines.

4.6. Terbutylazine

4.6.1. Propriétés

Généralités

La terbutylazine est un herbicide appartenant à la famille des triazines. Il s'agit d'une molécule peu soluble ($S = 8,5 \text{ mg/l}$), se retrouvant facilement dans l'eau ($K_{OC} = 306$) et légèrement bioaccumulable ($\log Kow = 2,5$).

Dégradation

Le principal produit de dégradation de la terbutylazine est le DET (terbutylazine déséthyl).

D'après les travaux de Navarro *et al.* (2004), cette triazine est plus rémanente en eau douce que l'atrazine (demi-vies : 105 jours pour l'atrazine et 196 jours pour la terbutylazine). En eau de mer, la persistance de ces deux produits est équivalente, avec une demi-vie de 79 jours pour l'atrazine et 76 jours pour la terbutylazine.

Bioaccumulation

La terbutylazine est apparemment peu bioaccumulée par les crustacés et les poissons, comme l'indiquent les valeurs de BCF calculées pour *Daphnia magna* ($BCF = 9,6$ – Schramm *et al.*, 1998 *in* PAN database) et la truite arc en ciel *Oncorhynchus mykiss* ($BCF = 6,2$ à $8,1$ – Tarja *et al.*, 2003).

La bioaccumulation de ce pesticide par les huîtres n'a pas été étudiée.

Par ailleurs, on ne dispose pas de données sur la bioaccumulation de son métabolite, le DET, dans les organismes vivants.

4.6.2. Sources potentielles de terbuthylazine dans le Bassin d'Arcachon

En agriculture, la terbuthylazine était utilisée principalement sur la vigne, le maïs et certains arbres fruitiers. Par ailleurs, elle était utilisée comme désherbant des allées des parcs et trottoirs.

Son usage pour le désherbage de la vigne a été interdit en septembre 2003, avec un délai d'écoulement des stocks jusqu'au 31 décembre 2003 pour la distribution, et jusqu'au 30 juin 2004 pour l'utilisation.

Pour les autres usages, les herbicides contenant de la terbuthylazine ont été interdits à la commercialisation à partir du 30 septembre 2002, et interdits à l'utilisation à partir du 30 juin 2003.

4.6.3. Niveaux de présence de la terbuthylazine dans le Bassin d'Arcachon

- Cet herbicide n'a jamais été détecté dans les cours d'eau échantillonnés au cours de cette étude.
- La terbuthylazine a été détectée à une occasion dans les eaux de la station Comprian, mais à une faible concentration (6,3 ng/l).

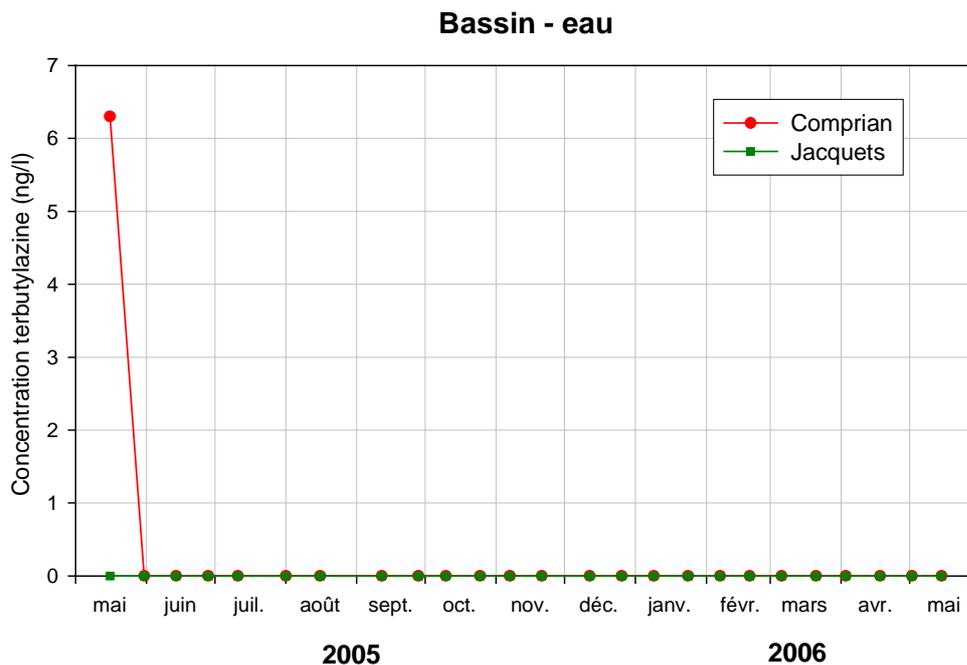


Figure 35 : Concentrations de la terbuthylazine dans l'eau du Bassin d'Arcachon.

- Par ailleurs, son principal métabolite (le DET) a été mis en évidence dans les huîtres des Jacquets en juin et en août 2005, à une concentration maximale de 1,5 µg/kg PS.

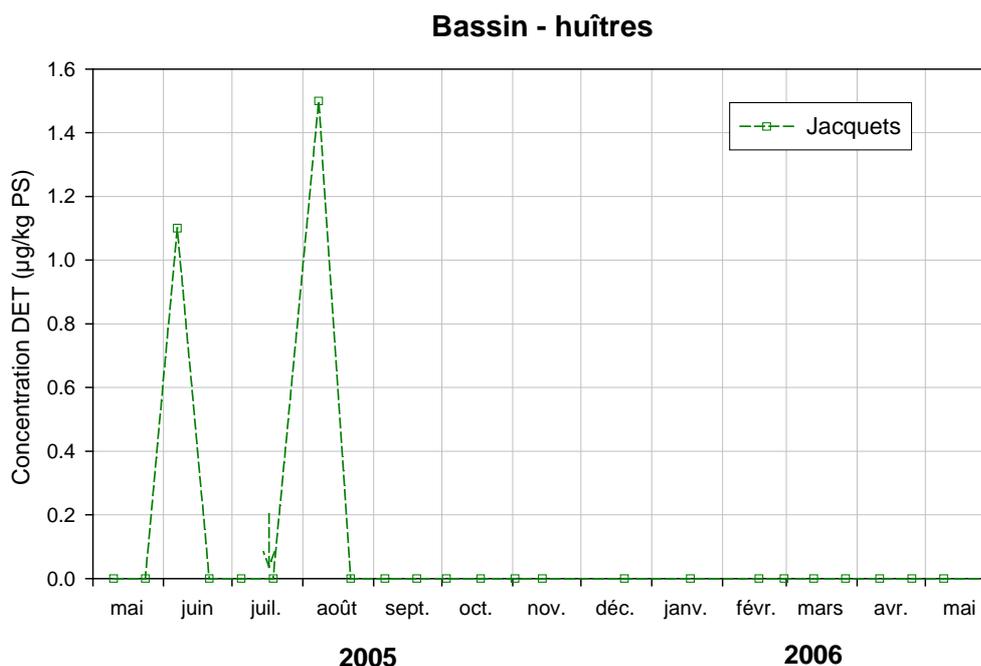


Figure 36 : Concentrations du DET (métabolite de la terbuthylazine) dans les huîtres.

4.6.4. Ecotoxicité vis à vis des organismes aquatiques

La terbuthylazine est plus toxique pour les microalgues que pour les crustacés, comme l'indiquent les valeurs suivantes :

Crustacés

- *Daphnia magna* – EC50 : 5000 µg/l - Durée d'exposition : 24 et 48 heures (Marchini *et al.*, 1988 – PAN Database)

Microalgues

- *Selenastrum capricornutum* – EC50 : 3,20 µg/l - Durée d'exposition : 5 jours (U.S. EPA, 2000– PAN Database)
- *Skeletonema costatum* – EC50 : 31 µg/l - Durée d'exposition : 5 jours (U.S. EPA, 2000– PAN Database)

4.6.5. Appréciation des risques pour le milieu et pour l'homme

D'un point de vue environnemental : la faible occurrence de cette molécule dans les eaux du Bassin et le fait que les teneurs observées soient très inférieures au seuil d'action sur les microalgues laissent à penser que la terbuthylazine ne constitue pas un danger pour ce compartiment dans le Bassin.

D'un point de vue sanitaire : On ne dispose pas de Limite Maximale de Résidus pour le DET. En ce qui concerne la terbuthylazine, la plus faible LMR est égale à 10 µg/kg. Cette valeur est très supérieure à la teneur maximale mesurée dans les huîtres du Bassin (1,5 µg/kg PS = 0,27 µg/kg PH).

La terbuthylazine n'apparaît pas sur la liste des contaminants prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau. Il n'y a pas de consensus actuel sur des valeurs seuils ou des normes de qualité environnementale pour cette molécule.

4.7. Oxadiazon

Au cours de cette étude, l'oxadiazon n'a été détecté que dans les ruisseaux (Ruisseaux du Bourg et du Bétey) et jamais dans le Bassin.

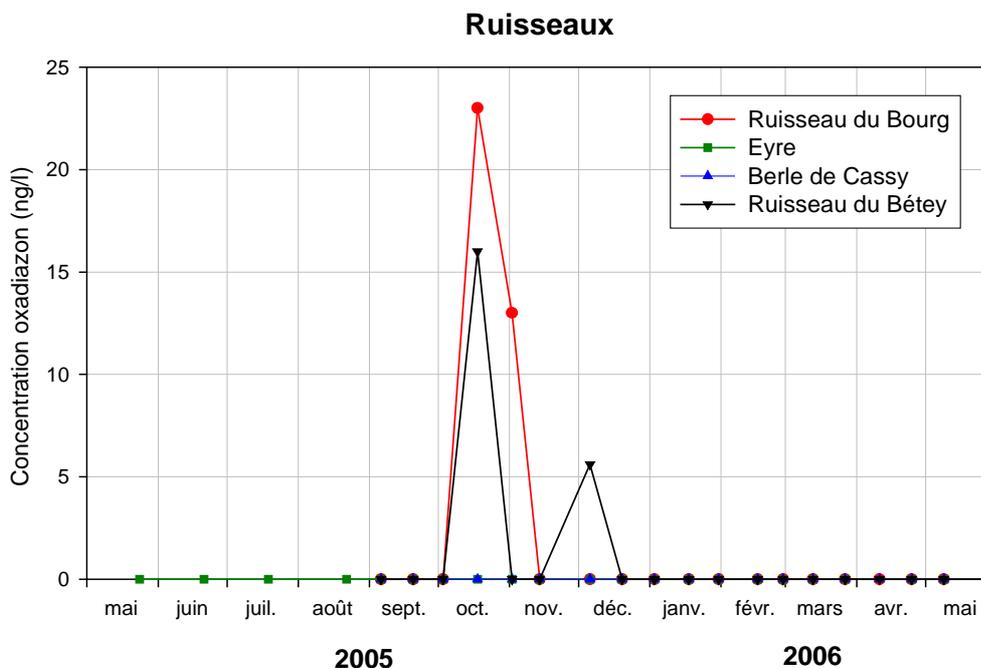


Figure 37 : Concentrations de l'oxadiazon dans l'eau des ruisseaux.

L'oxadiazon est un herbicide de contact, utilisé dans les plantations d'arbres fruitiers, de vigne, d'œillet, de tournesol, de soja, d'arbres et d'arbustes d'agrément et les gazons de graminées (golfs notamment).

C'est une substance très peu soluble ($S = 1 \text{ mg/l}$), qui a tendance à s'adsorber sur les particules ($K_{OC} > 1000$) et susceptible d'être bioaccumulée ($\text{Log } K_{ow} = 4,8$).

Il est apparemment moins toxique pour les microalgues que le diuron ou l'irgarol ($\text{EC}_{50} = 4,1 \text{ } \mu\text{g/l}$ pour la diatomée marine *Skeletonema costatum*, U.S. EPA, 2000 – PAN database).

L'oxadiazon n'apparaît pas sur la liste des contaminants prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau. Il n'y a pas de consensus actuel sur des valeurs seuils ou des normes de qualité environnementale pour cette molécule.

4.8. Conclusion sur les herbicides

Tous les herbicides recherchés dans le cadre de cette étude ont été mis en évidence, au moins à une occasion, dans les échantillons analysés.

Certains produits présentent une occurrence assez forte dans les eaux des ruisseaux et/ou du Bassin : diuron, irgarol, métolachlore, alachlore.

D'autres herbicides sont apparus de façon beaucoup plus sporadique : terbuthylazine, et oxadiazon (exclusivement dans les cours d'eau).

La plupart de ces herbicides n'atteignent pas des niveaux susceptibles d'influencer négativement la production ou l'abondance des microalgues dans les eaux du Bassin. Seul l'irgarol (biocide d'origine nautique, *via* les peintures anti-salissures), en raison de sa très forte écotoxicité pour certaines microalgues, présente pendant l'été des teneurs qui peuvent limiter leur production dans les eaux.

Trois molécules herbicides ont été mises en évidence dans les huîtres (diuron, métolachlor et DET –forme de dégradation de la terbuthylazine), toujours à une concentration inférieure aux Limites Maximales de Résidus fixées pour les aliments par la réglementation européenne.

5. Discussion, conclusion générale et perspectives

La première observation que l'on peut tirer des résultats acquis au cours de cette étude est la **mise en évidence de toutes les molécules recherchées**, au moins à une occasion, dans l'une des matrices échantillonnées (eau des rivières, eau du Bassin, sédiment, huîtres).

Plusieurs éléments permettent d'expliquer que les produits épandus sur les bassins versants du Bassin se retrouvent dans la Baie :

- Les sols des bassins versants sont principalement sableux, présentant donc une faible propension à adsorber les pesticides, qui sont dès lors plus susceptibles d'être entraînés vers la lagune *via* le ruissellement.
- La nappe phréatique superficielle est proche de la surface, ce qui facilite le lessivage des produits contenus dans les sols, y compris dans leurs niveaux supérieurs, *via* notamment les nombreux émissaires (26 ruisseaux et "crastes" -nom local des fossés-) débouchant dans le Bassin.

Par ailleurs, une fois parvenus dans le Bassin, les contaminants ont tendance à y demeurer assez longtemps, en raison des temps de résidence des eaux élevés. En effet, comme l'ont démontré les travaux de Plus *et al.* (2006), le temps de résidence¹³ des eaux orientales du Bassin varie entre 60 et 90 jours.

Il s'avère nécessaire de prendre en compte ces spécificités pour gérer l'utilisation de ces produits sur les bassins versants de la Baie.

Les concentrations en **insecticides** mesurées dans les eaux du Bassin ne sont pas élevées, mais toutes les molécules recherchées ont été identifiées, parfois au dessous de la limite de quantification. Les observations réalisées pendant l'été 2003 (fortes teneurs en chlorpyrifos-éthyl) ne relèvent donc pas d'une situation chronique, mais probablement d'un "accident".

Cependant, en raison de leur forte écotoxicité, au moins pour les crustacés, certains insecticides atteignent des teneurs susceptibles de leur nuire (supérieures à la NOEC de la mysidacée marine *Americamysis bahia*). C'est notamment le cas du chlorpyrifos-éthyl et de la bifenthrine.

La responsabilité des traitements anti-termites semble avérée en ce qui concerne la présence du chlorpyrifos éthyl dans le bassin, en raison des grandes quantités épandues dans les sols en pré-traitement avant construction. Comme évoqué à plusieurs reprises dans le texte, cette source de contamination devrait prochainement se tarir, grâce à l'application du second décret de la loi termites qui rendra obligatoire l'utilisation de techniques de protection autres que celles nécessitant l'épandage d'insecticides dans les sols.

L'origine des autres insecticides mis en évidence dans les échantillons (d'eau pour la bifenthrine, de fipronil pour les huîtres) est moins certaine, du fait que ces produits sont également utilisés à d'autres applications.

Les teneurs en **herbicides** mesurées dans les eaux du Bassin sont généralement inférieures aux seuils de toxicité déterminés pour les microalgues testées, sauf dans le

¹³ Défini comme le temps nécessaire pour qu'un produit voit sa concentration atteindre 37 % de la concentration initiale à laquelle il a été épandu.

cas de l'irgarol, molécule très toxique pour le phytoplancton, très rémanente, et dont l'utilisation dans le Bassin se limite aux peintures anti-salissures. Ce biocide semble présenter dans l'eau du Bassin des concentrations supérieures à ce qui était mesuré par le passé et mériterait d'être suivi dans l'avenir.

Une **contamination des huîtres** par de nombreux pesticides, presque exclusivement décelés entre le printemps et l'été (période à laquelle la teneur en lipides des Mollusques est maximale) a pu être mise en évidence au cours de cette étude, comme synthétisé dans le tableau suivant.

Comprian	Chlorpyrifos	déteçté 1 fois	< seuil
	Bifenthrine	déteçté 1 fois	< seuil
	Perméthrine	8 %	3 µg/kg PS
	Fipronil	4 %	0,15 µg/kg PS
	MB46136	4 %	0,77 µg/kg PS
	MB46513	17 %	0,62 µg/kg PS
Jacquets	Diuron	17 %	1,5 µg/kg PS
	Métolachlore	déteçté 6 fois	< seuil
	Chlorpyrifos	déteçté 1 fois	< seuil
	Bifenthrine	déteçté 2 fois	< seuil
	Perméthrine	4 %	3,0 µg/kg PS
	Lindane	déteçté 1 fois	< seuil
	Fipronil	16 %	0,13 µg/kg PS
	MB46136	8 %	0,28 µg/kg PS
	MB46513	8 %	0,28 µg/kg PS
	DET	8 % et déteçté 1 fois	1,5 µg/kg PS < seuil
Métolachlore	4 % et déteçté 1 fois	1,2 µg/kg PS < seuil	

Toutefois, cette observation doit être relativisée par le fait que la plupart de ces molécules ont seulement été déteçtées (teneurs inférieures à la limite de quantification) et que les autres présentaient des teneurs largement inférieures aux plus faibles Limites Maximales de Résidus autorisés pour les aliments.

La référence aux seuils et aux normes de qualité actuels ne montre pas de risque environnemental particulier pour les molécules considérées individuellement. La prise en compte des effets des mélanges de molécules est abordée dans l'estimation du risque environnemental en additionnant les scores de risque de l'ensemble des molécules identifiées. Ceci n'est envisageable que pour les molécules dont les PNEC ont fait l'objet d'un consensus. Dans les quelques situations où les molécules disposant d'une PNEC reconnue (alachlore + diuron + chlorpyrifos) sont déteçtées de manière concomitante, la somme des risques reste inférieure à 1 mais de nombreuses molécules retrouvées simultanément ne disposent pas encore de PNEC validées et on ne peut pas écarter la possibilité d'un risque lié à l'ensemble des contaminants. Dans tous les cas, la prise en compte d'effets potentiellement synergiques - l'utilisation de préparations commerciales impliquant 2, 3 ou 4 molécules démontre empiriquement la synergie des mélanges - n'est pas abordée dans l'estimation du risque. On peut considérer que l'utilisation de facteurs de précaution dans le calcul des PNEC compense cette absence de prise en compte des mélanges mais cet aspect est encore discuté dans l'estimation du risque *in situ*. D'autre part, le TGD est le guide européen de référence pour l'analyse de risque environnemental, mais dans sa forme actuelle, il n'a pas pour finalité l'estimation du risque réel *in situ* dans un environnement naturel multi-contaminé.

Pour rendre l'analyse de risque plus pertinente, **il est souhaitable de développer des PNEC locales, basées sur des données issues d'organismes endémiques à la zone d'étude.** L'acquisition et l'utilisation de données toxicologiques issues d'organismes spécifiques à la zone d'étude permettrait une approche plus réaliste et plus spécifique du risque sur un espace littoral ciblé.

Dans le cas particulier du bassin d'Arcachon et dans le contexte ostréicole local, une estimation du risque plus réaliste au regard des usages et des vocations de ce milieu consisterait à déterminer en priorité des PNEC_{locales} pour l'huître et les larves d'huîtres.

En ce qui concerne les insecticides, auxquels les crustacés sont les plus sensibles des animaux aquatiques, il conviendrait de s'intéresser à leur toxicité vis à vis des espèces les plus abondantes dans les zones internes du Bassin (Copépodes : *Acartia spp.*, *Isias clavipes*, *Paracalanus parvus* par exemple), à l'isopode *Idotea chelipes*, ou aux amphipodes *Gammarus locusta* et *Gammarus insensibilis*.

De même, vis à vis des herbicides, les études écotoxicologiques devraient porter sur les espèces phytoplanctoniques dominantes dans les eaux côtières de l'Atlantique (*Skeletonema costatum*, *Asterionella glacialis*, *Chaetoceros spp.* par exemple) ainsi que sur la zostère naine (*Zostera noltii*) dans le cas du Bassin d'Arcachon, où ces phanérogames constituent un herbier très étendu (70 km²).

Les résultats acquis au cours de cette étude permettent de tirer un certain nombre de leçons pour la mise en place d'un éventuel réseau de suivi des pesticides dans le Bassin d'Arcachon.

■ Toutes les molécules recherchées dans le cadre de ce travail ont été mises en évidence au moins dans un échantillon.

⇒ La constitution des listes de pesticides à rechercher dans le Bassin est l'étape primordiale. Ces listes, bâties à partir du recensement des différents usages des produits utilisés aussi bien à terre que dans l'eau de la Baie, doivent également prendre en compte les utilisations auxquelles on ne pense pas a priori (traitements des bois, jardiniers amateurs par exemple).

Les listes de produits à rechercher devraient également être très régulièrement révisées en fonction de l'évolution des usages.

Ces listes pourront être validées ou complétées en réalisant régulièrement des "screenings" sur certains échantillons. Ces screenings consistent à déterminer, à partir d'une liste de contaminants relativement exhaustive, quels pesticides sont présents dans un échantillon.

■ Certaines molécules passent inaperçues dans les ruisseaux, ou y apparaissent de façon sporadique, alors que leur présence dans le milieu récepteur (eau du Bassin ou mollusques) est plus marquée et/ou plus longue, parfois à des niveaux relativement faibles.

⇒ Il semble nécessaire de rechercher les pesticides non seulement dans les tributaires (pour préciser les sources d'apport) mais également dans les eaux du Bassin et dans les organismes vivants bioaccumulateurs, afin de préciser le risque environnemental pour les organismes vivant dans le Bassin et le risque sanitaire lié à la consommation des populations exploitées (Mollusques –surtout huîtres et palourdes- et poissons).

⇒ En plus des matrices classiques, il serait intéressant d'échantillonner les contaminants à l'aide de "capteurs passifs", dispositifs inertes implantés dans l'eau ou dans les sédiments pendant un temps donné et accumulant les molécules

présentes, même sporadiquement, à leur contact. Ce caractère intégrateur a pour autre intérêt de faciliter la détection des contaminants dont la concentration dans l'eau est faible.

Par rapport aux bioaccumulateurs (organismes vivants), ces dispositifs présentent l'avantage de s'abstraire des processus de biotransformation et de décontamination.

De nombreuses expérimentations sont actuellement réalisées avec ces dispositifs et permettront sans doute, dans un proche avenir, de bien les calibrer pour optimiser leur potentiel et ainsi calculer des concentrations moyennes pendant la période d'exposition du capteur dans l'eau. Cela devrait fournir une nouvelle information, complémentaire des autres matrices d'échantillonnage, sur le niveau d'exposition moyen des organismes aquatiques aux pesticides et autres contaminants chimiques présents dans les milieux étudiés

Bibliographie

Andral B. (1996). Données sur le comportement et les effets des produits phytosanitaires dans l'environnement. DEL Ifremer.

Anonymous (1980), Standard method for the examination of water and wastewater, *American Public Health Association*, 15th ed, Washington, 301p.

Arsalane W., Paresys G., Duval J.C, Wilhem C., Conrad R., Büchel C. (1993). A new fluorometric device to measure the in-vivo chlorophyll-a fluorescence yield in microalgae and its use as a herbicide monitor. *Eur. J. Phycol.*, **28**, 247-252.

Arzul G., Durand G. (1999). Effet des herbicides sur la croissance in vitro du phytoplancton marin. In Actes de colloque "Pollutions diffuses : du bassin versant au littoral », Saint-Brieuc, septembre 1999. Editions IFREMER, 86-94.

ASTM (1994). Standard Guide for Conducting Static Acute Toxicity Tests starting with Embryos of Four Species of Saltwater Bivalve Molluscs. In *ASTM 1994 Annual Book of standards* (American Society for testing and Materials, Philadelphia.), vol 11.05, 223-240.

Auby I., Maurer D. (2004). Etude de la reproduction de l'huître creuse dans le Bassin d'Arcachon. Rapport final. Rapport Ifremer R.INT.DEL/AR/04.05, 203 p+ annexes.

Beiras R., His E. (1995). Effects of dissolved mercury on embryogenesis, survival and growth of *Mytilus galloprovincialis* mussel larvae. *Marine Ecology Progress Series*, **126**, 185-189.

Calabrese E.J. (2001). The future of hormesis : Where do we go from here ? *Critical reviews in Toxicology*, **31** (4-5) : 637-648.

Call D.J., Brooke L.T., Kent R.J., Poirier S.H., Knuth M.L. Shubat P.J., Slick E.J. (1983). Toxicity, uptake, and elimination of the herbicides alachlor and dinoseb in freshwater fish. *Journal of Environmental Quality*, **13**(3), 493-498. 1983.

Chesworth J.C., Donkin M.E., Brown M.T. (2004). The interactive effects of the antifouling herbicides Irgarol 1051 and diuron on the seagrass *Zostera marina* (L.). *Aquatic toxicology*, **66**, 293-305.

Davis H.C., Hidu H. (1969). Effects of turbidity producing substances in seawater on eggs and larvae of three genera of bivalve molluscs. *Veliger*, **11**, 316-323.

El Jay A., Ducruet J.M., Duval J.C., Pelletier J.P. (1997). A high-sensitivity chlorophyll fluorescence assay for monitoring herbicide inhibition of photosystem II in the chlorophyte *Selenastrum capricornutum* : Comparison with effect on cell growth. *Arch. Hydrobiol.*, **140**, 273-286.

Geffard O. (2001). Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés : évaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants sédimentaires Thèse de doctorat Université Bordeaux I, 351p.

Green S., Chandler T., Piegorsch W.W. (1996). Life stage specific toxicity of sediment associated chlorpyrifos to a marine infaunal copepod. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **15**(7), 1182-1188.

Hall., Giddings J.M., Solomon K.R., Balcomb R. (1999). An ecological risk assessment for the use of Irgarol 1051 as an algaecide for antifoulant paints. *Critical Reviews in Toxicology*, **29** (4), 367-347.

His E., Beiras R., Seaman N.L. (1999) The assessment of marine pollution-Bioassays with bivalve embryos and larvae, *Advances in marine biology*, **37**, 1-178.

His, E., Seaman, M.N.L. (1993). Effect of twelve pesticides on larvae of oysters (*Crassostrea gigas*) and on two species of unicellular marine algae (*Isochrysis galbana* and *Chaetoceros calcitrans*). ICES C.M. / E :22. Marine Environmental Quality Commitee, 8p.

KEMI (1992a), Ecotoxicological evaluation of the antifouling compound 2-(tert-butylamino)- 4-(cyclopropylamino)-6-methylthio)-1,3,5-triazine, Irgarol. National Chemical Inspectorate (KEMI). Solna, Suède.

KEMI (1992b), Ecotoxicological evaluation of the antifouling compound 2-(tert-butylamino)- 4-(cyclopropylamino)-6-methylthio)-1,3,5-triazine, Irgarol. Supplement 1. National Chemical Inspectorate (KEMI). Solna, Suède.

KEMI (1994), Ecotoxicological evaluation of the antifouling compound 2-(tert-butylamino)-4- (cyclopropylamino)-6-methylthio)-1,3,5-triazine, Irgarol. Supplement 2 : aquatic (alga) and higher plant tests. National Chemical Inspectorate (KEMI). Solna, Suède.

Kim S.Y., Lee T.Y. (1988). The effects of pollutants effluent from a steam-power plant on coastal bivalves. *Ocean Research*, **10** (1), 47-65.

Laulhère J. (2006). Les risques de pollution des eaux du Bassin d'Arcachon par les pesticides. *Rapport Master*, UFR Géographie, Histoire, Sciences de la Société, Université Paris 7, 213 p+ annexes.

Lassus P., Bogé G., Gentien P., Loarer R., Pagano G., Quiniou F. (1991). Toxicité des rejets urbains in Actes de colloque "La Mer et les Rejets Urbains", 171-186, Bendor, 13-15 juin 1990, Guillaud J.F. et Romaña L.A. (eds), IFREMER, Plouzané, 11, 244p.

Lehotay S.J., Harman-Fetcho J.A., McConnell L.L. (1998). Agricultural pesticide residues in oysters and water from two Chesapeake Bay tributaries. *Marine Pollution Bulletin*, **37**(1-2), 32-44.

Liu B., McConnell L.L., Torrents A. (2001). Hydrolysis of chlorpyrifos in natural waters of thr Chesapeake Bay. *Chemosphere*, **44**, 1315-1323.

Macalady D.L., Wolfe N.L. (1985). Effects of sediment sorption ans abiotic hydrolysis . 1. organophorothioate esters. *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 167-173.

Martin M., Osborn K.E., Billig P., Glickstein N. (1981). Toxicities of ten metals to *Crassostrea gigas* and *Mytilus edulis* embryos and *Cancer magister* larvae. *Marine Pollution Bulletin*, **12** (9), 305-308.

McAllister W.A. (1988). Full life cycle toxicity of I4C-FMC 54800 to fathead minnow (*Pimephales promelas*) in a flow-through system. Analytical Bio-Chemistry Laboratories Report # 34843.

Mokrey, L.E., K.D. Hoagland. (1989). Acute toxicities of five synthetic pyrethroid insecticides to *Daphnia magna* and *Ceriodaphnia dubia*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **9**:1045-1051.

- Munaron D.** (2004). Etude des apports en herbicides et en nutriments par la Charente : Modélisation de la dispersion de l'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron. Paris, Thèse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 332 p.
- Nakari T., Erkomaa K., Luotola M., Kari E.** (2003). Thermal and metabolic factors affecting bioaccumulation of triazine herbicides by rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental toxicology*, **18**(4), 219-226.
- Navarro S., Vela N., Gimenez M. J., Navarro G.** (2004). Persistence of four s-triazine herbicides in river, sea and groundwater samples exposed to sunlight and darkness under laboratory conditions. *Science of the total environment*, **329**(1 -3), 87-97.
- Nyström B., Becker-Van Slooten K., Bérard A., Grandjean D., Druart J.C., Leboulanger C.** (2002). Toxic effects of Irgarol 1051 on phytoplankton and macrophytes in Lake Geneva. *Water Research*, **36**, 2020-2028.
- Okamura H., Aoyama I., Liu D., Maguire R.J., Pancepavicius G.J., Lau Y.L.** (2000). Fate and ecotoxicity of the new antifouling compound irgarol 1051 in the aquatic environment. *Wat. Res.*, **34**(14), 3523-3530.
- Plus M., Maurer D., Stanisière J.Y., Dumas F.** (2006). Caractérisation des composantes hydrodynamiques d'une lagune mésotidale, le Bassin d'Arcachon. Rapport Ifremer RST/LER/AR/06.007, 48 p+ annexes.
- Quiniou F., Alzieu C.** (1999). L'analyse des risques chimiques appliquée aux dragages., Chapitre VII in : Dragages et environnement marin – Etat des connaissances. Ed. Ifremer, Coordinateur C. Alzieu., 127-148.
- Quiniou F., His E., Delesmont R., Caisey X.** (2005). Bio-indicateur de la toxicité potentielle de milieux aqueux : bio-essai "Développement embryon-larvaire de bivalve". Éd. Ifremer, Méthodes d'analyse en milieu marin, 24 p.
- Quiniou F., Judas A., Le Squer-André E.** (1997). - Toxicité potentielle des eaux et des sédiments des principaux estuaires de la rade de Brest évaluée par deux bio-essais. *Annales de l'Institut Océanographique*, Paris, 73 (1), 35-48.
- Quiniou F., Le Squer-André E., Damée N.** (1993). Effets de sédiments marins et de leurs extraits aqueux, sur la bioluminescence d'une bactérie (Microtox) et sur le développement embryonnaire de bivalves, *Marine Environmental Quality Committee – Session Q – C.M. 1993/E :25*, 10p.
- Quiniou F., Toularastel F.** (1991). Mesure de l'effet biologique de la qualité d'un milieu par le bio-essai embryon de bivalve marin. ICES C. M. 1991/ E : 26, Ref. K (Shellfisk committee), 8p.
- Quiniou F., Toularastel F.** (1992). Biological effects of contaminated water tested by marine bivalves embryo-bioassay, *MAP Technical Reports Services*, **69**, 245-254.
- Rimmelin, P., Dumon J. C., Maneux E., Gonzalez A.** (1998). Study of annual and seasonal dissolved inorganic nitrogen inputs in the Arcachon lagoon, Atlantic coast (France). *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **47**, 649–659.
- Sauren S., Arzul G., Durand G., Hureau D.** (2005). Toxic effects of the antifoulants Diuron and Irgarol 1051 on the diatom *Chaetoceros gracilis*. Congrès SETAC, Lille, 22-26 mai 2005. (Poster)
- Scarlett A., Donkin M.E., Fileman T.W., Donkin P.** (1997). Occurrence of the marine antifouling agent irgarol 1051 within the Plymouth Sound locality : Implications for the green macroalga *Enteromorpha intestinalis*. *Mar. Poll. Bull.*, **34** (8), 645-651.

- Scarlett A., Donkin M.E., Fileman T.W., Evans S.V. Donkin P.** (1999). Risk posed by the antifouling agent Irgarol 1051 to the seagrass *Zostera marina*. *Aquatic Toxicology*, **45** (2-3), 159-170.
- Schimmel, S.C., Garnas R.L., Patrick J.M., Moore J.C.** (1983). Acute toxicity, bioconcentration, and persistence of AC 222,705, benthocarb, chlorpyrifos, fenvalerate, methyl parathion, and permethrin in the estuarine environment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **31**, 104-113.
- Simon D., Helliwell S., Robards K.** (1998). Analytical chemistry of chlorpyrifos and diuron in aquatic ecosystems. *Analytica Chimica acta*, **360**, 1-16.
- Tagatz M.E., Ivey J.M.** (1981). Effects of Fenvalerate on field- and laboratory-developed estuarine benthic communities. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **27**, 256-267.
- Thomas K.V., McHugh M., Hilton M., Waldock M.** (2003). Increased persistence of antifouling paint biocides when associated with paint particles. *Environmental Pollution*, **123**, 153-161.
- Thomas K.V., McHugh M., Walcock M.** (2002). Antifouling paint booster biocides in UK waters : inputs, occurrence and environmental fate. *The Science of the Total Environment*, **123**(1), 153-151.
- WHO-UNEP** (1989). *Public health impact of pesticides used in agriculture*. World Health Organization-United Nations Environment Programme. Genève, Suisse
- Woelke C.** (1972). Development of a receiving water quality bioassay criterion based on the 48 hours pacific oyster (*Crassostrea gigas*) embryo. Washington, department of Fisheries, 1-93.
- Woodburn K.B., Hansen S.C., Roth G.A., Strauss K.** (2003). The bioconcentration and metabolism of chlorpyrifos by the eastern oyster *Crassostrea virginica*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **22**(2), 276-284.
- Zamora-Ley I.M., Gardinali P.R., Jochem F.J.** (2006). Assessing the effects of Irgarol 1051 on marine phytoplankton populations in Key Largo Harbor, Florida. *Marine Pollution Bulletin*, **52**, 935-941

Annexe 1 : La lutte contre les termites

(d'après Laulhère, 2006)

Face à l'abondance des termites dans de nombreuses régions françaises, notamment côtières (Aquitaine, Poitou-Charentes, Languedoc-Roussillon, Provence-Alpes-Côte d'azur), l'activité consistant en des traitements préventifs et curatifs contre ces insectes sociaux est importante.

La Gironde, où les termites sont endémiques, fait partie des départements dans lesquels **50 à 75% des communes sont infestées par les termites**. Ce constat a conduit le préfet à prendre un arrêté sur la totalité du département (arrêté du 12 février 2001).

Sur le territoire qui nous intéresse, trois communes présentent un niveau d'infestation fort (Arcachon, La Teste de Buch et Andernos-les-bains), l'ensemble des autres communes un niveau moyen (excepté Marcheprime qui présente un niveau faible).

1. De quelle façon interviennent les entreprises de détermitage

Les entreprises de détermitage interviennent dans quatre circonstances :

- sur des terrains non bâtis ;
- en préventif, sur des terrains destinés à recevoir une construction ;
- en préventif sur les constructions ;
- en curatif sur les constructions.

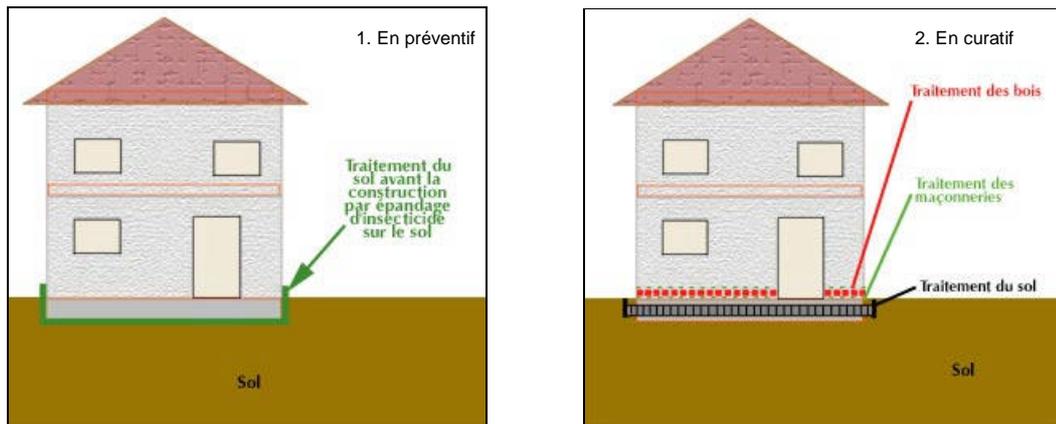
Le premier de ces cas de figure n'induit pas de risque de pollution puisque la technique adoptée est celle des pièges contenant des appâts insecticides, qui n'impliquent pas le déversement de produit chimique dans le milieu. Cette technique de piège peut également être utilisée en traitement curatif des constructions.

En revanche, les trois autres types d'intervention peuvent faire l'objet d'un épandage de produit insecticide sous forme liquide et entraîner ainsi une contamination des eaux (par ruissellement et/ou érosion).

Que ce soit en préventif ou en curatif, cette **technique de "barrière chimique" est à ce jour encore la plus utilisée, y compris en bordure de rivage** (source : CTBA¹⁴) ::

- avant le coulage de la dalle de béton pour les traitements préventifs pré-construction,
- autour de l'habitation pour les traitements post-construction (préventifs ou curatifs).

¹⁴ Centre Technique du Bois et de l'Ameublement. Le Centre Technique du Bois et de l'Ameublement (CTBA) est un établissement de recherche et de technologie créé en 1952 à la demande des professionnels. Sa mission est de promouvoir le progrès technique dans l'ensemble des secteurs de la filière bois. Il est également un organisme certificateur dont l'activité est officiellement déclarée au Journal Officiel de la République française, conformément aux termes de la loi du 3 juin 1994.



Pour le cas des traitements pré-construction, il existe deux autres types de méthodes qui n'impliquent pas de déversement de produit insecticide sous forme liquide dans le sol.

- **Barrières physico-chimiques** : Elles sont constituées par un film insecticide qui est placé au niveau des fondations sous la chape pour isoler le bâti du sol.
- **Barrières physiques** (utilisées notamment en Australie): Ces barrières sont constitués par des filets fins en maille inox, qui empêchent les termites de remonter du sol ou par du granite concassé, dont les grains sont coupants et blessent la cuticule des termites.

2. Le contexte réglementaire encadrant l'activité de détermitage

La loi n°99-471 du 8 juin 1999, dite "loi termites", tend à protéger les acquéreurs et propriétaires d'immeubles contre les termites et autres insectes xylophages. Elle a donné lieu à deux décrets d'application : le premier impose un certain nombre de mesures visant à protéger les acquéreurs de bâtiments ; le second donne l'obligation, pour toute nouvelle construction, de réaliser un traitement préventif.

2.1. Le premier décret d'application (3 juillet 2000)

Trois mesures sont posées par ce décret :

- L'occupant doit faire une déclaration auprès de la mairie dès qu'il a connaissance de la présence de termites dans l'immeuble, et doit participer aux actions de lutte mises en place par les pouvoirs publics (article 2).
- Lorsque les communes sont infestées, elles en font état à la préfecture : dès lors, le préfet prend un arrêté qui pose deux obligations :
 - Celle de traiter les déchets de démolition de construction s'ils sont contaminés, et cela avant leur transport. Une circulaire du Ministre prévoit que le traitement des matériaux contaminés peut être réalisé sur un site de stockage adapté.

- Celle de produire un état parasitaire¹⁵ pour toute transaction immobilière (à partir de ces indications, l'Etat peut avoir une bonne idée du niveau d'infestation des communes).
- Dans les secteurs délimités par le maire (arrêté municipal qui peut s'imposer sur toute ou partie de la commune), celui-ci peut enjoindre aux propriétaires de procéder dans les six mois à la recherche de termites et donner six mois de plus pour faire effectuer les travaux préventifs ou curatifs. Si le propriétaire refuse de procéder à la recherche ou de traiter, le maire peut faire faire les travaux et les faire payer par le biais d'impôts.

2.2. Le deuxième décret d'application (23 mai 2006)

Dans les départements faisant l'objet d'un arrêté préfectoral conformément à la loi 99-471, le décret du 23 mai 2006 prévoit l'obligation, pour toute nouvelle construction, de réaliser un traitement préventif. L'arrêté qui en découle ne reconnaît, comme technique préventive, que celles qui ne génèrent pas d'effluents pesticides, à savoir :

- les barrières physico-chimiques (films imprégnés ou autres matériaux physiques contenant un produit biocide conforme à la Directive biocides98/8 CE) ;
- les barrières physiques
- les dispositifs constructifs (exemple : maisons sur pilotis).

L'épandage d'insecticide dans le sol n'est pas interdit par ces textes mais ne peut se substituer à l'une des trois méthodes préconisées.

De ce fait, il est peu probable que les entreprises continuent d'utiliser ces barrières chimiques en plus d'une autre technique réglementaire.

On peut donc supposer que ces pratiques d'épandage pré-construction prendront fin au 1^{er} décembre 2007, date d'application de l'arrêté.

3. Substances actives utilisées et évaluation de la pression

Comme déjà mentionné, seuls les traitements impliquant un déversement de produits pesticides sous forme liquide dans le sol peuvent influencer sur la qualité des eaux du Bassin. Pour cette raison, les substances actives recensées et l'évaluation de la pression ne concernent que les techniques de traitement par épandage d'insecticide directement sur le sol et non les barrières physico-chimiques (par exemple les films imprégnés de perméthrine) ou les appâts (contenant de l'Hexaflumuron, du Diflubenzuron ou du Flufenoxuron) contenus dans les pièges.

3.1. Les substances actives utilisées sur le Bassin d'Arcachon pour les traitements par barrière chimique

La liste des produits certifiés par le CTBA (certification CTB-P+) pour être utilisés comme barrière chimique anti-termites évolue régulièrement au cours du temps, mais a été relativement peu modifiée entre 2005 et 2006, période de l'étude.

Jusqu'en 2004, ces produits certifiés contenaient 6 insecticides : chlorpyrifos-éthyl, fipronil, chlorfenapyr, bifenthrine, perméthrine et cyperméthrine. A partir de 2005, aucun des produits certifiés ne contenait de la cyperméthrine.

¹⁵ L'arrêté du 10 août 2000 fixe le modèle de l'état parasitaire relatif à la présence de termites.

Selon les études de marché réalisées par le service certification du CTBA en juillet 2006, deux de ces produits sont plus largement utilisés sur le secteur du Bassin d'Arcachon.

Le premier produit est à base de **chlorpyrifos-éthyl**¹⁶. Ce dernier notamment serait largement utilisé, en raison du faible coût d'une préparation répondant au nom de **GLADIATOR 4 TC**¹⁷, contenant cette molécule, vendue depuis quelques années.

Le second produit est à base de **fipronil**.

Au vu de ces informations, l'évaluation de la pression concerne uniquement l'utilisation du chlorpyrifos-éthyl et du fipronil. Cependant, il faut savoir qu'il peut exister un risque de contamination des eaux du bassin d'Arcachon par les substances actives :

- des autres produits certifiés par le CTBA mais peu utilisés sur la zone (chlorfenapyr, bifenthrine, perméthrine et cyperméthrine) ;
- des produits (homologués ou non) non certifiés par le CTBA, qui peuvent être utilisés par les artisans du détermitage ou les maçons (endosulfan, lindane, perméthrine, cyperméthrine, malathion et thiamethoxame).

3.2. Méthodologie d'évaluation de la pression

L'évaluation de la pression passe par la prise en compte des traitements curatifs post-construction d'une part, et des traitements préventifs pré-construction d'autre part (barrière chimique). Pour ce faire, la méthodologie choisie s'attache à recenser, pour les années 2000 à 2005 :

- Pour les traitements curatifs : **les déclarations termites** des occupants d'immeubles infestés (selon la loi Termites du 8 juin 1999). En supposant que chaque déclaration fait l'objet d'un traitement, cela permet d'évaluer une pression maximale.
- Pour les traitements préventifs : **les permis de construire** accordés. Même s'il apparaît très probable que toute nouvelle construction n'ait pas fait l'objet d'un traitement, cette méthode permet d'évaluer une pression maximale..

3.3. Evaluation de la pression

- Les traitements curatifs :

Le recensement du nombre de "déclarations termites" par commune sur les années 2000 à 2005 a permis d'élaborer une moyenne pour les 5 dernières années : ainsi, 82 déclarations sont recensées en moyenne chaque année sur le Bassin d'Arcachon, ce qui correspondrait à une quantité de matières actives épandues de :

- **3,7 kg** si le produit utilisé est à base de **fipronil**,
- **394 kg** si le produit utilisé est à base de **chlorpyrifos-éthyl**¹⁸.

¹⁶ Les spécialités phytopharmaceutiques à base de chlorpyrifos-éthyl (dont les spécialités biocides prévues à l'annexe I de la directive 91/414/CE) sont soumises à réexamen à partir du 1^{er} octobre 2006.

¹⁷ La fabrication et la commercialisation par le fabricant du produit GLADIATOR 4TC a été arrêtée fin 2006, mais un autre produit contenant cette même matière active continue à être commercialisé.

¹⁸ En moyenne , 100 m² traités.

- Les traitements préventifs

De la même façon, à partir du recensement des permis de construire, il a été élaboré, sur les années 2000 à 2005, une moyenne annuelle : sur le Bassin d'Arcachon, il faut compter environ 1930 permis par an (constructions nouvelles et extensions de constructions existantes). Cela correspondrait à une quantité de matières actives épandues de :

- **86,7 kg** si le produit utilisé est à base de **fipronil**,
- **9250 kg** si le produit utilisé est à base de **chlorpyrifos-éthyl**.

Conclusion

Telle qu'elle a sans doute été pratiquée au cours des dernières années (forte infestation par les termites, technique des barrières chimiques prépondérante, accroissement important de l'urbanisation), la lutte anti-termites autour du Bassin d'Arcachon a probablement généré l'épandage d'importantes quantités d'insecticides (surtout chlorpyrifos-éthyl) dans les sols.

En ce qui concerne les traitements liés aux nouvelles constructions, la situation s'améliorera très significativement à partir du 1^{er} décembre 2007, grâce à l'application du second décret de la loi termites qui rendra obligatoire l'utilisation de techniques de protection autres que celles nécessitant l'épandage d'insecticides dans les sols.

Pour les traitements curatifs, le même type d'évolution semble se dessiner, avec une part de traitement par pièges de plus en plus importante. En effet, d'après le CTBA, le marché est aujourd'hui à 50 % en barrière chimique, et à 50 % en technique de pièges-appâts.

Annexe 2 :

Evaluation de la toxicité potentielle du chlorpyrifos-éthyl testé pur et en formulation commerciale à l'aide du bio-essai bivalve.

F. Quiniou et X. Casey, Ifremer - DCN-BE-LBEX

1. Introduction

Le bio essai « développement embryo-larvaire de bivalve (*Crassostrea gigas*) » a été utilisé pour évaluer la toxicité potentielle du chlorpyrifos-éthyl testé pur ou sous forme de formulation commerciale (le Dursban).

2. Matériel et méthode

2.1. Milieux testés

2.1.1. Conditions expérimentales des bio-essais sur les pesticides

Le chlorpyrifos-éthyl a été testé pur selon une gamme de 0 à 1 mg/l, ainsi qu'en formulation commerciale, le Dursban, qui contient 228 g/l de Chlorpyrifos-éthyl.

Les solutions mères destinées aux essais ont toutes été préparées en eau de mer référence, et les solutions filles ont été réalisées par dilution au 1/10 en eau de mer référence.

2.1.2. Analyse chimique des pesticides

Les différentes solutions de pesticides testées ont fait l'objet d'une analyse afin de connaître les concentrations réelles testées. Toutes les analyses ont été réalisées au Pôle analytique des eaux (PAE), en HPLC-DAD ou HPLC MS/MS.

2.2. Présentation du bio essai "développement embryo-larvaire de bivalve" et protocole expérimental

2.2.1. Généralités

Le premier bio essai sur les bivalves a été réalisé à la fin des années 50 par Loosanoff et ses associés. C'est vingt ans après que Woelke (1972) met au point le test de toxicité sur le développement embryo-larvaire d'huîtres (Quiniou *et al.*, 1997 ; His *et al.*, 1999).

Le bio essai sur le développement embryo-larvaire est un test aigu d'écotoxicité aquatique. Ce test, statique, vise à déterminer la concentration efficace qui, en 24 heures et à 24 °C, induit des anomalies de développement chez un certain pourcentage d'individus (EC_x). Les critères d'effet mesurés sur les larves anormales sont une altération de la coquille (charnière non rectiligne, valves inégales ou incomplètes), une hypertrophie du manteau, le blocage à un stade embryonnaire et la mort (Figure 8). Les résultats sont exprimés en EC_{50} ou EC_{20} selon la toxicité induite. Les LOEC (concentration la plus faible ayant montré un effet) et NOEC (concentration testée n'entraînant pas d'effet) peuvent aussi être exprimées. Ce test de toxicité,

préconisé par le Conseil International pour l'Exploration de la Mer (CIEM), a fait l'objet d'un essai d'intercalibration européen en 1991 (Quiniou et Alzieu, 1999).

L'évaluation de la toxicité de métaux sur *C. gigas* et *M. edulis* a permis de conclure à une sensibilité similaire des deux organismes (Martin *et al.*, 1981 ; Kim et Lee, 1988). Deux autres études effectuées sur des effluents urbains ont obtenu des réponses similaires pour les deux espèces (Lassus *et al.*, 1991 ; Quiniou et Toularastel, 1992). Ces observations sont confirmées par des travaux réalisés sur le mercure ayant comparé les réponses de quatre tests embryo-larvaires : *M. edulis*, *M. galloprovincialis*, *C. gigas* et *C. virginica* (Beiras et His, 1995). L'étude de Martin *et al.* (1981) sur la sensibilité de deux bivalves (*C. gigas*, *M. edulis*) et d'un crustacé (*Cancer magister*) révèle que ces différents tests sont complémentaires.

Une étude sur le Fenvalerate (insecticide) a mis en évidence une moins grande sensibilité du test de développement embryo-larvaire de *C. gigas* que des tests Poisson (Tagatz et Ivey, 1981). Par contre, il faut rester critique sur cette conclusion étant donné que la sensibilité est fonction du toxique étudié. En effet, les embryons de *C. gigas* se révèlent plus sensibles aux métaux et aux hydrocarbures que les autres organismes marins couramment utilisés : polychètes, amphipodes, poissons, crustacés... (Geffard, 2001).

Tous ces travaux montrent la sensibilité avérée de la phase embryo-larvaire de *C. gigas* et souligne l'intérêt du test pour l'évaluation de la toxicité de substances pures ou de sédiments. Les gammes de pH, salinité et température acceptées par les bivalves permettent leur emploi aisé dans les études d'écotoxicité en particulier pour l'évaluation de la qualité des milieux côtiers et estuariens.

2.2.2. Principe du bio-essai

Les géniteurs matures, utilisés pour la réalisation des bio-essais, ont préalablement subi un cycle de maturation en éclosérie. Ils sont issus d'une éclosérie située à Barfleur (50).

Afin de vérifier la sensibilité des géniteurs, le sulfate de cuivre (CuSO_4) est systématiquement testé à chaque bio-essai. Les solutions testées de 0 à 100 $\mu\text{g/l}$, doivent, pour valider le test, indiquer une CE_{50} (Concentration provoquant 50 % de larves D anormales) comprise entre 31,89 et 64,69 μg de CuSO_4/l (Quiniou et Alzieu, 1999 ; Quiniou *et al.*, 2005).

L'induction de la ponte est réalisée par stimulation thermique dans des bacs d'eau de mer naturelle de 15 et 29 °C. Dès l'émission des gamètes, les femelles, rincées, sont immédiatement remises dans un cristalliseur d'eau de mer et changées de bain deux à trois fois pour ne récupérer que les ovocytes du géniteur sélectionné ; les mâles sont quant à eux mis au sec afin que les spermatozoïdes ne perdent pas leur pouvoir fécondant après un contact prolongé avec l'eau.

Après sélection des géniteurs, deux couples dont les gamètes sont de bonne qualité, les gamètes sont tamisés (sur tamis de vide de maille de 100 μm pour les ovocytes et 60 μm pour le sperme) et les fécondations réalisées en eau de mer de référence (5 à 10 spermatozoïdes autour d'un œuf en vue polaire). La suspension ainsi obtenue est maintenue en légère agitation dans le but d'éviter la polyspermie (ASTM E 724, 1994 ; Quiniou *et al.*, 1991, 1992, 1993, 1999 ; His et Seaman, 1993).

Les œufs fécondés sont rapidement répartis dans les milieux à tester à raison de 20 000 à 50 000 œufs/l.

Les élevages sont maintenus à l'obscurité, sans bullage, ni apport de nourriture, pendant 24 heures à 24 °C. Après cette durée d'incubation, les larves sont fixées à l'aide de formol neutre à 8 % à raison de 16,66 ml/l.

La toxicité des solutions testées est exprimée en pourcentage de larves "D" anormales obtenues au bout de 24 heures de contact à un toxique. Les anomalies présentées par les embryons sont assez diverses (Figure 1) (Quiniou *et al.*, 1991) :

- anomalies de segmentation : blocage de l'embryogenèse
- anomalie de coquille : charnière concave ou convexe, bord difforme
- anomalie de manteau : manteau hypertrophié
- anomalie de taille : taille << aux autres

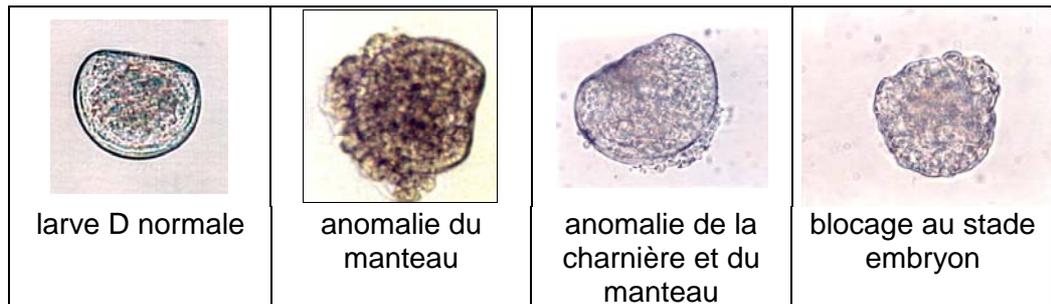


Figure 1 : Différentes anomalies du développement embryonnaire de l'huître (longueur 60 à 80 µm). Photos Ifremer F.Quiniou©

❖ Conditions expérimentales pour les essais sur pesticides

L'eau de mer naturelle utilisée pour les tests provient de l'écloserie expérimentale d'Ifremer d'Argenton (29). Il s'agit d'une eau de mer de qualité océanique pré filtrée à 1 µm lors du prélèvement. Avant la réalisation des essais, l'eau de mer est ajustée à 30 ‰ par dilution à l'eau déminéralisée puis est filtrée à 0,22 µm à l'aide d'une cartouche (Sterivex™ - GP 0,22 µm Filter Unit, Millipore Corp., Massachussets) munie d'un pré filtre (Minisart 0,45 µm, Sartorius AG, Germany). La filtration des milieux permet d'éliminer les particules qui pourraient affecter le développement embryonnaire (Davis et Hidu, 1969).

2.2.3. Expression des résultats

Les essais sont tous réalisés en double et chaque concentration testée en triplicat. Après dénombrement, sous microscope inversé, de 100 larves par réplicat, les pourcentages d'anomalies sont déterminés PBA (Pourcentage Brut de larves Anormales) et PNA (Pourcentage Net de larves Anormales : (Anonyme, 1980) selon les formules suivantes :

$$\text{PBA} = ((\text{nombre de larves anormales}) / (\text{nombre de larves total})) * 100$$

$$\text{PNA} = ((\text{PBA essai} - \text{PBA Témoin}) / (100 - \text{PBA témoin})) * 100$$

Les CE₅₀ et leurs intervalles de confiance à 95% sont par la suite estimées par régression linéaire selon la méthode des probit (logiciel EPA Probit Analysis Program – version 1.5), ou graphiquement.

3. Résultats

3.1. Validation des bio essais

La sensibilité des larves, au sulfate de cuivre, a été vérifiée sur une gamme allant de 0 à 80 µg/l de CuSO₄.

Les résultats de la figure 2 montrent que la sensibilité des géniteurs est tout à fait compatible avec la fourchette des valeurs proposée par Quiniou *et al.* (2005).

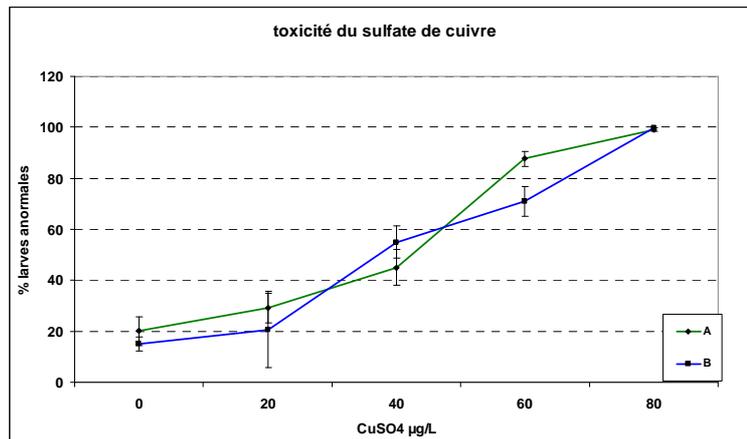


Figure 2 : Courbe effet-dose du sulfate de cuivre, vis-à-vis du développement embryon-larvaire de l'huître

3.2. Effets de la molécule sur le développement embryon-larvaire de *C. gigas*

La solubilité maximale de la molécule est de 940 µg/l à 22°C (en eau douce) et la solution a une durée de vie de 72 jours à 25°C et pH 7.

Les essais ont été réalisés sur une solution à saturation de chlorpyrifos-éthyl en eau de mer référence ; les solutions testées ont été analysées pour en connaître les concentrations effectives.

Les résultats du test montrent que jusqu'à 7,34 µg/l, il n'y a pas d'effet observable.

La concentration de 29,26 µg/l induit un taux d'anomalies larvaires supérieur à celui des témoins = 33,3 % de larves anormales (en pourcentage brut : PBA). Ces anomalies (Figure 3) se partagent entre les blocages au stade embryon (11,7%) et les anomalies de coquille et manteau (21,7%).

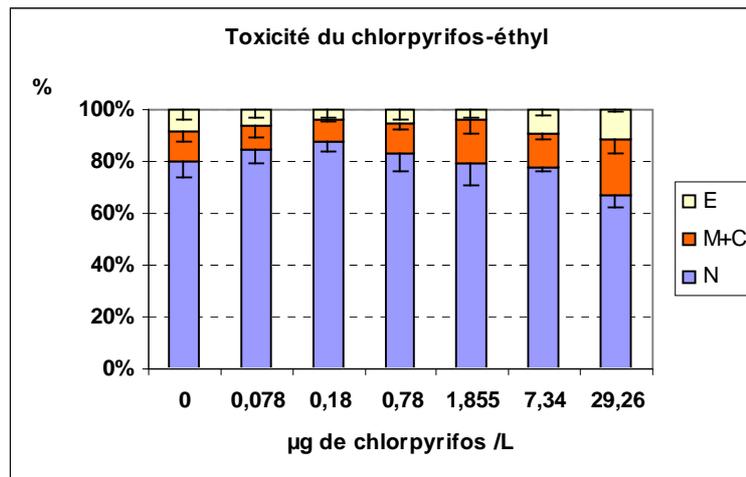


Figure 3 : Evolution des anomalies larvaires en fonction de la concentration testée : moyenne et IC 95%.

(N = larves normales ; M+C = anomalies du manteau et de la coquille ; E = blocage au stade embryon)

L'expression des résultats en pourcentage net (PNA), figure 4, confirme que la NOEC (concentration sans effet observé) est de 7,3 µg de chlorpyrifos-éthyl/l.

La EC₅₀ n'est pas observée pour les concentrations testées.

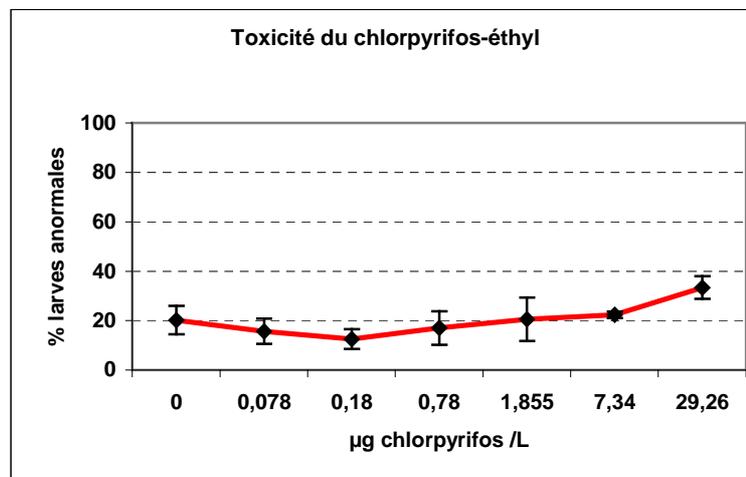


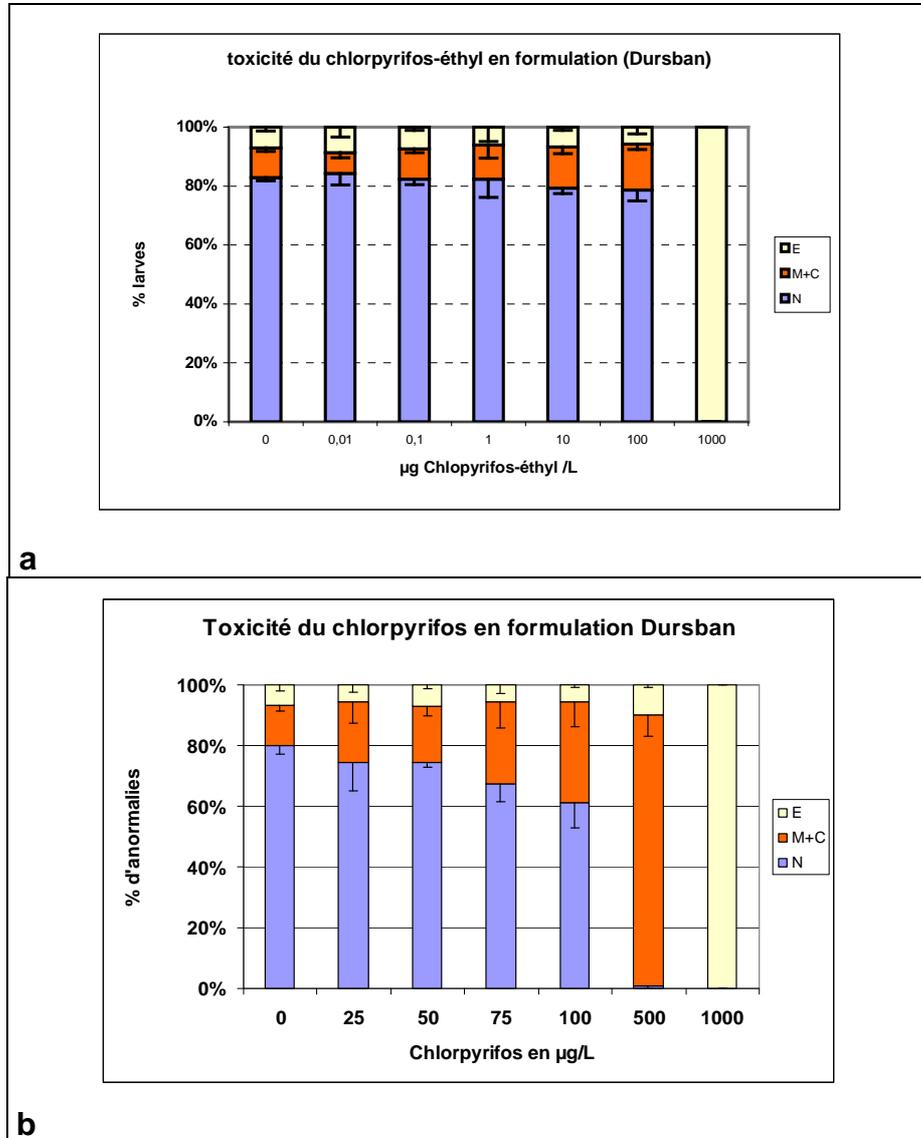
Figure 4 : Evolution des anomalies larvaires en fonction de la concentration testée : moyenne et IC95%.

3.3. Effets de la formulation sur le développement embryo-larvaire de *C. gigas*

Les essais ont été menés avec une solution stock, en eau de mer référence, dont la concentration a été analysée par le PAE. Les solutions filles, testées, ont été réalisées par dilution de cette solution dosée en eau de mer référence.

Deux séries de tests ont été menés sur la formulation commerciale du chlorpyrifos. Les figures 5 a et b montrent que la toxicité de la formulation est observable vers 100 µg/l (Figure 5a) et dès 75 µg/l (figure 5 b), selon la sensibilité des géniteurs.

La formulation commerciale provoque tout d'abord des anomalies de manteau et coquille (avec 500 µg/l de molécule active) puis bloque totalement le développement embryo-larvaire pour la concentration maximale testée de 1 000 µg./l.



Figures 5 a et b : Effet-dose de la formulation sur les anomalies du développement embryo-larvaire. (moyenne et IC95%)
(N = larves normales ; M+C = anomalies du manteau et de la coquille ; E = blocage au stade embryon)

La présentation des résultats sous forme de pourcentages nets d'anomalies (Figure 6) permet d'évaluer les NOEC (concentration sans effet observable) et la EC50 (concentration induisant 50% d'anomalies).

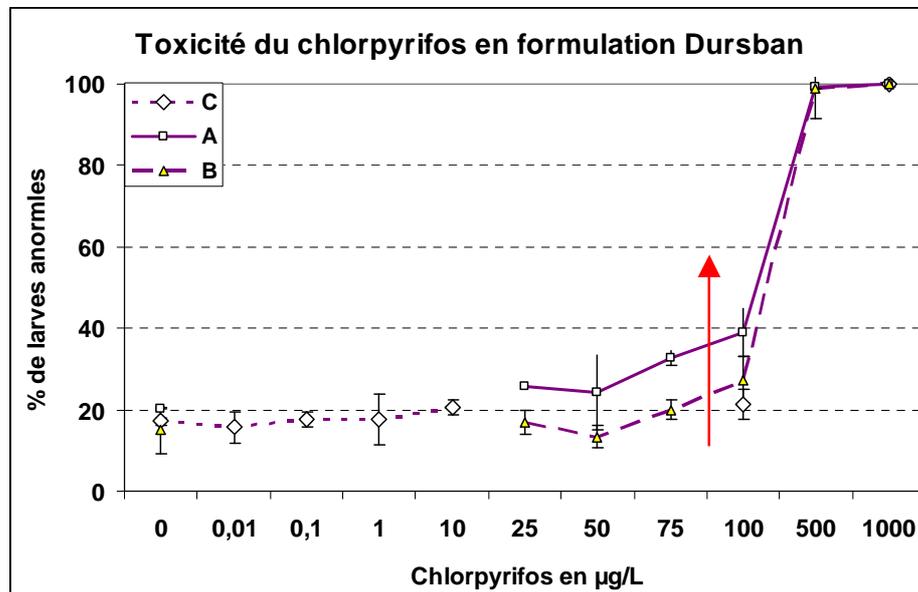


Figure 6 : Toxicité du chlorpyrifos en formulation ; résultats de trois séries d'essais.

La figure 6 montre que selon la sensibilité des géniteurs, la NOEC se situe entre 10 (essai A) et 50 (essai B) µg de chlorpyrifos par litre. La EC₅₀ est elle située entre 100 et 500 µg de Chlorpyrifos par litre d'eau de mer référence à la salinité 30.

4. Conclusion

Testée seule, la molécule active "chlorpyrifos" produit un effet observable pour la concentration de 29,26 µg/l. L'effet, bien que peu important, provoque 10 % d'anomalies de plus que le témoin. La NOEC est de 7,3 µg de molécule active par litre.

Lorsque les essais sont menés avec la formulation commerciale 'Dursban', les effets sont très proches de ceux réalisés avec la molécule active seule. La NOEC est située entre 10 et 50 µg de molécule active / litre, et la EC₅₀ entre 100 et 500 µg de molécule active/l.

En conclusion :

- le premier effet est mesurable pour des concentrations d'environ 29 µg/l de molécule active.
- Les éléments de la formulation elle-même ne semblent pas augmenter l'effet observé avec la molécule testée seule.
- La EC₅₀ est observée pour des concentrations qui ne risquent pas, vraisemblablement, d'être trouvées dans le milieu naturel (> 100 µg/l de molécule active).

Annexe 3 : Méthodes d'analyse des pesticides (GIRPA).

Depuis plusieurs années, le laboratoire a mis au point des méthodes de dosage multirésidus de pesticides (herbicides, insecticides, fongicides...) dans les eaux superficielles et souterraines, appartenant à différentes familles chimiques telles les organochlorés, organophosphorés, triazines, triazoles, pyréthrénoïdes, urées, urées substituées, sulfonilurées, chloroacétamides...ou bien spécifiques pour des composés ne pouvant être extraits par la méthode multirésidus.

Dans le cadre de cette étude, la plupart des pesticides ont été dosés en utilisant la méthode multirésidus. Seuls le fipronil et ses métabolites ont été analysés en utilisant une méthode spécifique

1. Méthode multirésidus

La méthode multirésidus repose sur une extraction liquide/liquide avec un solvant organique permettant d'extraire l'ensemble des molécules à rechercher. Les techniques chromatographiques employées (**GC/MS/MS** et **LC/MS/MS**) pour le dosage des molécules permettent non seulement de détecter de manière hautement spécifique la molécule à rechercher mais surtout d'atteindre une **limite de quantification (LQ) de 0,05 µg/l**.

Matrice Huîtres :

Les résidus de pesticides sont extraits des huîtres par homogénéisation au Turrax® dans du méthanol pendant 5 minutes. Une double extraction sur le principe Liquide / Liquide avec du dichlorométhane est effectuée, les phases organiques sont alors regroupées puis séparées en deux. L'une est directement préparée pour injection en LC/MS/MS après changement de solvant, l'autre est purifiée par partage Liquide / Solide à l'aide d'une cartouche SPE de polarité C18 avant d'être injecté en GC/MS/MS.

Matrice Sédiments :

Les résidus de pesticides sont extraits des sédiments par agitation (30 minutes) puis centrifugation (20 minutes) avec de l'acétone puis de l'hexane. Les surnageants respectifs sont alors récupérés, filtrés sur coton en présence de sulfate de sodium anhydre puis aliquotés en deux. Chacune des deux aliquotes est concentrée puis repris dans le solvant adéquat en vue d'être analysé en GC/MS/MS ou LC/MS/MS.

Matrice Eau :

Les résidus de pesticides sont extraits de l'eau par trois fois par partage Liquide / Liquide avec du dichlorométhane avec ajustement de pH pour chacune des extractions (pH naturel – inférieur à 2 et supérieur à 12). Les phases organiques sont regroupées, congelées, filtrées puis concentrées en vue d'être analysées en LC/MS/MS ou GC/MS/MS.

2. Méthode spécifique (Fipronil)

Matrice Huîtres :

Les résidus de fipronil ainsi que ses métabolites sont extraits de l'huître par homogénéisation au Turrax® pendant 5 minutes avec de l'eau ultra pure. L'extrait est ensuite centrifugé pendant 20 minutes puis on procède à la récupération du surnageant. Une purification de ce surnageant est alors effectuée grâce à une cartouche SPE de type Immuno affinité avec une élution au méthanol. Après concentration puis reprise dans un mélange méthanol-eau en vial ambré, les extraits sont injectés en LC/MS/MS avec une gamme réalisée dans matrice.

Matrice Sédiment :

Les résidus de fipronil ainsi que ses métabolites sont extraits des sédiments par de l'acétone avant d'être concentrés pour reprise dans du méthanol. La purification est faite à l'aide de deux cartouches SPE la première de type aflatoxine et la seconde de type Immuno affinité avec élution au méthanol. Après concentration puis reprise dans un mélange méthanol-eau en vial ambré, les extraits sont injectés en LC/MS/MS avec une gamme réalisée dans la matrice.

Matrice Eau :

Les résidus de fipronil ainsi que ses métabolites sont extraits de l'eau à l'aide d'une cartouche Immuno affinité avec élution au méthanol. Après concentration puis reprise dans un mélange méthanol-eau en vial ambré, les extraits sont injectés en LC/MS/MS.

3. Limites de quantification

	Eau ruisseaux µg/l	Eau Bassin µg/l	Huîtres µg/Kg PS	Sédiment µg/Kg PS
Fipronil et métabolites	0,01	0,01	0,1	0,1
Autres molécules	0,005	0,0025	1	10

Annexe 4
DCE : Liste des substances prioritaires
dans le domaine de l'eau

I

(Actes dont la publication est une condition de leur applicabilité)

DÉCISION N° 2455/2001/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL
du 20 novembre 2001
établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive
2000/60/CE
 (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)

LE PARLEMENT EUROPÉEN ET LE CONSEIL DE L'UNION
 EUROPÉENNE,

vu le traité instituant la Communauté européenne, et notamment son article 175, paragraphe 1,

vu la proposition de la Commission ⁽¹⁾,

vu l'avis du comité économique et social ⁽²⁾,

après consultation du Comité des régions,

statuant conformément à la procédure prévue à l'article 251 du traité ⁽³⁾,

considérant ce qui suit:

- (1) La directive 76/464/CEE du Conseil du 4 mai 1976 concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la Communauté ⁽⁴⁾ et les directives adoptées dans ce cadre constituent à l'heure actuelle le principal instrument communautaire de lutte contre les rejets de sources ponctuelles et diffuses de substances dangereuses.
- (2) Les contrôles communautaires prévus par la directive 76/464/CEE ont été remplacés, harmonisés et approfondis par la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau ⁽⁵⁾.
- (3) La directive 2000/60/CE prévoit l'adoption de mesures spécifiques au niveau communautaire contre la pollution des eaux par certains polluants ou groupes de polluants présentant un risque significatif pour ou via l'environnement aquatique, notamment des risques auxquels sont exposées les eaux utilisées pour le captage d'eau potable. Ces mesures visent à réduire progressivement, et, pour les substances dangereuses prioritaires définies à l'article 2, point 30, deuxième phrase, de la directive 2000/60/CE, à arrêter ou supprimer progressivement les rejets, émissions et pertes dans un délai de 20 ans à compter de l'adoption de ces mesures au niveau communautaire dans le but ultime, tel que défini dans le contexte de la réalisation des objectifs des accords internationaux pertinents, de parvenir à des concentrations dans l'environne-

ment marin proches des valeurs de fond pour les substances présentes dans la nature et proches de zéro pour les substances synthétiques produites par l'homme. En vue de l'adoption de ces mesures, il est nécessaire d'établir une liste des substances prioritaires, incluant les substances prioritaires dangereuses, qui deviendra l'annexe X de la directive 2000/60/CE. La liste a été préparée en prenant en compte les recommandations contenues dans l'article 16, paragraphe 5, de la directive 2000/60/CE.

- (4) La suppression totale des émissions, rejets et pertes de toutes provenances n'est pas possible pour les substances présentes dans la nature ou générées par des processus naturels, comme le cadmium, le mercure et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Il convient de tenir adéquatement compte de cet état de fait dans le cadre de l'élaboration des directives particulières correspondantes, et des mesures devraient viser à faire cesser les émissions, rejets et pertes, dans l'environnement aquatique, des substances dangereuses prioritaires provenant de l'activité humaine.
- (5) La directive 2000/60/CE prévoit, à l'article 16, paragraphe 2, une méthodologie reposant sur une base scientifique qui permet de sélectionner les substances prioritaires en fonction du risque significatif qu'elles présentent pour ou via l'environnement aquatique.
- (6) La méthodologie décrite dans la directive 2000/60/CE permet, en tant qu'option extrêmement pratique, d'appliquer une procédure simplifiée d'évaluation en fonction du risque, qui repose sur des principes scientifiques et tient particulièrement compte:
 - des données concernant le danger intrinsèque de la substance en cause et, en particulier, son écotoxicité aquatique et sa toxicité pour l'homme via les voies aquatiques d'exposition,
 - des données de la surveillance attestant une contamination étendue de l'environnement, et
 - d'autres facteurs éprouvés pouvant indiquer la possibilité d'une contamination étendue de l'environnement, tels que le volume de production ou le volume utilisé de la substance en cause, et les modes d'utilisation.

⁽¹⁾ JO C 177 E du 27.6.2000, p. 74 et JO C 154 E du 29.5.2001, p. 117.

⁽²⁾ JO C 268 du 19.9.2000, p. 11.

⁽³⁾ Avis du Parlement européen du 15 mai 2001 (non encore paru au Journal officiel) et décision du Conseil du 8 octobre 2001.

⁽⁴⁾ JO L 129 du 18.5.1976, p. 23. Directive modifiée en dernier lieu par la directive 2000/60/CE (JO L 327 du 22.12.2000, p. 1).

⁽⁵⁾ JO L 327 du 22.12.2000, p. 1.

- (7) Sur cette base, la Commission a développé un système de fixation des priorités associant surveillance et modélisation (procédure COMMPS), en collaboration avec des experts des parties intéressées, notamment le comité scientifique pour la toxicité, l'écotoxicité et l'environnement, les États membres, les pays de l'AELE, l'Agence européenne pour l'environnement, les associations industrielles européennes, y compris les associations représentant les petites et moyennes entreprises, et les organisations européennes de protection de l'environnement.
- (8) La Commission devrait associer à la procédure COMMPS les États candidats à l'adhésion à l'Union européenne et, en priorité, ceux dont le territoire est traversé par des cours d'eau traversant également le territoire d'un État membre ou par des affluents de ces derniers.
- (9) Une première liste de 33 substances ou groupes de substances prioritaires a été établie sur la base de la procédure COMMPS, à la suite d'un débat public et transparent avec les parties intéressées.
- (10) Il est souhaitable d'adopter cette liste sans tarder, de manière à permettre la mise en œuvre en temps utile et sans interruption des mesures communautaires de lutte contre les substances dangereuses conformément à la stratégie décrite à l'article 16 de la directive 2000/60/CE et en particulier des propositions de mesures de contrôle prévues à l'article 16, paragraphe 6, et des propositions concernant les normes de qualité prévues à l'article 16, paragraphe 7, pour atteindre les objectifs de ladite directive.
- (11) La liste des substances prioritaires adoptée en vertu de la présente décision remplace la liste des substances figurant dans la communication de la Commission au Conseil du 22 juin 1982 concernant les substances dangereuses susceptibles d'être inscrites sur la liste I de la directive 76/464/CEE⁽¹⁾.
- (12) Conformément à l'article 16, paragraphe 3, de la directive 2000/60/CE, l'identification des substances dangereuses prioritaires tient compte de la sélection de substances préoccupantes effectuée dans la législation communautaire pertinente relative aux substances dangereuses ou dans les accords internationaux pertinents. Les substances dangereuses sont définies dans ladite directive comme les «substances ou groupes de substances qui sont toxiques, persistantes et bioaccumulables, et autres substances ou groupes de substances qui sont considérées, à un degré équivalent, comme sujettes à cautions».
- (13) Les accords internationaux pertinents incluent, entre autres, la convention OSPAR pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du nord-est, la convention HELCOM relative à la protection du milieu marin de la mer Baltique, la convention de Barcelone relative à la protection de la Méditerranée contre la pollution, les conventions signées dans le cadre de l'Organisation maritime internationale (OMI), la convention du PNUE sur les polluants organiques persistants et le protocole sur les polluants organiques persistants de la convention de la commission économique pour l'Europe des Nations unies (UNECE) sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance.
- (14) La sélection des substances prioritaires et l'identification des substances dangereuses prioritaires en vue d'établir des mesures de lutte contre les émissions, les rejets et les pertes contribueront à la réalisation des objectifs de la Communauté et au respect de ses engagements au titre des conventions internationales pour la protection des eaux marines, et notamment à la mise en œuvre de la stratégie visant les substances dangereuses adoptée lors de la réunion ministérielle OSPAR de 1998 dans le cadre de la convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du nord-est, en vertu de la décision 98/249/CE du Conseil⁽²⁾.
- (15) L'identification des substances dangereuses prioritaires dans la liste des substances prioritaires devrait particulièrement tenir compte, entre autres, des substances dangereuses dont des accords internationaux prévoient l'élimination progressive ou l'arrêt des rejets, émissions et pertes; en particulier les substances dangereuses reconnues comme devant être progressivement éliminées dans les organisations internationales dont l'OMI, le PNUE ou l'UNECE; les substances dangereuses dont la convention OSPAR prévoit l'arrêt des rejets, émissions et pertes, y compris les substances dangereuses identifiées par DYNAMEC Selection I⁽³⁾ ou III⁽⁴⁾ de OSPAR; les substances dangereuses qui sont considérées, à un degré équivalent, comme sujettes à caution en tant que substances persistantes, toxiques et bioaccumulables (PTB), comme les agents perturbateurs du système endocrinien identifiés par la stratégie OSPAR; et les métaux lourds inclus dans le protocole sur les métaux lourds de la convention UNECE sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance et sélectionnés pour une action prioritaire au titre de OSPAR 1998 et 2000, qui sont considérés comme sujets à caution, à un degré équivalent à celui des PTB.
- (16) L'efficacité des mesures de dépollution aquatique exige que la Commission s'efforce de promouvoir la synchronisation des recherches effectuées et des conclusions formulées dans le cadre de la convention OSPAR et dans celui de la procédure COMMPS.
- (17) La procédure COMMPS est conçue comme un instrument dynamique de classement des substances dangereuses par ordre de priorité, susceptible d'être amélioré et développé en permanence en vue d'une révision et adaptation de la première liste de substances prioritaires au plus tard quatre ans après l'entrée en vigueur de la directive 2000/60/CE et tous les quatre ans au minimum par la suite. Pour garantir que toutes les substances potentiellement prioritaires soient prises en considération par le prochain processus de sélection, il est indispensable qu'aucune substance ne soit systématiquement exclue, que les meilleures connaissances possibles soient prises en considération et que tous les produits chimiques et tous les pesticides présents sur le marché de l'UE, ainsi que toutes les substances identifiées comme «dangereuses» par OSPAR, figurent dans le processus de sélection.

(1) JO L 104 du 3.4.1982, p. 1.

(2) Non intrinsèquement biodégradable et log K_{ow} (coefficient octanol-eau) ≥ 5 ou BCF (facteur de bioconcentration) ≥ 5 000 et toxicité aquatique aiguë ≥ 0,1 mg/l ou classée comme cancérogène, mutagène ou toxique pour la reproduction (CMR) chez les mammifères.

(3) Non intrinsèquement biodégradable et log K_{ow} ≥ 4 ou BCF ≥ 500 et toxicité aquatique aiguë ≤ 1 mg/l ou classée comme cancérogène, mutagène ou toxique pour la reproduction (CMR) chez les mammifères.

(4) JO C 176 du 14.7.1982, p. 3.

- (18) L'efficacité de la procédure COMMPS dépend largement de la disponibilité de données pertinentes. La législation communautaire actuelle relative aux substances chimiques s'est révélée gravement insuffisante en termes de données. Le but de la directive 2000/60/CE ne peut être pleinement atteint que si une révision de la législation communautaire relative aux substances chimiques permet d'obtenir des données complètes.
- (19) La référence à la procédure COMMPS n'exclut pas le recours par la Commission à des techniques d'évaluation de la nocivité de certaines substances déjà mises au point ou employées dans d'autres actions antipollution.
- (20) Conformément à l'article 1^{er}, point c), de la directive 2000/60/CE, les futurs réexamens de la liste des substances prioritaires visées à l'article 16, paragraphe 4, de ladite directive, contribueront à l'arrêt des émissions, rejets et pertes de toutes les substances dangereuses d'ici à 2020 en ajoutant progressivement de nouvelles substances à cette liste.
- (21) En plus de la procédure COMMPS perfectionnée, il convient de prendre, le cas échéant, en considération, lors des réexamens et de l'adaptation de la liste des substances prioritaires, les résultats des révisions prévues dans le cadre de la directive 91/414/CEE du Conseil du 15 juillet 1991 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques ⁽¹⁾, du règlement (CEE) n° 793/93 du Conseil du 23 mars 1993 concernant l'évaluation et le contrôle des risques présentés par les substances existantes ⁽²⁾, et de la directive 98/8/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 février 1998 concernant la mise sur le marché des produits biocides ⁽³⁾ et éventuellement d'autres données scientifiques établies par les révisions prévues dans des directives existantes ou nouvelles, plus particulièrement dans le cadre de la législation sur les produits chimiques. Par souci de modérer les coûts, il convient d'éviter que les tests effectués sur les substances fassent double emploi. Il doit être possible, en adaptant les listes, de faire passer une substance donnée dans une catégorie de priorité inférieure ou supérieure.

ONT ARRÊTÉ LA PRÉSENTE DÉCISION

Article premier

La liste des substances prioritaires, incluant les substances dangereuses prioritaires, prévue à l'article 16, paragraphes 2 et 3, de la directive 2000/60/CE est adoptée par la présente décision. Cette liste, telle qu'elle figure à l'annexe de la présente décision, est ajoutée à la directive 2000/60/CE en tant qu'annexe X.

Article 2

La liste des substances prioritaires établie par la présente décision remplace la liste des substances figurant dans la communication de la Commission du 22 juin 1982.

Article 3

Afin de garantir que toutes les substances potentiellement prioritaires soient prises en considération, la Commission et les États membres veillent à ce que les données relatives aux substances et à leur exposition, requises aux fins de l'application de la procédure COMMPS, soient disponibles.

Article 4

La présente décision entre en vigueur le jour suivant celui de sa publication au *Journal officiel des Communautés européennes*.

Article 5

Les États membres sont destinataires de la présente décision.

Fait à Bruxelles, le 20 novembre 2001.

Par le Parlement européen

La présidente

N. FONTAINE

Par le Conseil

Le président

A. NEYTS-UYTTEBROECK

⁽¹⁾ JO L 230 du 19.8.1991, p. 1. Directive modifiée en dernier lieu par la directive 2001/49/CE (JO L 176 du 29.6.2001, p. 61).

⁽²⁾ JO L 84 du 5.4.1993, p. 1.

⁽³⁾ JO L 123 du 24.4.1998, p. 1.

ANNEXE

«ANNEXE X

LISTE DES SUBSTANCES PRIORITAIRES DANS LE DOMAINE DE L'EAU (*)

	Número CAS (1)	Número UE (2)	Nom de la substance prioritaire	Identifiée en tant que substance dangereuse prioritaire
(1)	15972-60-8	240-110-8	Alachlore	
(2)	120-12-7	204-371-1	Anthracène	(X) (**)
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazine	(X) (**)
(4)	71-43-2	200-753-7	Benzène	
(5)	sans objet	sans objet	Diphényléthers bromés (**)	X (****)
(6)	7440-43-9	231-152-8	Cadmium et ses composés	X
(7)	85535-84-8	287-476-5	C ₁₀₋₁₁ -chloroalcane (*)	X
(8)	470-90-6	207-432-0	Chlorfenvinphos	
(9)	2921-88-2	220-864-4	Chlorpyrifos	(X) (**)
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-Dichloroéthane	
(11)	75-09-2	200-838-9	Dichlorométhane	
(12)	117-81-7	204-211-0	Di(2-éthylhexyl)phthalate (DEHP)	(X) (**)
(13)	330-54-1	206-354-4	Diuron	(X) (**)
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfan	(X) (**)
	959-98-8	sans objet	(alpha-endosulfan)	
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoranthène (****)	
(16)	118-74-1	204-273-9	Hexachlorobenzène	X
(17)	87-68-3	201-765-5	Hexachlorobutadiène	X
(18)	608-73-1	210-158-9	Hexachlorocyclohexane	X
	58-89-9	200-401-2	(gamma-isomère, Lindane)	
(19)	34123-59-6	251-835-4	Isoproturon	(X) (**)
(20)	7439-92-1	231-100-4	Plomb et ses composés	(X) (**)
(21)	7439-97-6	231-106-7	Mercure et ses composés	X
(22)	91-20-3	202-049-5	Naphthalène	(X) (**)
(23)	7440-02-0	231-111-4	Nickel et ses composés	

	Numéro CAS (1)	Numéro UE (2)	Nom de la substance prioritaire	Identifiée en tant que substance dangereuse prioritaire
(24)	251 54-52-3	246-672-0	Nonylphénols	X
	104-40-5	203-199-4	(4-(para)-nonylphénol)	
(25)	1806-26-4	217-302-5	Octylphénols	(X) (**)
	140-66-9	sans objet	(para-tert-octylphénol)	
(26)	608-93-5	210-172-5	Pentachlorobenzène	X
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentachlorophénol	(X) (**)
(28)	sans objet	sans objet	Hydrocarbures aromatiques polycycliques	X
	50-32-8	200-028-5	(Benz o(a)pyrène),	
	205-99-2	205-911-9	(Benz o(b)fluoranthène),	
	191-24-2	205-883-8	(Benz o(g,h)lperyène),	
	207-08-9	205-916-6	(Benz o(k)fluoranthène),	
	193-39-5	205-893-2	(Indeno(1,2,3-cd)pyrène)	
(29)	122-34-9	204-535-2	Simazine	(X) (**)
(30)	688-73-3	211-704-4	Composés du tributylétain	X
	36643-28-4	sans objet	(Tributylétain-cation)	
(31)	12002-48-1	234-413-4	Trichlorobenzène	(X) (**)
	120-82-1	204-428-0	(1,2,4-Trichlorobenzène)	
(32)	67-66-3	200-663-8	Trichlorométhane (Chloroforme)	
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifuraline	(X) (**)

(1) Lorsqu'un groupe de substances est retenu, un représentant typique de ce groupe est mentionné à titre de paramètre indicatif (entre parenthèses et sans numéro). Les autres sont cités sur ces substances types, sans exclure la possibilité de rajouter d'autres représentants, si nécessaire.

(2) Ces groupes de substances englobent généralement un très grand nombre de composés. Pour le moment, il n'est pas possible de fournir des paramètres indicatifs appropriés.

(***) Cette substance prioritaire est soumise à révision pour sa possible identification comme "substance dangereuse prioritaire". La Commission adresse au Parlement européen et au Conseil une proposition en vue de la classification définitive de cette substance, au plus tard 12 mois après l'adoption de la présente liste. Cette révision n'affecte pas le calendrier prévu à l'article 16 de la directive 2000/60/CE pour les propositions de la Commission relatives aux contrôles.

(****) Uniquement pentaromodiphényléther (numéro CAS 32534-81-9).

(*) Le fluoranthène figure dans la liste en tant qu'indicateur d'autres hydrocarbures aromatiques polycycliques plus dangereux.

(1) CAS: Chemical Abstract Services.

(2) Numéro UE: Inventaire européen des produits chimiques commercialisés (EINECS) ou Liste européenne des substances chimiques notifiées (ELINCS).