

G. Broussard<sup>1</sup>, O. Bramanti<sup>2</sup>, F.M. Marchese<sup>3</sup>

## Étude ambiant de la toxicité des eaux due à la contamination des pesticides et biocides

<sup>1</sup> Tit. Chaire d'Hygiène industrielle - Univ. de Messine

<sup>2</sup> Chimiste-conseil du Ministère de la Santé - Italie

<sup>3</sup> Chercheur dans l'Institut Med. Trav. Univ. de Messine

**RIASSUNTO.** Il livello di pericolosità, e di sicurezza di un prodotto chimico è in funzione di due fattori: la concentrazione ed il tempo di esposizione. La tossicità dell'acqua è stabilita dalla risposta (sopravvivenza) di un organismo animale a uno specifico prodotto chimico durante un breve periodo di esposizione. Numerosi sono i sistemi e i criteri di riferimento più accreditati in campo internazionale; in ogni caso l'aspetto più significativo è dato dalla concentrazione mortale della sostanza (mg/L) in rapporto, alle dimensioni dell'organismo. Tra i criteri di riferimento si segnalano: - % della mortalità; - N.O.E.L. (No Observed Effect Level); - LC<sub>50</sub>. È necessario inoltre conoscere i seguenti dati: - responsabile del prodotto; - permesso di scarica; - registrazione del pesticida/biocida; - stima del rischio; T.E.R. (Toxicity Exposure Ratio); - P.E.C. (Predicted Environmental Concentration); - misure di disintossicazione; - rapporto tossicità del prodotto/uso. Gli effetti cronici si manifestano sulla salute, sulla crescita, sulla sopravvivenza e sulla riproduzione. Questi studi tossicologici trovano applicazione pratica per la gestione del rischio considerato; per la preparazione in sicurezza della sostanza chimica; per il trattamento di avvelenamenti accidentali; per la determinazione del TLV, del LD<sub>50</sub> - LC<sub>50</sub> del pesticida/biocida.

**Parole chiave:** pesticidi-biocidi, tossicità delle acque, metodi di controllo.

**ABSTRACT.** [www.gimle.fsm.it](http://www.gimle.fsm.it)

*A chemical product has a level of danger or security which depends on the concentration and on the exposure time. The toxicity of the water is established by the answer (survival) of an animal organism in contact with a specific chemical product in short time.*

*There are several reliable methods in the world; in any case the most significant aspect is given by the mortal concentration of the substance (mg/L) in connection with the organism dimensions. Among the methods we can point out: - % of mortality; - N.O.E.L. (No Observed Effect Level); - LC<sub>50</sub>. We must know the following data too: - responsible for the product; - registration of the pesticide/biocide; - risk valuation; - T.E.R. (Toxicity Exposure Ratio); - P.E.C. (Predicted Environmental Concentration); measures of detoxication; - ratio product toxicity/usage.*

*The chronic effects concern the health the growth, the survival and the reproduction. These data are used for the management of the risk, the preparation of chemical substance in security, the treatment of accidental poisoning, the determination of TLV and safety level (LD<sub>50</sub> - LC<sub>50</sub>) of the substances (pesticide, biocide).*

**Key words:** pesticide-biocide, toxicity of waters, control methods.

### Introduction

La II Guerre Mondiale marqua le début de la production des pesticides et biocides chimiques, grâce à la découverte et à la diffusion sur le marché du DDT.

Depuis, une rapide augmentation de l'emploi de ces agents chimiques s'est multipliée dans des secteurs très différents pour l'application et le contrôle de nombreux phénomènes de la croissance biologique.

Les insecticides furent préparés pour contrôler la prolifération de nombreuses espèces d'invertébrés; les molluscicides furent employés contre les escargots et les limaces; les nématicides furent préparés pour le contrôle des vers; les rodenticides furent réalisés pour combattre les petits vertébrés (rongeurs); les avicides furent employés pour les oiseaux; les pesticides furent préparés pour le contrôle des poissons; les herbicides pour détruire certaines végétations; les fongicides furent employés contre les champignons; les bactéricides contre les bactéries; les algucides contre les algues.

Cette étude présente les données expérimentales d'une année de monitoring du milieu ambiant pour l'évaluation des risques chimiques dus à la contamination de l'eau naturelle et industrielle à cause de l'emploi des pesticides et des biocides.

### Approche de l'évaluation toxicologique aquatique en cas de pesticides et biocides

Aucun produit chimique n'est complètement sûr et aucun n'est uniquement vénéneux.

En effet, ce qui détermine si un produit chimique peut être sûr ou vénéneux c'est une fonction de deux facteurs: la concentration et la période d'exposition.

### Toxicité aquatique aiguë

Toute étude de toxicité aiguë nécessite de déterminer la réponse ou la survie d'un organisme à un produit chimique pendant une brève période d'exposition. Il faut donc faire des tests de toxicité pour obtenir les renseignements fondamentaux pour une complète évaluation de la substance.

La manière de procéder à l'expérimentation nécessite de paramètres de caractérisation au niveau international, comme les protocoles standardisés et les principes à suivre qui doivent identifier et rendre sûrs le buts de l'étude:

- EPA, OECD, ASTM;
- Prédiction de l'effet dans un large échelle d'agents chimiques employés comme pesticides et comme biocides;
- Exigence d'employer des organismes d'âge spécifique sous de particulières conditions d'expérimentation;
- Nécessité d'une étroite adhésion pour assurer des résultats uniformes et auxquels on peut se fier.

Un des aspects plus significatifs de l'étude de la toxicité est la concentration létale (mg/L) de produit chimique pour les poissons, la quelle peut être évaluée sur la base des relations avec les dimensions de l'organisme testé:

Ceriodaphnia	1 mm
Daphnia magna (water flea)	4 mm
Juvenile Fathead Minnow	12 mm
Juvenile Rainbow Trout	22 mm
Pimephales promelas (adult fatheade minnow)	71 mm
Ocorhynchus mykiss (adult rainbow trout)	310 mm

Ainsi ce qu'il importe de distinguer à travers une comparaison entre Daphnia Magna et Ceriodaphnia Dubia, ce sont les particulières conditions expérimentales des tests:

DAPHNIA MAGNA	CERIODAPHNIA DUBIA
Neonates < 24 hours old	Neonates < 24 hours old
Small crustacea in the family cladocera (3 mm as an adult)	Small crustacea in the family cladocera (1,5 mm as an adult)
Easily cultured under laboratory conditions	Easily cultured under laboratory conditions
Distributed in lakes and ponds	Distributed in lakes and ponds
Adults and young feed upon algae and other microorganisms	Adults and young feed upon algae and other microorganisms
Sensitive test organism	Sensitive test organism
21 day chronic test	7 day chronic test

Un rapprochement analogue entre les conditions expérimentales de Fathead Minnow et Rainbow Trout met en évidence ce qui suit:

FATHEAD MINNOW	RAINBOW TROUT
1-14 day old organisms used in acute tests	15-30 day old organisms used in acute tests
Embryos to 1 day old in chronic tests and easily cultured in the laboratory	Cultured in hatcheries for testing and lake stocking
Distributed throughout the Europe, USA, Canada	Distributed in cold regions of Europe, USA, Canada
Adults feed upon insects, worms and small crustaceans	Adults feed upon smaller fish and insects

Les durées des tests résulteront différentes selon la comparaison du genre définitif ou analytique:

Approach	Lab. Conditions	Daphnia Magna	Fathead Minnow	Rainbow Trout
SCREEN	* wide range of concentrations * toxic range	48 h	48-96 h	48-96 h
DEFINITIVE	* narrow range of concentration * LC <sub>50</sub>	48 h	96 h	96 h

De cette façon les paramètres les plus communs d'évaluation de la toxicité aiguë sont: % de la mortalité;

- N.O.E.L. (No Observes Effect Level).
- LC<sub>50</sub> (Median Letal Concentration).

En plus, l'utilisation de d'autres importantes données améliore la connaissance des aspects suivants:

- les règles d'emploi du produit;
- les limites d'écoulement;
- l'enregistrement des pesticides et des biocides;
- l'évaluation des risques;
- TER (Toxicity Exposure Ratio) / PEC (Predicted Environmental Concentration)
- la detoxication;
- la corrélation d'emploi avec la toxicité du produit (la façon de minimiser les effets, simulations des programmes de treatment, etc.)

### Toxicité aquatique chronique

Ce genre d'expérimentation détermine l'effet d'un produit chimique sur la santé, la croissance, la survivance etc, ou bien sur la reproduction d'un organisme. Cela est caractérisé par les études des aspects de survivance, de reproduction et de croissance contre les seuls "survival and stress" de la toxicité aiguë. Dans la pratique, la durée des tests de laboratoire doit être réalisée dans une période qui va de sept jours à quatre semaines et l'évaluation des facteurs typiques de toxicité sont assez différents par rapport à la toxicité aiguë: N.O.E.L et LC<sub>50</sub>.

Les paramètres mesurés comprennent les effets sur:

- cours de reproduction
- teratogenie
- survivance
- croissance

Pour faire une comparaison entre les effets de toxicité aiguë, sub chronique et chronique, nous pouvons démontrer:

Category	Onset	Amount	Frequency of exposure	Duration of animal testing
Acute	Sudden	Relatively large	Once Several exposures for sensitization	2 weeks 4 weeks
Sub-Chronic	Delayed	Relatively small	Repeated	Up to 6 months
Chronic	Delayed	Relatively small	Repeated	Lifespan or a significant proportion (2 years for rats)

Les conséquences pratiques des études de toxicologie sont étroitement liées aux opérations de gestion du risque et à la considération des règles suivantes:

- 1 - manipuler prudemment les agents chimiques;
- 2 - se reenseigner sur le traitement des empoisonnements accidentels;
- 3 - classement et étiquetage des produits chimiques;
- 4 - limites de sécurité d'exposition (TLV);
- 5 - limites de sécurité pour les matériels en contact avec les aliments;
- 6 - limites de sécurité pour le milieu ambiant.
- 7 - limites de sécurité pour chaque pesticide ou biocide (LD 50 - LC 50,...);

### Les biocides industriels dans le control microbiologique des eaux

Les eaux industrielles fournissent un milieu excellent pour la croissance microbiologique sur les surfaces d'échange. Pour cela il est habituel utiliser des programmes fondés sur l'usage d'agents biocides expréssément synthétisés pour le control et l'élimination de particulieres espèces qui représsentent le "bio-fouling". La pollution biologique est causée par différentes espèces de population: algues, champignons et bacteries qui peuvent proliférer dans l'entière masse d'eau. Pour une correct action de bio-monitoring, on peut distinguer deux différentes familles: les planktoniques et les sessiles. A propos de la typologie des agents biocides non oxydants, il y a été possible utiliser les suivants composés chimiques dans nombreuses entreprises italiennes:

Phrases de risque	BIOCIDES NON-OXYDANTS Principe actif dans le produit commercial	Concentration (%)
R 10, R 20, R 22, R 36, R 38	BROMO-NITRO-STYRENE	10-30
R 10, R 20, R 36, R 37, R 38	1,2,4 TRI-METHYL-BENZENE	10-30
R 11	ETHYL ALCOHOL	1-5
R 11	ISO-PROPIOLIC ALCOHOL	1-5
R 20, R 21, R 36, R 61	DI-METHYL-FORMAMIDE	1-5
R 22	4,Cl-2(T-BUTHIL-AMINO)-6-(ETHIL-AMINO)-S-TRIAZINE	1-5
R 22, R 23, R 38, R 41, R 43	2,2 DI-BROMO-3-NITRIL-PROPIONAMIDE	10-30
R 22, R 34	DODECYL-GUANIDINE-HYDROCHLORIDE	5-10
R 22	n-ALKYL-DI-METHYL-BENZYL-AMMONIUM-CHLORIDE	5-10
R 36, R 38	NONIL-PHENOXI-POLY-(ETHYLENOXI)-ETHANOL	10-30
R 36, R 38	NAPHTHALENE	1-5
R 36, R 37	AROMATIC SOLVENTS	1-5

La nomenclature scientifique est celle adoptée par la Communauté Européenne (CE) et comprend les phrases de risque "R" et les conseils de prudence "S" pour les pesticides le plus dangereux:

- Inflammable "F" correspondant à les indications R11, R12, R13, R15-S1, S42;
- Explosif correspondant à les indications R16-S20, S21;
- Corrosif "C" correspondant à les indications R34, R35,-S28, S37, S39;
- Irritant "X" correspondant à les indications R36, R37, R38-S22, S23, S27, S36, S37, S42;
- Nuisible "Xn" correspondant à les indications R20, R21, R22-S44;
- Toxique "T" correspondant à les indications R23, R24, R25-S45;
- Très toxique "T" correspondant à les indications R26, R27, R28-S45.

Des renseignements médicaux sont reporté pour les pesticides de classe I et II (CEE) sur l'étiquette du produit commercial.

### Conclusion

Les pesticides/biocides sont un des plus insidieux groupe des substances avec lesquelles l'homme peut venir en contact.

En considérant les nombreuses difficultés d'évaluation des effets des antiparasitaires sur tous les organismes, on utilise des échantillons d'écotoxicité pour tirer des informations sur la toxicité aiguë ou chronique des antiparasitaires sur les organismes biologiques; ceci est obtenu par un remarquable effort en termes de temps, de ressources humaines et économiques.

L'usage des systèmes simplifiés (TER-Toxicity Exposure Ratio LC<sub>50</sub>, LD<sub>50</sub>, N.O.E.L. - No Observed Effect Level) ou intégrés (« incidences » de risques et périls) peut fournir des réponses adéquates pour décisions optimales inhérents la santé du travailleurs et du milieu.

### References

1. Ambrosi L, Foà V. Trattato di Medicina del Lavoro, UTET, Torino, 1996.
2. Bressa G. Le sostanze pericolose. Ed. Masson, 1996.
3. Broussard G, Bramanti O, Marchese FM. Occupational risk and toxicology valuation about industrial water conditioning. Occupational Medicine, London May 1997.
4. Pais R. La nuova normativa salute e sicurezza sul lavoro. E.P.C., Roma, 1996 e successivi aggiornamenti legislativi.

**Richiesta estratti:** Prof. G. Broussard - Università des Études de Messine - Faculté de Médecine et Chirurgie - Département de Medicine Sociale du Territoire - Policlinico Universitario - Via Consolare Valeria Gazzi - 98100 Messina, Italy