



## Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux : protection de la vie aquatique

# CHLORPYRIFOS

Le chlorpyrifos (numéro de registre CAS : 2921-88-2) est un organophosphoré utilisé comme insecticide, acaricide et nématicide. Sa formule chimique est  $C_9H_{11}NO_3PSCl_3$  et son nom chimique, O,O-diéthyl-O-(3,5,6-trichloro-2-pyridyl) phosphorothioate. Le chlorpyrifos est un solide cristallin de couleur ambre à blanche, dont la masse moléculaire est 350,6 (Mackay *et al.*, 1999).

Le chlorpyrifos a été introduit, en 1965, par la société Dow Chemical. Il est maintenant produit par cette même société, India Medical Corp., Makhteshim-Agan (Israël) et Planter Products, Inc. Le chlorpyrifos entre dans la composition de plus de 30 produits homologués vendus sous diverses marques commerciales comme Dursban, Lorsban, Brodan, Detmol UA, Dowco 179 et Empire (Eisler, 2000; EXTOXNET, 1996). Il est vendu sous forme de concentré émulsifiable, de poudre mouillable, de granules et de préparations microencapsulées.

**Usages :** Le chlorpyrifos a d'abord été utilisé pour lutter contre les ravageurs associés aux pelouses, aux plantes d'ornement et aux milieux ambiants (EPA, 1997; ARLA, 2000). Dans les années 1970, le chlorpyrifos a été utilisé en agriculture : sur les céréales, dans les champs (p. ex. le maïs et le tabac), sur les fruits, les noix et les cultures légumières.

L'utilisation du chlorpyrifos a beaucoup changé au cours des dix dernières années : les propriétaires occupants et les entreprises commerciales ne peuvent plus employer le produit en zone résidentielle, tandis que les applications agricoles ont été restreintes. L'Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire (ARLA) entreprendra une évaluation approfondie des risques environnementaux d'ici 2008. Lorsque cette évaluation sera terminée, l'ARLA prendra une décision finale sur l'acceptabilité du maintien de l'homologation du chlorpyrifos (ARLA, 2007).

**Rejets dans l'environnement :** Une application directe de chlorpyrifos sur le sol, la végétation et les animaux peut entraîner l'exposition d'organismes non visés. Pour lutter contre les moustiques, on peut appliquer du chlorpyrifos sur des mares et des lieux inondés; l'application sur des plans d'eau permanents n'est pas autorisée. L'application de chlorpyrifos sur des étendues

d'eau temporaires ou des secteurs inondés, ainsi que les déversements accidentels, la dérive de pulvérisation, le lessivage et le ruissellement provenant des applications terrestres peuvent exposer le biote aquatique à des résidus.

**Devenir, comportement et répartition :** Le chlorpyrifos est modérément soluble dans l'eau, soit à raison de  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  (Kidd and James, 1991; Mackay *et al.*, 1999). Jarvinen et Tanner (1982) ont signalé une demi-vie au laboratoire de 41 jours pour le chlorpyrifos en solution dans l'eau ( $1\text{-}2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Les principales voies de transformation du chlorpyrifos sont les biodégradations aérobie et anaérobie; la phototransformation n'est pas un processus important (ARLA, 2000). La température et le pH ont un effet sur le taux d'hydrolyse du chlorpyrifos dans l'eau, ce dernier augmentant avec la température et le pH. Par exemple, on a signalé des demi-vies d'hydrolyse de 73, 77 et 16 jours pour le chlorpyrifos à pH 5, 7 et 9, respectivement (ARLA, 2000). Les principaux produits de transformation du chlorpyrifos dans l'eau sont le 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP) et le O-éthyl-O-(3,5,6-trichloro-2-pyridinol)phosphorothionate (ARLA, 2000).

De nombreux facteurs influencent la demi-vie du chlorpyrifos dans le sol : l'humidité, l'activité microbienne et les teneurs en argile et en matière organique du sol (Eisler, 2000). Ces facteurs font en sorte que la demi-vie du chlorpyrifos dans le sol varie de façon importante, soit de <1 semaine à plus de 24 semaines (Eisler, 2000). Le chlorpyrifos se volatilise à partir du sol humide et de la surface de l'eau, selon sa constante de la loi d'Henry qui est égale à  $2,9 \times 10^{-4} \text{ kPa mg}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mole}^{-1}$  (Rice and Chernyak, 1995). Sa pression de vapeur de  $3,33 \times 10^{-6} \text{ kPa}$  indique que le chlorpyrifos est peu susceptible de se volatiliser à partir de sols secs. Son haut coefficient d'adsorption au sol ( $\log K_{oc} = 1,61$  à  $4,72$ ) et sa solubilité modérée dans l'eau indiquent qu'il s'adsorbe à la plupart des sols et est peu mobile. En outre, ces facteurs limitent la persistance du chlorpyrifos dans la colonne d'eau (HSDB, 1999; ATSDR, 1997).

Le coefficient de partage octanol-eau ( $\log K_{ow} = 3,31$  à  $5,27$ ) du chlorpyrifos indique une affinité pour les lipides et une possibilité de bioaccumulation chez les

**Tableau 1. Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux en vue de la protection de la vie aquatique - chlorpyrifos ( $\mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$ )**

	Exposition de longue durée	Exposition de courte durée
Eaux douces	0,002*	0,02**
Eaux marines	0,002***	AVR

\* Valeur calculée à partir des doses produisant un effet faible, selon la méthode du paramètre dont la valeur est la plus faible.

\*\* Valeur calculée à partir des données de  $CL_{50}$ , selon la méthode DSE.

\*\*\* Valeur calculée à partir de la recommandation de 1997 pour les eaux marines.

AVR = aucune valeur recommandée

organismes aquatiques. Les facteurs de bioconcentration (FBC) signalés dans le cas des organismes aquatiques exposés au chlorpyrifos dans l'environnement sont compris entre 100 et 4 667, et ceux mesurés au laboratoire entre 58 et 5 100 (Racke, 1993). Le taux de bioconcentration du chlorpyrifos varie selon l'espèce, la durée de l'exposition et la dose. Les facteurs qui contribuent à faire varier le taux de bioconcentration sont le taux métabolique, le taux d'élimination, la biodisponibilité du chlorpyrifos et la présence d'aliments (Eisler, 2000). Les valeurs de FBC pour le chlorpyrifos indiquent un potentiel de bioconcentration modéré à très élevé chez les poissons (Franke *et al.*, 1994).

Le chlorpyrifos n'est pas persistant dans la colonne d'eau. Diverses études sur le terrain au Canada, aux États-Unis et aux Pays-Bas ont signalé des demi-vies dans les écosystèmes aquatiques de l'ordre de <1 à 3 jours (Racke, 1993). La faible persistance du chlorpyrifos dans l'environnement est due à sa volatilité dans l'eau, à sa faible solubilité dans l'eau et à sa forte affinité pour les sédiments et les matières en suspension (ATSDR, 1997). Les demi-vies sédiment-eau pour le chlorpyrifos sont comprises entre 1,2 et 34 jours (Schimmel *et al.*, 1983).

**Méthodes d'analyse :** On utilise habituellement la chromatographie en phase gazeuse pour déterminer les concentrations de chlorpyrifos, de son analogue oxygéné et de 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP) dans un échantillon (ATSDR, 1997). On peut également utiliser la chromatographie en couche mince et la chromatographie liquide à haute performance. On utilise ces méthodes de concert avec des méthodes de détection sélectives comme la détection à photométrie de flamme, la détection thermionique azote-phosphore ou la détection à capture d'électrons (ATSDR, 1997). La détermination des concentrations de chlorpyrifos dans

les milieux environnementaux commence par une extraction liquide-liquide, une extraction en phase solide (EPS) ou une extraction Soxhlet. La présence de matières humiques dans les eaux naturelles peut réduire la récupération du chlorpyrifos par EPS (ATSDR, 1997). On peut parfaire l'extraction et la purification par EPS, chromatographie sur gel, chromatographie sur colonne de Florisil ou par co-distillation avec extraction par entraînement (ATSDR, 1997).

**Concentrations ambiantes :** Environnement Canada a amorcé le premier projet de surveillance de l'eau relatif aux pesticides au Canada, en 2003, dans le cadre du Fonds sur les pesticides. Le projet a été mené indépendamment dans cinq régions du Canada (région du Pacifique et du Yukon, région des Prairies et du Nord, région de l'Ontario, région du Québec et région de l'Atlantique) et comprend la surveillance des concentrations de chlorpyrifos. Des échantillons de la région du Pacifique et du Yukon d'Environnement Canada ont été prélevés, après des orages, dans des secteurs où on utilisait beaucoup de pesticides. Du chlorpyrifos a été décelé dans 56 des 140 échantillons prélevés. Les concentrations étaient comprises <math>0,0000005 \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}</math> et  $0,0183 \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}</math> (limite de détection de la méthode =  $0,0000005 \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}</math>) (CEI, 2006).$$

Du chlorpyrifos a été décelé dans <math>50\%</math> des échantillons prélevés au printemps et en été dans cinq réservoirs en Saskatchewan et en Alberta, dans la région des Prairies et du Nord, en 2003-2004. La plupart des zones de captage de ces réservoirs étaient cultivées. Aucune limite de détection n'a été précisée pour ces échantillons.

Dans la région de l'Ontario, une concentration maximale de  $0,055 \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}</math> a été signalée dans neuf échantillons prélevés en 2003-2004, et de  $0,205 \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}</math> dans 160 échantillons prélevés en 2004-2005. Ces résultats ne font pas la distinction entre les zones agricoles et les zones urbaines. Dans la région du Québec, les échantillons ont été prélevés dans les affluents du fleuve Saint-Laurent. Les concentrations des échantillons prélevés dans la rivière Saint-François étaient comprises entre <math>0,02</math> et  $0,13 \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}</math>. Dans le fleuve Saint-Laurent, les concentrations de chlorpyrifos mesurées dans les échantillons prélevés étaient inférieures à  $0,006 \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}</math>. On n'a pas signalé si les endroits où les échantillons ont été prélevés étaient situés près de sources de chlorpyrifos.$$$$

**Mode d'action :** Le mécanisme primaire de la toxicité des pesticides organophosphorés, tel le chlorpyrifos, est l'inhibition de la cholinestérase (ChE). L'inhibition de l'enzyme acétylcholinestérase (AChE) se traduit par une accumulation d'acétylcholine (ACh) au niveau des récepteurs de la choline, ce qui entraîne une stimulation nerveuse continue (Giesy *et al.*, 1999). Le chlorpyrifos est un inhibiteur de l'AChE assez faible comparé à son métabolite de type oxon (El-Merhibi *et al.*, 2004); la toxicité provient donc de la formation de chlorpyrifos-oxon par désulfuration oxydative (Eisler, 2000; Giesy *et al.*, 1999). Les facteurs qui influent sur la toxicité du chlorpyrifos d'une espèce et d'un groupe à l'autre comprennent le taux métabolique, le nombre de cibles disponibles pour le métabolisme du chlorpyrifos en chlorpyrifos-oxon (Chambers and Carr, 1995), la surface de l'organisme et son stade de vie (El-Merhibi *et al.*, 2004).

**Toxicité en eaux douces :** Les vertébrés sont généralement plus tolérants face à une exposition de courte et de longue durée que les invertébrés (Giesy *et al.*, 1999). Les symptômes d'une intoxication au chlorpyrifos comprennent : incoordination motrice, retard de maturation et de croissance, scoliose, troubles histopathologiques rénaux et troubles de la reproduction (Eisler, 2000).

Les valeurs de toxicité signalées dans la littérature pour les poissons d'eau douce sont comprises entre une  $CL_{50-96\text{ h}}$  de  $1,3\ \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$  pour le crapet arlequin (*Lepomis macrochirus*) et une  $CL_{50-72\text{ h}}$  de  $2\ 600\ \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$  pour le gambusie (*Gambusia affinis*) (EFED, 2005; Davey *et al.*, 1976).

On a observé que la température avait un effet sur la toxicité à court terme du chlorpyrifos pour les poissons. Dans une étude portant sur l'effet de la température sur la toxicité du chlorpyrifos, les  $CL_{50-96\text{ h}}$  pour la truite-arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) étaient de 7,1, 15 et  $51\ \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$  à des températures de 12,7, 7,2 et  $1,6\ ^\circ\text{C}$ , respectivement (Macek *et al.*, 1969).

Dans une étude comparée de la toxicité du chlorpyrifos pour différents stades du doré jaune (*Stizostedion vitreum*), on a déterminé que le stade post-larvaire II était le plus sensible, avec des  $CL_{50-48\text{ h}}$  de 12 et de  $13\ \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$  chez des poissons provenant de deux écloséries différentes (Phillips *et al.*, 2002). Les valeurs de  $CL_{50-96\text{ h}}$  pour le viron à grosse tête (*Pimephales promelas*) étaient comprises entre 120 et  $542\ \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$  (Jarvinen and Tanner, 1982; Phipps and Holcombe, 1985). À des concentrations de

$\geq 47\ \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$ , des effets sur le comportement grégaire (p. ex. endroit, orientation, mode de regroupement) ont été observés après une exposition de 24 heures, et des malformations des vertèbres étaient apparentes après une exposition de 48 heures (Holcombe *et al.*, 1982).

Les effets sublétaux du chlorpyrifos ont été mesurés chez le saumon coho (*Oncorhynchus kisutch*) exposé à 0,6, 1,2, 1,8 et  $2,5\ \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$ . La nage spontanée était réduite de façon significative à toutes les concentrations d'essai. La vitesse de nage durant l'alimentation et le nombre total de déplacements vers la nourriture étaient réduits de  $\geq 1,2\ \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$ , et la période de latence avant le premier déplacement était réduite de façon significative à  $2,5\ \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$  (Sandahl *et al.*, 2005).

La toxicité non létale à long terme du chlorpyrifos pour les poissons et d'autres vertébrés aquatiques n'a pas fait l'objet d'études poussées. La concentration minimale avec effet observé (CMEO) pour l'inhibition de la croissance des vairons à grosse tête juvéniles passait de  $2,68$  à  $1,21\ \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$  entre les 30<sup>e</sup> et 60<sup>e</sup> jours d'exposition (Jarvinen *et al.*, 1983). Jarvinen et Tanner (1982) ont obtenu des résultats similaires, soit une CMEO-32 jours (croissance de l'embryon/de la larve) de  $>1,6$  et de  $<3,2\ \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$  pour le viron à grosse tête.

La période métamorphique larvaire était le stade le plus sensible chez le xénope (*Xenopus laevis*) d'Afrique du Sud ( $CL_{50-96\text{ h}} = 560\ \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$ ) suivie du stade embryonnaire ( $CL_{50-96\text{ h}} = 2\ 410\ \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et du stade prémétamorphique ( $CL_{50-96\text{ h}} = 14\ 600\ \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (Richards and Kendall, 2002; El-Merhibi *et al.*, 2004). On a observé une tendance similaire pour les malformations chez les stades métamorphique, embryonnaire et prémétamorphique, avec des valeurs de  $CL_{50-96\text{ h}}$  de 240, 511 et  $1\ 710\ \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivement (Richards and Kendall, 2002; El-Merhibi *et al.*, 2004).

Chez les invertébrés, les crustacés et les larves d'insecte sont plus sensibles au chlorpyrifos, alors que les mollusques et les rotifères sont plus tolérants (Giesy *et al.*, 1999). Les valeurs de toxicité pour *Hyallela azteca* (amphipode) étaient comprises entre 0,04 et  $0,138\ \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$ , la toxicité diminuant avec l'âge (Ankley and Collyard, 1995; Phipps *et al.*, 1995; Moore *et al.*, 1998; EFED, 2005).

Les espèces de cladocère les plus sensibles étaient *Daphnia ambigua* et *Ceriodaphnia dubia*, avec des  $CL_{50-48\text{ h}}$  de 0,035 et de  $0,05\ \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$ ,

respectivement (Harmon *et al.*, 2003; El-Merhibi *et al.*, 2004; Bailey *et al.*, 1997). *Daphnia magna* et *Daphnia pulex* étaient également sensibles au chlorpyrifos. (EFED, 2005; Guilhermino *et al.*, 2000; Gaizik *et al.*, 2001).

*Chironomus tentans* était l'espèce de moucheron la plus sensible, avec des  $CE_{50-96\text{ h}}$  pour le comportement natatoire se situant dans la gamme de 0,17 à 0,22  $\mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$  et une  $CL_{50-96\text{ h}}$  de 0,47  $\mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$  (Lydy and Austin, 2004; Schuler *et al.*, 2005; Ankley and Collyard, 1995).

On dispose de peu de données relativement aux effets à long terme du chlorpyrifos sur les invertébrés. Les valeurs de  $CL_{50-10\text{ j}}$  signalées pour les invertébrés étaient de 0,07  $\mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$  pour *C. tentans* et *C. dubia* (Phipps *et al.*, 1995; Ankley *et al.*, 1994; Sherrard *et al.*, 2002), de 0,086  $\mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$  pour *H. azteca* (Phipps *et al.*, 1985) et de 0,17  $\mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$  pour *D. pulex* (van der Hoeven and Gerritsen, 1997). Dans le cas de *C. tentans*, la valeur de toxicité à long terme était plus faible que la valeur à court terme ( $CL_{50-96\text{ h}} = 0,47\ \mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (Ankley and Collyard, 1995). La valeur de toxicité à long terme pour *C. dubia* (0,07  $\mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$ ) était légèrement supérieure à la  $CL_{50-48\text{ h}}$  (0,05  $\mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (El-Merhibi *et al.*, 2004).

Les études en laboratoire ont généralement montré que les algues et les plantes aquatiques sont tolérantes au chlorpyrifos, les valeurs de  $CE_{50}$  étant supérieures à 100  $\mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$  (Giesy *et al.*, 1999). Les  $CL_{50}$  à long terme étaient comprises entre 3,6  $\mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$  (96 h) pour le plancton *Diaptomis forbesi* (Thankamoni Amma and Kumar, 1996) et >10 000  $\mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$  (120 h) pour la cyanobactérie *Synechococcus leopoliensis* (Van Donk *et al.*, 1992). Sont comprises dans cette gamme les valeurs de  $CL_{50-96\text{ h}}$  de 140  $\mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$  pour l'algue *Isochrysis galbana* et de 150  $\mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$  pour la diatomée *Thalassiosira* spp. (EFED, 2005).

**Toxicité en milieu marin :** Le chlorpyrifos est relativement toxique pour certains poissons marins, comme en témoignent les données de toxicité à court terme. Par exemple, les valeurs de  $CL_{50-96\text{ h}}$  sont de 0,4 et 0,58  $\mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$  pour la capucette (*Menidia peninsulæ*) de 14 jours et le bar d'Amérique (*Morone saxatilis*), respectivement (Korn and Earnest, 1974; Borthwick *et al.*, 1985). Pour la plupart des espèces, les valeurs de  $CL_{50-96\text{ h}}$  dans des conditions statiques sont comprises entre 2 et 5  $\mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$ , et les valeurs de  $CL_{50-96\text{ h}}$  dans des conditions de renouvellement continu sont comprises entre 0,5 et 4  $\mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$

(Schimmel *et al.*, 1983; Borthwick *et al.*, 1985; Clark *et al.*, 1985).

Les expositions de longue durée au chlorpyrifos réduisent habituellement le poids et la survie des alevins. Par exemple, une exposition de 26 jours à des concentrations de 0,62 ou de 1,3  $\mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$  ont réduit le poids et la survie, respectivement, des alevins de l'athérine californienne (*Leuresthes tenuis*) (Goodman *et al.*, 1985). Des épreuves effectuées chez les premiers stades de vie indiquent également que les embryons sont plus tolérants au chlorpyrifos que les alevins.

Les données de toxicité à long terme chez les invertébrés marins se limitent à celles provenant d'une seule étude dans laquelle une  $CL_{50-25\text{ j}}$  de 0,29  $\mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$  a été obtenue pour des larves de *Palaemonetes* exposées brièvement à du chlorpyrifos. Toutes les larves exposées brièvement à une seule dose de 1,6  $\mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$  sont mortes (Key and Fulton, 1993). Toutefois, les expositions brèves au chlorpyrifos n'avaient pas d'effet sur le nombre de stades larvaires, la durée d'incubation, la durée du développement ou la croissance.

Les données de toxicité du chlorpyrifos pour les plantes marines se limitent à celles obtenues pour les algues. Walsh (1983) a signalé une inhibition de la croissance de 50 et de 100 % chez la diatomée marine *Skeletonema costatum* exposée à des concentrations de 1 200 et 5 000  $\mu\text{g m.a.}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivement.

**Élaboration des recommandations pour la qualité des eaux :** Les recommandations canadiennes pour la qualité des eaux (RCQE) relatives aux chlorpyrifos en vue de la protection de la vie aquatique dulcicole pour une exposition de courte et de longue durée ont été élaborées selon le protocole du CCME (CCME, 2007). La recommandation pour une exposition de courte durée a été élaborée par la méthode statistique (type A), alors que la recommandation pour une exposition de longue durée a été élaborée par la méthode du paramètre dont la valeur est la plus faible (type B). On n'a pas déterminé s'il y avait suffisamment de données relatives à la toxicité en milieu marin pour mettre à jour la recommandation de 1997 pour une exposition de longue durée de la vie marine au chlorpyrifos. Aucune recommandation pour une exposition de courte durée de la vie marine n'avait été élaborée en 1997.

**Recommandation pour la qualité de l'eau douce pour une exposition de courte durée :** Les recommandations pour une courte exposition sont

élaborées à partir de données relatives à des effets graves (comme la létalité) ou à des périodes d'exposition de courte durée (24 – 96 h). Ces recommandations donnent une indication sur les concentrations pouvant entraîner des effets graves pour

**Tableau 2. Valeurs de référence utilisées pour déterminer la RCQE à court terme pour le chlorpyrifos.**

Espèce	Valeur de référence	Concentration (µg m.a.·L <sup>-1</sup> )
<b>Poissons</b>		
<i>L. macrochirus</i>	CL <sub>50</sub> 96 h	1,3
<i>M. beryllina</i>	CL <sub>50</sub> 96 h	4,2
<i>O. clarkii</i>	CL <sub>50</sub> 96 h	5,4
<i>O. mykiss</i>	CL <sub>50</sub> 96 h	7,1
<i>S. vitreum</i>	CL <sub>50</sub> 48 h	12,5*
<i>L. cyanellus</i>	CL <sub>50</sub> 36 h	22,5
<i>N. crysoleucas</i>	CL <sub>50</sub> 36 h	35
<i>S. namaycush</i>	CL <sub>50</sub> 96 h	73
<i>P. promelas</i>	CL <sub>50</sub> 96 h	140
<i>G. affinis</i>	CL <sub>50</sub> 36 h	215
<i>O. latipes</i>	CL <sub>50</sub> 48 h	250
<i>I. punctatus</i>	CL <sub>50</sub> 96 h	280
<b>Invertébrés</b>		
<i>H. azteca</i>	CL <sub>50</sub> 96 h	0,04
<i>C. dubia</i>	CL <sub>50</sub> 48 h	0,05
<i>S. vittatum</i>	CL <sub>50</sub> 24 h	0,06
<i>G. lacustris</i>	CL <sub>50</sub> 96 h	0,11
<i>C. tentans</i>	EC <sub>50</sub> 96 h (immobilité)	0,193*
<i>D. magna</i>	EC <sub>50</sub> 48 h (immobilité)	0,412*
<i>C. sabulosa</i>	CL <sub>50</sub> 96 h	0,57
<i>A. aegypti</i>	CL <sub>50</sub> 24 h	7,1
<i>P. californica</i>	CL <sub>50</sub> 96 h	10
<b>Amphibien</b>		
<i>X. laevis</i>	CL <sub>50</sub> 96 h	511

\*Moyenne géométrique des valeurs comparables.

l'écosystème aquatique. Elles ont pour but de présenter des limites pour les effets susceptibles de se produire au moment d'événements graves mais transitoires (p. ex. déversements dans le milieu aquatique et rejets peu fréquents de substances de courte durée de vie ou non persistantes). Les recommandations pour les expositions de courte durée *ne sont pas* des concentrations qui assurent la protection des organismes aquatiques; en effet, les recommandations à court terme *ne protègent pas* contre les effets nocifs des substances.

Les exigences minimales en matière de données pour les recommandations de type A ont été satisfaites, et 22 données ont été utilisées pour l'élaboration de la recommandation. Des études de toxicité répondant aux exigences en matière de données primaires et secondaires, selon le protocole du CCME (2007), ont été utilisées dans l'élaboration de la distribution de la sensibilité des espèces (SSD) pour une exposition de courte durée. Chaque espèce pour laquelle on disposait d'une valeur de toxicité à court terme appropriée a été classée en fonction de sa sensibilité, et sa position centrale dans la SSD a été déterminée selon Hazen (estimation de la probabilité cumulative de la position d'un point). On a tenu compte de la variabilité à l'intérieur d'une espèce en prenant la moyenne géométrique des études censées représenter le stade de vie et le paramètre les plus critiques. Le tableau 2 présente les données finales qui ont été utilisées pour obtenir la SSD ajustée pour le chlorpyrifos. Les études sur la toxicité pour le milieu aquatique signalées par l'*Environmental Fate and Effects Division* (EFED) de l'U.S. EPA (EFED, 2005) et l'Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire de Santé Canada ont été classées dans la catégorie des données primaires, sauf lorsque des valeurs erronées ou d'autres facteurs suscitaient des préoccupations quant à la qualité des données.

Parmi les douze modèles utilisés, le modèle log-normal a donné le meilleur ajustement (figure 1). L'équation du modèle log-normal ajusté est de la forme :

$$y = \frac{1}{2} \left[ 1 + 0,03268 \left( \frac{x - 3,7666}{1,4898\sqrt{2}} \right) \right]$$

où  $x$  est le log (concentration) et  $y$  est la proportion d'espèces affectées.

Le tableau 3 présente un résumé de l'analyse statistique pour la SSD obtenue pour une exposition de courte durée. La concentration de 0,023 µg m.a.·L<sup>-1</sup> n'est pas comprise dans la fourchette des données qui ont servi à l'ajustement du modèle. Par conséquent, le 5<sup>e</sup> percentile et ses limites de confiance (limites à l'intérieur desquelles un paramètre est censé être situé) sont des extrapolations.

**Tableau 3. RCQE pour une exposition de courte durée au chlorpyrifos, obtenue par la méthode SSD.**

	<b>Concentration</b>
SSD – 5 <sup>e</sup> percentile	0,023 µg m.a.·L <sup>-1</sup>
SSD – 5 <sup>e</sup> percentile, LCI 90 % (5%)	0,009 µg m.a.·L <sup>-1</sup>
SSD – 5 <sup>e</sup> percentile, LCS 90 % (95%)	0,048 µg m.a.·L <sup>-1</sup>

Par conséquent, la RCQE pour la protection de la vie aquatique contre une exposition de courte durée dans les eaux de surface est de **0,002 µg m.a.·L<sup>-1</sup>**.

**Recommandation pour la qualité de l'eau douce pour une exposition de longue durée :** Les recommandations pour une exposition de longue durée sont basées sur des valeurs cibles dans l'écosystème aquatique qui ont pour but de protéger toutes les formes de vie aquatique pendant des périodes d'exposition indéfinies.

Bien que la persistance du chlorpyrifos dans l'eau puisse être limitée dans les conditions du milieu par des facteurs tels que l'affinité pour les matières en suspension et la volatilité dans l'eau, les organismes aquatiques peuvent être exposés au pesticide sur une longue période. Des organismes aquatiques peuvent être exposés de manière chronique au chlorpyrifos s'ils habitent des eaux recevant le pesticide provenant de plusieurs sources ou de multiples applications.

Les études sur une exposition de longue durée considérées comme acceptables dans le présent examen portaient sur une espèce d'invertébré, deux espèces de poisson et deux espèces d'amphibien. Compte tenu des exigences minimales en matières de données, il n'y avait pas suffisamment de données pour calculer une SSD pour une exposition de longue durée au chlorpyrifos selon le protocole du CCME (2007). Il n'y avait pas suffisamment de données non plus pour calculer une recommandation pour une exposition de longue durée à l'aide de la méthode du paramètre dont la valeur est la plus faible (type B1). Par conséquent, selon la démarche à plusieurs volets, la méthode du paramètre dont la valeur est la plus faible (type B2) a été utilisée pour élaborer la RCQE pour une exposition de longue durée.

Selon la méthode de type B2, dans le cas d'une substance non phytotoxique comme le chlorpyrifos, on peut élaborer une recommandation lorsque des études primaires et/ou secondaires portent sur deux espèces de poisson et deux espèces d'invertébré. Dans le calcul de la recommandation pour une exposition de longue durée au chlorpyrifos, la méthode de type B2 a permis de déterminer le paramètre critique (le plus faible

acceptable) comme étant la CL<sub>50-96 h</sub> de 0,04 µg·L<sup>-1</sup> pour *Hyaella azteca* (Ankley and Collyard, 1995). Un facteur de sécurité de 20 appliqué à la donnée la plus faible a permis d'obtenir la recommandation de type B2 pour le chlorpyrifos.

**Par conséquent la RCQE pour la protection de la vie aquatique dulcicole contre une exposition de longue durée est de 0,002 µg m.a.·L<sup>-1</sup>.**

**Recommandation pour la qualité de l'eau marine :** On n'a pas réexaminé les données pour déterminer s'il y avait suffisamment de données relatives à la toxicité en milieu marin pour élaborer des recommandations pour une exposition de la vie marine de courte ou de longue durée au chlorpyrifos. De telles recommandations seront envisagées lorsque les données disponibles seront jugées suffisantes pour une mise à jour.

La recommandation de type B2 pour la protection de la vie marine dans le cas du chlorpyrifos est de 0,002 µg m.a.·L<sup>-1</sup> (CCME, 1996). On a obtenu cette valeur en divisant la CL<sub>50-96 h</sub> de 0,04 µg m.a.·L<sup>-1</sup> pour la mysis effilée (Schimmel *et al.*, 1983) par un facteur de sécurité de 20 (pour une étude de la toxicité à court terme d'une substance non persistante) (CCME, 2007). On a choisi la valeur la plus faible obtenue dans le cadre de l'étude d'une exposition de courte durée plutôt que celle obtenue dans le cadre de l'étude d'une exposition de longue durée, soit la CL<sub>50-25 j</sub> de 0,29 µg m.a.·L<sup>-1</sup> pour les larves de *Palaemonetes*, parce que le seuil obtenu pour l'exposition de courte durée était plus bas.

**Par conséquent la RCQE pour la protection de la vie aquatique marine contre une exposition de longue durée est de 0,002 µg m.a.·L<sup>-1</sup>**

**Points considérés dans l'élaboration des recommandations :** À partir d'un examen de la littérature, Giesy *et al.* (1999) ont suggéré qu'en protégeant les organismes aquatiques contre les effets du chlorpyrifos, on les protégerait également contre les effets d'une exposition à ses produits de transformation. Bien que la forme active du chlorpyrifos, le chlorpyrifos-oxon, soit un inhibiteur de l'ACHé plus efficace que le composé d'origine, le chlorpyrifos-oxon est très sensible à la dégradation hydrolytique et n'est présent qu'en faibles concentrations dans

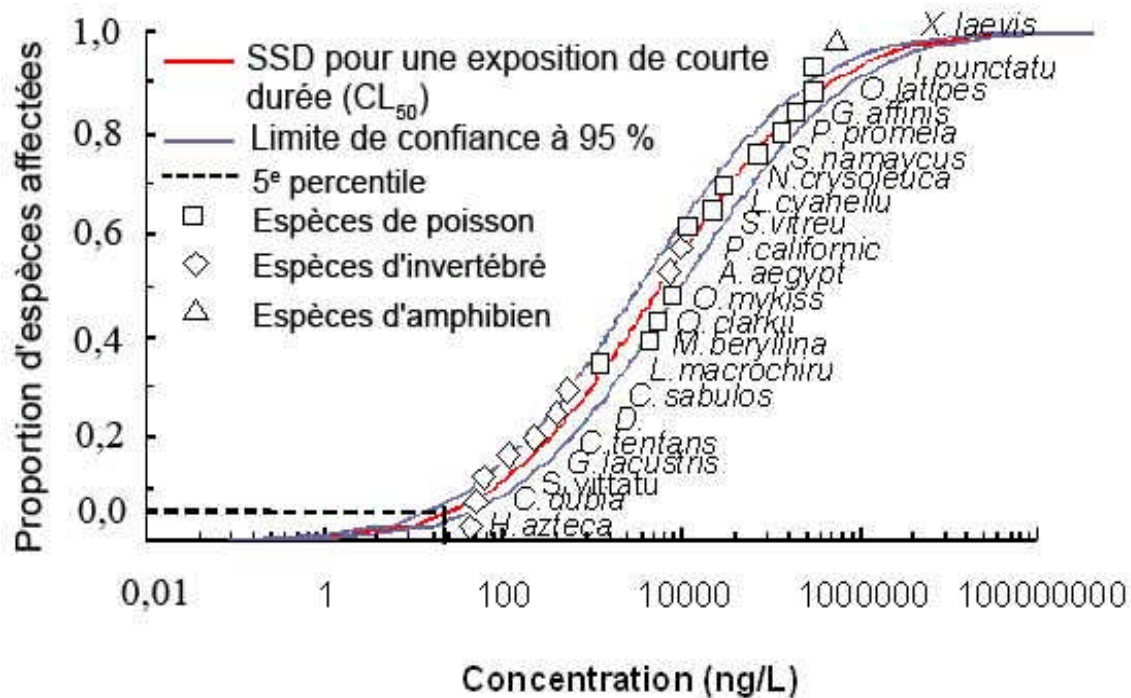


Figure 1. SSD pour une exposition de courte durée représentant la toxicité du chlorpyrifos en eaux douces – valeurs de CL<sub>50</sub> acceptables pour une exposition de courte durée de 22 espèces aquatiques en fonction de la proportion d'espèces affectées.



l'environnement (Giesy *et al.*, 1999). En outre, le 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP), un métabolite primaire du chlorpyrifos, n'inhibe pas l'AChE et est beaucoup moins toxique pour les organismes aquatiques que le chlorpyrifos (Giesy *et al.*, 1999).

**Références**

Ankley, G.T. and S.A. Collyard. 1995. Influence of piperonyl butoxide on the toxicity of organophosphate insecticides to three species of freshwater benthic invertebrates. *Comparative Biochemistry and Physiology* 110C:149-155.

Ankley, G.T., D.J. Call, J.S. Cox, M.D. Kahl, R.A. Hoke and P.A. Kosian. 1994. Organic carbon partitioning as a basis for predicting the toxicity of chlorpyrifos in sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 13:621-626.

ARLA (Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire). 2000. Environmental Assessment of Chlorpyrifos. Division de l'évaluation environnementale, Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire, Ottawa (Ontario) (inédit).

ARLA (Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire). 2007. Mise à jour sur la réévaluation du chlorpyrifos au Canada. Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire, Ottawa (Ontario) (REV2007-01).

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1997. Toxicological Profile for Chlorpyrifos. US Department of Health and Public Services, Atlanta, GA.

Bailey, H.C., J.L. Miller, M.J. Miller, L.C. Wiborg, L. Deanovic and T. Shed. 1997. Joint acute toxicity of diazinon and chlorpyrifos to *Ceriodaphnia dubia*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16:2304-2308.

Bailer, J.A. and J.T. Oris. 1997. Estimating inhibition concentrations for different response scales using generalized linear models. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16:1554-1559.

Brimble, S., Bacchus, P. and Caux P.-Y. 2005. Pesticide Utilization in Canada: A Compilation of Current Sales and Use Data. Environment Canada GoC Cat. No. En4-56/2005E-PDF. ISBN 0-662-42085-3

CCME (Conseil canadien des ministres de l'environnement). Ébauche approuvée, 2007. Protocole d'élaboration des recommandations pour la qualité des eaux en vue de protéger la vie aquatique. Publié dans : Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement, 1999, Conseil canadien des ministres de l'environnement, Winnipeg.

Borthwick, P.W., J.M. Patrick, Jr., and D.P. Middaugh. 1985. Comparative acute sensitivities of early life stages of atherinid fishes to chlorpyrifos and thiobencarb. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 14:465-473.

CEI (Cantox Environmental Inc.) 2006. Présence et concentrations des pesticides prioritaires dans certains écosystèmes aquatiques canadiens - Synthèse des résultats de la surveillance exercée entre 2003 et 2005. Préparé pour l'Institut national de recherche sur les eaux, Environnement Canada. Préparé par R.S. Teed, chercheur, Cantox Environmental Inc.

Chambers, J.E. and R.L. Carr. 1995. Biochemical mechanisms contributing to species differences in insecticidal toxicity. *Toxicology* 105:291-304.

Clark, J.R., J.M. Partick, Jr. D.P. Middaugh, and J.C. Moore. 1985. Relative sensitivity of six estuarine fishes to carbophenothion, chlorpyrifos, and fenvalerate. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 10:382-390.

Davey, R.B., M.V. Meisch and F.L. Carter. 1976. Toxicity of five ricefield pesticides to the mosquitofish, *Gambusia affinis*, and green sunfish, *Lepomis cyanellus*, under laboratory and field condition in Arkansas. *Environmental Entomology* 5:1053-1056.

EFED (Environmental Fate and Effects Division). 2005. Pesticide Effects Database. December 19<sup>th</sup>, 2005 version. US Environmental Protection Agency, Environmental Fate and Effects Division, Office of Pesticide Programs.

Eisler, R. 2000. Handbook of Chemical Risk Assessment. Health Hazards to Humans, Plants, and Animals. Volume 2: Organics. Lewis Publishers, Washington, D.C. Chapter 14. pp. 883-902.

El-Merhibi, A., A. Kumar and T. Smeaton. 2004. Role of piperonyl butoxide in the toxicity of chlorpyrifos to *Ceriodaphnia dubia* and *Xenopus laevis*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 57:202-212.

EXTOXNET (Extension Toxicology Network). 1996. Pesticide Information Profiles – Chlorpyrifos. Cornell University, Ithaca, NY. <http://extoxnet.orst.edu/ips/chlorpyrifos.htm>.

Franke, C., G. Studinger, G. Berger, S. Böbling, U. Bruckmann, D. Cohors-Fresenborg and U. Jöhncke. 1994. The assessment of bioaccumulation. *Chemosphere* 29:1501-14.

Gaizick, L., G. Gupta, and E. Bass. 2001. Toxicity of Chlorpyrifos to *Rana pipiens* Embryos, abstr. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 66:386-391.

Geiger, D.L., D.J. Call, and L.T. Brooke. 1988. Acute Toxicities of Organic Chemicals to Fathead Minnows (*Pimephales promelas*) - Volume IV, Abstract. Center for Lake Superior Environmental Studies, University of Wisconsin-Superior IV:355 p.

Giesy, J.P., K.R. Solomon, J.R. Coates, K. R. Doxon, J.M. Giddings and E.E. Kenaga. 1999. Chlorpyrifos: Ecological risk assessment in North American environments. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 160:1-130.

Goodman, L.R., D.J. Hansen, D.P. Middaugh, G.M. Cripe, and J.C. Moore. 1985. Method for early life-stage toxicity tests using three atherinid fishes and results with chlorpyrifos. In: Aquatic toxicology and hazard assessment: 7th Symposium. R.D. Cardwell, R. Purdy, and R.C. Bahner, eds. ASTM STP 854. American Society for Testing and Materials, Philadelphia.

Guilhermino, L., T. Diamantino, M.C. Silva and A.M.V.M. Soares. 2000. Acute toxicity test with *Daphnia magna*: An alternative to mammals in the prescreening of chemical toxicity? *Ecotoxicology and Environmental Safety* 46:357-362.

Harmon, S.M., W.L. Specht, and G.T. Chandler. 2003. A Comparison of the daphnids *Ceriodaphnia dubia* and *Daphnia ambigua* for their utilization in routine toxicity testing in the southeastern United States, Abstract. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 45:79-85.

Holcombe, G.W., G.L. Phipps, and D.K. Tanner. 1982. The acute toxicity of kelthane, dursban, disulfoton, pydrin, and permethrin to fathead minnows *Pimephales promelas* and rainbow trout *Salmo gairdneri*. *Environmental Pollution* 29:167-178.

HSDB (Hazardous Substances Data Bank). 1999. Chlorpyrifos. National Library of Medicine, Bethesda, MD. <http://toxnet.nlm.nih.gov/>.

Jarvinen, A.W. and D.K. Tanner. 1982. Toxicity of selected controlled release and corresponding unformulated technical grade pesticides to the fathead minnow *Pimephales promelas*. *Environmental Pollution* 27:179-195.

Jarvinen, A.W., B.R. Nordling, and M.E. Henry. 1983. Chronic toxicity of Dursban (Chlorpyrifos) to the fathead minnow (*Pimephales promelas*) and the resultant acetylcholinesterase inhibition. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 7:423-434.

Kerr, D.R. and J.P. Meador. 1996. Modeling dose response using generalized linear models. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15:395-401.



- Key, P.B., and M.H. Fulton. 1993. Lethal and sublethal effects of chlorpyrifos exposure on adult and larval stages of the grass shrimp, *Palaemonetes pugio*. *Journal of Environmental Science and Health B28(5)*:621–640.
- Kidd, H. and D.R. James (Eds.). 1991. *The Agrochemicals Handbook, Third Edition*. Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK.
- Korn, S., and R. Earnest. 1974. Acute toxicity of twenty insecticides to striped bass, *Morone saxatilis*. *California Fish and Game* 60(3):128–131.
- Lydy, M.J. and K.R. Austin. 2004. Toxicity assessment of pesticide mixtures typical of the Sacramento - San Joaquin Delta using *Chironomus tentans*. *Archives Environmental Contamination and Toxicology* 48:49-55.
- Macek, K.J., C. Hutchinson and O.B. Cope. 1969. The effects of temperature on the susceptibility of bluegills and rainbow trout to selected pesticides. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology* 4:174-183.
- Mackay, D., W.-Y. Shiu, and K.-C. Ma. 1999. *Physical-chemical Properties and Environmental Fate Handbook*. CRC Press LLC, Boca Raton, FL.
- Moore, M.T., D.B. Huggett, Jr. W.B. Gillespie, Jr. J.H. Rodgers and C.M. Cooper. 1998. Comparative toxicity of chlordane, chlorpyrifos, and aldicarb to four aquatic testing organisms. *Archives Environmental Contamination and Toxicology* 34:152-157.
- Phillips, T.A., J. Wu, R.C. Summerfelt and G.J. Atchison. 2002. Acute toxicity and cholinesterase inhibition of larval and early juvenile walleye exposed to chlorpyrifos. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21:1469-1474.
- Phipps, G.L. and G.W. Holcombe. 1985. A method for aquatic multiple species toxicant testing: Acute toxicity of 10 chemicals to 5 vertebrates and 2 invertebrates. *Environmental Pollution (Series A)* 38:141-157.
- Phipps, G.L., V.R. Mattson and G. T. Ankley. 1995. Relative sensitivity of three freshwater benthic macroinvertebrates to ten contaminants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 28:281-286.
- Racke K.D. 1993. Environmental fate of chlorpyrifos. *Reviews in Environmental Contamination and Toxicology* 131:1-150.
- Rice, C.P. and S.M. Chernyak. 1995. Organohalogen Compounds. Volume 24. *Dioxin 95 15<sup>th</sup> International Symposium*. pp. 439-444.
- Richards, A.M. and R.J. Kendall. 2002. Physical effects of chlorpyrifos on two developmental stages of *Xenopus laevis*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21:1826-1835.
- Sandahl, J.F., D.H. Baldwin, J.J. Jenkins and N.L. Scholz. 2005. Comparative thresholds for acetylcholinesterase inhibition and behavioral impairment in coho salmon exposed to chlorpyrifos. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24:136-145.
- Sanders, H.O. and O.B. Cope. 1968. The relative toxicities of several pesticides to naiads of three species of stoneflies. *Limnology and Oceanography* 13:112-117.
- Schimmel, S.C., R.L. Ganes, J.M. Patrick, Jr. and J.C. Moore. 1983. Acute toxicity, bioconcentration, and persistence of AC 222, 705, benthicarb, chlorpyrifos, envalerate, methyl parathion, and permethrin in the estuarine environment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 31:104-113.
- Schuler, L.J., A.J. Trimble, J.B. Belden and M.J. Lydy. 2005. Joint toxicity of triazine herbicides and organophosphate insecticides to the midge *Chironomus tentans*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 49:173-177.
- Sherrard, R.M., C.L. Murray-Gulde, J.H. Rodgers and Y.T. Shah. 2002. Comparative toxicity of chlorothalonil and chlorpyrifos: *Ceriodaphnia dubia* and *Pimephales promelas*. *Environmental Toxicology* 17:503-512.
- Thankamoni Amma, V.G. and Konar, S.K. 1996. Pollutional effects of chlorpyrifos on fish, fish food organisms and water quality. *Environment and Ecology* 14(3):723-730.
- U.S. EPA. 1997. Interim Reregistration Decision for Chlorpyrifos. EPA 738-R-01-007. US Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Washington, DC.
- van der Hoeven, N. and A.A.M. Gerritsen. 1997. Effects of chlorpyrifos on individuals and populations of *Daphnia pulex* in the laboratory and field. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16:2438-2447.
- Van Donk, E., M.I. Abdel-Hamid, B.A. Faafeng, and T. Kallqvist. 1992. Effects of Dursban 4E and its carrier on three algal species during exponential and P-limited growth. *Aquatic Toxicology* 23:181-192.
- van Wijngaarden, R., P. Leeuwangh, W. G. H. Lucassen, K. Romijn, R. Ronday, R. van der Velde and W. Willgenburg. 1993. Acute Toxicity of Chlorpyrifos to Fish, a Newt, and Aquatic Invertebrates. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology* 51:716-723.
- Walsh, G.E. 1983. Cell death and inhibition of population growth of marine unicellular algae by pesticides. *Aquatic Toxicology* 3:209–214.

**Comment citer ce document :**

Conseil canadien des ministres de l'environnement. 2008. *Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux visant la protection de la vie aquatique – chlorpyrifos*. Dans : *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement*, 1999, Conseil canadien des ministres de l'environnement, Winnipeg.

Pour une information scientifique plus détaillée,  
communiquer avec:

Environnement Canada  
Bureau national des recommandations et des normes  
351, boul. St. Joseph  
Gatineau (Québec) K1A 0H3  
Téléphone : (819) 953-1550  
Courriel : [ceqg-rcqe@ec.gc.ca](mailto:ceqg-rcqe@ec.gc.ca)

Internet : <http://www.ec.gc.ca/ceqg-rcqe>

© Conseil canadien des ministres de l'environnement  
2008 Extrait de la publication n° 1300; ISBN  
1-896997-36-8

Pour obtenir d'autres exemplaires de ce document:

[www.ccme.ca](http://www.ccme.ca)

Also available in English.