



**Convention de Stockholm
sur les polluants organiques
persistants**

Distr. : générale
13 décembre 2009

Français
Original : anglais

Comité d'étude des polluants organiques persistants
Cinquième réunion
Genève, 12-16 octobre 2009

**Rapport du Comité d'étude des polluants organiques persistants
sur les travaux de sa cinquième réunion**

Additif

Descriptif des risques concernant l'endosulfan

À sa cinquième réunion, le Comité d'étude des polluants organiques persistants a adopté le descriptif des risques concernant l'endosulfan sur la base de l'ébauche figurant dans le document UNEP/POPS/POPRC.5/3. Le texte de ce descriptif des risques, tel qu'amendé, est reproduit dans les pages qui suivent. Il n'a pas été revu par les services de contrôle de la rédaction.

ENDOSULFAN

DESCRIPTIF DES RISQUES

Adopté
par le Comité d'étude des polluants organiques persistants
à sa cinquième réunion

Octobre 2009

Annexe

TABLE DES MATIÈRES

Résumé	4
1. Introduction	5
1.1 <i>Identité chimique</i>	5
1.2 <i>Conclusion du Comité d'étude concernant les informations demandées à l'Annexe D</i>	6
1.3 <i>Sources des données</i>	6
1.4 <i>Statut de la substance chimique au regard des conventions internationales</i>	6
2. Informations récapitulatives pertinentes pour le descriptif des risques	7
2.1 <i>Sources</i>	7
2.1.1 Production, commerce, stocks	7
2.1.2 Utilisations	7
2.1.3 Rejets dans l'environnement	8
2.2 <i>Devenir dans l'environnement</i>	8
2.2.1 Persistance	8
2.2.2 Bioaccumulation.....	10
2.2.3 Potentiel de propagation à longue distance	12
2.3 <i>Exposition</i>	13
2.3.1 Données de surveillance de l'environnement.....	13
2.4 <i>Evaluation des dangers du point de vue des effets préoccupants</i>	17
3. Synthèse des informations	20
4. Conclusion générale	22
5. Bibliographie	24

Résumé

L'endosulfan est un composé organochloré synthétique formé de deux isomères (α et β). Il est communément employé comme insecticide agricole. L'endosulfan technique est un mélange d'isomères α et β dans des proportions variant entre 2 pour 1 et 7 pour 3.

L'endosulfan est vendu dans le commerce depuis le milieu des années 50 mais est désormais interdit dans plus de 60 pays. Des solutions de substitution sont maintenant utilisées à sa place et sa production a décliné. Toutefois, on s'en sert encore dans différentes régions du monde.

La transformation aérobie de l'endosulfan se fait par oxydation biologique. Le principal métabolite est le sulfate d'endosulfan, qui se dégrade lentement pour donner des métabolites plus polaires, en l'occurrence, l'endosulfan-diol, l'endosulfan-lactone et l'endosulfan-éther. Le temps de dissipation à 50 % (TD_{50} ou demi-vie) mesuré en laboratoire pour les deux isomères a été retenu comme paramètre approprié pour la quantification de la persistance. Il est typiquement compris entre 28 et 391 jours. Dans le compartiment aquatique, l'endosulfan résiste à l'hydrolyse. Une photolyse rapide est possible, mais seulement à des pH élevés. Il ne se biodégrade pas facilement. Dans les systèmes eau/sédiments, un $TD_{50} > 120$ j a été établi. Il existe des incertitudes quant au taux de dégradation de l'endosulfan dans l'air mais sa demi-vie atmosphérique devrait dépasser le seuil des 2 j.

L'aptitude de l'endosulfan à se bioconcentrer dans les organismes aquatiques est confirmée par les données expérimentales. La détermination des facteurs de bioconcentration a produit des résultats validés allant de 1 000 à 3 000 pour les poissons, de 12 à 600 pour les invertébrés aquatiques, et jusqu'à un maximum de 3 278 pour les algues. Les facteurs de bioconcentration signalés sont donc inférieurs à la valeur de 5 000 et le $\log K_{oc}$ de 4,7 donné par les mesures inférieure à celle de 5 retenues comme critères. Toutefois, les facteurs de bioaccumulation et de bioamplification relevés dans le biote de l'Arctique montrent que l'endosulfan possède intrinsèquement un fort potentiel de bioaccumulation et de bioamplification. En outre, on a trouvé de l'endosulfan dans les tissus adipeux et le sang de divers animaux de l'Arctique et de l'Antarctique. On en a également détecté dans la graisse des petits rorquals ainsi que dans le foie des fulmars boréaux. Il existe donc des preuves suffisantes de la pénétration de l'endosulfan dans la chaîne alimentaire, de sa bioaccumulation, et de sa bioamplification chez les animaux.

Le potentiel de propagation à longue distance de l'endosulfan a été principalement confirmé par les résultats de l'analyse des propriétés de cette substance, ceux de la modélisation de sa propagation à longue distance, et les données de surveillance provenant de régions reculées.

La propagation à longue distance a été confirmée par la présence d'endosulfan dans l'air et le biote de régions éloignées. La plupart des études mesurent les concentrations d'endosulfan α et β ainsi que, dans certains cas, celles de sulfate d'endosulfan. Les autres métabolites font rarement l'objet d'une quantification. La présence d'endosulfan dans des régions reculées, loin des zones d'utilisation intensive, notamment en Arctique et Antarctique, a été confirmée. La propagation à longue distance semble être le plus souvent causée par des transferts atmosphériques après volatilisation. Des dépôts dans des régions de haute montagne ont également été observés.

La toxicité et l'écotoxicité de l'endosulfan sont bien connues. Il est très toxique pour l'homme et la plupart des espèces animales, produisant des effets aussi bien aigus que chroniques à des niveaux d'exposition relativement bas. Des cas d'intoxication humaine mortelle à brève échéance ainsi que des effets manifestes sur les communautés aquatiques et terrestres ont été observés dans les conditions normales d'utilisation, là où les mesures d'atténuation des risques n'étaient pas appliquées. De nombreux pays, trouvant que l'endosulfan fait courir des risques inacceptables ou a infligé des dommages inacceptables à la santé humaine et à l'environnement, l'ont interdit ou strictement réglementé. Toutefois, les preuves de sa génotoxicité et de son potentiel de perturbation endocrinienne ne sont pas entièrement concluantes. Enfin, le rôle des métabolites autres que le sulfate d'endosulfan n'a reçu qu'une attention limitée. L'endosulfan lactone affiche la même valeur de CSEO chronique que les isomères parents. L'évaluation des caractéristiques de polluant organique persistant de l'endosulfan et de son principal métabolite, le sulfate d'endosulfan, confirme les préoccupations à leur sujet. Il convient en outre de se rappeler que plusieurs des autres produits de sa transformation métabolique dans l'environnement ou dans le biote conservent sa structure chimique et sont, dans certains cas, notablement toxiques.

Étant donné ses propriétés intrinsèques, sa présence dans différents compartiments de l'environnement ainsi que dans le biote de régions reculées et l'incertitude liée à la méconnaissance du rôle de ses métabolites dotés d'une structure chimique semblable à la sienne, il est conclu que l'endosulfan est, du fait de sa propagation à longue distance dans l'environnement, susceptible d'avoir des effets nocifs importants sur la santé humaine et l'environnement qui justifient l'adoption de mesures au niveau mondial.

1. Introduction

L'endosulfan est un composé organochloré synthétique communément employé comme insecticide agricole. Il est vendu dans le commerce depuis le milieu des années 50 et on le trouve encore dans des produits pesticides en usage dans certains pays. Des informations techniques sur sa toxicité, son écotoxicité, son devenir dans l'environnement, ses résidus dans l'alimentation humaine et animale, ses concentrations dans l'environnement, etc. sont disponibles en abondance auprès de différentes sources à travers le monde. Il a, au cours des dix dernières années, fait l'objet de diverses études portant sur tous les aspects relatifs à notre environnement.

1.1 Identité chimique

Noms et numéros d'enregistrement

Nom usuel	<u>Endosulfan</u>		
Appellation UICPA	sulfite de (1,4,5,6,7,7-hexachloro-8,9,10-trinorborn-5-en-2,3-ylènebisméthylène)		
Autres noms	3-oxyde de 6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9ahexahydro-6,9-méthano-2,4,3-benzodioxathiépine		
Numéros CAS	Endosulfan alpha (α)		959-98-8
	Endosulfan bêta (β)		33213-65-9
	Endosulfan technique*		115-29-7
	Sulfate d'endosulfan : * stéréochimiquement non spécifié		1031-07-8
Appellations commerciales	Thiodan®, Thionex, Endosan, Farmoz, Nufarm, Endosulfan		

* L'endosulfan technique est un mélange d'isomères α et β dans des proportions variant entre 2 pour 1 et 7 pour 3.

L'endosulfan de qualité technique est un mélange diastéréoisomérique des deux isomères biologiquement actifs α et β dans des proportions variant entre 2 pour 1 et 7 pour 3. Il peut comporter des impuretés ainsi que des produits de dégradation. D'après la spécification 89/TC/S de l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), il doit contenir au moins 94 % d'endosulfan, avec un taux d'isomère α compris entre 64 et 67 % et un taux d'isomère β allant de 29 à 32 %. L'isomère α est asymétrique et possède deux conformations possibles en chaise croisée, tandis que l'isomère β est symétrique. Celui-ci peut se transformer avec facilité en endosulfan α , mais pas vice-versa.

Structures

Formule brute	$C_9H_6Cl_6O_3S$	$C_9H_6Cl_6O_4S$	
Masse moléculaire	406,96 g.mol ⁻¹	422,96 g.mol ⁻¹	
Structure chimique des isomères et du principal produit de transformation			
	Endosulfan α	Endosulfan β	Sulfate d'endosulfan

Propriétés physico-chimiques des isomères et du sulfate

	Isomère α	Isomère β	Technique Isomères mélangés	Sulfate
Point de fusion, °C	109,2	213,3	70-124	181-201
Solubilité dans l'eau pH 5, à 25°C, mg/l	0,33	0,32	0,05-0,99 Valeur recommandée : 0,5	0,22
Pression de vapeur, Pa, à 25°C	1,05 E-03	1,38 E-04	2,27E-5 – 1,3E-3 Valeur recommandée : 1,3E-3	2,3 E-05

Constante de Henry Pa.m ³ .mol ⁻¹ , à 20°C	1,1	0,2	1,09-13,2 Valeur recommandée : 1,06	0,041
Logarithme du coefficient de partage octanol-eau (Log K _{oc}) - pH 5,1	4,7	4,7	3,6	3,77
Constante de dissociation	s.o. (pas de protons acides)	s.o. (pas de protons acides)	s.o. (pas de protons acides)	s.o. (pas de protons acides)

1.2 Conclusion du Comité d'étude concernant les informations demandées à l'Annexe D

Le Comité d'étude des polluants organiques persistants a évalué les informations fournies au titre de l'Annexe D à sa quatrième réunion tenue à Genève du 13 au 17 octobre 2008 et décidé que l'endosulfan répond aux critères de sélection énoncés à cette Annexe.

1.3 Sources des données

Les informations qui ont servi à établir le présent descriptif des risques proviennent essentiellement de la proposition soumise par la Communauté européenne et ses États membres Parties à la Convention, qui figure dans le document UNEP/POPS/POPRC.4/14, et des documents additionnels communiqués au titre de l'Annexe D, en particulier le suivant :

- INIA 1999-2004. Monographie élaborée dans le contexte de l'inscription de la substance active à l'Annexe I de la directive 91/414/CEE du Conseil. Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (I.N.I.A.), à l'inclusion des additifs.

Par ailleurs, les Parties et observateurs ci-après ont répondu à la demande d'informations au titre de l'Annexe E de la Convention faite en octobre 2008 : Albanie, Australie, Bahreïn, Bulgarie, Canada, Chine, Congo (RDC), Costa Rica, Croatie, Egypte, Equateur, États-Unis d'Amérique, Ghana, Honduras, Japon, Lituanie, Mali, Maurice, Mexique, Nigéria, Norvège, Nouvelle Zélande, République tchèque, Roumanie, Slovaquie, Suisse, Togo, Makteshim-Agan Industries (MAI), CropLife, Indian Chemical Council (ICC), Réseau d'action sur les pesticides, et Réseau international pour l'élimination des POP. Un résumé plus détaillé des informations qu'ils ont fournies est disponible dans un document interne intitulé *Summary of data submitted by Parties and observers for information specified in Annex E of the Convention*.

1.4 Statut de la substance chimique au regard des conventions internationales

L'endosulfan fait l'objet d'un certain nombre de règlements et plans d'action :

- En mars 2007, le Comité d'étude des produits chimiques de la Convention de Rotterdam sur la procédure de consentement préalable en connaissance de cause (procédure PIC) applicable à certains produits chimiques et pesticides dangereux qui font l'objet d'un commerce international a décidé de recommander à la Conférence des Parties à la Convention d'inscrire l'endosulfan à l'Annexe III, parmi les produits chimiques soumis à la procédure PIC. La recommandation se fonde sur deux notifications de mesure de réglementation finale tendant à interdire ou strictement réglementer l'utilisation de l'endosulfan pour des raisons sanitaires ou écologiques, qui provenaient de régions différentes et répondaient aux critères énoncés dans l'Annexe II de la Convention. En 2008, la Conférence des Parties, incapable de parvenir à un consensus sur l'inclusion de ce produit dans la liste de l'Annexe III, a décidé d'examiner le projet de décision de manière plus approfondie à sa prochaine réunion. Entre-temps, le Comité d'étude des produits chimiques a évalué d'autres notifications.
- L'endosulfan fait partie des 21 composés identifiés par le Fonds pour l'environnement mondial (FEM) du Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) comme prioritaires lors de l'Évaluation mondiale par région des substances toxiques persistantes (STP), en 2002, qui tient compte de l'étendue de l'utilisation de ces composés, de leurs concentrations dans l'environnement et de leurs effets sur l'homme et l'environnement.
- Le Comité sahélien des pesticides (CSP) a interdit toutes les préparations contenant de l'endosulfan. Le CSP est la structure d'homologation des pesticides pour les États membres du Comité permanent inter-États de lutte contre la sécheresse au Sahel (CILSS), qui sont les suivants : Burkina Faso, Cap-Vert, Gambie, Guinée Bissau, Mali, Mauritanie, Niger, Sénégal et Tchad. La date limite fixée pour l'arrêt de l'utilisation des stocks existants est le 31 décembre 2008.

- La Commission économique des Nations Unies pour l'Europe (CEE-ONU) a inscrit l'endosulfan à l'Annexe II du projet de Protocole sur les registres des rejets et transferts de polluants se rapportant à la Convention d'Aarhus sur l'accès à l'information, la participation du public au processus décisionnel et l'accès à la justice en matière d'environnement.
- En juin 2009, l'Equipe spéciale de la CEE-ONU a conclu que l'endosulfan devrait être considéré comme un polluant organique persistant (CEE-ONU, 2009).
- La Commission OSPAR a inclus l'endosulfan dans la Liste de produits chimiques devant faire l'objet de mesures prioritaires (mise à jour 2002).
- L'endosulfan figure dans la liste de substances prioritaires convenue par la troisième conférence sur la mer du Nord (Annexe 1A à la déclaration de la Haye).

2. Informations récapitulatives pertinentes pour le descriptif des risques

2.1 Sources

2.1.1 Production, commerce, stocks

L'endosulfan est fabriqué à partir d'hexachlorocyclopentadiène par réaction diénique avec du cis-butène-1,4-diol dans du xylène, suivie d'une cyclisation avec du chlorure de thionyle.

La molécule a été mise au point au début des années 50. En 1984, la production mondiale était estimée à 10 000 tonnes par an. On estime que la production actuelle est considérablement plus élevée. L'Inde est considérée comme le plus grand producteur (9 900 tonnes par an selon les chiffres communiqués par son Gouvernement pour 2001-2007) et exportateur (4 104 tonnes vers 31 pays en 2007-2008, selon la même source) au monde, devant l'Allemagne (environ 4 000 tonnes par an), qui a cessé d'en produire en 2007 mais pourrait continuer à en exporter jusqu'à la fin de l'année 2010, la Chine (2 400 tonnes), Israël, le Brésil et la Corée du Sud.

2.1.2 Utilisations

L'endosulfan est un pesticide dont on se sert pour lutter contre les espèces broyeuses, suceuses et foreuses, en particulier les pucerons, thrips, coléoptères, chenilles phyllophages, acariens, foreurs de tige ou de bois, vers gris, vers du cotonnier, punaises, aleurodes, cicadelles, escargots des rizières, vers de terre et mouches tsé-tsé.

Il s'emploie principalement sur le soja, le coton, le riz et le thé, mais on l'utilise aussi sur une grande diversité de cultures, dont les suivantes : légumes, fruits, noix, petits fruits, raisin, céréales, légumineuses, maïs, oléagineux, pomme de terre, café, champignons, olives, houblon, sorgho, tabac, cacao, plantes ornementales et arbres forestiers. Par le passé, il a également servi de produit de préservation du bois.

Pas plus tard qu'en 2006, l'USEPA a approuvé et homologué l'utilisation de l'endosulfan comme insecticide vétérinaire incorporé dans les marques d'oreille pour la lutte contre les ectoparasites des bovins, en particulier chez les vaches en lactation.

Le recours à cette substance est désormais interdit dans plus de 60 pays¹ où on la remplace par des produits et méthodes moins dangereux. Des informations plus détaillées fournies par les pays sur ses utilisations actuelles sont disponibles dans un document interne séparé intitulé *Summary of data submitted by Parties and observers for information specified in Annex E of the Convention*.

Les pays qui, à l'heure actuelle, utilisent de l'endosulfan sont, entre autres, les suivants : Afrique du Sud, Argentine, Australie, Brésil, Cameroun, Canada, Chili, Chine, Corée du Sud, Costa Rica, États-Unis, Ghana, Guatemala, Inde, Iran, Israël, Kenya, Madagascar, Mali, Mexique, Mozambique, Ouganda, Pakistan, Paraguay, Sierra Leone, Soudan, Tanzanie, Venezuela, Zambie, et Zimbabwe.

L'Inde en a largement fait usage au cours des dernières années.

¹ Allemagne, Arabie saoudite, Autriche, Bahreïn, Belgique, Belize, Bénin, Bulgarie, Burkina Faso, Cambodge, Cap-Vert, Chypre, Colombie, Côte d'Ivoire, Croatie, Danemark, Égypte, Emirats arabes unis, Espagne, Estonie, Finlande, France, Gambie, Grèce, Guinée Bissau, Hongrie, Indonésie, Irlande, Italie, Jordanie, Koweït, Lettonie, Liechtenstein, Lituanie, Luxembourg, Malaisie, Mali, Malte, Maurice, Mauritanie, Niger, Nigéria, Norvège, Nouvelle Zélande, Oman, Pays-Bas, Pologne, Portugal, Qatar, République tchèque, Roumanie, Royaume-Uni, Sainte-Lucie, Sénégal, Singapour, Slovaquie, Slovénie, Sri Lanka, Suède, Suisse, Syrie, Tchad

2.1.3 Rejets dans l'environnement

Du fait de son utilisation comme insecticide, l'endosulfan est rejeté dans l'environnement. Il n'existe aucune source naturelle connue de ce composé. Les activités de fabrication et de préparation peuvent également donner lieu à des rejets locaux dans l'air, les eaux usées ou les eaux superficielles.

Li et MacDonald (2005) se sont penchés sur la consommation et les émissions mondiales d'endosulfan, ainsi que sur la relation entre celles-ci et les concentrations atmosphériques de cette substance mesurées dans l'Arctique canadien. Le total cumulé de la consommation mondiale pour les applications agricoles est estimé à 338 000 tonnes et la consommation mondiale annuelle moyenne à 10 500 t de 1980 à 1989 et 12 800 t de 1990 à 1999. Depuis la première année d'utilisation de ce pesticide jusqu'à la fin des années 90, pour le moins, la tendance générale de la consommation globale a été à la hausse. Aucune mise à jour des statistiques après sa récente interdiction par au moins 60 pays n'est disponible. L'Inde est, avec un total de 113 000 t de 1958 à 2000, le plus grand consommateur de ce produit. Les émissions mondiales d'endosulfan sont également en hausse continue depuis la première année d'utilisation de ce dernier. On estime qu'elles sont actuellement d'environ 150 000 t. Les données obtenues récemment sur la consommation et les émissions d'endosulfan de la Chine montrent que ce pays a, au total, utilisé 24 000 t et émis 1 100 t de cette substance entre 1994 et 2004 (Jia et al., 2009a, 2009b). De 1998 à 2004, sa consommation a été d'environ 2 700 t/a et ses émissions de 1 259 t/a; les chiffres d'avant 1998 étaient moins élevés.

La tendance temporelle des taux atmosphériques d'endosulfan α à Alert (Canada) entre 1987 et 1997, que Li et MacDonald (2005) ont compilée à partir de plusieurs sources (Patton *et al.*, 1989, Halsall *et al.*, 1998, et Hung *et al.*, 2002), montre que celui-ci est un des rares pesticides organochlorés dont les concentrations sont restées stables ou ont augmenté au cours de cette période. Les données concernant les émissions de cet isomère sont très variables mais montrent une tendance générale à la hausse, au moins jusqu'à la fin des années 90. Les mesures faites sur les échantillons d'air prélevés dans l'Arctique canadien sont, de même, très variables, mais les quelques données disponibles cadrent avec celles obtenues sur les émissions, ce qui semble indiquer que l'atmosphère constitue un important milieu de transport de ce composé. Plus récemment, la tendance à long terme des concentrations d'endosulfan dans l'atmosphère arctique – calculée à l'aide d'un modèle permettant d'éliminer, par filtrage numérique, les fluctuations saisonnières normales dans une série statistique temporelle et de révéler ainsi la tendance sous-jacente – ne montre, à la différence des autres pesticides tels que le γ -HCH et le p,p'-DDT, aucune baisse entre 1993 et 2006 (Hung et al., 2009).

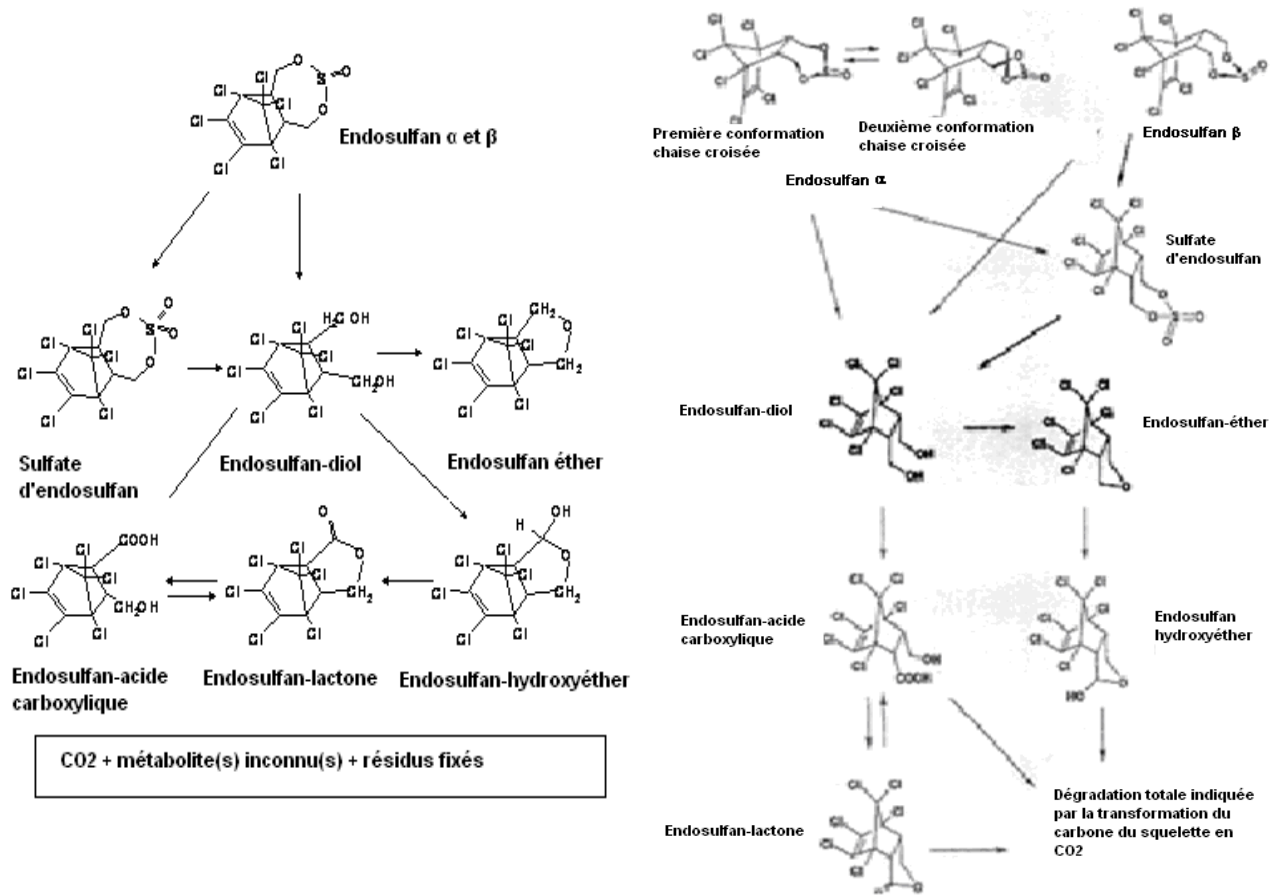
2.2 Devenir dans l'environnement

2.2.1 Persistance

La transformation aérobie de l'endosulfan se fait par oxydation biologique. Le principal métabolite est le sulfate d'endosulfan, qui se dégrade lentement pour donner des métabolites plus polaires, en l'occurrence, l'endosulfan-diol, l'endosulfan-lactone et l'endosulfan-éther. Le sulfate est essentiellement un produit de la dégradation par des micro-organismes tandis que le diol résulte de l'hydrolyse. La minéralisation microbienne en dioxyde de carbone dans les conditions de laboratoire, à la température de 20°C, varie dans une fourchette qui dépend du type de sol. Pour l'endosulfan parent, elle a été de 1,01 à 13,08 % après 100 jours et, dans le cas du sulfate d'endosulfan, de 1,01 à 13,08 % après 120 jours et de 5 à 35 % après 365 jours.

Le sulfate d'endosulfan possède également des propriétés insecticides. Etant donné que sa toxicité est comparable à celle des deux isomères du composé parent, certains auteurs utilisent le terme « endosulfan (somme) » pour l'ensemble de leurs résidus. Toutefois, ce terme ne tient pas compte du fait qu'en réalité, tous les métabolites de l'endosulfan conservent le squelette bicyclique de l'hexachloronorbornène.

Les schémas de dégradation dans le sol (figure de droite) et dans l'eau (figure de gauche) ci-après sont proposés dans l'évaluation des risques publiée par l'Union européenne. Dans les deux cas, les isomères parents sont transformés en endosulfan-diol, soit directement, soit après métabolisation en sulfate d'endosulfan. L'endosulfan-diol se transforme ensuite en métabolites apparentés, dont l'endosulfan-éther, -hydroxyéther, -acide carboxylique et -lactone.



Le devenir dans l'environnement complique l'évaluation de la persistance à partir du TD_{50} . La plupart des études indiquent que l'endosulfan α se dégrade plus rapidement que l'endosulfan β et que le sulfate d'endosulfan est beaucoup plus persistant (INIA, 1999-2004). Les valeurs de TD_{50} communiquées sont très variables. Les études de dégradation aérobie dans le sol mentionnées dans l'évaluation effectuée par l'Union européenne se sont penchées sur divers types de sols (limon sableux, sable limoneux, argile et limon fin de pH compris entre 4,7 et 7,4 possédant un taux de carbone organique de 0,5 à 2,9 % et une capacité de rétention d'eau de 30 à 50 %) et ont été réalisées selon les directives de l'USEPA ou du Biologische Bundesanstalt (BBA) à la température de 20°C. Elles ont trouvé des TD_{50} allant de 25 à 128 jours pour les isomères $\alpha + \beta$ en dégradation aérobie dans le sol, dans les conditions de laboratoire, et de 123 à 391 jours pour le sulfate. En milieu réel, la dissipation rapide de l'endosulfan après application dans les conditions normales est en grande partie due à sa volatilisation et est très variable; l'évaluation européenne fait état d'une valeur de TD_{50} en milieu réel comprise entre 7,4 et 92 jours pour les isomères α et β en climat tempéré. Une dissipation rapide a été observée sous les tropiques, où la volatilisation est considérée comme le principal mode de dissipation, en particulier pour les isomères α et β (Ciglasch *et al.*, 2006; Chowdhury *et al.*, 2007). Les demi-vies par dissipation relevées lors d'études sur le terrain effectuées en Inde allaient de 3 (isomère non précisé) (Raikwar *et al.*, 2003) à 100 et 150 jours, respectivement, pour les isomères α et β (Jayashree et Vasudevan 2007). En milieu réel, le vieillissement accroît la persistance dans le sol, ce qui se constate tout particulièrement dans le cas de l'endosulfan, avec une multiplication par trois du coefficient de partage carbone organique-eau (K_{oc}) en 84 jours dans un verger tropical dans les conditions météorologiques naturelles (Ciglasch *et al.*, 2008).

A la quatrième réunion du Comité d'étude des polluants organiques persistants, le temps de dissipation à 50 % (TD_{50}) combiné mesuré en laboratoire pour l'endosulfan α et β a été retenu comme paramètre approprié pour la quantification de la persistance. Il a été observé que la vitesse de cette dégradation est très variable. Selon les estimations, la demi-vie combinée de l'endosulfan (isomères α et β et sulfate) dans le sol oscille généralement entre 28 et 391 jours mais on peut trouver dans la littérature des valeurs supérieures ou inférieures mesurées dans des conditions particulières.

Dans le compartiment aquatique, l'endosulfan résiste à l'hydrolyse. Une photolyse rapide est possible, mais seulement à des pH élevés. L'endosulfan ne se biodégrade pas facilement. Dans les systèmes eau/sédiments (Jones, 2002; 2003, cité dans l'évaluation européenne) les isomères α et β et le sulfate affichent un TD_{50} de 3,3 à 273 jours. Ces valeurs particulières n'ont pas été validées mais un $\text{TD}_{50} > 120$ j a été établi. La présence d'endosulfan-diol (maximum 63,5 %)

et, en milieu acide (pH 4,5 dans l'eau et 4,9 dans les sédiments), d'endosulfan-lactone (maximum 14,8 %) a également été constatée.

Il existe des incertitudes importantes quant au taux de dégradation de l'endosulfan dans l'atmosphère. Burke (2003) a présenté des estimations basées sur la relation structure-activité et des valeurs expérimentales. Par ailleurs, une estimation de la demi-vie atmosphérique au moyen de la méthode Atkinson effectuée en 1991 a donné une valeur de 8,5 jours. Des données expérimentales sont disponibles pour l'endosulfan α (27 jours à 75°C pour la réaction en phase gazeuse avec des radicaux OH générés par photolyse éclair) et l'endosulfan β (15 jours pour la réaction avec des radicaux OH dans du fréon-113 liquide). Le logiciel Aopwin donne une demi-vie de 47,1 heures dans l'hypothèse d'une concentration diurne de radicaux OH d'une valeur constante de $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$. Il convient de noter que le logiciel a tendance à sous-estimer la demi-vie atmosphérique en dégradation par les radicaux OH lorsqu'il s'agit de molécules complexes telles que l'endosulfan (Atkinson et al., 1999).

La conclusion est que, compte tenu des informations précédentes concernant l'endosulfan et ses produits de transformation, la persistance de ce composé dans le sol, les sédiments et l'air est confirmée.

2.2.2 Bioaccumulation

L'évaluation du potentiel de bioaccumulation et de bioamplification de l'endosulfan et de ses produits de transformation s'est faite au moyen de trois sources d'informations complémentaires, à savoir l'évaluation préalable à partir des propriétés physico-chimiques, l'analyse des données expérimentales, en particulier celles provenant des études de la bioconcentration, de la bioaccumulation et de la toxicocinétique de la substance, et l'analyse des informations collectées sur le terrain. Les points saillants de ces évaluations sont présentés dans les paragraphes qui suivent.

Evaluation préalable à partir des propriétés physico-chimiques

Les valeurs du log K_{oc} annoncées pour les isomères α et β et le sulfate d'endosulfan varient entre 3 et 4,8. De nouvelles études (Muehlberger et Lemke 2004) utilisant la chromatographie en phase liquide à haute résolution donnent un log K_{oc} de 4,65 pour l'endosulfan α , 4,34 pour l'endosulfan β et 3,77 pour le sulfate d'endosulfan. Les autres métabolites examinés affichent un log K_{oc} inférieur à celui du sulfate. Bien qu'elles soient inférieures au seuil de 5 fixé comme critère de sélection par la Convention de Stockholm, ces valeurs indiquent la possibilité d'une bioconcentration dans les organismes aquatiques.

Une attention considérable est accordée depuis peu au coefficient de partage octanol-air (K_{oa}) dans l'évaluation préliminaire du potentiel de bioamplification des POP dans les chaînes alimentaires terrestres. Kelly et Gobas (2003) et Kelly *et al.* (2007) ont avancé que l'endosulfan est particulièrement susceptible de se bioamplifier dans ces dernières, vu son K_{oa} élevé, qui signifie une faible vitesse d'élimination par voie respiratoire. Ils ont estimé le K_{oa} de l'endosulfan α et β à 10,9 et celui du sulfate d'endosulfan à 5,18. Aucune valeur seuil particulière n'a été définie comme critère de sélection pour ce paramètre mais les auteurs pensent que les substances possédant un log K_{oa} supérieur à 2 et un log K_{oc} supérieur à 6 peuvent intrinsèquement se bioamplifier dans les organismes aérobies des chaînes alimentaires terrestres, y compris celles des mammifères marins et de l'homme, là où les taux de transformation métabolique sont peu élevés. Les isomères α et β de l'endosulfan tombent manifestement dans cette catégorie et le principal métabolite, le sulfate d'endosulfan, en est très près. Quelques membres ont toutefois émis des réserves quant à l'utilisation des valeurs du log K_{oc} pour l'évaluation de la bioamplification car, selon eux, ce paramètre n'est pas mentionné dans la Convention.

Etudes de la bioconcentration et de la bioaccumulation dans les organismes aquatiques

Les facteurs de bioconcentration signalés pour les poissons vont d'environ 20 à 11 600 l.kg⁻¹ poids humide. Ce dernier chiffre (Johnson et Toledo, 1993) est toutefois considéré comme peu fiable car la demi-vie obtenue à partir du K2 ne cadre pas avec les observations, ce qui met en question le facteur de bioconcentration cinétique. La méthode des rapports donne un facteur de bioconcentration de 5 670 après 21 j pour l'endosulfan total (α , β et sulfate). Une valeur de 5 670 a été avancée à partir de la réévaluation de cette étude faite par l'USEPA, mais comme elle comporte encore une incertitude élevée, il convient de ne pas trop s'y fier. La réévaluation des études de la bioconcentration par l'USEPA s'est effectuée en 2007. Dans les deux études les plus fiables, la fourchette des valeurs du facteur de bioconcentration pour les poissons allait de 1 000 (mulet cabot; Schimmel *et al.* 1977) à 3 000 (vairon à tête de mouton; Hansen et Cripe 1991). Les demi-vies par élimination naturelle des deux isomères et du sulfate étaient de 2 à 6 jours. Des études sur cinq espèces d'invertébrés étaient disponibles. Elles donnaient un facteur de bioconcentration allant de 12 à 600. Des valeurs moyennes de 2 682 et 3 278 (poids sec) ont été déterminées pour l'algue verte d'eau douce et *Daphnia magna*, respectivement (DeLorenzo *et al.* 2002). Il convient de noter que l'accumulation d'endosulfan chez les *D. magna* nouveaux-nés exposés à cette substance par ingestion de phytoplancton contaminé était peu importante.

En 2009, Weber et al. ont publié de nouvelles informations concernant les chaînes alimentaires de l'Arctique. En vue d'éviter les incertitudes liées à l'emploi de différentes techniques d'analyse (par exemple, chromatographie en phase gazeuse-détection par capture d'électrons (CG/DCE) au lieu de chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de

masse (CG/SM)), ils ont déterminé les facteurs de bioaccumulation et de bioamplification à partir de résultats obtenus au moyen d'une seule de ces méthodes. Ils ont ainsi calculé les facteurs de bioaccumulation chez l'omble chevalier, le saumon, la morue polaire, le phoque annelé et le bélouga à partir des concentrations mesurées par CG/MS dans les tissus de ces derniers et dans l'eau de mer et les eaux du lac concerné (dans le cas de l'omble chevalier). Les valeurs obtenues sur la base du poids humide étaient comprises entre 1 690 et 7 280 pour l'omble, la morue et le saumon. Étant donné l'incertitude des mesures dans le cas des faibles concentrations d'endosulfan qui existent dans le biote et les variations spatiales et temporelles que les taux aquatiques de cette substance peuvent présenter, il convient de prendre ces chiffres avec prudence. Toutefois, on peut correctement évaluer les facteurs de bioaccumulation à partir des concentrations d'endosulfan total puisqu'une partie de la charge corporelle chez ces animaux peut provenir de la biotransformation en sulfate d'endosulfan. Les valeurs du facteur de bioaccumulation sur la base du poids humide ainsi calculées ne dépassent pas celle de 5 000 adoptée comme critère chez trois espèces de poissons (4 080) mais atteignent une moyenne de $3,95 \cdot 10^5$ dans la graisse des bélougas et des phoques annelés. Ces facteurs de bioaccumulation élevés sont essentiellement le fait des fortes concentrations d'endosulfan β dont Kelly (2005) a fait mention.

Le calcul des facteurs de bioamplification chez certains couples prédateur-proie choisis s'est fait à partir des résultats publiés par Kelly (2005) et Kelly et al. (2007), qui étaient les seules données sur les concentrations d'endosulfan chez les mammifères marins obtenues par CG/SM. Il a produit des résultats > 1 pour les bélougas (*Delphinaterus leucas*) qui se nourrissent de morue arctique (*Arctogadus glacialis*) et de saumon (*Salmo* sp.), ce qui donne un facteur de bioamplification global moyen de 1,5 entre les poissons et les mammifères marins.

L'évaluation de la bioconcentration du composé parent et des métabolites est particulièrement digne d'intérêt. L'étude menée par Pennington *et al.* (2004) offre un bon aperçu de sa complexité. Il s'agit d'une étude en mésocosme estuarien portant sur des huîtres exposées à l'endosulfan pendant 96 heures. Au bout de ce court laps de temps, on constate une bioaccumulation appréciable d'endosulfan α et β dans les tissus des huîtres mais la quantification de cette dernière, même dans les conditions contrôlées d'un mésocosme, varie énormément en fonction du mode de comparaison des concentrations dans l'eau et dans les organismes. Selon les auteurs, le facteur de bioconcentration de l'endosulfan total (isomères α et β et sulfate) serait compris entre 375 et 1 766 (poids sec). Le dossier rassemblé par CropLife (Schanne, 2002) comprend une étude sur des microcosmes aquatiques effectuée en plein air pour simuler le plus possible les conditions naturelles, avec des sédiments, de l'eau et des échantillons de biote prélevés dans une réserve aquatique de la rive autrichienne du lac de Constance. Au cours de cette étude, les concentrations d'endosulfan lactone radiomarké et de deux métabolites inconnus, M1 et M4, mesurées dans l'eau ont augmenté de façon constante tandis que celle de sulfate d'endosulfan s'est maintenue à un niveau peu élevé plus ou moins constant ou a baissé aux deux voies d'entrée. Le taux de résidus radioactifs dans les sédiments a augmenté jusqu'à un maximum de $13,8 \mu\text{g}$ équivalents de radioactivité. kg^{-1} poids frais.

Cette étude montre clairement que l'endosulfan se rencontre jusqu'à la fin dans les sédiments, les poissons et les macrophytes et que ses produits de dégradation gardent sa structure cyclique chlorée. Ces métabolites peuvent se bioaccumuler dans les tissus des poissons et des macrophytes et certains d'entre eux ont fait preuve de leur aptitude à persister dans l'environnement. Par ailleurs, il ressort de l'étude qu'il peut donner naissance à d'autres métabolites inconnus également capables de se bioaccumuler. Les facteurs de bioaccumulation pour la contamination par dérive de pulvérisation et ruissellement ont été estimés à environ 1000 (radioactivité totale) et, dans le cas du sulfate, entre 4 600 et 5 000 (dérive de pulvérisation). Il convient de noter que ces chiffres doivent être traités avec précaution car les concentrations testées ont produit des effets manifestes sur les organismes aquatiques ou étaient trop proches des concentrations toxiques. Le potentiel de bioaccumulation estimé pourrait donc être différent de celui auquel on s'attend en raison des effets toxiques des concentrations testées.

Études de la toxicocinétique et du métabolisme

Administré par voie orale, que ce soit en dose unique ou à plus long terme, via l'alimentation, l'endosulfan est en grande partie éliminé rapidement chez divers animaux de laboratoire. Il en est de même de ses métabolites, dont le sulfate, le diol, l'hydroxyéther, l'éther et la lactone.

Chan *et al.* (2006) ont mis au point un modèle pharmacocinétique physiologique du métabolisme de l'endosulfan chez les rats Sprague-Dawley mâles. Par ailleurs, un ouvrage sur la cinétique de l'accumulation et de l'élimination de l'endosulfan chez le saumon de l'Atlantique a été récemment publié (Berntssen *et al.*, 2008). L'endosulfan β ingéré via l'alimentation s'est révélé avoir un plus grand facteur de bioamplification que l'endosulfan α ($0,10 \pm 0,026$ contre $0,05 \pm 0,003$, $p < 0,05$), avec un coefficient d'absorption plus important (41 ± 8 % contre 21 ± 2 %) et une constante d'élimination moins élevée ($26 \pm 2 \cdot 10^{-3}$ par jour contre $40 \pm 1 \cdot 10^{-3}$ par jour). Les concentrations de sulfate d'endosulfan sont restées inchangées durant la période d'élimination naturelle, alors que les isoformes parents ont été rapidement éliminées. À partir de la diminution du rapport diastéréoisomérique au fil du temps, on a calculé qu'au moins 50 % de l'endosulfan éliminé l'est par biotransformation. Le métabolite sulfate d'endosulfan représentait au maximum 1,2 % du total de l'endosulfan accumulé. Comme aucun autre métabolite n'a été dosé, l'étude ne permet pas de déterminer le facteur de bioamplification pour l'ensemble de l'endosulfan et de tous ses métabolites.

Evaluation des données de terrain et des modèles de bioamplification

Un grand nombre d'études offrant des informations sur les concentrations d'endosulfan mesurées dans le biote sont disponibles pour toutes les régions de la planète. Ce pesticide se rencontre souvent avec le sulfate résultant de sa métabolisation dans les cultures et dans le voisinage des sites traités, ainsi que dans des régions reculées où sa présence ne peut provenir que de sa propagation à partir des endroits où il a été utilisé.

Des modèles mathématiques étalonnés par comparaison avec les données collectées sur le terrain permettent d'estimer la bioamplification (Alonso *et al.*, 2008). Plusieurs modèles publiés donnent le potentiel de bioamplification de l'endosulfan le long de la chaîne alimentaire. D'après l'un d'entre eux, le facteur de bioamplification de l'endosulfan β dans la chaîne lichen-caribou-loup, est compris entre 5,3 et 39,8 pour les loups âgés de 1,5 à 13,1 ans (Kelly *et al.* 2003).

Un élément d'information particulièrement digne d'intérêt a été publié en 2007 (Kelly *et al.*, 2007) au sujet d'un modèle selon lequel le facteur de bioamplification de l'endosulfan β chez les espèces aérobies irait de 2,5 pour les herbivores terrestres à 28 pour les carnivores terrestres et serait inférieur à 1 pour les organismes à respiration aquatique.

On a également trouvé de l'endosulfan α et β ainsi que du sulfate d'endosulfan à des concentrations comprises entre 0,1 et 2,5 ng.g⁻¹ lipides dans des échantillons d'algues glaciaires, de phytoplancton, de zooplancton, de poissons de mer et de tissus de phoques annelés de l'Arctique canadien. Les facteurs d'amplification trophique calculés étaient < 1, ce qui semble indiquer une absence de bioamplification dans la chaîne alimentaire du phoque annelé (Morris *et al.*, 2008). Toutefois, dans les chaînes alimentaires du sud de la mer de Beaufort et du golfe d'Amundsen, la valeur obtenue était > 1 lorsque les mammifères marins étaient inclus (Mackay & Arnold, 2005).

La comparaison des concentrations d'endosulfan mesurées dans le biote, en particulier chez les prédateurs d'ordre supérieur, avec celles observées dans les mêmes organismes et écosystèmes pour les autres POP offrent une indication du potentiel de bioaccumulation de ce pesticide. Bien que les études standard en laboratoire donnent des valeurs de facteur de bioconcentration inférieures au seuil, on dispose de preuves que le potentiel de bioaccumulation de l'endosulfan est réel.

2.2.3 Potentiel de propagation à longue distance

Le potentiel de propagation à longue distance de l'endosulfan peut s'évaluer à partir de trois grandes sources d'informations, à savoir l'analyse de ses propriétés, les résultats des modèles de propagation à longue distance et l'analyse des données de surveillance en provenance de régions reculées.

Analyse des propriétés physico-chimiques

On dispose d'informations suffisantes sur la volatilité des isomères α et β de l'endosulfan pour étayer la possibilité de leur propagation à longue distance par voie éolienne. Un tel transport exige un niveau minimum de persistance dans l'atmosphère. Comme expliqué plus haut, des incertitudes planent sur le taux réel de dégradation de l'endosulfan dans l'air mais sa demi-vie atmosphérique semble être supérieure à la valeur seuil de 2 j. Compte tenu des températures beaucoup plus basses rencontrées dans la troposphère, il y a même de fortes chances qu'elle soit plus longue en milieu réel. Cette persistance dans l'atmosphère, conjuguée à sa volatilité, devrait lui conférer un notable potentiel de propagation à longue distance.

Résultats des modèles de propagation à longue distance

Plusieurs modèles ont été mis au point pour l'estimation du potentiel précité à partir des caractéristiques de la substance. Becker, Schenker et Scheringer (ETH, 2009 informations communiqués par la Suisse) ont calculé la persistance globale et le potentiel de propagation à longue distance de l'endosulfan α et β ainsi que deux de leurs produits de transformation, en l'occurrence le sulfate d'endosulfan et l'endosulfan diol, au moyen de deux modèles multimédias en « boîte », l'outil d'évaluation de la persistance globale et du potentiel de propagation à longue distance de l'OCDE et le modèle global à zonage latitudinal CliMoChem. L'outil de l'OCDE donne séparément la persistance globale et le potentiel de propagation à longue distance de chaque composé tandis que le modèle CliMoChem permet de calculer la distribution des composés parents dans l'environnement en même temps que la formation et la distribution de leurs produits de transformation. Les résultats produits par ce modèle montrent que la persistance globale et le potentiel de propagation à longue distance de chaque substance de la famille de l'endosulfan (α , β et sulfate) sont proches de ceux de certains POP reconnus comme l'aldrine, le DDT et l'heptachlore. Ils montrent également que la persistance globale et le potentiel de propagation à longue distance de la somme des substances de cette famille, produits de transformation compris, sont sensiblement plus élevés que ceux des isomères parents sans ces derniers (430 jours contre 33 (endosulfan α seul) et 65 (endosulfan β seul) d'après Becker *et al.* (2009)). Des résultats supplémentaires obtenus à l'aide de ce modèle (Scheringer *et al.*, 2000) indiquent que toutes les zones latitudinales de l'hémisphère nord contribuent à la présence d'endosulfan dans l'Arctique, mais à des degrés différents. La contribution

de la zone tropicale (0–20°N) est d'environ 2%, alors que cette région a, en 2000, produit 12% des émissions. La zone tempérée (40–70°N), qui ne représente que 16 % des émissions, contribue environ 60% de l'endosulfan rencontré dans l'Arctique. La contribution de la zone subtropicale (20–40°N), elle, est du même ordre que ses émissions (35%). Toutefois, comme ce modèle n'a pas été spécifiquement validé pour l'endosulfan mais pour d'autres molécules du même genre, un membre a émis l'opinion que les valeurs prédites pourraient ne pas rendre compte de la réalité.

D'après les informations communiquées par les États-Unis (USEPA 2007), les études récentes semblent indiquer que les résidus d'endosulfan restitués par désorption se volatilisent, migrent et retombent à la surface par dépôt sec ou humide, ou aussi par des échanges air-eau, dans l'hémisphère Nord, continuant ainsi à circuler dans le système mondial. La dispersion et la translocation de poussières contribuent également à la présence d'endosulfan dans l'atmosphère en tant que phase adsorbée sur les particules en suspension, mais leur importance semble moindre que celle de la volatilisation. Le transport d'endosulfan dissous et de résidus contenus dans les sédiments peut, lui aussi, jouer un rôle dans la propagation à longue distance et la distribution régionale de cette substance.

Brown et Wania (2008) ont récemment publié un modèle utilisant deux méthodes d'analyse parallèles, l'une basée sur les propriétés de la substance et l'autre sur le profil structurel de polluants connus de la région arctique. D'après ce modèle, l'endosulfan serait très susceptible de contaminer cette région et de s'y bioaccumuler et ses caractéristiques structurelles ressembleraient à celles de contaminants arctiques connus. Ces résultats cadrent avec les estimations empiriques du potentiel de contamination de l'Arctique citées par Muir *et al.* (2004), dont les conclusions ont été que, comme prédit par les modèles et confirmé par les mesures faites dans l'environnement, l'endosulfan se propage sur de longues distances.

Confirmation à partir des mesures obtenues dans les régions reculées

Le potentiel de propagation à longue distance de l'endosulfan a été confirmé par les données de surveillance. Une quantité considérable d'informations est disponible, étant donné que celui-ci a été mesuré en même temps que d'autres pesticides organochlorés. Plusieurs publications font ressortir le potentiel de propagation à longue distance de ses résidus et signalent l'existence de concentrations croissantes d'endosulfan dans l'eau, dans l'air et dans le biote de l'Arctique.

2.3 Exposition

2.3.1 Données de surveillance de l'environnement

Bien que son inclusion dans les programmes officiels de surveillance des POP remonte à peu de temps, l'endosulfan est souvent mesuré lors des études sur les pesticides organochlorés, de sorte qu'on dispose d'informations abondantes mais très variables sur ses concentrations dans les échantillons prélevés dans l'environnement. La plupart des études incluent l'endosulfan α et β ; certaines y ajoutent le sulfate d'endosulfan. Les autres métabolites sont rarement quantifiés. Les informations obtenues ont été rassemblées au sein des trois grandes catégories suivantes :

- Propagation à distance moyenne : informations provenant de zones non traitées situées non loin d'endroits où l'endosulfan a été ou a pu être utilisé (zones d'agriculture intensive).
- Potentiel de propagation à longue distance : informations provenant d'endroits situés à une distance considérable des zones d'utilisation où les transferts et les dépôts atmosphériques sont la seule explication possible pour la présence d'endosulfan; cela inclut les régions de montagne
- Propagation à longue distance : informations provenant d'endroits reculés, loin des zones d'utilisation intensive, en particulier l'Arctique et l'Antarctique.

Un résumé des valeurs obtenues figure dans les paragraphes qui suivent. Ce résumé est en grande partie basé sur de récentes études réalisées par l'Union européenne et les États-Unis dont les résultats sont communiqués dans les dossiers d'information qu'ils ont présentés, auxquelles s'ajoutent des informations complémentaires fournies par les autres Parties ainsi que les observateurs et des données puisées dans des publications récentes.

POTENTIEL DE PROPAGATION À LONGUE DISTANCE : RÉGIONS DE MONTAGNE

On pense que l'effet de « distillation » à l'échelle planétaire est responsable de la migration des POP qui, après volatilisation dans les régions dotées d'un climat plus chaud, sont transportés à longue distance dans l'atmosphère avant de se condenser et de s'accumuler dans les régions tempérées, montagneuses et arctiques. Wania et Mackay (1993) ont avancé que les composés organiques pourraient ainsi se fractionner suivant la latitude, se condensant à différentes températures selon leur volatilité et amenant les composés possédant une pression de vapeur plus élevée à s'accumuler de préférence dans les régions polaires. On a trouvé de l'endosulfan dans l'atmosphère de régions montagneuses d'Europe (Pyrénées centrales et Tatra). Comme dans le cas de l'hexachlorocyclohexane (HCH), les concentrations mesurées durant les périodes de chaleur sont plus élevées (4-10 pg.m⁻³) aussi bien dans la phase gazeuse que dans la phase particulaire, reflétant le schéma d'utilisation saisonnier de ce pesticide (van Drooge *et al.*, 2004). De même que

de nombreux autres POP, on a trouvé de l'endosulfan dans des échantillons de manteau neigeux prélevés à différentes altitudes dans les montagnes de l'ouest du Canada. On y a constaté une augmentation du taux de pollution de la neige et du manteau neigeux à mesure que l'on monte, avec une multiplication par un facteur de 60 à 100 des taux de dépôt de contaminants sur le manteau neigeux pour une dénivellation de 2 300 m (Blais *et al.*, 1998). Dans les échantillons prélevés entre 700 et 3 100 m, les concentrations d'endosulfan α étaient comprises entre 0,06 et 0,5 ng.l⁻¹. La propagation atmosphérique a également entraîné une contamination de la neige (Sequoia National Park) et de l'eau (bassin du Lake Tahoe) dans les montagnes de la Sierra Nevada, qui sont adjacentes à la Grande Vallée californienne, une région où le taux de consommation de pesticides est un des plus élevés aux États-Unis. Les concentrations d'endosulfan α dans les eaux de pluie étaient de < 0,0035 à 6,5 ng.l⁻¹ et celles d'endosulfan β de 0,012 à 1,4 ng.l⁻¹ (McConnelle *et al.*, 1998). En 1997, LeNoir *et al.* (1999) ont fait état de la présence d'endosulfan (somme des isomères α et β) dans des lacs reculés du Sequoia National Park situés dans les montagnes de la Sierra Nevada, en Californie. Les concentrations mesurées dans trois lacs à des altitudes comprises entre 2 000 et 3 300 m allaient de 13 à 120,3 ng/l, valeurs qui, dans la partie supérieure de la fourchette, dépassent la CSENO en exposition chronique pour les poissons d'eau douce, qui est de 56 ng/l (Dionne, 2002). Dans les montagnes de l'Himalaya, des concentrations d'isomère α s'élevant à 71,1 pg.l⁻¹ ont été mesurées. L'analyse à rebours de la trajectoire montre qu'il s'agit d'endosulfan provenant du sous-continent indien qui y a été déposé par les vents d'ouest mus par la mousson (Li *et al.*, 2006). Selon un membre, on ignore toutefois si des études de caractérisation chimique ou de détermination des sources ont été effectuées pour arriver à cette conclusion.

Dans les lacs des Alpes, des Pyrénées (Estany Redò) et des montagnes calédoniennes (Øvre Neådalsvatn (Norvège)), il a été estimé que les dépôts atmosphériques d'endosulfan se situaient entre 0,2 et 340 ng.m⁻³ par mois (Carrera *et al.*, 2002). Contrairement à celle des autres produits chimiques, la distribution géographique de l'endosulfan était plus uniforme. En raison des activités agricoles menées dans cette région, les lacs du sud de l'Europe étaient plus exposés à cette substance. Dans les lacs du nord, on n'a trouvé que du sulfate d'endosulfan, qui est plus persistant. Les concentrations de ce composé mesurées dans les Alpes, les Pyrénées et les montagnes calédoniennes étaient respectivement de 1 000, 92 et 120 pg.l⁻¹ (Vilanova *et al.*, 2001).

PROPAGATION À LONGUE DISTANCE : RÉGIONS POLAIRES

L'étude américaine résume les informations fournies par l'agence fédérale allemande pour la protection de l'environnement (2007), Ngabe et Bidleman (2001), et le groupe de travail spécial sur l'endosulfan dans son rapport MRID 467343-01.

La propagation à longue distance de l'endosulfan α et β dans l'arctique a été signalée pour la première fois en 1986 (Patton *et al.*, 1989). Un cas de « neige brune », des précipitations neigeuses colorées par de la poussière qui, apparemment, venait de l'ouest d'Asie, s'est produit dans l'arctique canadien central en 1988. La poussière contenait de l'endosulfan à des concentrations allant jusqu'à un maximum de 22 pg.l⁻¹. Depuis 1993, le programme de canadien de surveillance de l'atmosphère arctique en trouve régulièrement (Halsall *et al.*, 1998; Hung *et al.*, 2001). On dispose d'abondantes données de surveillance sur la présence d'endosulfan dans l'atmosphère, le manteau neigeux, les eaux superficielles et le biote de l'Arctique (Bidleman *et al.*, 1992; De Wit *et al.*, 2002; Halsall *et al.*, 1998; Hobbs *et al.*, 2003; Jantunen et Bidleman, 1998).

Propagation à longue distance : atmosphère arctique

L'endosulfan serait largement répandu dans l'atmosphère de la région polaire boréale. Contrairement à celles de la majorité des autres pesticides organochlorés, qui ont diminué, les concentrations moyennes d'endosulfan dans l'Arctique n'ont connu aucun changement notable au cours des années 90 (Meaking, 2000). Les concentrations d'endosulfan α relevées par les stations de surveillance de l'atmosphère arctique ont augmenté au cours de la première moitié de l'année 1993 et sont restées à un niveau d'environ 0,0042-0,0047 ng.m⁻³ jusqu'à la fin de l'année 1997. Elles ne laissent apparaître aucune tendance temporelle bien définie (Hung *et al.*, 2002). Les valeurs enregistrées à Alert, dans le Nunavut (Canada), entre 1993 et 1997 donnent des concentrations annuelles moyennes comprises entre 3 et 6 pg.m⁻³. Elles présentent des fluctuations dues aux applications saisonnières dans les régions sources.

Il a été constaté que dans l'atmosphère arctique, les concentrations d'endosulfan n'étaient surpassées que par celles des isomères du HCH pris dans l'ensemble (Σ HCH) et de l'hexachlorobenzène (HCB) (Halsall *et al.*, 1998). Comparées à celles enregistrées dans la région des Grands lacs, elles dépendaient moins de la température, même si elles affichaient également des fluctuations saisonnières. Les taux d'endosulfan variaient, par exemple, d'un facteur de 3 à 5 entre le printemps et l'automne. Cela indique un cycle saisonnier bimodal de moins en moins marqué à mesure qu'on s'éloigne des sources. Hung *et al.* (2002) ont fait appel à des méthodes de normalisation de la température, de régression linéaire multiple et de filtrage numérique pour analyser les tendances temporelles d'une série de données atmosphériques sur les pesticides organochlorés collectées dans le Haut-Arctique canadien, en l'occurrence, à Alert, dans le Nunavut.

Des variations saisonnières des concentrations ont également été signalées à l'île de Sable située à 240 km à l'est des côtes de la Nouvelle-Ecosse, par 43°57' N, 60°00' O, où les taux atmosphériques d'endosulfan, qui étaient de 69 à

159 ng.m⁻³ (isomères α et β) en été, tombaient à des valeurs comprises entre 1,4 et 3,0 pg.m⁻³ en hiver (isomère α seulement) (Bidleman *et al.*, 1992).

Des résultats similaires ont été obtenus à Resolute Bay (île Cornwallis, 75° N) où des taux atmosphériques d'environ 4 pg.m⁻³ ont été mesurés (Bidleman *et al.*, 1995) ainsi que dans les échantillons d'air prélevés sur un iceberg qui s'est détaché du shelf de Ward Hunt, sur la côte nord de l'île d'Ellesmere (Canada) (env. 81° N, 100° O) où les concentrations moyennes d'endosulfan α ont été de 7,1 ng.m⁻³ au cours de l'été 1986 et de 3,4 ng.m⁻³ l'année suivante (patton *et al.*, 1989). Les données en provenance de Terre-Neuve, qui donnent une valeur moyenne de 20 pg.m⁻³ pour l'été 1977, fournissent des preuves supplémentaires de la propagation à longue distance (Bidleman *et al.*, 1992).

D'autres valeurs de la concentration atmosphérique d'endosulfan ont été communiquées pour Amerma (Arctique oriental russe). Elles se situaient entre 1 et 10 pg.m⁻³ (De Wit *et al.*, 2002). La présence d'endosulfan a été détectée dans environ 90 % des échantillons. Elle montrait une corrélation notable avec la température atmosphérique. À la différence de l'hypothèse de la volatilisation à partir de sources secondaires adoptée pour expliquer les augmentations saisonnières des concentrations des autres organochlorés, on pense que les taux moyens de 3,6 pg.m⁻³ et de 5,8 pg.m⁻³ obtenus respectivement en hiver et en été pour l'endosulfan, sont dus à de nouvelles applications de ce pesticide. Spatialement, les concentrations annuelles relevées dans les divers sites circumpolaires ne montraient aucune différence remarquable, ce qui indique un certain degré d'uniformité dans la contamination de l'atmosphère arctique.

Propagation à longue distance : eau douce arctique

De l'endosulfan (isomère non spécifié) a également été trouvé dans les eaux du lac Amituk, sur l'île Cornwallis (Canada), à des concentrations (en ng.l⁻¹) de 0,135 à 0,466 en 1992, 0,095 à 0,734 en 1993, et 0,217 à 0,605 en 1994 (cité dans Ngabè et Bidleman, 2001), avec des pics annuels observés en été, dont l'origine a été attribuée à de nouveaux apports par les affluents lors de la fonte des neiges.

Propagation à longue distance : sédiments d'eau douce arctiques

Une analyse effectuée en mai 1999 pour déterminer, entre autres, la teneur en endosulfan de carottes sédimentaires provenant du lac DV09 de l'île Devon, dans le Nunavut (Canada), n'a trouvé que de l'endosulfan α . Les plus fortes concentrations se trouvaient à la surface des sédiments. Le taux descendait ensuite rapidement jusqu'en dessous du seuil de détection dans les couches datées d'avant 1988.

Propagation à longue distance : eau de mer arctique

Des traces d'endosulfan ont été à plusieurs reprises détectées dans l'eau de mer arctique au cours des années 90. Les concentrations moyennes étaient similaires à celles de chlordane et allaient de 2 à 10 pg.l⁻¹. Elles augmentaient durant la saison d'eau libre, ce qui semble indiquer de nouveaux apports provenant des échanges gazeux et du ruissellement. Ces tendances saisonnières ressemblent à celles observées dans l'atmosphère de l'Arctique et les eaux du lac Amituk (USEPA, 2007).

Une étude des taux de plusieurs pesticides dans l'atmosphère, la glace, le brouillard, les eaux et la microcouche superficielle des mers de Béring et des Tchouktches qui s'est effectuée en été 1993 (Chemyak *et al.*, 1996) a détecté la présence d'endosulfan α dans l'air et dans les eaux subsuperficielles à des concentrations d'environ 2 pg.l⁻¹. On en a également trouvé dans la glace fondue à des concentrations < 9 pg.l⁻¹ et dans la microcouche superficielle à des concentrations < 40 pg.l⁻¹. Les produits de condensation des échantillons de brouillard prélevés à plusieurs endroits ont donné des valeurs comprises entre < 10 et < 0,5 ng.l⁻¹. L'endosulfan β était présent dans plusieurs échantillons d'air provenant, entre autres, de la partie centrale de la mer de Béring et du golfe d'Anadyr à des concentrations d'environ 1 pg.m⁻³. Des valeurs similaires ont été signalées pour les concentrations d'endosulfan dans des échantillons d'eau de la couche superficielle (40-60 m) prélevés dans les mers de Béring et des Tchouktches, ainsi que dans le nord du Spitzberg et dans la mer de Groenland (Jantunen et Bidleman, 1998).

Les teneurs en endosulfan des eaux de l'océan Arctique ont été mesurées dans différentes régions au cours des années 90 jusqu'en 2000 (Weber *et al.*, 2006). Les concentrations dans les eaux superficielles étaient comprises entre < 0,1 et 8,8 pg.l⁻¹ pour l'isomère α et entre 0,1 et 7,8 pg.l⁻¹ pour l'isomère β . Morris et al. (2008) ont signalé la présence d'endosulfan α et de sulfate d'endosulfan à des concentrations moyennes de 1,4 et 4,6 pg.l⁻¹ à 2 m de profondeur dans les eaux du détroit de Barrow. En ce qui concerne la distribution géographique, les valeurs les plus élevées ont été obtenues dans la partie occidentale, plus particulièrement dans les mers de Béring et des Tchouktches, et les plus faibles dans la partie centrale de l'océan Arctique. Le rapport entre la fugacité dans l'air et dans l'eau indique un dépôt net d'endosulfan α dans les eaux superficielles de toutes les régions de l'Arctique depuis les années 90. Les auteurs en ont conclu que le dépôt net par transfert air-eau pourrait être la principale voie de pénétration de ce composé dans l'océan Arctique, en particulier lors des périodes sans glace.

Propagation à longue distance : neige et manteau neigeux arctiques

Les concentrations d'endosulfan α dans des échantillons de neige prélevés en 1986 et en 1987 sur la calotte glaciaire d'Agassiz, dans l'île d'Ellesmere (Canada) variaient entre 0,10 et 1,34 ng.m⁻³ (Gregor et Gummer, 1989). Dans le manteau neigeux, elles étaient de 0,288 ng.l⁻¹ en 1989 et 0,046 ng.l⁻¹ en 1992 (Franz *et al.*, 1997). A partir des concentrations mesurées dans le manteau neigeux et des quantités de neige tombées, on a estimé les taux minimums de dépôt hivernal à 0,03 µg.m⁻³ pour les années 1986 et 1987 (Barrie *et al.*, 1992).

Propagation à longue distance : biote arctique et antarctique

On a trouvé de l'endosulfan α dans 40 % des échantillons de krill antarctique analysés. La moyenne géométrique des concentrations était de 418 pg.g⁻¹ poids vif, le maximum étant de 451 pg.g⁻¹ poids vif (Bengston *et al.*, 2008).

On a également trouvé de l'endosulfan (α et β) dans les tissus de nombreuses espèces animales du Groenland. Les concentrations médianes et maximales en ng.g⁻¹ poids vif pour différents tissus de différentes espèces vivant à différents endroits sont résumées ci-après : Espèces terrestres : lagopède (méd. 1,9 et max. 3,0 dans le foie), lièvre (méd. 0,55 et max. 0,64 dans le foie), agneau (méd. n.d. et max. 0,65 dans le foie), caribou (méd. 0,17 et max. 0,39 dans les muscles), bœuf musqué (méd. 0,016 et max. 1,8 dans la graisse). Poissons d'eau douce : omble chevalier (méd. 21 et max. 92 dans les tissus musculaires). Organismes marins : crevette (méd. 3 et max. 5,2 dans les muscles), crabe des neiges (méd. 19 dans les muscles et max. 95 dans le foie), peigne islandais (méd. 0,36 et max. 1,6 dans les muscles), capelan (méd. 50 ng.g⁻¹). Oiseaux marins : eider à duvet (méd. 4,9 et max. 8,6 dans le foie), eider à tête grise (méd. 3,7 dans le foie et max. 10 dans les muscles), mouette (méd. 62 et max. 130 dans les muscles), guillemot de Brünnich (méd. 8,8 et max. 15 dans le foie), mammifères marins : phoque annelé (méd. 5,6 dans le foie à Qeqertarsuaq et max. 25 dans les muscles à Ittoqqortoormiit), phoque du Groenland (méd. 12 et max. 45 dans la graisse), petit rorqual (méd. 12 et max. 29), bélouga (méd. 45 et max. 83 dans la peau), et narval (méd. 81 et max. 120 dans la peau (Vorkamp *et al.*, 2004).

Dans les échantillons de graisse de bélougas mâles de la baie de Cumberland (Canada) prélevés à cinq époques différentes dans un intervalle de 20 ans, on n'a trouvé que du sulfate d'endosulfan mais, à la différence des autres composés organochlorés, les concentrations de cette substance semblent avoir augmenté régulièrement au cours de la période de 20 ans précitée, atteignant 14 ng.g⁻¹ poids vif en 2002, soit 3,2 fois plus qu'en 1982 (USEPA, 2007). Les concentrations d'endosulfan α dans la graisse des petits rorquals de différentes régions de l'Atlantique Nord ont été mesurées en 1998 (Hobbs *et al.*, 2003). Les valeurs moyennes les plus élevées ont été enregistrées chez ceux de la mer du Nord et de l'archipel des Shetland (34 ng.g⁻¹ lipides chez les femelles et 43,0 chez les mâles), de la mer de Barents (7,74 ng.g⁻¹ poids vif chez les femelles et 9,99 chez les mâles) et du Vestfjorden/Lofoten, en Norvège (451 ng.g⁻¹ poids vif chez les femelles et 9,17 chez les mâles). Des concentrations plus faibles s'élevant à < 1 ng.g⁻¹ poids vif et 5 ng.g⁻¹ poids vif ont été signalées chez les baleines de Jan Mayen (territoire norvégien) et du Groenland. Les différences seraient dues à la génétique, au profil des acides gras, etc.

L'endosulfan est présent dans les tissus adipeux et le sang d'ours polaires du Svalbard (Norvège). On y a trouvé des concentrations moyennes s'élevant à 3,8 ± 2,2 ng.g⁻¹ poids humide (min-max : 1,3-7,8 ng.g⁻¹) pour l'endosulfan α et à 2,9 ± 0,8 ng.g⁻¹ pour l'endosulfan β (min-max : 2,2-4,3 ng.g⁻¹). Alors que l'isomère α était détectable dans tous les échantillons (15/15), l'isomère β ne l'a été que dans 5 d'entre eux.

Chez les ours polaires de la côte de l'Alaska bordant la mer de Beaufort, les taux d'endosulfan α dans les échantillons de graisse prélevés au printemps 2003 variaient entre < 0,1 et 21 ng.g⁻¹ poids humide, c'est-à-dire < 0,1 – 36 ng.g⁻¹ poids vif (Bentzen *et al.*, 2008).

Chez les fulmars boréaux de Bjørnøya, l'endosulfan n'a été détecté que dans le foie de deux individus sur 15, à de faibles concentrations s'élevant à 0,28 et 0,50 ng.kg⁻¹ poids vif (Gabrielsen, 2005).

Les concentrations dans les échantillons d'œufs de guillemot de Brünnich collectés en 2003 à St. Lazuria Island allaient de 3,04 à 11,2 ng.g⁻¹ (moyenne de 5,89 ng.g⁻¹) pour l'endosulfan β et de 0,116 à 0,428 ng.g⁻¹ (moyenne de 0,236 ng.g⁻¹) pour l'endosulfan α . A Middleton Island, dans le golfe d'Alaska, les concentrations d'endosulfan β mesurées en 2004 dans les œufs de guillemot de Brünnich allaient jusqu'à 11,8 ng.g⁻¹ (moyenne de 6,74 ng.g⁻¹). On a également trouvé de l'endosulfan α et β dans des œufs de guillemot de Troil collectés à East Anatuli Island, Duck Island, Gull Island, Cape Denbigh, Cape Pierce, Sledge Island, Bluff et Bogoslov Island (Roseneau *et al.*, 2008).

Les concentrations d'endosulfan mesurées dans les tissus des saumons royaux et des saumons rouges du golfe de Cook, en Alaska, allaient de 252 à 1 610 ng.kg⁻¹ (USEPA, 2003).

Chez les phoques annelés de l'Alaska, les taux les plus élevés ont été enregistrés dans la partie occidentale de l'océan Arctique, au large de Barrow (dans la graisse, la moyenne géométrique, mâles et femelles confondus, était de 226 ng.g⁻¹ pour l'endosulfan α , avec un maximum de 43,39 ng.g⁻¹) (Mackay et Arnold, 2005).

L'endosulfan a été détecté dans le biote de l'Arctique (5 espèces terrestres, 1 d'eau douce et 13 marines, avec des taux maximums compris entre 0,39 et 130 pg.g⁻¹ poids vif) et de l'Antarctique (une espèce de phoque et krill, avec des

niveaux maximums de 451 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ poids vif). Les stations de surveillance ont également détecté des concentrations d'endosulfan (et de sulfate d'endosulfan) dans l'air, l'eau douce, l'eau de mer et les sédiments des régions arctiques et/ou antarctiques. On dispose donc de preuves suffisantes de la propagation à longue distance de cette substance et de sa bioaccumulation dans le biote de régions reculées bien que, de l'avis d'un membre, les concentrations relevées fussent très faibles.

2.4 Evaluation des dangers du point de vue des effets préoccupants

L'endosulfan est très toxique pour les invertébrés et les vertébrés, y compris l'homme. Les isomères α et β , de même que le sulfate d'endosulfan, possèdent tous des propriétés insecticides à des degrés différents. La toxicité de l'endosulfan a été évaluée par plusieurs organisations dont, entre autres, la Réunion conjointe OMS/FAO sur les résidus de pesticides (JMPR) en 1998 (FAO/OMS, 1998); l'Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) en 2000 (ATSDR, 2000); l'Union européenne en 1999, avec des additifs jusqu'en 2004 (dossier soumis par la Communauté européenne à titre d'informations supplémentaires); un groupe scientifique de l'Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA) en 2007 (EFSA, 2005), le Gouvernement australien en 2005 (dossier soumis à titre d'informations supplémentaires), le Gouvernement canadien en 2007 (rapport REV2007 de l'Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire soumis à titre d'informations supplémentaires), l'USEPA en 2007 (dossier soumis à titre d'informations supplémentaires), et le Gouvernement néo-zélandais en 2008 (dossier soumis à titre d'informations supplémentaires).

La toxicité d'autres métabolites de l'endosulfan a également été démontrée pour différentes espèces, y compris l'homme.

Effets nocifs sur les organismes aquatiques

L'endosulfan α et β et le sulfate d'endosulfan sont très toxiques pour les invertébrés aquatiques et les poissons. Pour de nombreuses espèces, leur concentration létale 50 % (CL_{50}) en exposition aiguë serait inférieure à 1 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Leurs concentrations sans effet observé (CSEO) en exposition chronique seraient inférieures à 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ pour les invertébrés aquatiques et les poissons. On a également observé que les autres métabolites présentent une toxicité notable pour les organismes aquatiques mais aucune donnée sur la toxicité aquatique de ces derniers n'est malheureusement disponible. On sait toutefois que les CL_{50} aiguës de l'endosulfan lactone et de l'endosulfan éther sont inférieures à 1 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (ce qui, dans la classification du Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (SGH) des Nations Unies, les place parmi les substances très toxiques pour les organismes aquatiques) avec, dans le cas de l'éther, un K_{oc} supérieur au seuil SGH pour la toxicité chronique. On pense en outre que ces métabolites ne sont pas facilement biodégradables.

Dans le cas des organismes vivant dans les sédiments, la CSEO tend à osciller entre 0,1 et 1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, soit une concentration dans les eaux interstitielles d'environ 1 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. La toxicité alimentaire pour les poissons a été étudiée chez le saumon de l'Atlantique (*Salmo salar*). L'exposition à une dose de 4 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ aliments a produit des effets histopathologiques après 35 jours. Chez les poissons exposés à 500 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, le coefficient de condition s'est considérablement réduit après 49 jours (Petri *et al.*, 2006; Glover *et al.*, 2007).

D'autres effets sublétaux particulièrement préoccupants, notamment des effets génotoxiques et perturbateurs du système endocrinien, ont été signalés. Des effets génotoxiques et embryotoxiques connexes ont été observés chez les huîtres (Wessel *et al.*, 2007). Chez *Daphnia magna*, le sulfate d'endosulfan exerce un effet anti-ecdystéroïde qui retarde la mue (Palma *et al.*, 2009). Les ecdystéroïdes sont d'importantes molécules de signalisation endocrinienne qui régulent les processus tels que la mue et le développement embryonnaire chez les crustacés et autres arthropodes. Par ailleurs, l'endosulfan a fait preuve de neurotoxicité chez les têtards du crapaud commun (*Bufo bufo*) (Brunelli *et al.*, 2009) et a provoqué des anomalies développementales de l'embryon chez *Bombina orientalis* (Kang *et al.*, 2008). L'exposition dans l'œuf à une période critique de l'organogénèse gonadique a produit des effets post-éclosion chez *Caiman latirostris* (Stoker *et al.*, 2008). Des effets immunotoxiques ont été observés chez le tilapia du Nil (Tellez-Bañuelos *et al.*, 2008; Girón-Pérez *et al.*, 2008). La substance est également toxique pour des espèces non animales comme, entre autres, les cyanobactéries (Kumar *et al.*, 2008) et les macrophytes aquatiques (Menone *et al.*, 2008).

Effets nocifs sur les organismes terrestres

Lors d'essais sur des animaux de laboratoire, l'endosulfan a produit des effets neurotoxiques qui résultent, semble-t-il, d'une stimulation excessive du système nerveux central. Il peut aussi causer des effets hémato- et néphrotoxiques. L'isomère α s'est, en général, avéré plus toxique que l'isomère β (ATSDR, 2000).

Chez les vertébrés terrestres, la CSEO minimale pertinente était de 0,6 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ poids corporel par jour, valeur basée sur l'apparition d'un ralentissement des gains de poids corporel, d'une glomérulonéphrite progressive plus marquée et d'un anévrisme chez les rats mâles exposés à 2,9 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ poids corporel par jour; une étude d'un an sur des chiens a trouvé le même résultat. Chez le colvert, on a constaté des effets reprotoxiques à des doses peu élevées incorporées dans

l'alimentation. La CSEO annoncée en exposition via l'alimentation était de 30 ppm et la dose létale 50 % (DL₅₀) aiguë de 28 mg.kg⁻¹ poids corporel (voir INIA, 1999)

Des études en laboratoire et sur le terrain ont montré que l'endosulfan est toxique aussi bien pour les abeilles que pour les arthropodes et invertébrés terricoles utiles (par exemple, INIA, 1999, dossier présenté par la Nouvelle-Zélande, Vig *et al.*, 2006; Bostanian et Akalach, 2004).

Effets nocifs sur la santé humaine

L'endosulfan possède une forte toxicité aiguë par voie orale, contact cutané et inhalation, et est associé à des cas d'empoisonnement humain (Moon et Chun, 2009; Satar *et al.*, 2009). Chez les travailleurs agricoles et dans les villages des pays en développement d'Afrique, d'Asie et d'Amérique latine, l'exposition due à certaines conditions d'utilisation (par exemple, absence d'équipements protecteurs) et l'exposition fortuite sont considérées dangereuses (Beauvais *et al.*, 2009) et sont associées à des cas de troubles physiques congénitaux, d'arriération mentale et de décès (Kishi 2002; NIOH 2003; Wesseling *et al.* 2005; Glin *et al.* 2006). Une étude menée en 2001 à Kita, Fana et Koutiala (Mali) par le chapitre africain du Réseau d'action sur les pesticides a recensé un total de 73 cas d'intoxication par pesticide impliquant principalement l'endosulfan (Glin *et al.* 2006). Celui-ci s'est révélé être le produit le plus fréquemment mis en cause dans les incidents d'empoisonnement involontaire, fournissant ainsi une preuve supplémentaire de sa forte toxicité pour l'homme (Glin *et al.* 2006).

Absorbé par voie orale ou cutanée, l'endosulfan s'attaque en premier lieu au système nerveux central. Les effets neurotoxiques observés chez les animaux de laboratoire lors des études de la toxicité aiguë, subchronique, développementale et chronique comprennent notamment des convulsions qui pourraient être dues à une stimulation excessive du système nerveux central. Les mécanismes par lesquels cette action neurotoxique s'exerce peuvent être : a) la modification des concentrations de neurotransmetteurs dans certaines zones du cerveau au moyen de la synthèse ou de la dégradation de ces substances et/ou du dérèglement de leurs taux de libération et de réabsorption, ou b) le blocage de leurs récepteurs. On a constaté que l'exposition répétée produit des effets supplémentaires sur le foie, les reins, les vaisseaux sanguins et les paramètres hématologiques. L'évaluation par l'USEPA (2006) d'une étude de la neurotoxicité développementale pour le rat réalisée en 2006 par Gilmore *et al.* a donné une CMENO de 3,74 mg.kg⁻¹.j⁻¹ pour les effets sur le développement, sur la base de la baisse du poids de la progéniture et des gains de poids. L'étude n'a pas permis de déterminer une CSENO pour les petits. Aucun effet neurotoxique n'a été observé en dessous de 10 mg.kg⁻¹.j⁻¹. Les effets sur les génitrices étaient mineurs. Par ailleurs, il est ressorti d'une étude australienne que l'endosulfan n'est pas génotoxique (Australie, (1998)).

L'exposition aiguë à de fortes doses d'endosulfan provoque les symptômes suivants : hyperactivité, tremblements, ataxie et convulsions. La DL₅₀ varie à l'intérieur d'une large fourchette en fonction du mode d'administration, de l'espèce, du support et du sexe de l'animal. Les rats femelles sont nettement plus sensibles à l'endosulfan que les mâles. Cette différence semble, selon une étude isolée, également exister chez les souris. La plus faible DL₅₀ orale est celle de 9,6 mg.kg⁻¹ relevée chez les rats Sprague-Dawley (*Ratus norvegicus*) femelles et la plus faible CL₅₀ par inhalation celle de 0,0126 mg.l⁻¹ (2,13 mg.kg⁻¹ poids corporel) obtenue chez les rats Wistar (*R. norvegicus*) femelles. La CSENO minimale pertinente pour les animaux de laboratoire est de 0,6 mg.kg⁻¹ poids corporel par jour.

En ce qui concerne les métabolites, une étude de 90 jours sur la toxicité de l'endosulfan-lactone pour les rats exposés via l'alimentation s'est révélée particulièrement utile. Réalisée par Langrand-Lerche (2003), cette étude figure dans le dossier présenté par l'Union européenne. Elle fait état d'une CSEO de 0,6 mg.kg⁻¹ poids corporel par jour, bien que de légers effets sur le foie et les reins aient été observés à cette dose.

Les preuves de la génotoxicité ne sont pas concluantes. Selon les évaluations effectuées par l'Union européenne, le Canada et les États-Unis, l'endosulfan ne serait pas cancérigène. Toutefois Bajpayee *et al.* (2006) ont constaté que l'exposition à des doses sublétales d'endosulfan et de ses métabolites entraînait des altérations de l'ADN et des mutations mais on ne connaissait pas au juste la contribution des métabolites à la génotoxicité du composé parent pour les bactéries (*Salmonella spp*) ainsi que les mammifères, et le parcours conduisant à la mutation bactérienne semblait différer de la filière d'altération de l'ADN dans les cellules de mammifères.

Des opinions contradictoires ont été émises quant au potentiel de perturbation endocrinienne de l'endosulfan. Selon des informations récentes, il imite les effets non-utérotropiques de l'estradiol, ce qui renforce l'hypothèse que c'est un xéno-œstrogène répandu (Varayoud *et al.*, 2008), qu'il agit sur les cellules pituitaires par l'intermédiaire d'une version membranaire du récepteur d'œstrogène ER α et peut provoquer une entrée de Ca⁺⁺ par les canaux de type L, ce qui conduit à une sécrétion de prolactine (Watson *et al.*, 2007), et qu'il a un effet anti-progestatif (Chatterjee *et al.*, 2008).

Il convient de noter que les études toxicologiques concernant ce pesticide ont été, pour la plupart, menées dans le cadre de son homologation dans divers pays. Par conséquent, un certain nombre d'informations spécifiques particulièrement utiles pour l'évaluation de l'exposition à long terme à ses caractéristiques de POP sont restées dans l'ombre. Ainsi, dans l'étude chronique sur des rats, le taux de survie des femelles du groupe exposé à des doses élevées était tombé à 74 % après 26 semaines (contre 93 % dans le groupe de contrôle) et à 46 % après 104 semaines (contre 88 % dans le groupe

de contrôle). Les décès étaient majoritairement dus à des infections respiratoires. Il est possible que ce soit un effet de l'immunotoxicité potentielle de l'endosulfan que certaines études avaient avancée en hypothèse. Comme l'étude n'était pas spécifiquement conçue pour évaluer de tels effets, certains résultats pertinents obtenus à des doses peu élevées pouvaient passer inaperçus, les plus spectaculaires (dans le cas précité, une mortalité supérieure à 50 % a été observée) étant les seuls à être retenus.

Dans certaines études de la toxicité chronique, les concentrations d'endosulfan et de ses métabolites étaient mesurées à la fin de l'expérience mais les seuils de détection étaient si élevés que seuls le sulfate et, parfois, la lactone pouvaient être quantifiés. Ces limitations accroissent les incertitudes lors de la comparaison des valeurs mesurées dans le biote avec les informations toxicologiques communiquées.

Weber et al. (2009) ont récemment comparé les concentrations mesurées dans le biote de l'Arctique avec les seuils de toxicité. La marge entre les valeurs maximales relevées chez plusieurs espèces pour l'endosulfan α et β et la CSENO minimale valide pour les mammifères était juste d'un facteur de 10, ce qui rend les effets nocifs de cette substance d'autant plus préoccupants. Il convient de noter que le rôle des métabolites n'est pas pris en compte dans ces calculs. Quelques études de toxicité portant sur des mammifères ont mis en évidence la présence de sulfate d'endosulfan et d'autres métabolites chez ces derniers. Malheureusement, les limites de détection employées lors de ces études étaient trop élevées et ne permettaient pas d'estimer les concentrations internes pertinentes en vue de la comparaison avec les données mesurées.

Des données sur la toxicité et l'écotoxicité aussi bien des isomères de l'endosulfan que de plusieurs de ses métabolites sont disponibles. L'endosulfan est une substance chimique très toxique pour de nombreux animaux. Il est rapidement métabolisé, mais le sulfate d'endosulfan qui résulte de son oxydation fait preuve d'une toxicité aiguë similaire à la sienne. L'endosulfan peut causer des perturbations du système endocrinien aussi bien chez les espèces terrestres que chez les animaux aquatiques. Les études de dégradation montrent qu'il se transforme en un grand nombre de métabolites qui conservent tous la structure de l'endosulfan et dont certains présentent une toxicité importante. On dispose donc de preuves suffisantes de la nocivité de l'endosulfan pour la santé humaine et l'environnement.

A titre d'information supplémentaire, on a comparé la toxicité de l'endosulfan à celle du lindane, qui se rencontre à des concentrations similaires dans le biote de régions reculées.

Tableau: Analyse comparative de la toxicité et des données de surveillance du biote dans les régions reculées pour le lindane et l'endosulfan. La CSEO et la CSENO pour l'endosulfan figurent dans le document UNEP-POPS-POPRC-END-08-EU-V1-1.

COMPARAISON DE LA TOXICITE DE L'ENDOSULFAN ET DU LINDANE			
TOXICITE POUR LES ORGANISMES AQUATIQUES	CSEO aquatique minimale (poissons)	Endosulfan : 0,05 $\mu\text{g/l}$ (Knacker et al., 1991)	Lindane : 2,9 $\mu\text{g/l}$ (descriptif des risques liés au lindane)
TOXICITE POUR LES MAMMIFERES	NOAEL minimale pour les mammifères	Endosulfan : 0,6 mg/kg poids corporel/jour Rats (Ruckman et al., 1989) Chiens (Brunk 1989-1990)	Lindane : 0,8 mg/kg poids corporel/jour Lapin (descriptif des risques liés au lindane)
COMPARAISON DES CONCENTRATIONS MESUREES DANS LE BIOTE DE L'ARCTIQUE ET DE L'ANTARCTIQUE			
(pour l'endosulfan: $\Sigma = \alpha + \beta$ + sulfate d'endosulfan; dans les autres cas, somme des isomères indiqués)			
Référence & endroit	Organisme (tissu)	Endosulfan Moyenne (fourchette)	Lindane Moyenne (fourchette)
Bengtson Nash et al 2008, Antarctique	Invertébrés : krill antarctique	Σ 419 (<LQ-451) pg/g poids vif	127 (<LQ-127) pg/g poids vif
EPA 910-R-01-003, 2003 Alaska	Poissons : saumon royal	Σ (<273-780) ng/kg	(<124-203) ng/kg
	Poissons : saumon commun	Σ (<273) ng/kg	(<124-186) ng/kg
	Poissons : saumon rouge	Σ (<273-1610) ng/kg	(<124-793) ng/kg
Bentzen et al 2008 Alaska	Mammifères: ours polaires (graisse)	$\alpha + \beta$ 8 ng/g poids vif	8 ng/g poids vif
Roseau et al, 2008	Oiseaux: guillemot		

Alaska	(œufs)	Σ 3,15 ng/g poids humide	0,19 ng/g poids humide
Miranda-Filho et al,2007 Antarctique	Mammifères marins : éléphant de mer :		
	Mâle adulte	Σ 3,02 ng/g poids vif	1,04 ng/g poids vif
	Femelle adulte	Σ 2,68 ng/g poids vif	0,65 ng/g poids vif
	Jeune	Σ 1,99 ng/g poids vif	0,34 ng/g poids vif
	Bébé	Σ 0,90 ng/g poids vif	0,28 ng/g poids vif
Hobbs et al 2003 Atlantique Nord	Mammifères marins : petit rorqual (graisse)	α (<1 -33,6) ng/g poids vif	(<1 - 86,6) ng/g poids vif

3. Synthèse des informations

Les risques sanitaires et écologiques potentiels de l'utilisation de l'endosulfan comme pesticide sont bien connus. Ils ont conduit de nombreux pays de par le monde à l'interdire ou à imposer de restrictions sur son utilisation. L'endosulfan aurait causé des décès et des intoxications chroniques dans la population humaine ainsi que de graves problèmes écologiques (Durukan *et al.*, 2009; Jergentz *et al.*, 2004). L'évaluation des caractéristiques de polluant organique persistant de l'endosulfan et de son principal métabolite, le sulfate d'endosulfan, confirme les préoccupations à leur sujet. Il convient en outre de se rappeler que plusieurs des autres produits de sa transformation métabolique dans l'environnement ou dans le biote conservent sa structure chimique et sont, dans certains cas, notablement toxiques.

La persistance de l'endosulfan devrait faire l'objet d'une double évaluation portant, premièrement, sur les molécules « actives » dotées de propriétés insecticides, c'est-à-dire les isomères α et β et leur principal métabolite, le sulfate d'endosulfan et, deuxièmement, sur la somme de ses nombreux produits de transformation qui conservent le squelette bicyclique de l'hexachloronorbornène, à savoir l'endosulfan-diol, l'endosulfan-lactone, l'endosulfan-éther, l'endosulfan-hydroxyéther et l'endosulfan-acide carboxylique.

Ce devenir dans l'environnement complique l'évaluation de la persistance à partir du TD₅₀. A la quatrième réunion du Comité d'étude des polluants organiques persistants, le TD₅₀ combiné mesuré en laboratoire pour l'endosulfan α et β a été retenu comme paramètre approprié. Il a été observé que la vitesse de cette dégradation est très variable. Selon les estimations, la demi-vie combinée de l'endosulfan (isomères α et β et sulfate) dans le sol oscille généralement entre 28 et 391 jours mais on peut trouver dans la littérature des valeurs supérieures ou inférieures mesurées dans des conditions particulières. On pense qu'en milieu réel, la dissipation se fait principalement par volatilisation à partir du sol et des plantes.

Dans le compartiment aquatique, l'endosulfan résiste à l'hydrolyse. Une photolyse rapide est possible, mais seulement à des pH élevés. L'endosulfan ne se biodégrade pas facilement. Sa dissipation et l'abondance de l'un ou de l'autre de ses produits de dégradation dépendent du pH et des autres paramètres du système eau-sédiments. Une accumulation de sulfate d'endosulfan dans les sédiments et d'endosulfan-acide carboxylique dans l'eau a été constatée dans toutes les études. Il n'a pas été possible d'estimer le taux de dégradation mais un TD₅₀ > 120 j a été établi. En milieu acide, une accumulation d'endosulfan-lactone, sans aplatissement de la courbe au bout d'un an, semble se produire dans les sédiments. La persistance de l'endosulfan et d'autres pesticides dans les écosystèmes aquatiques tropicaux n'est pas très différente de celle qu'on observe en été dans les régions tempérées.

Il existe des incertitudes importantes quant au taux de dégradation de l'endosulfan dans l'atmosphère. Toutefois, on dispose d'informations suffisantes sur la volatilité des isomères α et β pour étayer la possibilité de leur propagation à longue distance par voie éolienne, qui exige un niveau minimum de persistance dans l'atmosphère. Or, malgré les incertitudes susmentionnées, il semble que la demi-vie atmosphérique de l'endosulfan dépasse la valeur seuil de 2 j. Cette persistance dans l'atmosphère, conjuguée à sa grande volatilité, pourrait lui conférer un notable potentiel de propagation à longue distance.

Plusieurs modèles existent pour l'estimation de ce potentiel à partir des caractéristiques de la substance. Les résultats produits par le modèle CliMoChem montrent que la persistance globale et le potentiel de propagation à longue distance de chaque substance de la famille de l'endosulfan sont proches de ceux de certains POP reconnus, tels que l'aldrine, le DDT et l'heptachlore. Ils montrent également que la persistance globale et le potentiel de propagation à longue distance de la somme des substances de cette famille, produits de transformation compris, sont sensiblement plus élevés que ceux des isomères parents sans ces derniers. Toutefois, comme ce modèle n'a pas été spécifiquement validé pour

l'endosulfan mais pour d'autres molécules du même genre, un membre a émis l'opinion que les valeurs prédites pourraient ne pas rendre compte de la réalité.

De nombreux auteurs ont avancé que l'endosulfan se propage sur de longues distances comme prédit par les modèles et qu'il est très susceptible de contaminer la région arctique et de s'y bioaccumuler, vu que ses caractéristiques structurelles ressemblent à celles de contaminants arctiques connus. Selon les États-Unis, les résidus d'endosulfan restitués par désorption se volatilisent, migrent et retombent à la surface par dépôt sec ou humide, ou aussi par des échanges air-eau, dans l'hémisphère Nord, continuant ainsi à circuler dans le système mondial.

Ces hypothèses sont confirmées par les mesures. La présence d'endosulfan dans des régions reculées, notamment en Arctique et Antarctique, montre que cette substance possède une persistance et un potentiel de propagation suffisants pour se déplacer sur toute la surface de la planète, ce qui peut en faire un sujet de préoccupation au niveau mondial.

L'évaluation du potentiel de bioaccumulation et de bioamplification de l'endosulfan et de ses produits de transformation s'est faite au moyen de trois sources d'informations complémentaires, à savoir l'évaluation préalable à partir des propriétés physico-chimiques, l'analyse des données expérimentales, en particulier celles provenant des études de la bioconcentration, de la bioaccumulation et de la toxicocinétique de la substance, et l'analyse des informations collectées sur le terrain.

Les valeurs du log K_{oc} annoncées pour les isomères α et β et le sulfate d'endosulfan varient entre 3 et 4,8. Bien qu'elles soient inférieures au seuil de 5 fixé comme critère de sélection par la Convention de Stockholm, elles indiquent la possibilité d'une bioconcentration dans les organismes aquatiques. Une attention considérable est accordée depuis peu au coefficient de partage octanol-air (K_{oa}) dans l'évaluation préliminaire du potentiel de bioamplification des POP dans les chaînes alimentaires terrestres. Aucune valeur seuil particulière n'a été définie comme critère de sélection pour ce paramètre mais les auteurs pensent que les substances chimiques organiques possédant un log K_{oa} supérieur à 2 et un log K_{oc} supérieur à 6 peuvent intrinsèquement se bioamplifier dans les organismes aérobies des chaînes alimentaires terrestres, y compris celles des mammifères marins et de l'homme. Quelques membres ont toutefois émis des réserves quant à l'utilisation des valeurs du log K_{oc} pour l'évaluation de la bioamplification car, selon eux, ce paramètre n'est pas mentionné dans la Convention. L'endosulfan tombe manifestement dans cette catégorie, tout comme d'autres POP connus, tels que le bêta-hexachlorocyclohexane, la dieldrine, l'hexachlorobenzène, le mirex et le pentachlorobenzène.

L'aptitude de l'endosulfan à se bioconcentrer dans les organismes aquatiques est confirmée par les données expérimentales. La détermination des facteurs de bioconcentration a produit des résultats validés allant de 1 000 à 3 000 pour les poissons, de 12 à 600 pour les invertébrés aquatiques, et jusqu'à un maximum de 3 278 pour les algues. Ces valeurs obtenues par des moyens classiques cadrent avec ce que le K_{oc} laisse prévoir. Elles indiquent clairement la possibilité d'une bioconcentration mais sont inférieures à celle de 5 000 adoptée comme critère de sélection. Cela dit, des examens supplémentaires sont nécessaires, étant donné la complexité du mode de dégradation et de métabolisation de cette substance.

Les données produites par les expériences sur des microcosmes estuariens et d'eau douce confirment l'intérêt particulier de l'évaluation de la bioconcentration du composé parent et de ses métabolites. Selon les auteurs de l'étude en eau salée, le facteur de bioaccumulation de l'endosulfan total (isomères α et β et sulfate) serait compris entre 375 et 1 776 mais des valeurs supérieures à 5 000 seraient possibles dans le cas de l'endosulfan α , compte tenu des concentrations mesurées à la fin de l'expérience. Dans une étude sur des microcosmes aquatiques effectuée en plein air, l'estimation des facteurs de bioaccumulation a donné des résultats tournant autour de 1 000, sur la base de la radioactivité totale, mais pouvant aller jusqu'à 5 000 pour le sulfate d'endosulfan. La même situation a été observée lors des expériences sur l'exposition d'organismes aquatiques via l'alimentation. L'évaluation « classique » initiale a indiqué une faible bioaccumulation chez les cladocères et les poissons exposés respectivement à des algues et des nourritures contaminées mais une analyse approfondie des résultats par évaluation comparative de la toxicocinétique à long terme de l'endosulfan et de ses produits de dégradation a fait ressortir quelques problèmes comme, par exemple, le fait que les concentrations mesurées dans les tissus des poissons exposés à une alimentation contaminée étaient faibles mais restaient inchangées durant la totalité de la phase d'élimination naturelle.

Le K_{oa} élevé de l'endosulfan a récemment conduit à la conclusion qu'il est susceptible de se bioamplifier et les estimations fournies par les modèles à partir des concentrations de certains éléments clés mesurées dans les chaînes alimentaires de régions reculées de l'Arctique indiquent une importante bioamplification de cette substance dans les écosystèmes terrestres. Quelques membres ont toutefois émis des réserves quant à l'utilisation des valeurs du log K_{oc} pour l'évaluation de la bioamplification car, selon eux, ce paramètre n'est pas mentionné dans la Convention.

Cette situation complexe a été confirmée par la présence d'endosulfan dans le biote de régions reculées. La plupart des études incluent l'endosulfan α et β et certaines y ajoutent le sulfate d'endosulfan. Les autres métabolites sont rarement quantifiés. La présence d'endosulfan dans le biote, y compris chez les prédateurs d'ordre supérieur a été confirmée aussi bien dans des régions situées à distance moyenne et des endroits plus éloignés où il s'est propagé par le biais de transferts atmosphériques que dans des régions de haute montagne et des régions reculées, loin des zones d'utilisation intensive, notamment dans l'Arctique et l'Antarctique.

La toxicité et l'écotoxicité de l'endosulfan sont bien connues. Il est très toxique pour l'homme et la plupart des espèces animales, produisant des effets aussi bien aigus que chroniques à des niveaux d'exposition relativement bas. Des cas d'intoxication humaine mortelle à brève échéance ainsi que des effets manifestes sur les communautés aquatiques et terrestres ont été observés dans les conditions normales d'utilisation, là où les mesures d'atténuation des risques n'étaient pas appliquées. De nombreux pays, trouvant que l'endosulfan fait courir des risques inacceptables ou a infligé des dommages inacceptables à la santé humaine et à l'environnement, l'ont interdit ou strictement réglementé.

En ce qui concerne l'exposition de l'environnement, les zones avoisinant celles où l'endosulfan est utilisé à grande échelle ne sont pas les seules concernées par le risque potentiel qu'il présente. Des concentrations potentiellement inquiétantes ont été observées à des distances considérables des sources, en raison de la propagation de ce composé dans l'atmosphère.

Comme c'est généralement le cas pour les pesticides actuellement en usage, les concentrations dans les régions reculées sont souvent largement inférieures (de plusieurs ordres de grandeur) à celles prévues ou à celles observées dans les régions agricoles. Toutefois les POP et les substances chimiques apparentées exigent une évaluation particulière très différente de l'évaluation des risques de portée locale utilisée par les organismes de réglementation à l'appui de l'homologation d'un pesticide. Les évaluations réglementaires se concentrent sur les répercussions sanitaires et environnementales des expositions épisodiques locales, examinent les avantages potentiels de l'utilisation du pesticide considéré, et ont des critères d'acceptabilité radicalement différents de ceux qui servent à l'évaluation des polluants persistants. Les POP peuvent s'éparpiller dans le monde entier, atteindre des endroits reculés et se bioamplifier le long de la chaîne alimentaire, ce qui conduit à une exposition à long terme de la population humaine et de la faune sauvage. Les concentrations supposées acceptables du point de vue des programmes de réglementation des pesticides ne devraient donc pas être considérées comme telles dans une évaluation de POP. Celle-ci devrait se fonder sur les preuves scientifiques disponibles et sur les effets néfastes pour la santé humaine et pour l'environnement causés par la propagation à longue distance du produit.

Les problèmes à long terme posés par les produits chimiques à caractère de POP sont liés à leur propagation jusqu'à des endroits reculés qui, de toute évidence, devrait conduire à des taux peu élevés mais potentiellement pertinents, suivie par des processus de concentration essentiellement biologiques le long de chaînes écologiques précises (bioamplification). Bien que ces processus soient d'habitude considérés comme déterminés par le potentiel de fugacité associé à une lipophilie très élevée et à une très faible solubilité dans l'eau, il est maintenant clair qu'il existe d'autres mécanismes et filières susceptibles de mener à des problèmes sanitaires et environnementaux équivalents, comme on l'a vu pour d'autres substances candidates telles que le SPFO et les isomères du HCH.

Des informations supplémentaires sur la probabilité que l'endosulfan cause des effets sur l'environnement dans les régions reculées ont été obtenues par deux méthodes complémentaires : une comparaison avec des POP apparentés et une comparaison des concentrations mesurées dans le biote avec celles produisant des effets écotoxicologiques préoccupants. On a choisi de le comparer au lindane en raison de leur ressemblance au plan de la toxicité (l'endosulfan étant juste un peu plus toxique que le lindane) et de la présence sur le marché (le lindane n'ayant été que récemment identifié comme POP). Les données de surveillance de l'endosulfan montrent que ses concentrations chez plusieurs espèces animales de l'Arctique et de l'Antarctique se trouvent dans la même fourchette de valeurs que celles du lindane, ce qui donne lieu à des préoccupations similaires quant aux effets de ces deux substances sur la santé et l'environnement. De plus, la marge entre la tranche supérieure des valeurs mesurées chez plusieurs espèces et la CSENO minimale valide pour les mammifères n'est que d'un facteur de 10, ce qui augmente la possibilité d'un risque associé à sa propagation à longue distance.

Enfin, le rôle des métabolites de l'endosulfan autres que le sulfate n'a reçu qu'une attention limitée. L'endosulfan-lactone affiche la même valeur de CSEO chronique que les isomères parents. Ce métabolite est le produit de dégradation de l'endosulfan-acide carboxylique et/ou de l'endosulfan-hydroxyéther. Si on tient compte de la toxicité de chaque métabolite dans le processus de dégradation/métabolisation, on obtient une courbe biphasique montrant, dans un premier temps, à l'issue de la transformation initiale en sulfate d'endosulfan, un accroissement du potentiel de bioaccumulation avec maintien ou légère réduction de la toxicité, puis, à une étape plus avancée de la dégradation, une réduction de la toxicité et du potentiel de bioaccumulation suivie d'un nouvel accroissement de ces derniers à l'apparition de la lactone.

4. Conclusion générale

L'endosulfan est interdit ou réglementé dans un certain nombre de pays mais est toujours utilisé à grande échelle dans d'autres.

L'endosulfan est omniprésent dans l'atmosphère des régions polaires boréales. Les concentrations de cette substance (isomères non spécifiés) relevées par les stations de surveillance de l'atmosphère arctique ont augmenté au cours de la première moitié de l'année 1993 et sont restées à ce niveau jusqu'à la fin de l'année 1997. Contrairement à celles de la

majorité des autres pesticides organochlorés, qui ont diminué, les concentrations moyennes d'endosulfan dans l'Arctique n'ont connu aucun changement notable au cours des cinq dernières années.

La dissipation rapide de l'endosulfan en milieu naturel est due à sa volatilité, qui conduit à sa propagation sur de longues distances. Sa persistance, en particulier dans les régions dotées d'un climat plus froid, et son potentiel de bioaccumulation sont confirmés aussi bien par les résultats expérimentaux que par ceux de la modélisation et de la surveillance. L'endosulfan est très toxique pour l'environnement et on dispose de données permettant de penser que certains de ses effets peuvent toucher la population humaine. Étant donné ses propriétés intrinsèques, sa présence dans différents compartiments de l'environnement ainsi que dans le biote de régions reculées, et l'incertitude liée à la méconnaissance du rôle de ses métabolites dotés d'une structure chimique semblable à la sienne, il est conclu que l'endosulfan est, du fait qu'il se propage à longue distance dans l'environnement, susceptible d'avoir des effets nocifs importants sur la santé humaine et l'environnement qui justifient l'adoption de mesures au niveau mondial.

5. Bibliographie

- Alonso E, Tapie N, Budzinski H, Leménach K, Peluhet L, Tarazona JV. 2008. A model for estimating the potential biomagnification of chemicals in a generic food web: preliminary development. *Environ Sci Pollut Res Int.*;15(1):31-40.
- Atkinson R, Guicherit R, Hites RA, Palm W U, Seiber JM, de Voogt P. 1999. Transformation of Pesticides in atmosphere : A state of the Art, Water, Air, and Soil Pollution;115, 219-243
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Register). Toxicological Profile for Endosulfan, September 2000. Disponible à l'adresse: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp41.pdf>
- Australia, National Registration Authority for Agriculture and Veterinary Chemical (1998) preliminary review of endosulfan. Evaluation of the Mammalian Toxicology and Metabolism/Toxicokinetics, 183-190
- Bajpayee M, Pandey AK, Zaidi S, Musarrat J, Parmar D, Mathur N, Seth PK, Dhawan A. 2006. DNA damage and mutagenicity induced by endosulfan and its metabolites. *Environ Mol Mutagen.* Dec; 47(9):682-92
- Barrie, L.A., D. Gregor, B. Hargrave, R. Lake, D. Muir, R. Shearer, B. Tracey, T. Bidleman. 1992. Arctic contaminants: sources, occurrence and pathways. *Sci. Tot. Environ.* 122, 1-74
- Beauvais SL, Silva MH, Powell S. 2009. Human health risk assessment of endosulfan. Part IV: Occupational reentry and public non-dietary exposure and risk. *Regul Toxicol Pharmacol.* Sep 3
- Becker, L., Scheringer, M., Schenker, U., Hungerbühler, K. (2009) Investigation of the environmental persistence and long-range transport of endosulfan with the CliMoChem model. Report, Institute for Chemical and Bioengineering, Swiss Federal Institute of Technology Zurich. Disponible à l'adresse <http://www.sust-chem.ethz.ch/downloads>
- Bengston Nash SM, Poulsen AH, Kawaguchi S, Vetter W, Schlabach M. 2008. Persistent organohalogen contaminant burdens in Antarctic krill (*Euphausia superba*) from the eastern Antarctic sector: A baseline study. *Sci Total Environ* 407(1):304-14.
- Bentzen TW, Muir DCG, Amstrup SC, O'Hara TM. 2008. Organohalogen concentrations in blood and adipose tissue of Southern Beaufort Sea polar bears. *Sci Total Environ* 406:352-67.
- Berntssen MH, Glover CN, Robb DH, Jakobsen JV, Petri D. 2008. Accumulation and elimination kinetics of dietary endosulfan in Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Aquat Toxicol.*; 86(1):104-11.
- Bidleman, D.F., Cotham, W.E., Addison, R.F., Zinck, M.E. 1992. Organic contaminants in the Northwest Atlantic atmosphere at Sable Island, Nova Scotia 1988-89. *Chemosphere* 24, 1389-1412
- Bidleman, T.F., E.J. Christensen, W.N. Billings. 1981. Atmospheric transport of organochlorines in the North Atlantic gyre. *J. of Marine Research* (39), 443-464
- Bidleman, T.F., R.L. Falconer, M.D. Walla. 1995. Toxaphene and other organochlorine compounds in air and water at Resolute Bay, N.W.T. Canada. *Sci. Tot. Environ.* 160/161, 55-63
- Blais, J.M., D.W. Schindler, D.C.G. Muir, L.E. Kimpe, D.B. Donalds, B. Rosenberg. 1998 Accumulation of Persistent Organochlorine Compounds in mountains of Western Canada. *Nature* 395: 585-588
- Bostanian Noubar J; Akalach Mohammed 2004. The contact toxicity of indoxacarb and five other insecticides to *Orius insidiosus* (Hemiptera: Anthocoridae) and *Aphidius colemani* (Hymenoptera: Braconidae), beneficials used in the greenhouse industry. *Pest management science*; 60(12):1231-6
- Brown, Trevor N., and Frank Wania. 2008. Screening Chemicals for the Potential to be Persistent Organic Pollutants: A Case Study of Arctic Contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 42 (14), 5202-5209
- Brun G.L. Howell G.D. H. J. O'Neil. 1991. Spatial and temporal patterns of organic contaminants in wet precipitation in Atlantic Canada. *Environ. Sci. Technol.* 27 : 910-914.
- Brunelli E, Bernabò I, Berg C, Lundstedt-Enkel K, Bonacci A, Tripepi S. 2009. Environmentally relevant concentrations of endosulfan impair development, metamorphosis and behaviour in *Bufo bufo* tadpoles. *Aquat Toxicol.*; 91(2):135-42
- Buerkle 2003 Endosulfan -Evaluation of estimation of half life in atmosphere MRID 46029902 END. CropLife submission.
- California Department of Pesticide Regulation, Environmental Hazard Assessment Program (EHAP), United States Geological Survey (USGS), and the Central Valley Regional Water Quality Control Board carried out pesticide monitoring studies for surface water (CDPR 2000).

- Carrera G., P., Fernandez, J.O. Grimalt, M. Ventura, L. Camarero, J. Catalan, U. Nickus, H. Thies, R. Psenner. 2002. Atmospheric deposition of organochlorine compounds to remote high mountain lakes of Europe. *Environ. Sci. Technol.* 36: 2581-2588.
- Chan MP, Morisawa S, Nakayama A, Kawamoto Y, Sugimoto M, Yoneda M. 2006. A physiologically based pharmacokinetic model for endosulfan in the male Sprague-Dawley rats. *Environ Toxicol.*; 21(5):464-78.
- Chatterjee S, Kumar V, Majumder CB, Roy P. 2008. Screening of some anti-progestin endocrine disruptors using a recombinant yeast based in vitro bioassay. *Toxicol In Vitro.*;22(3):788-98
- Chernyak S.M., C.P. Rice, L.L. McConnell. 1996. Evidence of currently-used pesticides in air, ice, fog, seawater and surface microlayer in the Bering and Chukchi Seas. *Marine Pollution Bulletin* 22 (5), 410-419
- Chowdhury AG, Das C, Kole RK, Banerjee H, Bhattacharyya A. 2007. Residual fate and persistence of endosulfan (50 WDG) in Bengal gram (*Cicer arietinum*). *Environ Monit Assess.*; 132(1-3):467-73.
- Ciglasch H, Busche J, Amelung W, Totrakool S, Kaupenjohann M. 2006. Insecticide dissipation after repeated field application to a Northern Thailand Ultisol. *J Agric Food Chem.*; 54(22):8551-9
- Ciglasch H, Busche J, Amelung W, Totrakool S, Kaupenjohann M. 2008. Field aging of insecticides after repeated application to a northern Thailand ultisol. *J Agric Food Chem.*; 56(20):9555-62.
- De Wit, C.A., A.T. Fisk, K.E. Hobbs, D.C.G. Muir. Levels, trends and effects of Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Arctic environment. 2nd AMAP International Symposium on Environmental Pollution in the Arctic, Rovaniemi 1-3 October 2002
- DeLorenzo ME, Taylor LA, Lund SA, Pennington PL, Strozier ED, Fulton MH. 2002. Toxicity and bioconcentration potential of the agricultural pesticide endosulfan in phytoplankton and zooplankton. *Arch Environ Contam Toxicol.*;42(2):173-81.
- Dionne, E. (2002) Endosulfan: The Chronic Toxicity to the Fathead Minnow (*Pimephales promelas*) During Full Life-Cycle Exposure: Lab Project Number: 13726.6140: B004189. Unpublished study prepared by Springborn Smithers Laboratories. 142 p. EPA MRID 45868601
- Drooge van, B.;L., J.O. Grimalt. 2004. Atmospheric semivolatile organochlorine compounds in European High-Mountain areas (Central Pyrenees and High Tatra). *Environ. Sci. Technol.* 38: 3525-3532
- Durukan P, Ozdemir C, Coskun R, Ikizceli I, Esmoğlu A, Kurtoglu S, Guven M. 2009. Experiences with endosulfan mass poisoning in rural areas. *Eur J Emerg Med.*;16(1):53-6.
- EFSA, 2005. Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission related to endosulfan as undesirable substance in animal feed Question N° EFSA-Q-2003-066 The EFSA Journal (2005) 234, 1 – 31
- Export Import Data Bank. Export: Commodity-wise all countries. Commodity 38081018. Endosulfan technical. Government of India, Ministry of Commerce & Industry, Department of Commerce, <http://commerce.nic.in/eidb/Default.asp>.
- FAO/WHO (Food and Agriculture Organization/World Health Organization), 1998. Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues (JMPR). Endosulfan, part II, toxicology. Disponible à l'adresse: <http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v098pr08.htm>
- Franz, T.P., D.J. Gregor, S.J. Eisenreich. 1997. Snow deposition of atmospheric organic chemicals in: Baker, J.E. editor. Atmospheric deposition of contaminants to the Great Lakes and coastal waters. Pensacola, FL: Society for Environmental Toxicology and Chemistry 73-107
- Gabrielsen G.W., L.B. Knudsen, M. Schlabach. 2005. Organic Pollutants in Northern Fulmars (*Fulmarus glacialis*) from Bjørnøya SPFO-Report 922/2005
- GFEA (German Federal Environment Agency). 2007. Draft Dossier prepared in support of a proposal of endosulfan to be considered as a candidate for inclusion in the UN-ECE LRTAP protocol on persistent organic pollutants. German Federal Environment Agency. Umweltbundesamt, Berlin. http://www.unece.org/env/popsxg/docs/2004/Dossier_Endosulfan.2004.pdf
- Glin LJ, Kuiseau J, Thiam A, Vodouhe DS, Dinham B, Ferrigno S. 2006. Living with Poison: Problems of Endosulfan in West Africa Cotton Growing Systems. Pesticide Action Network UK, London.
- Girón-Pérez MI, Montes-López M, García-Ramírez LA, Romero-Bañuelos CA, Robledo-Marengo ML. 2008. Effect of sub-lethal concentrations of endosulfan on phagocytic and hematological parameters in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). *Bull Environ Contam Toxicol.*; 80(3):266-9

- Glover CN, Petri D, Tollefsen KE, Jørum N, Handy RD, Berntssen MH. 2007. Assessing the sensitivity of Atlantic salmon (*Salmo salar*) to dietary endosulfan exposure using tissue biochemistry and histology. *Aquat Toxicol.*; 84(3):346-55
- Gregor, D.J., W. Gummer. 1989. Evidence of atmospheric transport and deposition of organochlorine pesticides and PCB in Canadian Arctic snow. *Environ. Sci. Technol.* 23 (5), 561-565
- Hafner, W. D. and Hites, R. A. 2003. Potential sources of pesticides, PCBs, and PAHs to the atmosphere of the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* 37: 3764-3773.
- Hageman K.J., Simonich S. L., Campbell D.H. Wilson G.R., and D.H. Landers. 2006. Atmospheric deposition of current-use and historic use pesticides in snow at National Parks in the Western United States. *Environ. Sci. and Tech.* 40: 3174-3180.
- Halsall, C.J., R. Bailey, G.A. Stern, L.A. Barrie, P. Fellin, D.C.G. Muir, B. Rosenberg, F.Ya. Rovinsky, E.Ya. Kononov, B. Pastukhov. 1998. Multi-year observations of organohalogen pesticides in the Arctic atmosphere. *Environmental Pollution* 102, 51-62
- Hansen, D.J., G.M. Cripe. Interlaboratory comparison of the Early Life-Stage Test using sheephead minnows (*Cyprinodon variegatus*). In: *Aquatic Toxicity and Risk Assessment*, edited by M.A.
- Harman-Fetcho, J.A., L.L. McConnell, C.P. Rice, and J.E. Baker. 2000. Wet deposition and air-water gas exchange of currently used pesticides to a subestuary of the Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol.* 34:1462-1468.
- Harris, M.L.; Van den Heuvel, M.R.; Rouse, J.; Martin, P.A.; Struger, J.; Bishop, C.A.; Takacs, P. Pesticides in Ontario: 2000. A Critical Assessment of Potential Toxicity of Agricultural Products to Wildlife, with Consideration for Endocrine Disruption. Volume 1: Endosulfan, EBDC fungicides, Dinitroaniline herbicides, 1,3-Dichloropropene, Azinphos-methyl, and pesticide mixtures. Technical Report Series No.340. Canadian Wildlife Service, Ontario Region.
- Hobbs, K.E., D.C.G. Muir, E.W. Born, R. Dietz, T. Haug, T. Metcalfe, C. Metcalfe, N. Øien. 2003. Levels and patterns of persistent organochlorines in minke whale (*Balaenoptera acutorostrata*) stocks from the North Atlantic and European Arctic *Environmental Pollution* 121 (2), 239-252
- Hoh, E.; Hites, R. A. 2004. Sources of toxaphene and other organochlorine pesticides in North America as determined by air measurements and potential source contribution function analyses. *Environ. Sci. Technol.* 38: 4187-4194.
- Hung H, et al. 2009. Atmospheric Monitoring of Organic Pollutants in the Arctic under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP): 1993-2006. *Science of the Total Environment* (accepted for publication)
- Hung H., Halsall C.J., Blanchard P., Li H., Fellin P., Stern G., Rosenberg B. 2002. Temporal trends of organochlorine pesticides in the Canadian Arctic atmosphere. *Environ Sci Technol.* 36:862-868
- INIA 1999-2004. Monograph prepared in the context of the inclusion of the following active substance in Annex I of the Council Directive 91/414/EEC. Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (I.N.I.A.) including addenda. Disponible à l'adresse <http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC4/Convention/tabid/359/Default.aspx>
- Jantunen L.M. Mannd T.F. Bidleman. 1998. Organochlorine Pesticides and Enantiomers of Chiral Pesticides in the Arctic Ocean Water. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 35 218-228
- Jayashree R, Vasudevan N. 2007. Persistence and distribution of endosulfan under field condition. *Environ Monit Assess.* Aug;131(1-3):475-87
- Jergentz S, Mugni H, Bonetto C, Schulz R. 2004. Runoff-related endosulfan contamination and aquatic macroinvertebrate response in rural basins near Buenos Aires, Argentina. *Arch Environ Contam Toxicol.*;46(3):345-52
- Jia, H., Li, Y.-F., Wang, D., Cai, D., Yang, M., Ma, J., Hu, J. (2009a) Endosulfan in China 1: gridded usage inventories, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 16, 295-301
- Jia, H., Sun, Y., Li, Y.-F., Tian, C., Wang, D., Yang, M., Ding, Y., Ma, J. (2009b) Endosulfan in China 2: emissions and residues, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 16, 302-311
- Jones W. 2002. Degradation of [¹⁴C] Endosulfan in two aerobic water/sediment systems. Reference: C022921. EU Additional Information Dossier.
- Jones W. 2003. Degradation of [¹⁴C] Endosulfan in two aerobic water/sediment systems (under acid conditions). Reference: C031060. EU Additional Information Dossier.

- Jonsson, C.M., M.C.F. Toledo. 1993. Bioaccumulation and elimination of endosulfan in the fish Yellow Tetra (*Hyphessobrycon bifasciatus*). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 50(4), 572-577.
- Kang HS, Gye MC, Kim MK. 2008. Effects of endosulfan on survival and development of *Bombina orientalis* (Boulenger) embryos. *Bull Environ Contam Toxicol.*; 81(3):262-5
- Kelly BC. 2005. Bioaccumulation potential of organic contaminants in an arctic marine food web. School of resource and environmental Management. PhD thesis, Simon Fraser University, Vancouver BC, pp. 486
- Kelly BC, Gobas FAPC. 2003. An arctic terrestrial food-chain bioaccumulation model for persistent organic pollutants. *Environ Sci Technol* 37(13):2966-74.
- Kelly BC, Ikonou MG, Blair JD, Morin AE, Gobas FAPC. 2007. Food web-specific biomagnification of persistent organic pollutants. *Science* 317:236-9.
- Kelly, Barry C., and Frank A. P. C. Gobas. 2003. An Arctic Terrestrial Food-Chain Bioaccumulation Model for Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 37 (13), 2966-2974
- Kelly, Barry C., Michael G. Ikonou, Joel D. Blair, Anne E. Morin, Frank A. P. C. Gobas. 2007. Food web-specific biomagnification of persistent organic pollutants. *Science*, 317, p. 236
- Kishi M. 2002 Acutely Toxic pesticides. Report submitted to IFCS Workgroup. International Forum On Chemical Safety. <http://www.who.int/heli/risks/toxics/bibliographyikishi.pdf>
- Konoplev, A., P. Fellin, H. Li, P. Blanchard, H. Hung, D. Samsonov, G. Stern. 2002. Monitoring of POPs in Arctic Ambient Air: Initial results from Anderma (Russia) and Preliminary Assessment. 2nd AMAP International Symposium on Environmental Pollution in the Arctic, Rovaniemi 1-3 October 2002
- Kumar S, Habib K, Fatma T. 2008. Endosulfan induced biochemical changes in nitrogen-fixing cyanobacteria. *Sci Total Environ.*; 403(1-3):130-8. Epub 2008 Jun 26
- LeNoir JS, McConnell LL, Fellers GM, Cahill TM, Seiber JN. 1999. Summertime transport of current-use pesticides from California's Central Valley to the Sierra Nevada Mountain Range, USA. *Environ Toxicol Chem* 18:2715-2722.
- Li J, Zhu T, Wang F, Qiu XH, Lin WL. 2006. Observation of organochlorine pesticides in the air of the Mt. Everest region. *Ecotoxicol Environ Saf* 63(1):33-41.
- Li, Y. F. and R. MacDonald, 2005, Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: A review, *the Science of the Total Environment*, 342, 87-106
- Mackay N, Arnold D. 2005. Evaluation and Interpretation of Environmental Data on Endosulfan in Arctic Regions. Draft Report for Bayer CropScience Report Number CEA.107.
- Mackay N, Arnold D. 2005. Evaluation and Interpretation of Environmental Data on Endosulfan in Arctic Regions. Draft Report for Bayer CropScience Report Number CEA.107.
- Majewski M.S. and P.D. Capel . 1995. Pesticides in the atmosphere- distribution, Trends, and Governing Factors. Ann Arbor Press, Chelsea, USA.
- McConnell, L.L., J.S. Lenoir, S. Datta, and J.N. Seiber. 1998. Wet deposition of current-use pesticides in the Sierra Nevada mountain range, California. *Environ. Toxicol. Chem.* 17(10), 1908-1916.
- Meakin, S. What's New with POPs Research in the Arctic Northern Perspectives 26 (1), 6-7 (2000)
- Menone ML, Pesce SF, Diaz MP, Moreno VJ, Wunderlin DA. 2008. Endosulfan induces oxidative stress and changes on detoxication enzymes in the aquatic macrophyte *Myriophyllum quitense*. *Phytochemistry*; 69(5):1150-7
- Moon JM, Chun BJ. 2009. Acute endosulfan poisoning: a retrospective study. *Hum Exp Toxicol.* 28:309-16.
- Morris AD, Sturman S, Solomon KR, Teixeira C, Epp J, Wang X. 2008. Current use pesticide bioaccumulation in a Canada Arctic seal (*Phoca hispida*) food web. Presented at the Arctic Change Conference, Québec, Canada
- Morris A.D., D.C.G. Muir, K.R. Solomon, C. Teixeira, J. Epp, A.T. Fisk, R. Letcher, and X. Wang. 2008. Current-use pesticide bioaccumulation in Canadian Arctic ringed seal (*Phoca hispida*) food webs. Presented at Arctic Change 2008, Quebec, Canada, December 2008.
- Muehlberger, B., Lemke, G. 2004. Endosulfan and metabolites, partition coefficient 1-octanol/water (HPLC-method), endosulfan hydroxy carboxylic acid, sodium salt; endosulfan hydroxy ether; endosulfan lactone; endosulfan sulfate; endosulfan ether; beta-endosulfan, alpha-endosulfan. Bayer CropScience, Doc. No. C042001.

- Muir, Derek C.G., Camilla Teixeira, and Frank Wania. 2004. Empirical and modelling evidence of regional atmospheric transport of current-use pesticides. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 23, No. 10, pp. 2421-2432
- Ngabè, B., T.F. Bidleman. 2001. Endosulfan in the Atmosphere, Review and Evaluation. Report for Center of Coastal Environmental Health and Biomolecular Research, National Ocean Service, National Oceanic and Atmospheric Administration, Charleston, SC 29412, U.S.A. (2001)
- NIOH. 2003. Final Report of the Investigation of Unusual Illnesses Allegedly Produced by Endosulfan Exposure In Padre Village of Kasargod District (N Kerala). National Institute of Occupational Health, Indian Council for Medical Research, Ahmedabad
- Palma P, Palma VL, Matos C, Fernandes RM, Bohn A, Soares AM, Barbosa IR. 2009. Effects of atrazine and endosulfan sulfate on the ecdysteroid system of *Daphnia magna*. *Chemosphere.*; 74(5):676-81.
- Patton G.W., Walla M.D. Bidleman T.F. B.T. Hargrave. 1989. Airborne organochlorines in the Canadian high Arctic. *Tellus* 41 B: 243-255.
- Patton, G.W., D.A. Hinckley, M.D. Walla, T.F. Bidleman. 1989. Airborne organochlorines in the Canadian High Arctic. *Tellus*, 41B, 243-255
- Pennington, P.L., DeLorenzo, M.E., Lawton, J.C., Strozier, E.D., Fulton, M.H., and G.I. Scott. 2004. Modular Estuarine Mesocosm Validation: Ecotoxicological Assessment of direct effects with a model compound endosulfan. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 298: 369-387
- Performance of Chemical & Petrochemical Industry at a Glance (2001-2007). Monitoring and Evaluation Division, Department of Chemicals & Petrochemicals, Ministry of Chemicals & Fertilizers, Government of India, New Delhi. <http://www.chemicals.nic.in/stat0107.pdf>
- Petri D, Glover CN, Ylving S, Kolås K, Fremmersvik G, Waagbø R, Berntssen MH. 2006. Sensitivity of Atlantic salmon (*Salmo salar*) to dietary endosulfan as assessed by haematology, blood biochemistry, and growth parameters. *Aquat Toxicol.*; 80(3):207-16
- Raikwar, M. K., Nag, S. K., Tirthankar Banerjee, Shah, N. K.-Persistence behaviour of endosulfan in fodder maize. *Pesticide Research Journal*. Indian Grassland and Fodder Research Institute, Jhansi 284 003, U.P., Society of Pesticide Science India
- Roseneau DG, Becker PR, Vander Pol SS, Day RD, Point D, Simac KS, Moors AJ, Ellisor MB, Pugh RS, York GS. 2008. Expanding the Seabird Tissue Archival and Monitoring Project (STAMP) in the North Pacific: Geographic Patterns in Contaminant Residues in Seabird Eggs Used in Rural Subsistence Diets. North Pacific Research Board Project Final Report (NPRB Project 0534). [http://doc.nprb.org/web/05_prjs/534_Final%20Report%20\(Mar%202008\)%20\(2\).pdf](http://doc.nprb.org/web/05_prjs/534_Final%20Report%20(Mar%202008)%20(2).pdf)
- Satar S, Sebe A, Alpay NR, Gumusay U, Guneysel O. 2009. Unintentional endosulfan poisoning. *Bratisl Lek Listy.*;110(5):301-3.
- Schanne, 2002. [14C]-Endosulfan formulated as emulsifiable concentrate (352g/l endosulfan): outdoor aquatic microcosm study of the environmental fate and ecological effects. Springborn Laboratories. 500pp.
- Scheringer, M., Wegmann, F., Fenner, K., Hungerbuehler, K. (2000), Investigation of the cold condensation of persistent organic chemicals with a global multimedia fate model, *Environ. Sci. Technol.* 34, 1842-1850
- Schimmel, S.C. et al.1977. Acute toxicity to and bioconcentration of endosulfan in estuarine animals. In: *Aquatic Toxicology and Hazard Evaluation*, edited by F.L. Mayer, J.L. Hamelink, 1st Symp. ASTM STP 634, Philadelphia (PA), 241-252
- Shen L., F. Wania, F. Lei, Y.D., D.C.G Muir and T. Bidleman. 2005. Atmospheric distribution and long range transport behavior of organochlorine pesticides in north America. *Environ. Sci. and Technol.* 39: 409-420
- Stoker C, Beldoménico PM, Bosquiazzo VL, Zayas MA, Rey F, Rodríguez H, Muñoz-de-Toro M, Luque EH. 2008. Developmental exposure to endocrine disruptor chemicals alters follicular dynamics and steroid levels in Caiman latirostris. *Gen Comp Endocrinol.*; 156(3):603-12
- Sun P., Basu I., Blanchard P., Backus S.M., Brice K. L., Hulting M.L., Hites R.A. 2003. temporal and spatial trends of atmospheric toxic substances near the great lakes: IADN results through 2003. Environment Canada and the United States Environmental Protection Agency, Chicago IL
- Sun P., P. Blanchard, K. B. Kenneth, and R.A. Hites. 2006. Atmospheric organochlorine pesticide concentrations near the Great Lakes: temporal and spatial trends. *Environ. Sci. and Tech.* 40: 6587-6593

Survey of Chemical Contaminants in Fish, Invertebrates, and Plants Collected in the Vicinity of Tyonek, Seldovia, Port Graham, and Nanwalek in Cook Inlet, Alaska. December 2003. Prepared by the U.S. Environmental Protection Agency Region 10 Office of Environmental Assessment (EPA 910-R-01-003).

<http://yosemite.epa.gov/r10/oea.nsf/Risk+Assessment/Cook+Inlet+Seafood+Study>

Tellez-Bañuelos MC, Santerre A, Casas-Solis J, Bravo-Cuellar A, Zaitseva G. 2008. Oxidative stress in macrophages from spleen of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) exposed to sublethal concentration of endosulfan. *Fish Shellfish Immunol.*

UNECE (2009) <http://www.unece.org/env/documents/2009/EB/wg5/wgsr45/ece.eb.air.wg5.2009.7.e.pdf>

UNEP-POPS-POPRC-END-08-EU-A6.English

USEPA, 2007. Appendix 1 to 2007 Addendum: Environmental Fate and Ecological Risk Assessment of Endosulfan. USEPA, 101pp.

Varayoud J, Monje L, Bernhardt T, Muñoz-de-Toro M, Luque EH, Ramos JG. 2008. Endosulfan modulates estrogen-dependent genes like a non-uterotrophic dose of 17beta-estradiol. *Reprod Toxicol.*; 26(2):138-45.

Vig K, Singh DK, Sharma PK. 2006. Endosulfan and quinalphos residues and toxicity to soil microarthropods after repeated applications in a field investigation. *J Environ Sci Health B.*; 41(5):681-92

Vilanova R, Fernández P, Martínez C, Grimalt JO. 2001. Organochlorine pollutants in remote mountain lake waters. *J Environ Qual.* Jul-Aug; 30(4):1286-95. Vorkamp K, Riget F, Glasius M, Pecesli M, Lebeuf M, Muir D. 2004.

Chlorobenzenes, chlorinated pesticides, coplanar chlorobiphenyls and other organochlorine compounds in Greenland biota. *Sci Total Environ* 331(1-3):157-75.

Wania F, Mackay D, 1993a. Global fractionation and cold condensation of low volatile organochlorine compounds in polar regions. *Ambio* 22:10-18

Watson CS, Bulayeva NN, Wozniak AL, Alyea RA. 2007. Xenoestrogens are potent activators of nongenomic estrogenic responses. *Steroids.*; 72(2): 124–134

Weber J, Halsall CJ, Muir DC, Teixeira C, Burniston DA, Strachan WM, Hung H, Mackay N, Arnold D, Kylin H. 2006. Endosulfan and gamma-HCH in the arctic: an assessment of surface seawater concentrations and air-sea exchange. *Environ Sci Technol.*; 40(24):7570-6

Weber J, Halsall C.J., Muir D., Teixeira C., Small J., Solomon K., Hermanson M., Hung H., Bidleman T. 2009. Endosulfan, a global pesticide: a review of its fate in the environment and occurrence in the Arctic. *Sci. Total Environ.* In press

Wessel N, Rousseau S, Caisey X, Quiniou F, Akcha F. 2007. Investigating the relationship between embryotoxic and genotoxic effects of benzo[a]pyrene, 17alpha-ethinylestradiol and endosulfan on *Crassostrea gigas* embryos. *Aquat Toxicol.*; 85(2):133-42

Wesseling C, Corriols M, Bravo V. 2005. Acute pesticide poisoning and pesticide registration in Central America. *Toxicol Appl Pharmacol* 207(2 Suppl 1):697-705