

Les pyréthrinoïdes dans l'environnement

Fiche d'information

De grandes quantités d'insecticides de synthèse sont utilisées dans le monde pour lutter contre les insectes nuisibles. Presque tous agissent en s'attaquant au système nerveux mais certains groupes chimiques présentent des modes d'action spécifiques. C'est le cas des pyréthrinoïdes : leur structure ressemble à celle du pyrèthre (cf. encart), un composé naturel produit par l'astéracée *Tanacetum cinerariaefolium* pour empêcher les insectes de la consommer. Les pyréthrinoïdes de synthèse possèdent des structures complémentaires qui augmentent leur stabilité et leur efficacité.

Applications

Les pyréthrinoïdes comptent parmi les insecticides les plus utilisés au monde. Les plus connus sont la bifenthrine, la cyperméthrine, l'esfenvalérate, la lambda-cyhalothrine, la cyfluthrine et la perméthrine. Ils sont employés dans l'agriculture, la sylviculture, la pisciculture, l'horticulture et le domaine médical (lutte contre les moustiques / la malaria), dans le textile, l'entreposage du bois, la protection des bâtiments (lutte contre les termites) et le jardinage professionnel et amateur [1, 2]. Ils interviennent également dans le domaine vétérinaire de nécessité ou de confort (shampooings pour chiens, traitements antipuces) en raison de leur faible toxicité pour les mammifères.

En Suisse, 19 pyréthrinoïdes sont homologués en tant que produits biocides et/ou phytosanitaires, certains également en tant que médicaments vétérinaires. Les plus utilisés dans le domaine phytosanitaire sont la cyperméthrine, la bifenthrine, la lambda-cyhalothrine et l'étofenprox (statistiques de

vente OFAG). Dans notre pays, ils interviennent principalement dans la culture du colza mais également dans les cultures maraîchères et de petits fruits et en sylviculture. Les applications biocides se concentrent sur la protection du bois et les usages insecticides. Il n'existe pas de statistiques de vente à leur sujet.

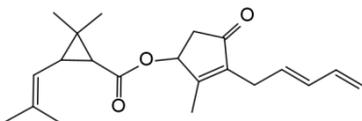
Émissions dans l'environnement

Les principales voies d'émission des pyréthrinoïdes dans le milieu aquatique sont l'entraînement par l'eau (pluies, irrigation) et le vent. Les rejets de stations d'épuration peuvent également en contenir des quantités notables [3, 4, 5]. Étant très hydrophobes ($\log(K_{OW})$ entre 4 et 7,54, tableau 1), les pyréthrinoïdes se lient facilement au carbone organique et aux particules et s'accumulent dans le sol et les sédiments où ils se dégradent en quelques mois. Dans le milieu aquatique, ils sont biodisponibles sous forme dissoute ou liée à des particules [5, 6].

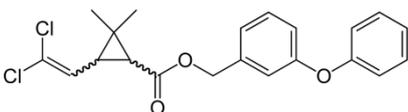
Modes d'action

Comme le pyrèthre naturel, les pyréthrinoïdes agissent par contact en bloquant de façon irréversible les canaux sodium des membranes des neurones. Ceux de type II bloquent également d'autres canaux ioniques comme ceux à chlore ou à calcium et affectent donc plus gravement le système nerveux. Les pyréthrinoïdes agissent généralement très vite sur presque tous les insectes. Ils sont d'autre part très toxiques pour les poissons, les crustacés, les amphibiens et les reptiles : le blocage des canaux ioniques entraîne une paralysie des animaux [1, 7].

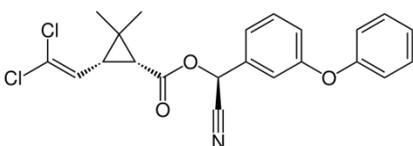
Un insecticide naturel : le pyrèthre



Un pyréthrinoïde de type I : la perméthrine



Un pyréthrinoïde de type II : la cyperméthrine



Le pyrèthre est un insecticide naturel produit par un chrysanthème (*Tanacetum cinerariaefolium*) pour se protéger des insectes. Les pyréthrinoïdes de synthèse possèdent des structures complémentaires qui augmentent leur stabilité et leur efficacité. Ils se divisent en deux grands groupes présentant des modes d'action légèrement différents en fonction de l'absence (type I) ou de la présence (type II) d'un groupement nitrile (CN) sur le carbone alpha.

En plus de ce mode d'action primaire, les pyréthriinoïdes et leurs métabolites ont une activité hormonale, en général œstrogénique ou anti-androgénique. Ils réduisent ainsi la production de progestérone et d'œstradiol chez les mammifères. Chez le lapin, la cyperméthrine se lie au récepteur de la testostérone et perturbe ainsi le développement sexuel mâle et le système immunitaire. Le fenvalérate inhibe par ailleurs les fonctions des hormones thyroïdiennes chez la souris. Chez les poissons, l'absorption de pyréthriinoïdes entraîne une hausse des niveaux d'œstrogènes ainsi que de vitellogénine et de choriogénine, deux protéines œstrogéno-dépendantes nécessaires à la maturation des œufs [8].

Toxicité pour les organismes non-cibles

Les pyréthriinoïdes sont très toxiques pour les organismes aquatiques. La concentration entraînant la mort de 50% des sujets exposés en laboratoire (CL50) est en général inférieure à 1 µg/l pour les poissons et à 0,1 µg/l pour les invertébrés (sauf pour les mollusques qui sont assez peu sensibles). Les crustacés et les insectes sont les plus sensibles, les gammarès l'étant tout particulièrement - leur CL50 en exposition aiguë est de quelques nanogrammes par litre pour la plupart des pyréthriinoïdes [9, 10].

À très faible dose, ces composés neurotoxiques affectent principalement la mobilité et le comportement. Même une exposition très brève entrave la nage des organismes aquatiques (et augmente donc leur vulnérabilité à la prédation) et perturbe l'odorat chez les salmonidés. Ces effets, même subtils, peuvent avoir des répercussions sur la reproduction, la croissance et la survie. Les pyréthriinoïdes affectent par ailleurs le système immunitaire des poissons et augmentent leur sensibilité aux maladies [1, 11, 12]. Chez les larves d'insecte, une exposition de courte durée (1-48 h) à 5-10 ng/l d'esfenvalérate provoque une modification de la période d'éclosion, ce qui peut affecter toute la chaîne alimentaire attendu que celle-ci ne dépend pas seulement du nombre d'individus mais aussi de la bonne coordination de leurs temps de présence dans le milieu.

Concentrations et risques environnementaux

La plus grande base de données en accès libre sur les concentrations de pyréthriinoïdes dans l'environnement est celle du California Department of Pesticide Regulation de Sacramento (<http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/surfwttr/surfcont.htm>). Les teneurs mesurées dans les eaux californiennes pour les composés disponibles dans le commerce les plus utilisés entre 2011 et 2015 sont récapitulées au tableau 2 (tiré de [7]). Dans une étude menée à l'aide de capteurs passifs dans 9 cours d'eau suisses [13], six pyréthriinoïdes ont été détectés dans l'eau, la cyperméthrine étant de loin la plus fréquente (dans 24 échantillons sur 40). Les concentrations de cyperméthrine, de deltaméthrine et de lambda-cyhalothrine étaient supérieures aux critères de qualité environnementale pour les expositions chroniques. La cyperméthrine fait partie des substances prioritaires de la Directive cadre sur l'eau européenne [14].

Toutefois, la quantité de données disponibles dans d'autres pays ou régions sur la contamination de l'eau est très limitée suite à la rareté des programmes de surveillance et au manque de méthodes suffisamment sensibles (voir plus bas). En revanche, les études menées sur les sédiments montrent que les pyréthriinoïdes sont présents à de fortes concentrations dans les milieux aquatiques de toutes les parties du monde (revue dans [7]): sur 98 échantillons de sédiment prélevés dans les eaux de surface urbaines des USA, 45% contenaient au moins un pyréthriinoïde ; les teneurs maximales mesurées étaient de 11,2 µg/kg de bifenthrine, 9,3 µg/kg de perméthrine, 3,0 µg/kg de cyhalothrine, 38,3 µg/kg de resméthrine et 8,9 µg/kg de cyperméthrine. Cette dernière était le pyréthriinoïde le plus souvent détecté dans le delta de l'Èbre en Espagne où des concentrations de 57,2 ng/l et de 71,9 µg/kg ont respectivement été atteintes dans l'eau et le sédiment. Des teneurs de 3693 µg/kg de perméthrine et de 478 µg/kg de bifenthrine ont été mesurées dans des sédiments à Ho Chi Minh Ville au Vietnam. En Chine, 44 échantillons de sédiment tirés de 4 lacs ont été analysés : 80 % contenaient de l'esfenvalérate, de la cyperméthrine et de la perméthrine et 45-60% de la deltaméthrine de la lambda-cyhalothrine et de la cyfluthrine. De fortes teneurs de cyperméthrine et de lambda-cyhalothrine ont également été détectées dans l'eau et les sédiments en Argentine, au Brésil et au Paraguay.

Les concentrations de pyréthriinoïdes mesurées dans l'environnement dépassent souvent les normes de qualité environnementale et donc les seuils de risque pour les organismes aquatiques (Tableau 2). Une analyse des données de monitoring de l'UE (2006-2015) montre qu'un risque élevé d'effets écotoxicologiques existe pour les pyréthriinoïdes et en particulier la deltaméthrine, la bifenthrine et l'esfenvalérate [15]. L'analyse de 302 pesticides dans les eaux superficielles grecques (2010-2012) révèle un risque à long terme pour la faune aquatique dû aux pyréthriinoïdes dont quatre présentaient un quotient de risque >1000 [16].

Difficultés analytiques

Bien que les pyréthriinoïdes soient employés en grandes quantités dans le monde entier, peu d'informations sont disponibles sur leurs concentrations dans les eaux de surface et en particulier dans la phase aqueuse [17]. Les principaux obstacles à l'acquisition de données supplémentaires sont (i) le manque de programmes de surveillance systématique dans de nombreux pays, (ii) le manque de techniques suffisamment sensibles pouvant servir aux analyses de routine et (iii) la difficulté de la prise en compte des pics de pollution dans l'échantillonnage, les pyréthriinoïdes étant généralement émis de façon intermittente. Étant donné la forte toxicité de ces insecticides, les données de monitoring obtenues à l'aide de méthodes trop peu sensibles (> 1 ng/l) ne sont d'aucune utilité. Jusqu'à présent, de telles limites de quantification peuvent principalement être atteintes grâce à des méthodes optimisées pour les pyréthriinoïdes (comme la spectrométrie de masse à ionisation chimique négative [18]) ou à l'échantillonnage passif [13]. Depuis 2016, une « task force Pyréthriinoïdes » mise en place par les cantons travaille en Suisse à l'élaboration de techniques analytiques adéquates.

Références bibliographiques

- [1] Palmquist, K., Salatas, J., Fairbrother, A. (2012). Pyrethroid Insecticides: Use, Environmental Fate, and Ecotoxicology In, *Insecticides - Advances in Integrated Pest Management*. Edited by Dr. Farzana Perveen, ISBN 978-953-307-780-2, 708 pages, Publisher InTech, Rijeka, Croatia; <https://www.intechopen.com/books>
- [2] Langford, K.H., Øxnevad, S., Schøyen, M., Thomas, K.V. (2014). Do Antiparasitic Medicines Used in Aquaculture Pose a Risk to the Norwegian Aquatic Environment? *Environ. Sci. Technol.* **48**, 7774–7780.
- [3] Jorgenson, B.C., Wissel-Tyson, C., Young T.M. (2012). Factors contributing to the off-target transport of pyrethroid insecticides from urban surfaces. *J Agric Food Chem* **60(30)**, 7333–7340.
- [4] Markle, J. C., van Buuren, B. H., Moran, K., Barefoot, A. C. (2014). Pyrethroid Pesticides in Municipal Wastewater: A Baseline Survey of Publicly Owned Treatment Works Facilities in California in 2013. In *Describing the Behavior and Effects of Pesticides in Urban and Agricultural Settings*, Jones, R. L.; Shamim, M.; Jackson, S. H., Eds. **1168**, 177-194.
- [5] Parry, E., Lesmeister, S., Teh, S., Young, T. M. (2015). Characteristics of suspended solids affect bifenthrin toxicity to the calanoid copepods *Eurytemora affinis* and *Pseudodiaptomus forbesi*. *Environ Toxicol Chem* **34 (10)**, 2302-2309.
- [6] Knauer K., Homazava N., Junghans M., Werner I. (2017). The influence of particles on bioavailability and toxicity of pesticides in surface water. *Integrated Environmental Assessment and Management*. DOI 10.1002/ieam.1867
- [7] Werner I., Young T. (2017). Pyrethroid insecticides – exposure and impacts in the aquatic environment. *Encyclopedia of the Anthropocene*, Reference Module: Earth Systems and Environmental Sciences. Elsevier Publishers. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09992-9>
- [8] Brander S.M., Gabler M.K., Fowler N.L., Connon R.E., Schlenk D. (2016). Pyrethroid pesticides as endocrine disruptors: molecular mechanisms in vertebrates with a focus on fishes. *Environ. Sci. Technol.* **50(17)**, 8977-8992.
- [9] Rico, A., van den Brink, P. (2015). Evaluating aquatic invertebrate vulnerability to insecticides based on intrinsic sensitivity, biological traits and toxic mode of action. *Environ Toxicol Chem.* **34(8)**, 1907–1917.
- [10] Deanovic, L.A., Markiewicz, D., Stillway, M., Fong, S., Werner, I. (2013). Comparing the effectiveness of chronic water column tests with *Hyalella azteca* (Order: Amphipoda) and *Ceriodaphnia dubia* (Order: Cladocera) in detecting toxicity of current-use insecticides. *Environmental Toxicology and Chemistry* **32(3)**, 707–712.
- [11] Werner, I., Moran, K. (2008). Effects of pyrethroid insecticides on aquatic organisms. *Synthetic Pyrethroids, Occurrence and Behavior in Aquatic Environments*, eds. Gan J, Spurlock F, Hendley P, Weston D (American Chemical Society, Washington, DC), pp 310-334.
- [12] Rasmussen, J.J., Norum, U., Jerris, M.R., Wiberg-Larsen, P., Kristensen, E. A., Friberg, N. (2013). Pesticide impacts on predator–prey interactions across two levels of organisation. *Aquatic Toxicology* **140– 141**, 340– 345.
- [13] Moschet, C.; Vermeirssen, E. L. M., Seiz, R., Pfefferli, H., Hollender, J. (2014). Picogram per liter detections of pyrethroids and organophosphates in surface waters using passive sampling. *Water Research* **66**, 411-422.
- [14] EC Directive 2013/39/EU, 2013. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013. Amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as Regards Priority Substances in the Field of Water Policy Text with EEA Relevance.
- [14] Lettieri, T., Chirico, N., Carvalho, R.N., Napierska, D., Loos, R., Sanseverino, I., Marinov, D., Ceriani, L., Umlauf G. (2016). Modelling-based strategy for the Prioritisation Exercise under the Water Framework Directive. European Commission, Directorate General Joint Research Centre , Institute for Environment and Sustainability. Report.
- [15] Tsuboula, A., Papadakis, E.-N., Vryzas, Z., Kotopoulou, A., Kintzikoglou, K., Papadopoulou-Mourkidou, E. (2016). Environmental and human risk hierarchy of pesticides: A prioritization method, based on monitoring, hazard assessment and environmental fate. *Environment International* **91**,78–93
- [16] Stehle, S., Schulz, R. (2015). Agricultural insecticides threaten surface waters at the global scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **112 (18)**, 5750-5755.
- [17] Parry, E., Young, T.M. (2013). Distribution of pyrethroid insecticides in secondary wastewater effluent. *Environ Toxicol Chem* **32(12)**, 2686-2694.
- [18] Laskowski, D.A. (2002). Physical and chemical properties of pyrethroids. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **174**, 49-170.
- [19] Beck, B., Mangold, S., Comte, R., Doppler, T., Spycher, S., Singer, H. (2017) NAWA SPEZ 2015 – Pestizid-Screening in kleinen Fließgewässern in der Schweiz: Teilprojekt Pyrethroide, Eschelisbach, Thurgau. Analysebericht an Kanton Thurgau, Amt für Umwelt, Sektion Gewässerschutz.

Personne à contacter

Dr Inge Werner, téléphone +41 58 765 5121, inge.werner@oekotoxzentrum.ch

Inge Werner, novembre 2017

Tableau 1. Propriétés physicochimiques d'une sélection de pyréthrinoïdes

Substance	Log Kow ^{1,2}	Koc ²	Homologation CH ³	Solubilité dans l'eau (mg/l) ¹	Pression de vapeur (mm Hg à 25°C) ¹	Constante de Henry (atm·m ³ /mol à 25°C) ¹	Demi-vie dans le sol - aérobie (jours) ²	Demi-vie dans le sol - anaérobie (jours) ²	Résistance à l'hydrolyse Demi-vie (jours) ²
Bifenthrine	6/ 6,4	237000	P, B	0,1	1,8x10 ⁻⁴	<1,0x10 ⁻³	96,3	425	>30
Cyfluthrine	5,94/ 5,97	124000	P, B	0,002	2,03x10 ⁻⁹	9,5x10 ⁻⁷	11,5	33,6	1,84-183
λ-cyhalothrine	6,9/ 7,0	326000	P, B	0,003	1,5x10 ⁻⁹	1,8x10 ⁻⁷	42,6		8,66->30
Cyper-méthrine	6,6/ 6,54	310000	P, B	0,004	3,07x10 ⁻⁹	4,2x10 ⁻⁷	27,6	55	1,9-619
Deltaméthrine	6,2/ 4,53		P, B, Vet	<0,002	1,5x10 ⁻⁸	1,2x10 ⁻⁴			
Esfenvalérate	4,0/ 5,62	251700	B	0,0002	1,5x10 ⁻⁹	4,1x10 ⁻⁷	38,6	90,4	>30
Fenpro-pathrine	6,0/ 6,0			0,014	5,5x10 ⁻⁶	1,8x10 ⁻⁴			
Perméthrine	6,5/ 6,1	227000	B, Vet		2,2x10 ⁻⁸	1,9x10 ⁻⁶	39,5	197	>30-242
Phénothrine	7,54		B	2,0	1,4x10 ⁻⁷	1,4x10 ⁻⁶			
	¹ Source: USDHHS, 2003 ² Source: [18] ³ Homologation : P = régie par l'ordonnance sur les produits phytosanitaires, B = régie par l'ordonnance sur les produits biocides, Vet = régie par Swissmedic								

Table 2. Concentrations mesurées, limites de détection et normes ou critères de qualité environnementale pour certains pyréthrinoïdes dans l'eau.
Toutes les concentrations sont indiquées en nanogrammes par litre.

Substance	Concentrations dans l'eau en Suisse (NAWA SPEZ 2015/2012) (Conc. max.) ^a	Concentrations dans l'eau en Californie - California Surface Water Monitoring ^b	Limite de quantification - médiane Californie/UE	Critère de qualité environnementale - exposition chronique	Critère de qualité environnementale - exposition de courte durée (aiguë)
Bifenthrine	<LQ (n= 46, LOQ=0,001/0,006)	ND/9,1/21/59 (n=846)	2,0	0,6 ^{CA} 0,095 ^{EUB}	4 ^{CA}
Cyfluthrine	ND	ND/ND/2,2/12 (n=948)	5,0	0,2 ^{CA} 0,2 ^{NL}	0,8 ^{CA}
λ-cyhalothrine	0.5 (n=46, LQ=0,001/0,3)	ND/ND/ND/4,4 (n=903)	2,0	0,5 ^{CA} 0,02 ^{NL} 0,2 ^{EUB}	1 ^{CA} 0,47 ^{NL}
Cyperméthrine	0,45 (n=46, LQ=0,001/0,02)	ND/ND/ND/3,3 (n=899)	5,0	0,3 ^{CA} 0,08 ^{EU}	1 ^{CA} 0,6 ^{EU}
Deltaméthrine	2 (n=46, LQ=0,001)	ND/ND/ND/5,5 (n=573)	5,0	0,003 ^{NL} 0,7 ^{EUB}	0,3 ^{NL}
Esfenvalérate	<LQ (n= 46, LQ=0,006/ 0,1)	ND/ND/ND/8,4 (n=760)	5,0	0,3 ^{CA} 0,1 ^{NL}	2 ^{CA} 0,85 ^{NL}
Fenpropathrine	0,11 (n=6, LQ=0,122)	ND/ND/ND/ND (n=755)	3,0	-	-
Perméthrine	0,8 (n=46, LQ=0,006/0,06)	ND/ND/2,2/22 (n=1177)	5,0	2 ^{CA} 1 ^{UK} 0,47 ^{EUB}	10 ^{CA} 10 ^{UK}
Phénothrine	<LQ (n= 46, LQ=0,001/0.4)	ND/ND/ND/ND (n=89)	5,1	-	-

^a Données obtenues par échantillonnage passif [13, 19]. LQ= Limite de quantification (LQ 2015/ LQ2012), n=nombre d'échantillons

^b Données de monitoring indiquées par la série médiane/75^e centile/85^e centile/95^e centile. n=nombre d'échantillons, ND=non détecté

^{CA} Californie, USA ; ^{EUB} European Union Biocide Regulation ; ^{UK} Royaume-Uni ; ^{NL} Pays-Bas ; ^{EU} Union européenne