

Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil

(Voir tableaux et bibliographie dans l'article original sur
<http://link.springer.com/article/10.1007/s11356-014-3332-7>)

J.-M. Bonmatin & C. Giorio & V. Girolami & D. Goulson & D. P. Kreutzweiser & C. Krupke & M. Liess & E. Long & M. Marzaro & E. A. D. Mitchell & D. A. Noome & N. Simon-Delso & A. Tapparo

Responsible editor : Philippe Garrigues

J.M. Bonmatin (*)

Centre National de la Recherche Scientifique, Centre de Biophysique Moléculaire, Rue Charles Sadron, 45071 Orléans cedex 02, France e-mail: bonmatin@cnr-orleans.fr

C. Giorio

Department of Chemistry, University of Cambridge, Lensfield Road, CB2 1EW Cambridge, UK

V. Girolami . M. Marzaro

Dipartimento di Agronomia Animali Alimenti Risorse Naturali e Ambiente, Università degli Studi di Padova, Agripolis, viale dell' Università 16, 35020 Legnaro, Padova, Italy

D. Goulson

School of Life Sciences, University of Sussex, Falmer, Sussex BN1 9QG, UK

D. P. Kreutzweiser

Canadian Forest Service, Natural Resources Canada, 1219 Queen Street East, Sault Ste Marie, ON, Canada P6A 2E5

C. Krupke E. Long

Department of Entomology, Purdue University, West Lafayette, IN 47907-2089, USA

M. Liess

Department of System-Ecotoxicology, Helmholtz Centre for Environmental Research - UFZ, 04318 Leipzig, Germany

E. A. D. Mitchell

Laboratory of Soil Biology, University of Neuchâtel, Rue Emile Argand 11, 2000 Neuchâtel, Switzerland

E. A. D. Mitchell

Jardin Botanique de Neuchâtel, Chemin du Perthuis-du-Sault 58, 2000 Neuchâtel, Switzerland

D. A. Noome

Task Force on Systemic Pesticides, Perthuis-du-Sault, 2000 Neuchâtel, Switzerland

D. A. Noome

Kijani, Kasungu National Park, Private Bag 151, Lilongwe, Malawi

N. Simon-Delso

Environmental Sciences, Copernicus Institute, Utrecht University, Heidelberglaan 2, 3584 CS Utrecht, The Netherlands

A.Tapparo

Dipartimento di Scienze Chimiche, Università degli Studi di Padova, via Marzolo 1, 35131 Padova, Italy

Received: 27 May 2014 / Accepted: 11 July 2014

The Author(s) 2014. This article is published with open access at Springerlink.com

Published online: 07 August 2014

 Springer

Résumé Les insecticides systémiques sont appliqués à des

plantes en utilisant une grande variété de méthodes allant des

pulvérisations foliaires au traitement des semences et des sols. Les néonicotinoïdes et le fipronil sont parmi les pesticides les plus utilisés dans le monde. Leur popularité est due en grande partie à leur haute toxicité pour les invertébrés, à la facilité et la souplesse avec lesquelles ils peuvent être appliqués, à leur longue persistance et leur nature systémique qui assurent qu'ils se propagent dans toutes les parties de la culture cible. Cependant, ces propriétés augmentent aussi la probabilité de contamination de l'environnement et d'exposition des organismes non cibles. La contamination de l'environnement se produit par un certain nombre de voies, y compris les poussières générées lors des semis de graines enrobées, la contamination et l'accumulation dans les sols arables et l'eau du sol, dans les eaux de ruissellement s'écoulant vers les cours d'eau et par l'assimilation des pesticides par les plantes non cibles via leurs racines ou les dépôts de poussière sur les feuilles. La persistance dans les sols, les cours d'eau et les plantes non cibles est variable mais peut être prolongée ; par exemple, les demi-vies des néonicotinoïdes dans les sols peuvent dépasser 1000 jours, ainsi, ils peuvent s'accumuler lorsqu'ils sont utilisés de manière répétée. De même, ils peuvent persister dans les plantes ligneuses durant une période supérieure à un an. Des métabolites toxiques résultent de leur décomposition, bien que les concentrations de ces derniers dans l'environnement soient rarement mesurées. Dans l'ensemble, il existe des preuves solides que les sols, les cours d'eau et des plantes dans les milieux agricoles et les zones voisines sont contaminés à des niveaux variables par des néonicotinoïdes ou des mélanges de fipronil et de leurs métabolites (dans le sol, on les trouve dans la gamme des parties par milliard (ppb) / parties par million (ppm) ; dans l'eau dans la gamme des parties par billion (mille milliards) (ppt) et par ppb, et chez les plantes dans la gamme des ppb et ppm). Cette contamination offre de multiples voies d'exposition chronique (et aiguë dans certains cas) des animaux non cibles. Par exemple, les pollinisateurs sont exposés par contact direct avec la poussière pendant les semis ; par la consommation de pollen, de nectar ou de gouttelettes de guttation issus de cultures de semences traitées, par l'eau et la consommation de pollen et de nectar provenant de fleurs et d'arbres sauvages qui poussent près des cultures traitées. Les études des stocks d'alimentation dans les ruches des colonies d'abeilles du monde entier démontrent que les colonies sont régulièrement et de manière chronique exposées à des néonicotinoïdes, au fipronil et à leurs métabolites (en général dans la gamme 1 à 100 ppb), mélangés avec d'autres pesticides dont certains sont connus pour agir en synergie avec les néonicotinoïdes. D'autres organismes non cibles, notamment ceux qui habitent les sols, les habitats aquatiques, ou les insectes phytophages qui se nourrissent de plantes non cultivées dans les terres agricoles, seront aussi inévitablement exposés, bien que les données fassent généralement défaut pour ces groupes. Nous résumons l'état actuel des connaissances sur le devenir dans l'environnement de ces composés en décrivant ce qui est connu sur les propriétés chimiques de ces composés et en plaçant ces propriétés dans le contexte des pratiques agricoles modernes.

Mots-clés Néonicotinoïdes. Fipronil. Eau. Sol. Poussière.

Plantes. Guttation. Pollen. Non cibles. Abeilles. Invertébrés. Vertébrés.

Introduction

Actuellement sous licence pour la gestion des insectes nuisibles dans plus de 120 pays, la classe d'insecticides dits néonicotinoïdes représente quelques-uns des insecticides les plus populaires et les plus largement utilisés dans le monde (Jeschke et al. 2011 ; Van der Sluijs et al. 2013 ; Simon-Delso et al. 2014, ce numéro). Les néonicotinoïdes sont une classe d'insecticides neurotoxiques interférant avec l'acétylcholine (Matsuda et al. 2005) lesquels sont utilisés dans une variété de lieux allant de la médecine vétérinaire à l'aménagement paysager en milieu urbain et à l'utilisation dans de nombreux systèmes agricoles comme agents de protection des cultures. Ils peuvent être appliqués par de multiples méthodes telles les pulvérisations foliaires sur les plantes hors-sol, le trempage des racines dans le sol, ou l'injection dans les troncs des arbres. Cependant, il est estimé qu'environ 60% de toutes les applications de néonicotinoïdes dans le monde sont des traitements de semences ou de sol (Jeschke et al. 2011).

Une clé caractéristique des néonicotinoïdes les distinguant d'autres classes d'insecticides actuellement populaires est leur nature systémique. Les néonicotinoïdes sont des molécules relativement petites et elles sont très solubles dans l'eau. Après l'absorption par la plante, ces composés et leurs métabolites circulent (transportés principalement par le xylème) dans tous les tissus de la plante et fournissent une période de protection contre un certain nombre d'insectes/arthropodes piqueurs suceurs (Nauen et al. 2008 ; Magalhaes et al. 2009). Cette action systémique est une caractéristique clé des néonicotinoïdes et du fipronil aussi un insecticide de protection des cultures de la famille des phénylpyrazoles largement utilisé qui permet une grande flexibilité dans les méthodes d'application. En outre, les néonicotinoïdes et le fipronil sont hautement toxiques pour de nombreuses classes d'insectes et présentent une toxicité relativement faible pour les vertébrés par rapport à d'autres classes d'insecticides utilisés actuellement (EPA, 2003). Par conséquent, ces composés sont capables d'agir spécifiquement sur les insectes nuisibles tout en réduisant les impacts sur certains organismes non visés (Tomizawa et Casida 2003, 2005 ; Tingle et al. 2003). Cependant, dans la dernière décennie, les préoccupations concernant le devenir et les effets de ces composés, y compris la persistance dans les sols, les effets sur les espèces de pollinisateurs domestiques et sauvages et d'autres invertébrés non cibles et le potentiel de contamination des zones non traitées pendant les semis de semences traitées, ont mis en évidence certains des pièges liés à l'utilisation généralisée de ces pesticides de synthèse (Goulson 2013). Plus récemment, des sources d'intoxication aiguë pour les abeilles liées à l'utilisation d'insecticides en enrobage de semences ont été identifiées, en particulier par l'intermédiaire des gouttelettes de guttation contaminées (Girolami et al. 2009 ; Tapparo et al. 2011) et par l'exposition directe en vol aux poussières émises par les semoirs de semences traitées (Girolami et al. 2012 ; Krupke et al. 2012 ; Tapparo et al. 2012). Compte tenu de l'évidence croissante que ces

insecticides systémiques présentent un risque grave d'impacts sur certains organismes non cibles (Bijleveld van Lexmond et al. 2014, ce numéro), un examen et une synthèse de la littérature décrivant leur devenir dans l'environnement et les voies d'exposition à ces composés sont justifiés.

Propriétés chimiques

Volatilité (air)

Aucun des pesticides systémiques pris en compte dans cette évaluation (les néonicotinoïdes et le fipronil) n'a une pression de vapeur élevée. En général, les valeurs sont comprises entre $2,8 \times 10^{-8}$ et 0,002 mPa à 25°C pour ces composés. Le faible potentiel de volatilisation de ces substances indique que ces pesticides sont très probablement présents à l'état gazeux pendant seulement une courte période au cours des pulvérisations.

Sorption aux particules du sol (sol)

Les néonicotinoïdes et le fipronil peuvent se lier aux particules du sol ce qui réduit leur capacité de lessivage à travers le profil du sol. La sorption de l'imidaclopride a été positivement corrélée à la matière organique et aux minéraux contenus dans l'argile, tandis que la désorption est plus faible à basse température et à faible concentration de pesticide (Cox et al. 1997, 1998a, b, c ; Broznic et Milin 2012 ; Broznic et al. 2012). L'étude comparative de quatre sols de texture contrastée par comparaison à une colonne de sable de référence a révélé 27-69% de lixiviation de l'imidaclopride (97% dans la colonne de sable) (Selim et al. 2010). La plus basse mobilité a été observée dans le sol à plus haute teneur en matière organique (3,5%), un effet attribué à l'existence d'un lien hydrophile sur les groupes fonctionnels du pesticide qui peut se lier à des groupes hydroxyles phénoliques et aux acides carboxyliques de la matière organique. Les études concernant les effets de la tourbe et de l'acide tannique sur la mobilité illustrent l'importance de la qualité de la matière organique sur la dynamique de l'imidaclopride dans le sol (Flores-Céspedes et al. 2002). Les coefficients de sorption du fipronil diffèrent de ses métabolites (désulfinyl, sulfure et sulfone) (Ying et Kookana 2006). Les néonicotinoïdes et le fipronil, et aussi leurs métabolites, se lient aux particules des sédiments qui forment le fond de l'eau douce et des plans d'eau marine (par exemple, Bobe et al. 1997 ; Baird et al. 2013). Bobe et al. (1997) ont observé que les résidus de fipronil se déplacent de l'eau vers les sédiments après une semaine d'application.

Solubilité (eau)

En termes généraux, l'activité systémique des composés augmente avec l'augmentation de solubilité due à l'amélioration de l'uniformité de la distribution de l'ingrédient actif dans la formulation (Koltzenburg et al. 2010) et à une biodisponibilité accrue du pesticide (Pierobon et al. 2008). Le transport et la translocation sont positivement corrélés avec la solubilité (Chamberlain, 1992). La solubilité des néonicotinoïdes dans l'eau dépend de nombreux facteurs tels

que la température et le pH de l'eau ainsi que l'état physique du pesticide appliqué. Le poids moléculaire des néonicotinoïdes est compris entre 250 et 300 g/mol, et la solubilité est comprise entre 184 (modérée) et 590 000 mg/L (haute) pour le thiaclopride et le nitenpyram, respectivement, à 20°C et à un pH de 7 (Carbo et al. 2008 ; Jeschke et al. 2011 ; PPDB 2012) (tableau 1). En comparaison avec les néonicotinoïdes, le fipronil a une solubilité faible de 3,78 mg/L dans les mêmes conditions et un poids moléculaire plus grand (437,15 g/mol) (Tingle et al. 2003). Cependant, une solubilité encore plus basse, se situant entre 1,90 et 2,40 mg/L à pH entre 5 et 9, respectivement, a également été signalée.

Il convient de noter que les préparations commerciales contiennent souvent des substances qui modifient le comportement de la substance active. Par exemple, certains copolymères sont utilisés pour augmenter la solubilité ou systémicité du fipronil (Dieckmann et al. 2010a, b, c) (brevets des Etats-Unis). Dans une expérience visant à déterminer le comportement de lixiviation, Gupta et al. (2002), de manière constante, ont trouvé des produits formulés disponibles dans le commerce ayant un potentiel de lessivage plus élevé que l'imidaclopride de qualité analytique. Ceci peut être expliqué par les agents tensio-actifs ajoutés lesquels maintiennent l'insecticide soluble ou en suspension pendant une période de temps plus longue.

Devenir abiotique environnemental

Air - Exposition environnementale aux néonicotinoïdes et fipronil, les poussières contaminées

L'enrobage des semences est une méthode de distribution de premier plan pour les néonicotinoïdes en agriculture à travers le monde. Cette méthode d'application des pesticides a été initialement considérée comme une option plus « sûre » pour minimiser les impacts sur les organismes non cibles par l'annulation de la dérive sous l'effet du vent (Ahmed et al. 2001 ; Koch et al. 2005). Bien qu'il semble paradoxal que la contamination de l'environnement puisse résulter de l'utilisation de semences traitées, des preuves de plus en plus nombreuses indiquent que la libération de pesticides appliqués aux semences peut survenir et survient par cette méthode d'application largement utilisée. Nous passons en revue les recherches qui ont porté sur les poussières générées lors des semis de graines de néonicotinoïdes traitées et mettons en évidence le risque de toxicité aiguë pour les abeilles résultant de cette rencontre avec ces poussières dispersées. Nous examinons en outre les efforts actuels visant à atténuer la dérive de ces composés dans les zones non cibles.

Histoire et contexte

Les préoccupations relatives aux poussières contaminées par les pesticides à partir de graines traitées avec des néonicotinoïdes ou du fipronil sont nées de rapports concernant des pertes d'abeilles de niveaux atypiques après des semis de maïs traité, au printemps, dans plusieurs pays. Ces incidents ont été signalés en Italie, France, Slovaquie, Allemagne, Etats-Unis, et au Canada dès 1999 et encore

récemment en 2013 (Greatti et al. 2003 ; Pistorius et al. 2009 ; Krupke et al. 2012 ; Van der Geest 2012 ; ARLA 2013). Dans tous les cas, un grand nombre d'abeilles mortes ou mourantes a été trouvé près de l'entrée de la ruche. Beaucoup de ces abeilles étaient des butineuses ; mais toutefois, dans les incidents signalés aux Etats-Unis en 2010 et 2011, la plupart des abeilles mortes avaient la pubescence caractéristique associée aux nourrices nouvellement écloses (C. Krupke, données non publiées) et les néonicotinoïdes utilisés dans les traitements de semences ont été régulièrement trouvés dans le pollen stocké dans les ruches affectées (Krupke et al. 2012). Étant donné que la mort des abeilles a eu lieu en même temps que les semis de semences traitées, l'attention s'est concentrée sur des voies d'exposition pour les abeilles à la fois pendant et juste après la période de semis.

La poussière contaminée a été initialement impliquée comme une voie potentielle d'exposition des abeilles aux résidus de néonicotinoïdes à la suite d'une étude réalisée par Greatti et al. (2003). Ce travail a démontré que des niveaux élevés d'ingrédients à base de néonicotinoïdes actifs apparaissaient dans l'échappement des semoirs pneumatiques modernes pendant les semis, et les mêmes ingrédients actifs étaient détectables sur la végétation environnante des zones récemment semées, bien que les niveaux de concentration fussent très faibles (ng/g). Sur la base de ces résultats, il a été proposé que la contamination de l'environnement de l'air et de l'environnement alentour était le résultat de l'abrasion et de la séparation du revêtement d'insecticide des grains de semence au cours des semis, et de l'expulsion subséquente des particules d'insecticide dans l'environnement via le système d'échappement du ventilateur du semoir. Cette découverte est à la base du mécanisme, maintenant largement accepté, de la dérive de pesticides issus de semences traitées aux néonicotinoïdes. En effet, des travaux plus récents ont en outre démontré que des semis de semences traitées résulte le développement d'un nuage de poussière « toxique » autour du semoir, où les concentrations de particules d'insecticide atteignent des niveaux de $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, une concentration suffisante pour tuer les abeilles effectuant un seul vol à travers ce nuage (Girolami et al. 2012, 2013). En revanche, les gouttelettes d'eau (à la fois la guttation et la rosée) recueillies sur la végétation exposée à côté de surfaces ensemencées ne devraient pas présenter un risque aigu de toxicité pour les abeilles (Marzaro et al., 2011).

Développements

On sait maintenant que la dissémination de poussières contaminées par les néonicotinoïdes est exacerbée par l'addition de lubrifiants aux semences pendant le semis. En Amérique du Nord, par exemple, le talc, le graphite, ou une combinaison de ces sels minéraux sous une forme finement pulvérisée sont généralement mélangés avec des graines afin de minimiser les frictions et de faciliter l'écoulement des semences lisses (dans le semoir) lors des semis (Krupke et al. 2012). Les lubrifiants sont ajoutés directement dans le pot avec des graines traitées aux pesticides : inévitablement une certaine quantité de poudre échoue à adhérer aux graines au cours du processus d'ensemencement. Ce lubrifiant résiduel

reste dans le pot d'où il s'épuise, soit immédiatement (pendant le semis) soit plus tard pendant le nettoyage de routine de l'équipement du semoir. Parce que cette poudre vient au contact direct des semences traitées, elles peuvent agir comme un transporteur de revêtement de graines abrasées. En fait, il a été montré que le talc, lubrifiant résiduel, peut contenir des concentrations élevées de composés de traitement de semences, y compris de fongicides de protection, du métalaxyl et de la trifloxystrobine jusqu'à 15000 pg/g (pico-gramme) de matières actives de néonicotinoïdes (Krupke et al. 2012), cette concentration étant de plusieurs ordres de grandeur au-dessus de la dose létale de contact pour les abeilles.

Les poussières contaminées de néonicotinoïdes constituent un risque pour les organismes non cibles à travers une variété de mécanismes. Par exemple, les particules d'insecticide abrasées qui se déposent sur la végétation alentour peuvent contaminer les plantes à fleurs (y compris les cultures nécessitant la pollinisation des insectes, les cultures de couverture et les mauvaises herbes), et ainsi fournir une source d'exposition pour les pollinisateurs utilisant ces ressources florales (2003 Greatti et al.). En fait, les résidus de clothianidine, un néonicotinoïde, ont été détectés (jusqu'à 9 ng/g) sur les pissenlits, une ressource clé en début de saison pour les abeilles, après les semis de maïs traités à la clothianidine (Krupke et al. 2012). L'exposition à la poussière contaminée peut présenter des risques pour les organismes non cibles, qu'ils soient exposés à des insecticides par contact (nuage de poussière ou dépôt sur la végétation) ou par l'ingestion de parties de plantes contaminées par ces produits (pollen, nectar, etc). En effet, les concentrations élevées (supérieures à 20 ng/g) de pesticides de traitement de semences (clothianidine et thiaméthoxame) ont été détectées dans des échantillons de pollen stocké provenant de colonies ayant subi des pertes pendant les semis de maïs aux Etats-Unis (Krupke et al. 2012). Il est important de noter que les concentrations rapportées de pesticides dans les fleurs et le nectar des cultures traitées, transmises par les semences, sont en dessous des niveaux qui induisent une toxicité aiguë chez les abeilles se nourrissant dans les zones récemment semées. Par conséquent, ce mécanisme d'exposition est impropre pour expliquer l'incidence élevée de mortalité des abeilles pendant la période des semis. Toutefois, une voie possible d'exposition complémentaire pour les organismes non cibles au cours de la période de semis se fait par contact direct avec la poussière contaminée en vol (par exemple, lors des vols de butinage des pollinisateurs lesquels traversent les zones semées de semences traitées). L'exposition en vol pourrait avoir des conséquences particulières pour les organismes comme les abeilles qui possèdent une pubescence abondante sur leur surface corporelle. Cela rend les abeilles pubescentes plus susceptibles d'accumuler et de retenir de petites particules dispersées dans l'air, et de plus, cette pubescence crée un frottement électrostatique avec l'air lequel peut accentuer en outre l'attraction de petites particules par les abeilles (Vaknin et al. 2000). Avec des abeilles conditionnées pour voler à travers les nuages de poussières générées par les semis, Girolami et al. (2012) et Tapparo et al. (2012) ont sans équivoque démontré que les abeilles butineuses peuvent acquérir des doses létales de résidus de néonicotinoïdes en vol,

avec des concentrations allant de 50 à 1200 ng/abeille (Girolami et al. 2012 ; Tapparo et al. 2012). La dernière valeur de 1 200 ng/abeille représente 60 fois la dose mortelle de 20 ng/abeille (US EPA, 1993). En tant que telle, l'exposition aux résidus de pesticides à des concentrations documentées par Tapparo et al. (2012) pourrait indubitablement provoquer une toxicité aiguë pour les abeilles domestiques, et, en outre, ce mécanisme d'exposition en vol au travers d'un nuage de poussières contaminées pourrait expliquer les observations d'abeilles mortes et mourantes au cours des semis de graines traitées aux néonicotinoïdes dans diverses juridictions à travers le monde. En outre, la magnitude pure et simple et la fréquence des traitements des cultures avec des insecticides néonicotinoïdes (par exemple, la majorité du maïs, du soja, du blé et du colza), combinées à la coïncidence des semis et la couleur des fleurs de printemps peuvent créer des scénarios où les chemins de vol des abeilles sont susceptibles de se chevaucher, à la fois dans le temps et dans l'espace, avec des activités de semis dans de nombreuses zones. En conséquence, les abeilles peuvent être plus à risque d'exposition en vol à des doses létales d'insecticides provenant de l'échappement du semoir car elles se nourrissent à proximité des zones agricoles qui dominent de plus en plus de nombreux paysages.

Étant donné les graves risques posés pour les pollinisateurs, des efforts ont été faits pour atténuer la dispersion de la poussière contaminée au cours de ces dernières années. Il s'agit notamment de modifications à l'équipement des semoirs en utilisant une variété de dispositifs (collectivement connus sous le nom de « déflecteurs ») de sorte que les poussières des semences tombent directement vers le bas dans le sillon avant sa fermeture, ainsi que des améliorations à la qualité des formulations de traitement des semences. Bien que ces mesures puissent potentiellement réduire le mouvement des poussières derrière le semoir (Nikolakis et al. 2009 ; Balsari et al. 2013), les expériences sur le terrain suggèrent que ni les modifications de qualité de l'enrobage des semences ni les modifications des semoirs n'ont éliminé l'incidence sur la mortalité d'abeilles pendant les semis de semences traitées (Girolami et al. 2012, 2013 ; Tapparo et al. 2012.). En outre, la modification de l'équipement par l'ajout des déflecteurs, qui peut être laborieux, et le temps passé, sont potentiellement contre-productifs si ces changements affectent l'exactitude et la précision du placement de la semence (Pochi et al. 2012). Pris ensemble, ces facteurs rendent cette option moins attrayante pour les producteurs et les fabricants de semoirs. En outre, parce que les lubrifiants de semences utilisés dans les semoirs en Amérique du Nord (talc et graphite) abrasent les pesticides de l'enveloppe de la graine lors du semis des efforts ont été faits pour passer à des lubrifiants moins abrasifs. Bayer CropSciences a récemment développé une nouvelle poudre de lubrifiant pour réduire la formation de poussière pendant le semis de semences traitées. Cette poudre, connue sous le nom « d'agent de fluidité », a été testée dans les champs de production en Amérique du Nord, mais il n'y a pas actuellement de données publiées en matière d'efficacité du semis et/ou de la réduction des poussières. Cependant, en reconnaissant que la plupart des incidents d'empoisonnements aigus des abeilles au cours des dernières années ont été le

résultat d'un contact avec de la poussière du semoir, l'Autorité de régulation canadienne de la gestion antiparasitaire (PMRA) a récemment spécifié que tous les maïs et les fèves de soja traités doivent être semés à l'aide de "l'agent de fluidité" à compter de 2014 (PMRA 2013). L'Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA) a récemment reconnu que les abeilles peuvent être directement contaminées par la poussière empoisonnée autour du semoir pendant les semis (EFSA 2013a, b, c, d). De même, dans un récent livre blanc proposant une évaluation des risques pour les pollinisateurs (US EPA 2013), l'Environmental Protection Agency des États-Unis (EPA) a mis en évidence que la poussière du semoir est un sujet de préoccupation et une voie d'exposition pertinente.

Conclusions

L'importance relative de la contamination par des poussières contenant des néonicotinoïdes et d'autres pesticides de traitement des semences, issues des semoirs, et de leurs impacts correspondants sur la santé des abeilles et d'autres organismes non cibles a été débattue, car ces produits ont d'abord été enregistrés en raison de leur usage (Schnier et al. 2003). Alors qu'il est maintenant généralement admis que les abeilles rencontrant des poussières contaminées connaîtront des épisodes de mortalité, les récentes vues d'ensemble sur les traitements de semences, et leurs impacts sur la santé des abeilles, diffèrent dans le degré d'importance qu'ils accordent à cette source d'exposition aux pesticides (Cresswell 2011; Goulson 2013 ; Nuyttens et al. 2013). Bien que les impacts des poussières contaminées des semoirs aient été étudiés de près chez les pollinisateurs comme les abeilles, ce domaine reste largement inexploré dans le cas d'autres pollinisateurs, en particulier les espèces d'abeilles solitaires et les espèces à petits rayons de recherche de nourriture. La mesure dans laquelle la dispersion de la poussière contaminée affecte les terres non cibles, l'eau de surface et les organismes qui y vivent, à la fois à court et à long terme, n'est actuellement pas claire. Toutefois, étant donné les millions d'hectares de semences traitées semées chaque année dans le monde entier, la poussière contaminée par les néonicotinoïdes apparaît comme une voie essentielle de l'exposition aux pesticides pour les organismes non cibles.

Sol – Exposition et devenir environnementaux des néonicotinoïdes

Introduction

Comme indiqué plus haut, la principale méthode d'application des insecticides systémiques, les néonicotinoïdes et le fipronil, pour le contrôle des ravageurs en agriculture, est le semis de semences enrobées d'insecticide. Pour d'autres utilisations antiparasitaires, les insecticides peuvent être appliqués directement sur les sols pour l'absorption par les plantes ou dans les plantes elles-mêmes par des injections dans les tiges (Tattar et al. 1998 ; Kreutzweiser et al. 2009). La décomposition ultérieure du matériel végétal contenant des résidus d'insecticides peut dégager de fortes concentrations

dans les sols, offrant ainsi une autre voie de contamination (Horwood, 2007).

Il a été montré que les insecticides néonicotinoïdes et le fipronil peuvent poser un risque de préjudice pour les vers de terre et d'autres invertébrés du sol (Pisa et al. 2014, ce numéro). Ce faisant, ils ont le potentiel de nuire à des services écosystémiques du sol (Chagnon et al. 2014, ce numéro). Par conséquent, une meilleure compréhension du devenir et de la dynamique des résidus d'insecticides dans les sols est nécessaire pour une évaluation des risques environnementaux. Ci-dessous, nous passons en revue la littérature sur le devenir des néonicotinoïdes dans les sols.

La dynamique temporelle

Les néonicotinoïdes sont appliqués directement sur le sol ou bien ils sont libérés de l'enrobage des semences dans le sol où ils sont disponibles pour être repris par les racines des plantes et incorporés dans les tissus végétaux (Mullins, 1993). Ensemble, le processus d'absorption végétale et la dégradation naturelle de ces pesticides sont considérés à l'origine des concentrations dans le sol pour ensuite diminuer rapidement au cours du temps (Horwood, 2007). Par exemple, dans une expérience sur le terrain, la concentration de l'imidaclopride est passée de 652 µg/kg 30 jours après le semis à 11 µg/kg au moment de la récolte (130 jours après le semis), cette concentration n'était alors pas significativement plus élevée que dans les sols non traités (5 µg/kg) (Donnarumma et al. 2011). La dégradation naturelle a également été signalée pour plusieurs insecticides, dont l'imidaclopride et le fipronil utilisés pour lutter contre les termites en Australie avec 95% de perte mesurée après 1 an in situ, sur un site, et 50% sur un autre site (Horwood, 2007).

Néanmoins, les néonicotinoïdes peuvent rester présents à des concentrations mesurables pendant de longues périodes (plusieurs mois ou années), dans le sol. Bonmatin et al. (2005a) ont analysé la concentration de l'imidaclopride dans 74 sols couvrant un large éventail de climats, de types de sols et de pratiques agricoles en France. L'imidaclopride a été détecté dans 91% des échantillons (> 0,1 µg/kg) alors que seulement 15% des sites avaient étéensemencés de semences traitées au cours de la même année. L'imidaclopride a pu être détecté dans 100% des solsensemencés avec des semences traitées la même année. L'imidaclopride a été détecté dans 97% des solsensemencés avec des semences traitées 1 ou 2 ans avant l'étude. Fait intéressant, les concentrations étaient plus élevées dans les sols qui avaient été traités consécutivement pendant 2 ans avant l'analyse que dans ceux qui avaient reçu des semences traitées seulement 1 an avant l'analyse (Bonmatin et al. 2005a), ce qui indique que l'imidaclopride peut s'accumuler au fil du temps dans les sols. Ces observations sont en accord avec d'autres qui ont signalé une longue persistance des néonicotinoïdes dans l'environnement (Fossen 2006 ; Gupta et Gajbhiye 2007). En revanche, Bonmatin et al. (2005a) n'ont pas trouvé de résidus détectables de néonicotinoïdes dans les sols des champs agricoles selon les pratiques de l'agriculture biologique.

Eventail des demi-vies (sol)

La dégradation des néonicotinoïdes et du fipronil dans les sols dépend de facteurs tels que le type de sol (en particulier la texture et la teneur en matière organique), le rayonnement ultraviolet (pour la dégradation de surface), l'humidité, la température et le pH, elle variera donc d'un endroit à l'autre. Dans les latitudes moyennes et élevées, la demi-vie sera plus longue que dans les régions tropicales en raison du déficit d'éclairement solaire, de la réduction de l'intensité de la lumière du soleil et des températures plus basses.

Les demi-vies de l'imidaclopride dans le sol ont été calculées pour une gamme de plus d'un ordre de grandeur de 100 à 1230 jours suivant l'application (Baskaran et al. 1999). La demi-vie la plus courte enregistrée de l'imidaclopride dans les champs est de 107 jours dans les sols couverts de gazon dans un climat subtropical humide de Géorgie aux Etats-Unis (Cox, 2001), alors que, selon Belzunces et Tasei (1997), la demi-vie de l'imidaclopride se situe entre 188 et 249 jours. Cependant, des variations entre 27 et 229 jours, 997-1136 jours (en laboratoire) (Scorza et al. 2004 ; Fossen 2006), 455-518 jours (Fernandez-Bayo et al. 2009), 28-46 jours (en Inde) (Sarkar et al. 2001), et même 1000 jours dans un sol avec litière (Baskaran et al. 1999) ont été signalées. La demi-vie, pour l'imidaclopride dans les sols des champs de semences traitées, fut de 270 jours en France (Bonmatin et al. 2005a). Cependant, aucune diminution de la concentration n'a été observée sur une période d'un an après le traitement dans un essai sur un terrain dans le Minnesota (Cox 2001). La demi-vie de l'imidaclopride variait de 3 à 4 mois à plus de 1 an dans certains sols aux Etats-Unis (US EPA 1993a) et était augmentée dans des conditions de pH plus élevées (Sarkar et al. 2001). Sur la base de données d'Anon (2006), Goulson (2013) a calculé une demi-vie de 1250 jours dans du terreau au Royaume-Uni.

La demi-vie calculée de la clothianidine dans le sol varie encore plus que celle de l'imidaclopride et se situe entre 148 et environ 7000 jours (DeCant 2010). Cependant, la dégradation est supérieure à la surface du sol en raison de la dégradation des UV (Gupta et al. 2008a). Goulson (2013) a examiné la DT50 estimée (Temps de Dissipation 50 ou demi-vie) dans le sol pour les autres néonicotinoïdes et a rapporté 31 à 450 jours pour l'acétamipride, 75-82 jours pour dinotéfurane, 8 jours pour le nitenpyram, 3,4->1000 jours pour le thiaclopride, et 7-335 jours pour le thiaméthoxame.

Pour le fipronil, la demi-vie dans le sol varie entre 122 et 128 jours dans les études de laboratoire (sol sableux, terreau). Dans les études sur le terrain, le temps de demi-vie se situe entre 3 et 7,3 mois (US EPA, 1996), bien qu'une demi-vie de 24 jours ait été signalée lors d'une expérience dans un champ de coton (Gunasekara et al. 2007 ; Chopra et al. 2011).

Effet de la teneur en eau (sol)

Bien que ces gammes de demi-vie semblent très larges, elles peuvent s'expliquer dans une certaine mesure par les conditions environnementales. La demi-vie de l'acétamipride est connue pour dépendre fortement des conditions du sol, étant près de 10 fois plus longue dans les conditions sèches (entre 150,5 et 125,4 jours pour les sols séchés à l'air,

respectivement, pour un dosage entre 1 et 10 µg/g) alors qu'en conditions d'humidité au champ elles varient entre 17,4 et 15,7 jours et en conditions d'immersion de 19,2 et 29,8 jours (Gupta et Gajbhiye 2007). Des résultats similaires ont été obtenus dans des études de laboratoire pour le thiaméthoxame, avec une demi-vie, mesurée au champ, s'accroissant des conditions d'immersion aux conditions de sécheresse (respectivement de 46,3 à 75,3 ; de 91,2 à 94,1 ; de 200,7 à 301 jours,) (Gupta et al. 2008b).

De même, la demi-vie du fipronil dans les sols limoneux australiens Red Earth est passée de 68 jours à la capacité maximale de 60% de rétention d'eau (CMRE) à 198 jours lorsque la teneur en humidité était de 15% CMRE. En revanche, aucune différence significative ne fut observée entre une CMRE de 90 et de 165% (Ying et Kookana 2006).

Ces résultats suggèrent que la dégradation est liée à l'activité microbienne, qui est fortement réduite dans les sols en conditions sèches et quelque peu réduite dans des conditions de sols saturés en raison du manque d'oxygène. En outre, de plus faibles concentrations dans les sols où la teneur en eau est plus élevée peuvent également être dues à des effets de dilution. Les concentrations d'autres composés chimiques dans les sols sont connues pour varier en fonction de la teneur en eau du sol (Misra et Tyler 1999), ce qui est probablement vrai aussi pour les néonicotinoïdes, mais à notre connaissance n'a pas été étudié directement. De tels changements dans les concentrations de solutés peuvent à leur tour affecter les organismes du sol et les concentrations de pesticides dans le fluide de guttation des plantes vasculaires. À l'appui de ce point de vue, les concentrations de thiaméthoxame en liquide de guttation recueilli à partir de plants de maïs ont en effet été plus élevées dans des conditions de faible humidité du sol que dans des conditions d'humidité élevée (Tapparo et al. 2011).

Dose dépendante de la décomposition

Il a été démontré que la décomposition des pesticides dépend de la dose appliquée. Nous n'avons pas trouvé d'études sur ce sujet pour les néonicotinoïdes, mais, dans le cas du fipronil, il a été montré que la dissipation était plus rapide (24 jours) à dose relativement faible (56-112 g de matière active/h) (Chopra et al. 2011). Il a aussi été montré que le fipronil, dans les sols limoneux australiens Red Earth (Ying et Kookana 2006), a un taux de décroissance dose-dépendante dans une fourchette similaire (0,15-0,75 et 3,0 g de matière active/m²). Le temps pour que 50% de la matière active se dissipe a augmenté d'un facteur 4 entre un faible et un fort taux d'application (145-166 jours au taux le plus bas et de 514 à 613 jours au taux le plus élevé). Bien que nous n'ayons pas trouvé de rapports publiés sur la décomposition dose-dépendante pour les insecticides néonicotinoïdes, nous proposons cette interprétation comme un facteur possible influant sur la concentration dans les sols.

Effet de la température sur la décomposition

Dans une expérience d'incubation en laboratoire il a été montré que la dégradation de l'imidaclopride était dépendante de la température (sol argileux). La demi-vie a diminué de 547

à 153 jours, et enfin à 85 jours à des températures d'incubation variant respectivement de 5 - 15 à 25°C, (Scorza et al. 2004). Les mêmes auteurs rapportent les résultats d'une expérience sur le terrain où les concentrations en imidaclopride ont diminué rapidement au début (50% entre Mai et Septembre) mais où aucun changement significatif n'a pu être détecté pendant les mois froids de l'année, ce qui suggère un effet de la température (Scorza et al. 2004). Il a été montré également qu'une haute température (site expérimental à Hisar, à 100 km au NO du nouveau New Delhi, en Inde) augmente la dégradation du fipronil (Chopra et al. 2011).

Lessivage et autres causes de variations de concentration

Indépendamment de l'absorption par les plantes ou de la dégradation microbienne, les concentrations de néonicotinoïdes et de fipronil peuvent changer en raison d'un mouvement dans le sol. Deux facteurs principaux déterminent ces mouvements : (1) la concentration ou la nature des molécules dissoutes dans la solution du sol et (2) l'adsorption sur les particules de sol. Les néonicotinoïdes sont mobiles dans le sol et donc cela représente une menace potentielle de contamination des eaux de surface et des eaux souterraines.

Le lessivage des pesticides est l'un des principaux mécanismes responsable de la contamination des eaux de surface et des eaux souterraines. Le procédé de lixiviation est très variable entre les différents types de sol, les formulations de pesticides et les méthodes d'application (Gupta et al. 2002 ; Huseth et Groves 2014). La présence de fissures ou d'autres macro pores dans le sol (galeries des vers de terre, canaux racinaires etc), ou un sol moins structuré peuvent conduire à des flux préférentiels qui contournent la couche arable plus chimiquement et biologiquement réactive, facilitant ainsi la grande mobilité des pesticides (Scorza et al. 2004).

Une façon de déterminer le potentiel de lessivage d'une substance est de calculer le Groundwater Ubiquity Score (GUS). Il est calculé à partir du coefficient de sorption (K_{oc}) et de la demi-vie du sol (DT50) de la manière suivante (Gustafson, 1989):

$$GUS = \log_{10} (DT50) \times (4 - \log_{10} (K_{oc}))$$

Comme on le voit dans le tableau 1, et selon le GUS, le dinotéfurane et la clothianidine ont un potentiel de lessivage très élevé, l'imidaclopride et le thiaméthoxame ont un potentiel de lessivage élevé, tandis que le fipronil et le nitenpyram sont classés dans la catégorie « lessivage possible » (PPDB 2012). Contrairement à d'autres pesticides systémiques, l'acétamipride et le thiaclopride se décomposent facilement dans le sol, ce qui diminue le risque de lessivage. Mais les néonicotinoïdes agricoles les plus couramment utilisés (l'imidaclopride, la clothianidine, le thiaméthoxame) ont chacun un indice de lessivage potentiel GUS supérieur à 3,7.

L'imidaclopride est connu pour s'infiltrer plus rapidement à travers des colonnes de sol que les autres pesticides testés, y compris les contaminants de l'eau communs tels que les chlorpyrifos, un insecticide organophosphoré, ainsi que le diazinon et le diuron, deux herbicides (Vollner et Klotz, 1997 ; Cox, 2001). Des modélisations comparatives menées par la US

EPA ont montré que l'imidaclopride avait la plus forte lixiviation potentielle parmi les 14 insecticides de gazon (1993b US EPA). Cette grande mobilité a également été confirmée dans une expérience de terrain dans laquelle il a été montré que l'imidaclopride est très mobile dans les sols irrigués (Felsot et al. 1998). C'est également le cas pour les sols des serres : Gonzalez-Pradas et al. (2002) rapportent que l'imidaclopride pénètre dans les 40 premiers centimètres du sol dans les 2 ans après la première application dans les serres. Gupta et al. (2002) ont étudié le comportement de lixiviation des différentes formulations de l'imidaclopride et ont constaté que pour l'imidaclopride le recouvrement de lixiviats d'une colonne de 25 cm varie entre 28,7 (qualité analytique) et 44,3% (en poudre dispersée dans l'eau). Le potentiel élevé de lixiviation des formulations disponibles dans le commerce est attribué aux agents tensio-actifs qui ont été ajoutés au produit. Une preuve indirecte de la lixiviation est également représentée par une chute de près de 50% de la concentration de l'imidaclopride (120 vs 220 ppb) dans le tissu de la ciguë quand l'application a lieu à l'automne versus au printemps (Cowles et al. 2006). Il a aussi été montré que le thiaméthoxame était très mobile dans le sol. Dans une expérience de lixiviation dans une colonne de sol, l'équivalent de 65 cm de pluie a provoqué le lessivage de 66-79% du thiaméthoxame appliqué et aucun résidu n'a pu être détecté dans le sol (Gupta et al. 2008b). Ces résultats montrent clairement que les néonicotinoïdes ont une capacité potentielle de lessivage vertical vers le bas du profil du sol ou latéral à travers des chemins d'écoulement du sol et ainsi de contamination des eaux superficielles et souterraines.

La mobilité du fipronil et de ses métabolites (désulfinyl, sulfures et dérivés de sulfone) a été observée jusqu'à 15 cm, mais des traces seulement ont été trouvées à des profondeurs plus élevées (15 à 30 cm) dans trois sols limoneux de la Red Earth australienne (sable, limon et argile) recouverts de 5 cm de sable de quartzite. Cependant, des parcelles expérimentales ont été recouvertes par un revêtement en plastique et du fibrociment au cours de l'expérience, limitant ainsi le lessivage dû à la pluie (Ying et Kookana 2006). Les mêmes auteurs ont rapporté une expérience sur deux sols limoneux reconditionnés (respectivement sols limoneux sableux et argileux) avec des alternances de cycles hebdomadaires d'humidité et de sécheresse (7 jours secs suivis de 20 mm de pluie). Le fipronil a été ajouté à une concentration élevée de matière active (3 g/m² laquelle, dans une expérience parallèle, a entraîné une plus longue demi-vie), le bromure étant utilisé comme traceur. La mobilité était minime dans les sols et n'a pas été reliée au comportement du bromure (très lessivé dans le sol limoneux sableux, mais pas dans les sols argileux) (Ying et Kookana 2006). La mobilité limitée du fipronil a également été démontrée dans les sols australiens, malgré des conditions plutôt sèches : bien que la pluviométrie annuelle mesurée, au cours de la seconde moitié de l'expérience, fût de seulement 432,1 mm, le mouvement significatif du fipronil vers le bas a été mesuré (Ying et Kookana 2006). Il a été montré que le fipronil se lie aux matières organiques du sol, liaison s'accroissant dans la gamme de 0,1 à 6,5% (Bobé et al. 1997 ; Gunasekara et al. 2007), ce qui peut expliquer la faible bioaccumulation mesurée dans les champignons cultivés sur

du compost avec différentes concentrations de fipronil (Carvalho et al. 2014).

Conclusions

Les concentrations de néonicotinoïdes et de fipronil dans les sols diminuent généralement rapidement après l'application par dégradation par hydrolyse, photolyse ou microbienne, par absorption par les plantes, par sorption aux particules du sol et par lessivage dans les eaux réceptrices. Cependant, dans certaines conditions de sol, les concentrations de néonicotinoïdes et de fipronil peuvent persister, voire s'accumuler pendant des mois ou des années. La persistance est plus élevée dans des conditions fraîches et sèches et, au moins pour les néonicotinoïdes, mais peut-être aussi pour le fipronil, en sols à forte teneur en matière organique. Étant donné que les néonicotinoïdes et le fipronil sont largement utilisés dans les milieux agricoles et peuvent persister dans les sols secs, ceux enrichis en matière organique, ce qui est commun dans les domaines agricoles, leurs résidus peuvent constituer un risque pour les organismes qui y résident (Pisa et al. 2014, cette question). L'absorption de résidus dans le sol par les plantes augmente le risque d'exposition d'autres organismes non cibles, tels que ceux se nourrissant d'êtres vivants ou de matière végétale en décomposition, et ceux qui recueillent le nectar et le pollen, bien que peu d'informations soient connues sur les concentrations biologiquement pertinentes trouvées dans les plantes non cibles et les effets de ces concentrations sur d'autres organismes.

Alors que le devenir dans l'environnement des néonicotinoïdes et du fipronil dans les sols a été l'objet de plusieurs études de terrain et de laboratoire, certaines incertitudes demeurent. Il n'est toujours pas évident que les demi-vies correspondent. Les demi-vies sont claires pour l'hydrolyse de l'imidaclopride (33 à 44 jours à pH 7 et 25°C) et la photolyse (moins de 3 h) (Fossen 2006), mais le terme « demi-vie » est également utilisé lors de l'examen en diminuant la concentration au fil du temps dans le sol quel que soit le mécanisme. Par exemple, Cox écrit : « *La demi-vie la plus courte (le temps nécessaire pour que la moitié d'un pesticide appliqué soit décomposée ou ne soit plus sur le site d'essai) était de 107 jours dans le sol couvert de gazon en Géorgie.* » (Cox 2001). Il y a plusieurs façons possibles par lesquelles les concentrations de pesticides dans les sols peuvent diminuer, y compris l'absorption par les plantes, le lessivage à travers le profil du sol (un processus démontré important), le drainage latéral (en cas de terrain en pente), la dégradation biotique ou abiotique, l'évaporation (bien peu probable étant donné la faible volatilité de l'imidaclopride au moins (Fossen 2006)), et la dilution (si la teneur en humidité du sol augmente entre les mesures).

Bien que certains des mécanismes de dissipation ou de décomposition aient été montrés pour les composés parents, on sait peu de choses sur les concentrations et la dynamique des produits et des métabolites de dégradation des néonicotinoïdes et du fipronil. Les progrès sur la caractérisation et le suivi des métabolites dans les sols sont entravés par le manque de méthode d'analyse sensible et par le fait que l'information sur la structure chimique des métabolites et la disponibilité des

matériaux de référence relève souvent de la propriété industrielle et n'est donc pas disponible pour les chercheurs. Les premières indications provenant d'études non publiées sur certains métabolites de l'imidaclopride suggèrent que plusieurs métabolites peuvent être trouvés et ils peuvent être plus toxiques pour les invertébrés que le composé parent (Suchail et al. 2001 ; Simon-Delso et al. 2014, sur cette question.).

Eau – Exposition et devenir environnementaux des insecticides néonicotinoïdes et du fipronil dans l'eau et les sédiments

La contamination des eaux de surface par les pesticides est une préoccupation constante dans le monde entier. Les innovations dans la composition des pesticides et les méthodes d'application constituent de nouvelles solutions comme de nouveaux défis. L'invention des néonicotinoïdes et du fipronil annonçait une ère nouvelle de la lutte antiparasitaire, avec une polyvalence plus large dans les méthodes d'application et une spécificité élevée de la cible pour les invertébrés (Jeschke et Nauen 2008). Cependant, ces nouveaux pesticides présentent leur propre lot de problèmes. Il existe de nombreuses voies pour les pesticides systémiques tels que les néonicotinoïdes et le fipronil pour contaminer les eaux souterraines ou les eaux de surface. L'utilisation croissante de ces composés dans le monde entier augmente donc les préoccupations au sujet de la contamination plus élevée et plus répandue des milieux aqueux (Overmyer et al. 2005 ; Tisler et al. 2009). En plus de leur toxicité, la persistance des pesticides, leurs caractéristiques métaboliques, la source de contamination et le niveau d'exposition sont tous importants pour déterminer l'impact de ces composés sur les organismes et les écosystèmes aquatiques. La persistance des pesticides systémiques dans l'environnement aqueux varie avec les conditions sur le terrain. Il s'agit notamment de l'exposition à la lumière du soleil, au pH, à la température, à la composition de la communauté microbienne, et également à la formulation et la quantité des pesticides.

Photodégradation

Lorsque les pesticides systémiques sont étudiés dans des conditions de laboratoire, la photolyse joue un rôle majeur dans leur dégradation dans l'eau (tableau 1). L'imidaclopride subit une dégradation par photolyse rapidement (CCME, 2007). Cependant, il s'avère difficile de trouver des données cohérentes. Tisler et al. (2009), par exemple, ont enregistré l'imidaclopride de qualité analytique dans l'eau distillée (les concentrations variant de 8,75 à 140 mg/L) dans l'obscurité à des températures froides ($3 \pm 2^\circ\text{C}$) et à la lumière de la pièce à $21 \pm 1^\circ\text{C}$. Les échantillons stockés à la température froide n'ont montré aucune variation durant 22 jours, tandis que les échantillons stockés à température ambiante ont montré des niveaux décroissants d'imidaclopride au cours de cette période en fonction de la concentration initiale. Les concentrations plus élevées (105 et 140 mg/L) ont diminué de 24% durant cette période, tandis que les niveaux de 70 mg/L et inférieurs sont restés les mêmes. Bien que les auteurs émettent

l'hypothèse que cela peut être attribué à la dégradation par photolyse à la lumière, la grande différence de température entre les deux méthodes n'est pas prise en compte dans la présente déclaration.

En l'absence de lumière, la TD50 des néonicotinoïdes et du fipronil dans les sédiments varie considérablement. Dans les rapports le thiaclopride a une TD50 plus courte, 28 jours, tandis que l'imidaclopride persiste plus longtemps durant 130 jours (PPDB 2012). Cette dernière constatation sur l'imidaclopride est confirmée par Spiteller (1993) et Krohn et Hellpointner (2002), et cité dans Tisler et al. (2009), qui ont trouvé un TD50 de 130 et 160 jours pour les différents types de sédiments.

Température. La vitesse d'hydrolyse de l'imidaclopride augmente avec la température (Zheng et Liu, 1999 ; Scorza et al. 2004). Les auteurs rapportent un premier effet de la température sur les temps de demi-vie de l'imidaclopride dans le sol par exemple (de 547 jours à 5°C à 89 jours à 25°C).

pH. Les taux de dégradation de néonicotinoïdes et du fipronil dans l'eau varient également avec le pH. Le PPDB (2012) et l'US EPA (2005) signalent que l'imidaclopride est stable à un pH entre 5 et 7, tandis que le temps de demi-vie à pH 9 est d'environ 1 an à 25°C , ce qui indique une diminution de la DT50 avec une augmentation du pH. Thuyet et al. (2013) ont étudié la dégradation de l'imidaclopride et du fipronil à des niveaux de pH pertinents pour les rizières. Maintenus à $18,2 \pm 0,4^\circ\text{C}$ et dans l'obscurité, les concentrations initiales de 60 et 3 $\mu\text{g/L}$, respectivement, pour l'imidaclopride de qualité analytique et le fipronil, ont été basées sur des concentrations de terrain réalistes trouvées dans les rizières après l'application de ces pesticides. Après une baisse initiale de la concentration sur les 7 premiers jours, la concentration de l'imidaclopride est restée stable à un pH de 7, mais a continué à diminuer au pH 10. Les auteurs ont estimé une TD50 de 182 à 44,7 jours pour l'imidaclopride à pH 7 et 10. Cependant, Sarkar et al. (1999) ont trouvé une demi-vie moyenne de 36,2 jours à pH 4, laquelle a augmenté à 41,6 jours à pH 9. Il convient de noter que ces résultats ont été obtenus avec les formulations commerciales (Confidor et Gaucho) à une température ambiante de $30 \pm 5^\circ\text{C}$, ce qui est un très large intervalle. La température relativement élevée va augmenter la vitesse de dégradation, ce qui rend ces résultats difficiles à transposer à la majorité des conditions de terrain.

Guzsvány et al. (2006) ont étudié l'effet du pH sur la dégradation de quatre néonicotinoïdes différents (à 23°C) : ils ont constaté que l'imidaclopride et le thiaméthoxame se dégradent plus rapidement dans les milieux alcalins, tout en restant relativement stables à un pH de 7 et 4. De même, la dégradation du fipronil est fortement dépendante du pH, avec une demi-vie de l'hydrolyse passant de plus de 100 jours à pH de 5,5 à 7, à 2,4 heures à un pH de 12 (Bobé et al. 1997). En revanche, l'acétamipride et le thiaclopride se sont dégradés plus rapidement dans des conditions acides, tout en restant stables pendant environ 30 jours dans des conditions alcalines. Par contre, plusieurs sources indiquent que l'imidaclopride se dégrade plus facilement dans des conditions alcalines (Zheng et Liu, 1999 ; US EPA 2005 dans CCME 2007). Une

expérience a déterminé que, même si aucun des produits d'hydrolyse n'a été détecté à pH 5 et 7 à plusieurs intervalles d'échantillonnage, l'imidaclopride est transformé légèrement à pH 9, avec une demi-vie calculée de 346,5 jours (Yoshida rapport de 1989 dans CCME, 2007). Sur la base de ces résultats, le composé est stable à l'hydrolyse aux pH environnementaux pertinents (CCME, 2007).

Les conditions du terrain. Bien que la plupart des néonicotinoïdes et le fipronil se dégradent en plein soleil, dans des conditions de terrain, la proportion de la lumière du soleil transmise dans l'eau dépend de la profondeur de l'eau, de sa turbidité et de la longueur d'onde du rayonnement incident (Peña et al. 2011). Dans l'ensemble, la dégradation dans les conditions de terrain résulte de concentrations variables dans le temps. Dans une expérience de terrain, Sanchez-Bayo et Goka (2006) ont observé une baisse initiale de l'imidaclopride dans les rizières avec une concentration initiale de 240 µg/L, puis la concentration s'est stabilisée à 0,75 µg/L pour toute la durée des 4 mois de l'expérience. Kreutzweiser et al. (2007) rapportent une baisse du taux de dégradation dans le temps pour l'imidaclopride (doses initiales, de 0,001 à 15,4 mg/L) dans l'eau de microcosmes de laboratoire, avec une dissipation d'environ 50-60% après 14 jours pour les doses plus élevées. Les auteurs concluent que les concentrations aqueuses d'imidaclopride pourraient donc persister dans les masses d'eau naturelles pendant plusieurs semaines à des concentrations mesurables. D'autres ont signalé des concentrations d'imidaclopride dans les eaux de surface qui persistent dans les conditions de terrain (Van Dijk et al 2013 ; Main et al. 2014). Cependant, dans une étude pour aider l'homologation de l'imidaclopride en tant que mesure potentielle de contrôle des crevettes fouisseuses, l'imidaclopride a été appliqué dans les vasières de la baie de Willapa, aux Etats-Unis, à trois taux d'application (0,28 ; 0,56 et 1,12 ma/ha). Après 28 jours, l'imidaclopride était encore détectable dans les sédiments (limite de détection (LOD) de 2,5 ng/g). Cependant, il s'est dissipé très rapidement dans l'eau, étant détectable uniquement dans l'un des trois blocs de test le jour après l'application. Cela a été attribué à la dilution rapide et au faible potentiel de sorption de l'imidaclopride (Felsot Ruppert et 2002).

Dans les zones urbaines, les pesticides dans les eaux de ruissellement sont recueillis par un système d'égouts et subissent souvent un traitement dans une usine pour les eaux usées avant d'être remis dans l'eau de surface. Bien que la dégradation du thiaméthoxame ait lieu dans les eaux usées, avec une demi-vie de 25 jours, malgré l'obscurité, ce n'est pas le cas pour tous les néonicotinoïdes. Par exemple, les concentrations du thiaclopride dans les eaux usées sont restées stables, qu'il soit exposé au soleil ou pas sur une période de 41 jours (Peña et al. 2011). L'imidaclopride a également été détectée dans les usines de traitement des eaux usées en Espagne (Masiá et al. 2013).

Malgré des études de laboratoire suggérant que la clothianidine est sensible à la dégradation ou à la dissipation rapide par photolyse (photolyse aqueuse DT50 <1 jour), la lenteur de la dissipation dans les conditions de terrain indique

que la photolyse dans les systèmes naturels ne joue pas un grand rôle dans le processus de dégradation (US EPA 2010). Peña et al. (2011) ont démontré la sensibilité de thiaméthoxame à la photolyse directe, mais ont trouvé la clothianidine et le thiaclopride stables à la lumière solaire directe. Sous des conditions environnementales réalistes de pH et de température la clothianidine est reconnue stable (US EPA, 2010).

Métabolites. La dégradation des néonicotinoïdes produit souvent des métabolites secondaires dans l'eau dont il a été prouvé que certains ont une toxicité égale ou supérieure à leurs composés parents (Suchail et al. 2001). La clothianidine, un métabolite du thiaméthoxame, en est un exemple qui est lui-même disponible dans le commerce comme insecticide. Pour un aperçu, voir Simon-Delso et al. (2014, ce numéro).

Les sources de contamination dans l'eau

Les pesticides systémiques utilisés dans les champs agricoles, sur l'herbe, le gazon ou des surfaces dures comme les pelouses, des terrains de golf ou du béton, peuvent contaminer les eaux de surface et/ou souterraines par ruissellement foliaire, lessivage, eaux des drains enterrés, écoulements/déversements, eaux usées des serres et dérive des pulvérisations ou des poussières (Gerecke et al. 2002). En outre, l'eau de surface du sol des champs traités, le volume de retenue temporaire, peuvent contenir des concentrations élevées de pesticides systémiques (Main et al. 2014). Dans des événements sporadiques, l'inondation des serres et la vidange dans les eaux de surface qui s'ensuit peuvent entraîner une contamination localement importante. En outre, lorsque le pesticide systémique est appliqué par injection dans les souches des arbres, les feuilles qui tombent en automne peuvent constituer une source de contamination des plans d'eau (Kreutzweiser et al. 2007). La figure 1 donne un aperçu.

Pulvérisation ou dérive des poussières. L'application par pulvérisation peut conduire à une contamination directe des eaux de surface. Cela peut résulter d'une pulvérisation involontaire, d'une application négligente ou d'une dispersion par le vent. En outre, les émissions de poussières issues des semences traitées lors des semis peuvent potentiellement dériver vers les zones adjacentes. L'EFSA (2013b, f) donne le pourcentage de dépôt de dérive de la poussière sur la végétation environnante : ils vont de 0,01% pour la betterave à sucre à 7,0% pour le maïs. Bien que l'eau de surface ne possède pas les propriétés de captage en trois dimensions de la végétation environnante, l'EFSA signale encore que des quantités mesurables de ces pesticides peuvent potentiellement contaminer les eaux de surface directement par la dérive. Par exemple, Tapparo et al. (2012) ont effectué des tests d'émission de particules avec différents types de semences disponibles dans le commerce de maïs traité. Bien que la distance exacte du déplacement de la poussière dépende des conditions atmosphériques, il est raisonnable de supposer que ces particules peuvent dériver vers les eaux de surface à proximité.

Ruissellement. Les néonicotinoïdes et le fipronil sont souvent utilisés pour contrôler les insectes nuisibles dans les zones urbaines ou résidentielles. L'utilisation de ces insecticides sur les plantes ornementales ou près de surfaces imperméables crée un mode potentiel de contamination des écosystèmes aquatiques par ruissellement lors des pluies ou par irrigation (Armbrust et Peeler 2002 ; Haith 2010 ; Thuyet et al. 2012). Les eaux de ruissellement peuvent inclure des particules dissoutes en suspension et les pesticides adsorbés aux sédiments (van der Werf, 1996). L'imidaclopride et le fipronil provenant des eaux de ruissellement des surfaces de gazon et de béton ont été étudiés par Thuyet et al. (2012). Au cours de leur expérience, ils ont soumis les surfaces en gazon et en béton à une pluie simulée à différents points dans le temps et avec des traitements différents (pour le gazon, imidaclopride en granulés ; pour le béton, concentré émulsifiable d'imidaclopride et suspension concentrée de fipronil). Leurs résultats indiquent un fort ruissellement de l'imidaclopride sur les surfaces de béton : 1,5 h après l'application, avec des pics jusqu'à 3267,8 µg/L, soit 57,3% de la quantité appliquée. Cependant, les pourcentages ont diminué entre 1,0 et 5,9% un jour après l'application. L'imidaclopride n'a pas été détectée dans les eaux de ruissellement 7 jours après l'application. La perte de masse de fipronil par ruissellement sur le béton fut comparable à celle de l'imidaclopride, de 0,9 à 5,8%. Cependant, la concentration de sous-produits toxiques de fipronil dans les eaux de ruissellement fut plus élevée dans tous les échantillons. Les résultats sur des surfaces de gazon pour l'imidaclopride varient largement entre les différents échantillons, la quantité détectée dans les eaux de ruissellement étant comprise entre 2,4 et 6,3% de la masse du produit appliqué.

Le ruissellement de ces pesticides peut également se produire dans les milieux agricoles. Les résidus peuvent être trouvés sur les surfaces des plantes après des applications foliaires ou par accumulation de poussières contaminées par les pesticides et ces résidus peuvent être lavés en cas de pluie, entraînant la contamination des eaux de surface. Le changement climatique est appelé à jouer un rôle dans la modification du devenir des pesticides de l'environnement à l'avenir. Il est probable que le ruissellement soit accentué par les niveaux des précipitations, l'augmentation de la fréquence et l'intensité des tempêtes et celle de la pression des ravageurs sous les effets du changement climatique. En conséquence, le risque de ruissellement des pesticides est susceptible d'être élevé (Kattwinkel et al. 2011). Au Royaume-Uni, Bloomfield et al. (2006) ont examiné les impacts de ce ruissellement sur le comportement des pesticides dans les eaux souterraines et les eaux de surface. On s'attend à ce que la mobilité des pesticides s'accroisse en raison de plus fortes et fréquentes précipitations, de l'augmentation de l'érosion des sols et de leur fissuration conduisant plus vite les flux de dérivation en hiver. D'une part, dans les périodes plus sèches, le faible débit des rivières a également le potentiel d'augmenter la concentration des pesticides et de leur accumulation dans les sédiments (Masiá et al. 2013). D'autre part, la température du sol et de l'eau de surface seront plus élevées en raison du changement climatique et vont diminuer dans certains cas les demi-vies des pesticides. Bien que l'impact global soit difficile à prévoir, une

augmentation du transport vers les eaux de surface et souterraines de substances solubles telles que plusieurs néonicotinoïdes semble probable. Pour la clothianidine, par exemple, une mobilité accrue est attendue, mais pas la diminution du temps de demi-vie car la clothianidine n'est pas sensible aux variations de température. La future augmentation potentielle de ces pesticides atteignant les eaux superficielles et souterraines et s'y accumulant est un aspect qui nécessite une attention particulière et justifie de futures recherches. De même, l'augmentation du risque d'inondation, en particulier dans les serres, pourrait entraîner le lessivage des pesticides systémiques vers l'environnement (Blom et al. 2008).

Drainage. Les pesticides systémiques sont également utilisés dans les serres, où les techniques d'application comprennent le trempage des bulbes de fleurs ou la chimio-irrigation (ajout de produits chimiques à l'eau d'irrigation). Les eaux usées de ces serres sont souvent rejetées dans les eaux de surface et contiennent des niveaux élevés de néonicotinoïdes. Kreuger et al. (2010) ont étudié les pesticides dans les eaux de surface à côté des cultures maraîchères et de serres dans les différentes régions de la Suède. Les auteurs ont constaté que l'imidaclopride était présente dans 36% des échantillons, y compris tous les échantillons prélevés dans les cours d'eau des zones drainées des cultures en serre. La concentration la plus élevée d'imidaclopride fut de 9,6µg/L, substantiellement plus élevée que dans d'autres zones de culture de légumes de plein champ. L'acétamipride et le thiaméthoxame ont également été détectés, respectivement dans 9 et 3% des échantillons. Seule une trace de thiaclopride n'a été constatée qu'une seule fois.

Exposition

Concentrations environnementales. La contamination des eaux de surface par les néonicotinoïdes ou le fipronil a été signalée dans plusieurs pays dès les années 1990. Aux Pays-Bas, l'imidaclopride a été l'une des trois premières substances excédant la limite éco-toxicologique (13 ng/L) depuis 2004, et cette concentration a pu être mesurée dans les eaux de surface à hauteur de 25 000 fois ce montant (Van Dijk et al. 2013). En 2010 et 2011, 75 échantillons d'eau de surface ont été prélevés dans les régions agricoles en Californie. L'imidaclopride a été détecté dans 89% des échantillons et la toxicité de référence US EPA de 1,05 µg/L a été dépassée dans 19% des échantillons (Starner et Goh 2012). Dans une étude plus récente, Main et al. (2014) ont surveillé les niveaux de néonicotinoïdes dans l'eau et les sédiments dans la région des prairies canadiennes des Fondrières. Un total de 440 échantillons a été prélevé avant le semis (2012 et à nouveau en 2013), au cours de la saison de croissance (2012) et après la récolte des cultures à l'automne (2012). Au moins l'un des néonicotinoïdes suivants, la clothianidine, le thiaméthoxame, l'imidaclopride, l'acétamipride a été trouvé dans 16 à 91% des échantillons, en fonction de la durée de l'échantillonnage. La clothianidine est le plus commun des produits chimiques détectés du groupe lors de trois des quatre périodes d'échantillonnage, tandis que le thiaméthoxame était prédominant dans les échantillons d'eau au cours de la

quatrième période d'échantillonnage (après la récolte 2012). Les concentrations maximales détectées dans l'eau étaient de 256 ng/L pour l'imidaclopride (moyenne, 15,9 ng/L ; culture de blé après l'ensemencement, 2012), 1490 ng/L pour le thiaméthoxame (moyenne, 40,3 ng/L ; colza après le semis 2012) 3110 ng/L pour la clothianidine (moyenne, 142 ng/L ; colza après le semis 2012), et 54,4 ng/L pour l'acétamipride (moyenne de 1,1 ng/L ; colza après le semis 2012).

Des concentrations dans l'eau du sol excédant de plus de 20 fois le niveau permis dans les eaux souterraines (au moment de l'étude de 1997 à 1999, c'est à dire sous la Directive CE 91/414) ont été mesurées dans les serres à Almeria, en Espagne (Gonzalez-Pradas et al. 2002). Dans une étude à grande échelle du bassin du fleuve Guadalquivir en Espagne par Masiá et al. (2013), l'imidaclopride a été détecté dans 58% (2010) et 17% des échantillons (2011), avec des concentrations lors de ces deux années comprises entre 2,34 et 19,20 ng/L. La situation est comparable en Suède, où l'imidaclopride a été détecté dans 36% des points échantillonnés par Kreuger et al. (2010). La valeur guide suédoise de 13 ng/L a été dépassée 21 fois, avec une concentration maximale de 15 000 ng/L, ce qui représente 1154 fois cette valeur guide. L'acétamipride a également été détecté, dépassant la valeur guide de 100 ng/L à deux reprises, avec une valeur maximale de 410 ng/L. La concentration de l'imidaclopride à 1 µg/L a été signalée par Bacey (2003) dans les eaux souterraines de Californie. Une concentration atteignant 6,4 µg/L a été mesurée dans les puits des zones de pomme de terre au Québec avec détection de l'imidaclopride et de trois de ses métabolites dans 35% de ces puits (Giroux, 2003). Des détections allant de 0,2 à 7 µg/L ont été mesurées dans l'État de New York (US EPA 2008).

Le fipronil a été détecté, dans les bassins fluviaux de Mermentau et Calcasieu aux Etats-Unis, dans plus de 78% des échantillons d'eau de la zone d'étude. Les métabolites du fipronil, sulfone et sulfure de fipronil, ont été détectés plus souvent que le composé parent respectivement dans 81,7 et 90,0% des échantillons (Mize et al. 2008). Dans un rapport antérieur de Demcheck et al. (2004), l'accumulation de produits de dégradation du fipronil dans les sédiments de la même région a été signalée (dans 100% des échantillons). Les deux auteurs indiquent que des concentrations plus élevées de fipronil et de ses métabolites ont été reliées à des changements dans les communautés d'invertébrés aquatiques, dont ils ont notamment noté une diminution de l'abondance et de la diversité. La contamination par le fipronil a également un impact sur les poissons comme l'ont montré Baird et al. (2013).

La contamination des eaux souterraines est également une préoccupation. Avec l'utilisation à grande échelle de ces insecticides systémiques et les preuves croissantes de leur présence dans les eaux de surface, il faut prendre en compte que le laps de temps entre la première application d'un pesticide et sa présence mesurée dans les eaux souterraines est, en moyenne, de 20 ans. L'atrazine, par exemple, n'a été que récemment découverte dans les eaux souterraines bien qu'elle ait été enregistrée en 1958. La détection de la contamination des eaux souterraines par les néonicotinoïdes et le fipronil n'est qu'une question de temps (Kurwadkar et al. 2013) comme

c'est aussi le cas pour le lindane (Gonçalves et al. 2007). Ceci est confirmé par les niveaux mesurés pour le thiaméthoxame en 2008 et 2009 où plusieurs puits dans le Wisconsin ont des valeurs supérieures à 1 µg/L, avec un maximum de 9 µg/L (Huseth et Groves 2013, 2014). Suite à ces résultats, l'imidaclopride (moyenne : 0,79 ; gamme : de 0,26 à 3,34 µg/L), la clothianidine (moyenne, 0,62 ; gamme : de 0,21 à 3,34 µg/L), et le thiaméthoxame (moyenne, 1,59 ; gamme : de 0,20 à 8,93 µg/L) ont été détectés dans 23 localisations suivies sur une période de 5 ans.

Voies d'exposition. L'exposition des organismes non cibles dans des environnements aqueux peut se faire par différents scénarios. Baird et al. (2013) ont étudié la toxicité et les niveaux d'exposition au fipronil du Vairon à grosse tête (*Pimephales promelas*), et ont déclaré que, bien que le fipronil d'origine hydrique puisse être toxique pour les larves de poissons, cela serait un sujet d'inquiétude seulement à des concentrations élevées. Les auteurs concluent que c'est l'exposition par les sédiments qui présente la véritable menace pour les organismes aquatiques, y compris la bioaccumulation du fipronil, du fipronil sulfone et/ou du sulfate de fipronil dans le poisson. Le fait que les pesticides systémiques soient plus persistants dans des conditions de faible éclaircissement attire en outre l'attention sur l'importance de cette voie d'exposition.

D'autres voies d'exposition pourraient inclure l'utilisation d'eau contaminée comme eau potable. Par exemple, les abeilles (*Apis mellifera*) utilisent de l'eau dans la ruche pour le refroidissement et pour la préparation des aliments liquides pour le couvain (Kühholz et Seeley, 1997). Dans des conditions extrêmes (déserts), les abeilles butineuses peuvent collecter l'eau jusqu'à 2 km de leur colonie (Visscher et al. 1996). L'EFSA (2012a) indique 20-42 L par colonie par an, et jusqu'à 20 L/semaine et 2,9L/jour en été. Elle attire l'attention sur le manque de données sur l'exposition des abeilles à l'eau consommée issue des eaux de surface, des flaques d'eau, et des feuilles et/ou leurs aisselles, et recommande que ce facteur soit pris en considération pour déterminer le niveau d'exposition des abeilles.

Conclusion

Dans les environnements aqueux, la solubilité élevée à modérée, le potentiel de lixiviation et la persistance de la plupart des néonicotinoïdes et du fipronil posent un risque permanent allant s'accroissant. Les détections de concentrations élevées dans les eaux souterraines et les eaux de surface sont de plus en plus répandues dans le monde entier. Avec une échelle d'usage s'accroissant de manière constante et une toxicité relativement élevée pour les invertébrés aquatiques, de graves conséquences sur les écosystèmes aquatiques peuvent être attendues et sont effectivement découvertes (Skrobalowski et al. 2004, cité par Mize et al 2008 ; Goulson 2013 ; van Dijk et al. 2013 ; Pisa et al. 2014, ce numéro).

Exposition et devenir environnementaux dans les plantes

Introduction

L'efficacité des insecticides néonicotinoïdes est due en partie à leur solubilité forte à modérée dans l'eau (PPDB 2012) ; un facteur qui améliore l'absorption et la translocation d'ingrédients actifs dans la plante. Un avantage associé à l'utilisation de ces produits systémiques est que les plantes traitées sont résistantes aux parasites beaucoup plus longtemps que celles traitées avec les produits non systémiques (Dieckmann et al. 2010b).

Les néonicotinoïdes et le fipronil sont absorbés par les plantes, par exemple, par les racines ou les feuilles, puis transportés le long du phloème (qui conduit la sève élaborée) ou du xylème (qui conduit la sève brute) à des tissus distaux différents de ceux où le produit a été appliqué (Nauen et al. 2001 ; Dieckmann et al. 2010a ; Aajoud et al. 2008), y compris les fleurs (Bonmatin et al. 2003, 2005b), leur pollen (Bonmatin et al. 2007 ; Krupke et al. 2012), et le nectar (Stoner et Eitzer 2012 ; Paradis et al. 2014). Ainsi, peu importe où un ravageur ou un organisme non-cible attaque la plante traitée, il est toujours susceptible d'entrer en contact avec ces produits chimiques. Ce chapitre vise à fournir une vue d'ensemble sur le devenir dans l'environnement des néonicotinoïdes et du fipronil dans les plantes et les voies d'exposition subséquentes pour les organismes non cibles.

L'absorption par les racines et les feuilles

La prédiction de la translocation de pesticides dans les plantes est difficile. La morphologie des plantes et leur physiologie ainsi que les propriétés chimiques des composés spécifiques sont très variables et les mécanismes à l'origine des processus de translocation sont souvent mal connus (Trapp 2004). Ce chapitre met l'accent sur plusieurs caractéristiques physico-chimiques des insecticides néonicotinoïdes et fipronil en visant à décrire la translocation de ces pesticides dans les plantes traitées après leur application.

La systémicité dépend des paramètres physico-chimiques des produits chimiques dont la solubilité dans l'eau, la partition exprimée par le coefficient de partage octanol/eau ($\log P_{ow}$ ou K_{ow}) et le coefficient de dissociation (pK_a). Les valeurs de ces paramètres pour les molécules d'intérêt (les néonicotinoïdes et le fipronil) peuvent être trouvées dans le tableau 2. Toutefois, il existe des moyens pour rendre des produits non systémiques, tels que le fipronil, systémiques, en ajoutant des copolymères à la formulation des pesticides (par exemple, Dieckmann et al. 2010a, b ; Ishaque et al. 2012).

Le coefficient de partage octanol/eau ($\log K_{ow}$). Ce paramètre indique la lipophilie des substances, laquelle est liée à la capacité de ces substances à pénétrer à travers les membranes biologiques (Trapp 2004). Afin d'entrer dans la plante, les produits chimiques doivent traverser la cuticule de la plante. Le coefficient cuticule/eau est étroitement lié à la valeur de $\log K_{ow}$ (Trapp 2004). Cependant, il est difficile de prédire l'absorption de la cuticule car elle dépend de nombreux facteurs tels que la substance chimique, la zone de contact, la surface de la cuticule etc.

Lorsque sont utilisées par les racines, le sol, ou en enrobage de semences, la sorption de substances chimiques organiques par les tissus de la plante dépend du facteur de concentration de la racine (RCF), qui est le rapport entre la concentration dans la racine (g/g) et la concentration dans la solution (g/ml). La dépendance de la RCF sur la K_{ow} a été estimée de façon empirique par Briggs et al. (1983). La perméabilité maximale de la cuticule se produit avec des composés lipophiles neutres (Trapp 2004), $\log K_{ow}$ se situant autour de 1 et 2,5. Les composés peuvent être considérés comme systémiques lorsque leur coefficient de partage octanol/eau va de 0,1 à 5,4 (Dieckmann et al. 2010a). Certains experts (PIDCP : Commission internationale pour les relations pollinisation plantes, (<http://www.uoguelph.ca/icpbr/index.html>)) ont proposé d'envisager qu'une molécule soit considérée systémique si le coefficient de partage est fixé en dessous de 4 à cause de l'hydro-solubilité. Un paramètre qui peut influencer l'absorption des pesticides par les racines est l'adsorption des produits chimiques par le sol. Toutefois, la décision finale du caractère systémique devrait être fondée sur des analyses de résidus ou l'analyse du devenir des produits afin de réduire les incertitudes.

De même, lorsque le pesticide est appliqué sous forme de pulvérisation foliaire, le coefficient de partage $\log K_{ow}$ et la concentration de la formulation appliquée influencent également l'absorption par les feuilles. Buchholz et Nauen (2002) décrivent deux paramètres supplémentaires qui modifient la perméabilité de la cuticule aux insecticides systémiques : la masse moléculaire et la température. Les molécules à haute masse moléculaire à basse température ont tendance à moins pénétrer (Baur et al. 1997). Cependant, les caractéristiques spécifiques de la cuticule sont déterminantes pour l'absorption des pesticides.

Le coefficient de dissociation (pK_a). Ce paramètre indique si la forme diluée de la molécule est un acide faible ou fort. Un $pK_a < 4$ indique un acide fort, tandis que le $pK_a > 5$ indique un acide faible. Il est important de noter que le pH du phloème des plantes est d'environ 8 et le pH du xylème est de l'ordre de 5,5. Presque tous les composés systémiques sont des électrolytes faibles (Trapp, 2004). Le pK_a des néonicotinoïdes et du fipronil (beaucoup dans leur forme non dissociée) sont présentés dans le tableau 2. Les racines ont tendance à afficher des taux d'absorption plus élevés à pH réduit (Rigitano et al. 1,987), l'augmentation de l'absorption se situant autour de pK_a 3 et les coefficients de partage entre 1 et 3.

Outre les propriétés systémiques inhérentes présentées par les substances actives des pesticides, de nombreuses options variées ont été brevetées afin de favoriser l'absorption par l'augmentation de la systémicité, la solubilité, etc, qui sont basées principalement sur une co-formulation de pesticides avec des copolymères (par exemple, Dieckmann et al. 2010a, b ; Ishaque et al. 2012). La perméabilité de la paroi cellulaire aux pesticides pourrait également être augmentée par l'usage de polymères (Chamberlain, 1992). En conséquence, l'absorption par les plantes, soit par les racines soit par les feuilles, est améliorée lorsque les polymères sont appliqués.

L'imidaclopride et l'acétamipride montrent différentes capacités d'absorption selon les plantes, respectivement pour

le chou (de 70 à 80% de l'activité récupérée au jour 1), et pour le coton (de 30 à 40% de pénétration au jour 1). Toutefois, les deux composés présentent toujours 100% d'efficacité les 12 jours suivant celui de l'application foliaire (Buchholz et Nauen, 2002). Les ingrédients actifs non absorbés restent à la surface des feuilles ou s'associent avec des cires épicuticulaires. Eventuellement, compte tenu de leur solubilité dans l'eau, ces résidus peuvent être re-dissouts dans l'eau de guttation ou dans la rosée du matin et pourraient être disponibles pour les insectes.

L'absorption d'imidaclopride par les racines a été montrée dans la gamme de 1,6 à 20%, respectivement pour l'aubergine et le maïs (Sur et Stork, 2003). Le reste des substances actives appliquées tombe sur le sol et devrait être étudié pour déterminer son devenir dans l'environnement.

Le projet de rapport d'évaluation (DAR) du thiaméthoxame en 2001 (EFSA 2013b) comprend des études de distribution et de métabolisme du ^{14}C -oxadiazin- et du ^{14}C -thiazole-thiaméthoxame non investiguées sur le maïs (traitement de semences) ; la poire et le concombre (application foliaire) ; la laitue, la pomme de terre, le tabac et le riz (sol et traitement foliaire). Toutes les applications montrent une absorption rapide et élevée (par exemple, 23% de l'activité récupérée dans la plante au jour 1 ; 27% de la quantité appliquée trouvés après 28h dans les feuilles) là où le produit est constamment repris à partir du réservoir du sol pendant au moins 100 jours. Le métabolisme du thiaméthoxame est très rapide, tant à l'intérieur de la plante qu'après l'application foliaire (la photo-dégradation est de 30% après 12 h de soleil). La clothianidine est le principal métabolite de ce principe actif.

Les expériences de terrain montrent que les néonicotinoïdes ont tendance à avoir de bonnes propriétés systémiques (Maienfisch et al. 2001 ; Sur et Stork 2003). Le fipronil est souvent décrit comme étant moins systémique que les néonicotinoïdes. Toutefois, l'absorption et la translocation de ce principe actif après l'application granulaire sur les betteraves à sucre a été confirmée (fipronil DAR de l'EFSA 2013d). Suite à un taux d'application de 2000 g ma/ha, 10 fois plus d'activité ont été retrouvées dans les feuilles (0,66 mg/kg d'équivalents de fipronil) que dans les racines 6 mois après le traitement du sol, où 0,06 mg/kg d'équivalents de fipronil ont été mesurés. Dans les racines, le sulfone fipronil est le composant principal (64% de Résidus Radioactifs Totaux (RRT)), suivi par le fipronil (14% des RRT) et son dérivé l'amide (RPA200766) (5% de RRT), alors que les feuilles contiennent du sulfone fipronil (31% des RRT), suivi par RPA105320 (18% des RRT) et dans une moindre mesure des MB45950 et MB45897 et du dérivé d'amide (moins de 0,03 $\mu\text{g/g}$ et de 4% des RRT) (voir Simon-Delso et al. 2014, pour la définition des métabolites). Le fipronil a été trouvé à des quantités plus faibles dans les feuilles. Les expériences menées sur le maïs (420 g ma/ha) ont également montré une activité systémique du fipronil à 0,16 - 0,18 et 3,93 ppm d'équivalents fipronil étant récupérés respectivement à 42, 98, et 106 jours après le traitement. Le fipronil, et ses dérivés sulfone et amide ont été les principaux éléments trouvés (fipronil DAR de l'EFSA 2013d).

Transport de produits dans la plante

Lorsque des produits systémiques sont absorbés par les racines, la translocation acropète (qui va vers le haut), des pesticides par l'intermédiaire de la sève brute, suit. La translocation dans les bourgeons est décrite par le facteur de concentration du flux de transpiration (TSCF), lequel est le rapport entre la concentration en sève brute (g/ml) et la concentration dans la solution (g/ml). Briggs et al. (1983) ont constaté que la translocation de produits chimiques neutres est plus efficace pour les composés associés à un intermédiaire lipophile. Les pesticides avec un intermédiaire lipophile ont tendance à être mobiles dans le xylème. Pour cette raison, ils ont tendance à s'accumuler dans les cellules souches et suivre un gradient acropète décroissant. Cependant, si la polarité ou la lipophilie augmente, la perméabilité a tendance à diminuer (Briggs et al. 1983). Les tiges ligneuses conservent les produits chimiques de manière plus efficace que les plus jeunes tiges en raison de la teneur en lignine des cellules.

Le pK_a de l'imidaclopride (14) indique qu'il subsiste dans sa forme non dissociée, en dépit des variations de pH au sein de la plante, diffusant librement dans le système de transport de la plante. En conséquence, une bonne pénétration de la membrane et une grande mobilité dans le xylème peuvent être prévus pour l'imidaclopride ($\log K_{ow} = 0,57$). Il faut donc s'attendre à trouver l'imidaclopride dans le xylème et non dans le phloème en raison de la faible acidité/non dissociation et un TSCF de 0,6 (Sur et Stork 2003). La translocation dans le xylème est principalement dirigée par la circulation de l'eau des racines aux parties supérieures de la plante. Cependant, sa polarité et la solubilité dans l'eau (0,61 g/L) provoquent une rétention limitée par les tissus et aucune accumulation dans les racines (Alsayeda et al. 2008). Le thiaméthoxame est également susceptible de subir une translocation (principalement acropète) via la sève brute (Maienfisch et al. 2001).

Théoriquement, les produits systémiques absorbés par les feuilles circulent dans le reste de la plante principalement par le transport du phloème. Cependant, avec de l'imidaclopride radio-marqué, la mobilité trans-laminaire et acropète a également été observée ainsi que le déplacement vers l'extrémité des marges des feuilles après l'application foliaire (données de DAR). Des tests de mortalité des pucerons ont confirmé la translocation systémique rapide de l'imidaclopride et de l'acétamipride au jour 1 d'application. Après l'application foliaire, le thiaméthoxame a aussi tendance à s'accumuler dans les pointes des feuilles. Cela pourrait être la raison pour laquelle la guttation (eau excrétée par le bord de la feuille) est tellement concentrée en ingrédients actifs à base de néonicotinoïdes (Girolami et al. 2009).

La mobilité du phloème tend à s'accroître avec des composés de lipophilie intermédiaire ($\log K_{ow}$ compris entre 1 et 3) et une acidité faible (pK_a comprise entre 3 et 6) (Rigitano et al. 1987 ; Trapp 2004). La théorie du piège à ions a été proposée pour les molécules polaires non dissociées, qui présentent une perméabilité intermédiaire au travers des parois cellulaires et sont transportées dans le phloème immédiatement après leur application.

L'imidaclopride présente une translocation dans le xylème, ce qui signifie qu'il se trouve principalement dans les pousses

et les feuilles. Après l'application foliaire d'une formulation d'imidaclopride en pulvérisation, un maximum de 0,1% d'activité récupérée pourrait être trouvée dans les fruits (Sur et Stork 2003). L'imidaclopride n'est pas transporté par le phloème ; donc, en théorie, la quantité de résidus trouvés dans les racines, les fruits, et les organes de stockage devrait être minimale (imidaclopride DAR 2006). Toutefois, certains de ses métabolites rassemblent les conditions physico-chimiques pour une translocation basipète (de haut en bas), comme par exemple l'acide 6-chloronicotinique. Par conséquent, ce composé, ou d'autres présentant les mêmes caractéristiques, peuvent être trouvés dans différentes parties de la plante à partir de la zone d'application (Chamberlain et al. 1995).

Les applications sur le sol pour la pomme de terre et le concombre confirment la propriété systémique et la mobilité acropète du thiaméthoxame et montrent que le degré d'absorption dépend de la méthode d'application ainsi que des espèces végétales et que ce produit a tendance à s'accumuler dans les extrémités et les bordures des feuilles (thiaméthoxame DAR). L'application sur les feuilles confirme la translocation acropète avec des concentrations relativement élevées de thiaméthoxame dans les extrémités des feuilles. Une petite mobilité basipète peut également être observée qui confirme la mobilité de ce composé dans le liber.

En fait, les montants d'imidaclopride, de thiaméthoxame, de clothianidine ou de leurs métabolites actifs transloqués par le phloème semblent être suffisamment élevés pour conduire efficacement à la mortalité des pucerons, considérant que ces insectes sont principalement des consommateurs de phloème (Nauen et al. 2003).

Exposition

Comme le montre la Simon-Delso et al. (2014, ce numéro), les propriétés systémiques des néonicotinoïdes et du fipronil assurent que ces composés sont repris dans toutes les parties de la plante traitée. Il existe beaucoup de variabilité dans la dissipation des pesticides (demi-vie) dans les plantes, comme le montre l'examen réalisé par Fantke et Juraske (2013). Les auteurs ont examiné 811 sources documentaires scientifiques fournissant 4513 temps de dissipation concernant 346 pesticides mesurés dans 183 espèces de plantes.

Feuillage

L'exposition des organismes non cibles aux néonicotinoïdes et au fipronil peut se produire par l'ingestion de parties de plantes involontairement traitées, des feuilles, des fleurs etc). Selon la méthode d'application, l'exposition potentielle par la consommation de feuillage contaminé peut avoir lieu après le semis ou après le traitement par pulvérisation et l'exposition pourrait potentiellement persister jusqu'à la récolte voire au-delà. Ce risque d'exposition variera avec le type de culture et la méthode d'application des produits chimiques. Dans la production agricole, la partie aérienne des cultures est souvent une composante importante de sous-produits ou déchets après la récolte des diverses cultures. Ces produits sont souvent vendus et utilisés à des fins diverses (aliments du bétail, produits industriels, production

d'agrocarburants, etc), mais peuvent aussi être laissés dans ou à côté du champ où la culture a été récoltée. Là encore, en fonction du procédé de culture et de l'application, cette pratique peut être une voie d'exposition pour les organismes non cibles. Par exemple, Bonmatin et al. (2005b) ont évalué le contenu de l'imidaclopride dans les tiges et les feuilles de maïs traitées à l'imidaclopride (traitement de semences Gaucho, 1 mg/graine). La concentration moyenne détectée dans le mélange de feuilles et de tiges au moment de la floraison mâle était de 4,1 µg/kg, avec 76% des échantillons contenant plus de 1 µg/kg.

Un autre exemple est le feuillage des betteraves à sucre, qui est séparé de la betterave lors de la récolte et peut être laissé sur le terrain. Westwood et al. (1998) ont constaté que 3 semaines après un traitement par pulvérisation à un taux de 0,9 mg/graine d'imidaclopride, les feuilles de la plantule des betteraves à sucre contenaient une moyenne de 15,2 µg/kg. Rouchaud et al. (1994) ont appliqué l'imidaclopride sous la forme d'un traitement de semences à 90 g/ha. La plus forte concentration de 12,4 mg/kg du poids frais dans les feuilles de betterave à sucre fut relevée dans la première semaine après le semis et les concentrations sont restées supérieures à 1 mg/kg pendant 80 jours après le semis. Cependant, l'imidaclopride n'a pas été détectée dans les racines ou les feuilles de la betterave à sucre à la récolte (LOD, 10 µg/kg). De même, l'imidaclopride n'a pas été détecté dans les feuilles de vigne au moment de la récolte (Mohapatra et al. 2010).

Ces résultats variables indiquent que l'exposition des organismes non cibles au composé parent via le contact avec le feuillage traité dépendra de la culture, de la méthode d'application, ainsi que du délai après le traitement. Cependant, les niveaux de métabolites ne sont pas souvent pris en compte. Or, Sur et Stork (2003) ont trouvé les principaux métabolites de l'imidaclopride dans une grande variété de cultures, notamment le maïs, l'aubergine, le coton, les pommes de terre et le riz. Il s'agit notamment des oléfines et des métabolites hydroxyles de l'imidaclopride, qui sont connus pour avoir des niveaux de toxicité similaires au composé parent chez *A. mellifera* (Suchail et al. 2001). Si on prend en compte l'ensemble des composés parents et (les) de leurs métabolites présents dans le nectar et le pollen (voir ci-dessus), le contact ou l'ingestion de feuillage traité peut en effet représenter une voie d'exposition pour les organismes non cibles. Cela est en outre **corroboré** dans le cas de l'ensilage contaminé par le fipronil (matière sèche du maïs), contenant 0,30 ng/g de fipronil et 0,13 ng/g du métabolite le sulfone fipronil (sulfure fipronil <0,025 ng/g). En outre, ceci conduit indirectement à la contamination du lait de vache par le fipronil sulfone pour une valeur moyenne de $0,14 \pm 0,05$ µg/L ($0,14 \pm 0,05$ ppt) (Le Faouder et al. 2007).

Traitement des arbres

L'imidaclopride est actuellement utilisé pour protéger les arbres contre les insectes foreurs du bois tels que l'agrile du frêne (*Agrilus planipennis fairmare*) ou le longicorne asiatique (*Anoplophora de Motschulsky*). Il peut être appliqué soit par injection dans le sol (trempage) à la base de l'arbre, soit par injection dans le tronc, l'action systémique de l'imidaclopride

fournissant une protection pour l'ensemble de l'arbre (Cowles et al. 2006 ; Poland et al. 2006 ; Kreuzweiser et al. 2009).

Cowles et al. (2006) ont étudié les concentrations d'imidaclopride dans la pruche (*Tsuga spp.*) au niveau des aiguilles, des brindilles et de la sève, consécutives à l'utilisation des méthodes de l'injection dans le sol ou dans le tronc. Ils ont trouvé des résidus après 1 mois et jusqu'à 3 ans après l'application. La concentration détectée de l'imidaclopride dans les aiguilles et les brindilles variait de la stabilité à l'augmentation parfois pendant les 3 années qui suivaient l'application. Ce fut le plus souvent le cas lorsque l'injection dans le sol avait été utilisée, peut-être en raison de l'absorption continue par les racines. Ces résultats montrent la stabilité relative de l'imidaclopride, une fois qu'il est absorbé par l'arbre. Tattar et al. (1998) ont étudié la translocation de l'imidaclopride dans la pruche du Canada (*Tsuga canadensis*), le pin blanc (*Pinus strobus*), et le chêne des marais (*Quercus palustris*) consécutives à des applications dans le sol et dans le tronc. Bien que l'augmentation continue de la concentration de l'imidaclopride ait été observée dans *Q. palustris* et *T. canadensis* après l'application dans le sol, la taille restreinte de l'échantillon (n = 6) et la période d'échantillonnage rendent ces résultats peu concluants en ce qui concerne la persistance de l'imidaclopride dans ces espèces d'arbres. En outre, la concentration de l'imidaclopride dans les aiguilles de *P. strobus* a commencé à diminuer 12 semaines après le traitement, ce qui indique que la dégradation de l'imidaclopride dans le feuillage des arbres peut être dépendante des espèces. De nombreuses hypothèses peuvent être formulées quant aux facteurs ayant un rôle dans ce mécanisme, en particulier l'exposition à la lumière, les différences de température et l'efficacité de la translocation à l'intérieur de l'arbre.

L'efficacité du fipronil, de l'acétamipride et de l'imidaclopride dans le traitement des arbres a été étudiée par Grosman et Upton (2006). Contrairement à l'imidaclopride, le fipronil semble prendre plus de 1 mois pour se disperser dans toutes les parties de l'arbre (dans) pour *Pinus taeda* L. Les auteurs ont émis l'hypothèse que le fipronil pourrait protéger ces arbres pour plus de 1 an, en indiquant à nouveau que ce composé peut être assez stable une fois intégré aux tissus des arbres. L'utilisation d'autres néonicotinoïdes pour le traitement des arbres n'a pas été documentée et par conséquent ne peut pas être prise en compte.

Guttation et les risques connexes pour les abeilles

La guttation (Burgerstein 1887) est un phénomène naturel observé dans un large éventail d'espèces végétales (Bugbee et Koerner 2002 ; Singh et Singh 2013). Les guttations sont des gouttelettes d'eau qui sont exsudées à partir de tissus sécrétoires spécifiques (hydathodes) situés le long des marges et des extrémités des feuilles en réponse à la pression des racines ou à des conditions d'excès d'eau (Goatley et Lewis 1966 ; Koulman et al. 2007 ; Katsuhara et al. 2008 ; Duby et Boutry 2009). Ces solutions aqueuses peuvent contenir une variété de composés à la fois organiques et inorganiques (Singh et al. 2009a ; Singh et al. 2009b). Ce phénomène est principalement observé pendant les premières heures de la

matinée ; toutefois, il peut également se produire tout au long de la journée en fonction des conditions environnementales. Les guttations sont également un mécanisme par lequel les plantes régulent la turgescence des feuilles (Curtis 1944, Knipfer et al. 2011).

Dans un examen complet des guttations, Singh et Singh (2013) ont rapporté que les différents organes sécréteurs tels que nectaires (glandes nectarifères), hydathodes et trichomes, produisent des sécrétions avec des fonctions variées y compris le traitement des solutés, l'amélioration de l'hormone et l'absorption de nutriments, l'attraction (c'est à dire, pour les pollinisateurs) ou de répulsion (à des fins de défense). Cependant, ces sécrétions liquides ne sont pas à confondre avec les guttations, qui sont beaucoup plus importantes. En outre, les plantes adultes ne produisent pas de guttations régulièrement, tandis que les jeunes plantes ont tendance à produire des guttations fréquemment à des volumes plus importants.

En ce qui concerne la présence de résidus d'insecticides dans les guttations, les plantes adultes sont généralement traitées avec des formulations en pulvérisation qui conduisent à des concentrations d'ingrédients actifs dans la gamme des ppb ou en dessous (Shawki et al. 2005). Inversement, les guttations produites par les plantes cultivées à partir de semences enrobées peuvent atteindre des concentrations en insecticides de centaines de ppm (Girolami et al. 2009 ; Tapparo et al. 2011). À notre avis, il est essentiel de distinguer le risque posé par les guttations contaminées provenant de jeunes plantes des guttations provenant des plantes matures, afin d'estimer avec précision le risque d'intoxication aiguë pour les abeilles par ingestion et/ou par le contact avec les guttations de plantes traitées à l'insecticide telles que les céréales. En outre, dans les régions dominées par la production de céréales, la superficie consacrée à ces cultures est souvent supérieure à celle des autres cultures non céréalières. En conséquence, les guttations de céréales (à savoir, guttations de maïs) peuvent être produites sur des millions d'hectares (Girolami et al. 2009).

La production de guttations par des plants de maïs en Europe du Sud se produit pendant les 3 premières semaines après l'émergence des plantules. La quantité produite n'est pas bien quantifiée : une première estimation indique que chaque plant produit 0,1-0,3 ml par jour de guttations au cours de la période initiale de production de haute guttation, et moins de 0,1 ml par jour pendant les derniers jours où le phénomène se produit (Girolami et al. 2009).

Ces solutions aqueuses n'ont pas été considérées comme une source potentielle de contamination pour les insectes depuis 2005. Shawki et al. (2005) ont évalué les guttations de plantes adultes traitées avec un insecticide organophosphoré à un niveau inférieur aux ppb d'ingrédient actif détecté dans les gouttelettes. La translocation des insecticides néonicotinoïdes de semences enrobées à la guttation de jeunes végétaux (à des niveaux des ppm) a été observée pour la première fois dans les semis de maïs au printemps 2008 (Girolami et al. 2009). Parce que les néonicotinoïdes sont solubles dans l'eau et circulent systématiquement, des résidus ou des concentrations élevées d'ingrédients actifs peuvent être trouvés dans les gouttelettes de guttation (Tapparo et al. 2011). Le moment où les

échantillons sont prélevés pour analyse peut fortement influencer la détection des néonicotinoïdes dans les guttations. Par exemple, les mêmes auteurs montrent que 1 mois après le semis, la concentration d'insecticides dans les guttations diminue de façon spectaculaire à quelques ppb.

En général, les concentrations de néonicotinoïdes dans les gouttelettes de guttation des jeunes plants de maïs présentent une très grande variabilité et ne sont que partiellement influencées par la quantité d'insecticide dans l'enrobage à la surface de la graine (Tapparo et al. 2011). Les propriétés systémiques et la stabilité chimique des néonicotinoïdes dans le sol et également au sein de la plante semblent avoir des effets importants sur les concentrations dans les gouttelettes de guttation. Des valeurs de quelques ppm ont été mesurées en Europe du Nord (Reetz et al. 2011; Pistorius et al. 2012) alors que des valeurs de 10-1000 ppm ont été observées pendant au moins 2 semaines par Girolami et ses collègues en Italie (Girolami et al. 2009 ; Tapparo et al. 2011).

En outre, plusieurs variables climatiques peuvent affecter la concentration des néonicotinoïdes en gouttelettes de guttation sur les semis de maïs. Des expériences préliminaires en Italie montrent que dans des conditions de forte humidité (proches de la saturation, une situation qui se produit souvent au cours de la matinée au printemps) les concentrations en insecticides peuvent être 10 fois inférieures à celles observées dans les guttations formées pendant les heures d'ensoleillement suivantes. Cette différence pourrait être pertinente en particulier dans la zone la plus chaude de l'Europe. En outre, la production de guttation par les semis de maïs peut être considérablement réduite voire prendre fin dans des conditions de faible humidité (HR 50-60%). La pluie peut réduire la concentration d'insecticide dans les guttations d'environ 10 fois par rapport aux valeurs observées le jour précédant un jour pluvieux. Des conditions ensoleillées et un vent modéré peuvent favoriser l'évaporation de l'eau et affecter la concentration de l'insecticide dans des gouttelettes de guttation. Au contraire, les vents forts peuvent déloger les gouttelettes des feuilles, ce qui élimine tout effet de concentration qui aurait pu par ailleurs se produire si les gouttelettes étaient restées sur les feuilles. Enfin, l'humidité et la composition du sol influent moyennement sur la concentration en insecticides des gouttelettes de guttation (APENET 2011) ce qui suggère que l'humidité de l'air est un facteur environnemental important à considérer dans le cas des guttations.

Les contaminations de guttations à des niveaux élevés de néonicotinoïdes peuvent également se produire avec d'autres insecticides. Par exemple, la clothianidine peut être appliquée sous forme de granulés directement sur le sol au cours du semis de maïs donnant des niveaux d'un même ordre de grandeur (ou légèrement inférieur) à ceux observés dans les guttations produites à partir de graines enrobées (Pistorius et al. 2012) et avec des niveaux identiques de toxicité aiguë pour les abeilles. Un autre cas intéressant est l'utilisation massive d'insecticides appliqués directement sur le sol avec de l'eau d'irrigation (fertilisation) induisant des concentrations de néonicotinoïdes dans les guttations des cucurbitacées dans l'intervalle de quelques ppm (Stoner et Eitzer 2012 ; Hoffman et Castle 2012). Dans ce cas, la contamination de

l'environnement est possible, mais elle n'est pas comparable aux guttations de jeunes plantes obtenues à partir de graines enrobées.

Il est à noter que les valeurs de guttations du maïs peuvent présenter des concentrations d'insecticide supérieures à 1000 ppm (mg/L), ces valeurs correspondant à la teneur en insecticide (environ 1 %) des solutions aqueuses utilisées pour les traitements par pulvérisation foliaire. Malgré les niveaux élevés de contamination, l'influence des guttations toxiques sur les pertes d'abeilles au printemps semble limitée, comme indiqué dans Girolami et al. (2009) et Tapparo et al. (2011). Généralement, les abeilles recueillent l'eau de la végétation spontanée, bien avant l'émergence du maïs et elles n'absorbent pas les gouttelettes de guttation des champs de maïs. A supposer que certains individus explorent et puissent boire les guttations des champs de maïs, ceux-ci mourraient en quelques minutes (en raison de la concentration élevée de pesticides mortels pour les abeilles, même par contact seulement) et n'auraient pas le temps de communiquer la présence de la source d'eau à la colonie. Cela n'exclut pas que les grandes extensions de gouttelettes toxiques ne puissent pas constituer un problème pour d'autres pollinisateurs qui nichent au sol (*Andrena spp.*, *Halicta spp.*) ou qui ont un comportement erratique (*Bombus spp.* par exemple) résultant du fait qu'ils n'ont pas la capacité de communication à travers la danse, comme les abeilles. Les individus de ces espèces seraient tués par contact avec les guttations contaminées.

Concernant les autres insecticides systémiques, l'absence d'une documentation pertinente empêche toute conclusion solide. En données préliminaires, nous pouvons signaler que les guttations de jeunes plants de maïs obtenus à partir de semences enrobées au fipronil contiennent des concentrations d'insecticides inférieures (taux en ppb) par rapport à celles obtenues à partir de semences enrobées de néonicotinoïdes. Néanmoins, s'il est administré aux abeilles (solution avec 15% de miel), ces guttations sont mortelles en quelques minutes, indiquant la présence possible de métabolites présentant une toxicité aiguë élevée (Girolami et al. 2009).

Résine (propolis)

La résine est récoltée par les abeilles (*Apis mellifera*) et utilisée comme la propolis pour boucher les trous et étanchéifier les surfaces dans la ruche. Les sources de propolis sont les bourgeons des arbres et les exsudats des plantes. Bien que des résidus de pesticides aient été signalés dans la propolis, aucune information n'est disponible sur les néonicotinoïdes ou le fipronil.

Pareja et al. (2011) ont émis l'hypothèse que la résine de tournesol peut être utilisée par les abeilles, ce qui en fait une source possible d'exposition aux pesticides. Les auteurs ont prélevé cinq échantillons de propolis dans des ruches dépeuplées situées à proximité de cultures de tournesol, qui étaient aussi les seules cultures de la région à être préalablement traitées à l'imidaclopride. L'imidaclopride a été détecté dans deux des échantillons respectivement à 20 et 100 ng/g, ce qui soutient l'hypothèse que la résine de tournesol peut être une voie d'exposition potentielle des abeilles communes et autres organismes non cibles qui la collectent.

Présence dans les organes de reproduction et les fruits de la plante

La consommation d'insecticides systémiques au travers des résidus dans les fruits et les légumes est un risque potentiel pour les invertébrés et même les vertébrés. Les fruits et légumes jugés impropres à la consommation humaine peuvent être jetés en tas facilement accessibles à divers organismes. En outre, les méthodes de stockage inadéquates peuvent fournir d'autres moyens d'exposition à ces insecticides.

La concentration de résidus dans les organes reproducteurs des plantes après le traitement varie selon les espèces végétales et la méthode d'application. Les études de translocation montrent la présence de résidus d'imidaclopride dans les organes de reproduction des plantes allant de 0,7 à 12% des traitements initialement appliqués au sol, respectivement pour le riz et les pommes de terre (Sur et Stork 2003). Le tournesol traité au fipronil par le traitement des sols contient, dans les têtes de fleurs et les graines, 0,2% du produit appliqué (EFSA 2013d, le fipronil DAR).

Les préoccupations relatives à la contamination des fruits et des légumes à l'égard de la santé humaine sont au-delà du cadre de la présente étude. Cependant, la translocation des résidus de produits systémiques aux fruits peut être réalisée par le transport soit à travers le xylème soit à travers le phloème (Alsayeda et al. 2008), bien que les mécanismes d'accumulation dans les fruits ne soient pas encore entièrement compris. Juraske et al. (2009) ont étudié, pour la consommation humaine, la fraction d'imidaclopride pour les tomates non lavées et ont trouvé qu'elle varie entre 10^{-2} et 10^{-3} (par $\text{kg}_{\text{ingéré}} / \text{kg}_{\text{appliqué}}$) selon le moment de la consommation. C'est le cas pour les plants de tomates traités avec les doses recommandées en application par pulvérisation ainsi que par la chimio-irrigation. Sur et Stork (2003) ont constaté que la tomate et la pomme présentent 21 et 28% des composés appliqués après une application foliaire. Plus des deux tiers de cette récupération a été localisée sur la surface des fruits. Une étude, menée par Zywitz et al. (2004), a examiné un éventail de groupes de fruits et légumes pour lesquels des résidus de néonicotinoïdes pourraient être détectés (Limites de Détection, LOD = 3 ng/g) et les ont quantifiés (Limites de Quantification, LOQ) = 5 ng/g) (tableau 3). Les légumes-fruits (tomates, poivron, concombre, courgette, melon) ont présenté le plus grand nombre d'échantillons positifs (46,7%), suivis par les légumes-feuilles et les herbes fraîches (laitue, cresson, épinard, aneth, ciboulette et persil ; 10%), les fruits à noyau (pêche, nectarine, abricot et cerise ; 4,5%), les fruits à pépins (pomme et poire ; 2,9%), et les baies (fraise, framboise), cassis, myrtille, et raisin ; 2,2%). Aucune information n'a été fournie sur la méthode d'application des néonicotinoïdes ou les doses utilisées. Plus récemment, 22% des fruits échantillonnés en Inde ont montré la présence d'imidaclopride et 2% étaient au-dessus du niveau de la Limite Maximale de Résidus (LMR) (Kapoor et al. 2013). Une situation similaire a été décrite en Turquie, avec des niveaux d'acétamipride dans les légumes au-dessus de la limite maximale de résidus - LMR (Sungur et TuNur 2012).

La contamination du nectar et du pollen après un traitement avec des néonicotinoïdes ou du fipronil est bien connue. Il a été démontré que les semences de tournesol traitées à l'imidaclopride ont une teneur moyenne de 4,6 ng/g dans les tiges et les feuilles, 8 ng/g dans les fleurs, et 3 ng/g dans le pollen (Bonmatin et al. 2003). Sur le maïs, Bonmatin et al. (2005b) ont montré une récupération moyenne de 4,1 ng/g dans les tiges et les feuilles (max 10 ppb), de 6,6 ng/g chez les fleurs mâles (panicules, max 33,6 ng/g) et 2,1 ng/g dans le pollen (max 18 ng/g) après le traitement de semences à un taux de 1 mg/graine. Des études de suivi en Autriche ont établi des niveaux de thiaclopride dans le nectar ou le miel entre 11,1 et 81,2 ng/g (Tanner 2010). Un examen approfondi de la contamination du pollen et du nectar est développé ci-dessous.

Pollen et nectar

Le pollen et le nectar de fleurs sont recueillis par les abeilles et font partie intégrante de leur régime alimentaire. Le pollen et de nectar constituent également des ressources d'alimentation de nombreux insectes non cibles de moindre importance économique. La contamination du pollen et du nectar a été mesurée principalement pour les abeilles et les bourdons. Toutefois, ces mesures représentent aussi des points de départ intéressants pour évaluer les risques d'exposition des autres espèces non cibles.

Le pollen peut être prélevé sous différentes formes : il peut être obtenu directement à partir des fleurs, en piégeant les abeilles lorsqu'elles rentrent à la ruche (pollen de trappe), ou dans le pain d'abeille (pollen d'abeille mélangé au nectar). Le nectar est transformé par les abeilles miel brut/miel frais et il est également un élément du pain d'abeille. De toute évidence, la contamination de ces matrices dépend fortement de la présence de résidus dans les fleurs (Bonmatin et al. 2003 ; Aajoud et al. 2008) mais également de la présence de résidus trouvés et recueillis directement dans l'environnement des abeilles (eau, poussière, etc.). Les résidus sont définis comme des ingrédients actifs utilisés dans les cultures et/ou leurs métabolites actifs (Simon-Delso et al. 2014, ce numéro), bien que d'autres composés puissent être présents (adjuvants ou composés synergiques). Ces autres composés ne sont généralement (Mesnage et al. 2014) pas considérés pour l'analyse ou l'évaluation mais pourraient être d'importance pour la toxicité sur les espèces non cibles. Cependant, c'est souvent le seul ingrédient actif qui est mesuré dans la majorité des cas. Les résidus contenus dans le pollen et le nectar peuvent être transformés ou métabolisés par les abeilles, à l'intérieur et à l'extérieur de la ruche. Ces processus complexes ne sont pas bien compris. De plus, ces résidus peuvent conduire à une contamination croisée avec d'autres matrices (abeilles, pollen, pain d'abeille, nectar, miel, cire, propolis, pain d'abeille, etc) (Rortais et al. 2005 ; Chauzat et al. 2006 ; Mullin et al. 2010). Les voies d'exposition pour les abeilles, les bourdons et les abeilles solitaires ont été identifiées par l'Autorité Européenne de Sécurité des Aliments (EFSA 2012a) et classées de 0 (pas de voie d'exposition) à 4 (voie très pertinente d'exposition). Bien que certaines de ces voies doivent être réévaluées lorsque de nouvelles preuves les

mettront en lumière, le nectar et le miel, le pollen et le pain d'abeille, tous partageant les scores les plus élevés et sont donc ainsi les voies les plus probables d'exposition pour les abeilles.

L'évaluation. Les risques écologiques des matières actives sont évalués en utilisant le quotient de danger (HQ). Cette approche consiste à estimer si les effets nocifs de la contamination en question peuvent se produire dans l'environnement en comparant les Concentrations Environnementales Prévues (PEC) à la Concentration Prévisible Sans Effet (PNEC). Les calculs du HQ n'envisagent pas les modalités d'application des insecticides, ni les propriétés systémiques, ni les voies d'exposition, ni la persistance ou le métabolisme des pesticides. Historiquement, ces calculs ont été inexacts en raison d'un manque de techniques analytiques adéquates pour la quantification des résidus dans les matrices comme le pollen et/ou le nectar. Ce fut le cas pour l'imidaclopride et le fipronil dans l'évaluation des années 1990 : l'évaluation initiale du risque a supposé que les fleurs n'étaient pas contaminées par rapport aux valeurs de la DL50 pour les abeilles et donc la PEC a été sous-estimée au moment de l'inscription (Maxim et van der Sluijs 2007). Toutefois, avec l'amélioration des techniques d'analyse, la détection des résidus dans le pollen/pain d'abeille et dans le nectar/miel est devenue plus précise (Bonmatin et al. 2005a ; Dively et Kamel 2012 ; Paradis et al 2014) et montre que les valeurs de la PEC sont en fait beaucoup plus élevées. Pendant ce temps, une nouvelle compréhension des effets sublétaux et de l'exposition chronique des abeilles a amélioré la valeur du PNEC et démontre que cette valeur a été clairement surestimée lors de l'enregistrement de ces produits (Suchail et al. 2001 ; Whitehorn et al. 2012). Ce n'est que dans les années 2000 que les évaluations ont été réalisées pour l'imidaclopride en utilisant des données précises (Rortais et al. 2005 ; Halm et al. 2006). Ce travail a examiné deux aspects : (1) les différentes voies d'exposition et (2) les besoins relatifs en nourriture entre les différentes castes d'abeilles (butineuses, nourrices, larves, abeilles en hiver, etc).

L'évaluation des risques des pesticides sur les abeilles a été récemment achevée dans l'Union européenne. Actuellement, le risque des pesticides pour les abeilles, les bourdons et les abeilles solitaires est pris en compte (EFSA 2012a ; EFSA 2013f) et différentes formes d'exposition sont considérées : (a) l'ingestion, (b) le contact, (c) l'inhalation. En outre, les abeilles sont maintenant évaluées pour : (1) l'exposition à l'intérieur de la ruche, y compris la nourriture (surtout le miel et le pain d'abeille), le nid (y compris la cire et la propolis), et d'autres produits de la ruche et (2) l'exposition en dehors de la ruche, y compris par l'eau, les plantes (en tenant compte de plusieurs matrices telles que le nectar et le pollen comme approvisionnement alimentaire), la guttation, l'air, la poussière, le sol, etc. La même approche pourrait être utilisée pour d'autres espèces qui se nourrissent de pollen et/ou nectar.

Variabilité. Une des principales difficultés est la variabilité des données mesurées dans ces matrices pertinentes, lesquelles dépendent significativement de la dose et du mode de traitement, de la culture étudiée, de la saison, de l'emplacement, du sol, des conditions météorologiques, du

temps, des abeilles, etc. Même les différentes variétés des cultures peuvent induire une variabilité significative de la teneur en résidus de pollen et de nectar (Bonmatin et al. 2007). D'autres sources de variabilité comprennent les variations de la quantité de nourriture non contaminée/contaminée récoltée par les abeilles (par exemple, la proportion de pollen traité/pollen total et la proportion de nectar traité/nectar total) ; les différences de métabolisme entre les butineuses et les ouvrières de la ruche ; la disponibilité des ressources végétales de substitution ; les effets de « filtre » réalisés par les abeilles (par exemple, le pollen piégé est seulement rapporté par les butineuses non perdues) ; la distance entre les cultures et les ruches traitées ; les effets des mixtures (par exemple, le nectar et le pollen mélangés pour produire du pain d'abeille) et les effets de la concentration (par exemple la réduction de la teneur en eau pour produire le miel de nectar) ; cette liste n'étant pas exhaustive. Par ailleurs, les mesures ne sont pas toujours effectuées sur les mêmes matrices ou sont influencées par le choix des échantillons et de leur emplacement (zone expérimentale) par les expérimentateurs, ce qui rend difficile la comparaison des risques. Ceci est particulièrement pertinent pour la contamination de l'eau, les ressources en eau pouvant varier considérablement dans leur composition (eau de surface, mise en commun éphémère, guttation etc. ; EFSA 2013f) et parce que la concentration de contaminants dans l'eau de surface peut varier dans la même zone de recherche de nourriture, de quelques nanogrammes par litre (ppt) à quelques nanogrammes par millilitre (ppb) (Starner et Goh 2012 ; Van Dijk et al. 2013 ; Goulson 2013 ; Main et al. 2014 ; Bonmatin, communication personnelle).

La contamination du miel frais stocké provient de la présence de résidus dans le nectar. Le miel dans les ruches peut être moins contaminé que le nectar. Cette situation a été signalée pour les tournesols traités par traitement de semences (Schmuck et al. 2001), mais elle aurait pu être due à un effet de dilution suite auquel le mélange de nectar traité et non traité générerait des niveaux plus faibles de contamination, comme dans le cas du mélange de pollen (*vide supra*). La situation inverse a également été décrite pour les agrumes traités par les applications au sol (Byrne et al. 2014). Bien que la somme des processus reste mal comprise, il est connu qu'il existe un métabolisme initial au cours du transport et diverses réactions chimiques et aussi que des traitements sont effectués par les ouvrières au cours desquels le facteur de concentration est affecté par la quantité d'eau dans le nectar (Winterlin et al. 1973) et par une dégradation débouchant sur les métabolites (Simon-Delso et al. 2014, ce numéro). Parce que les butineuses et les ouvrières participent à ces processus métaboliques, on peut supposer que dans les cas de contamination élevée du nectar le miel ne pourrait pas être stocké dans la ruche de manière si efficace en raison des effets délétères sur le fonctionnement global de la ruche (Bogdanov, 2006 ; EFSA 2012a).

Concernant le pollen, des différences ont été signalées entre les échantillons directement prélevés sur les cultures et les pelotes de pollen ramenées par les abeilles à la ruche. Ces différences de contamination sont principalement dues à des effets de dilution importants lorsque les abeilles mélangent le pollen des cultures traitées avec celui des cultures non traitées

(Bonmatin et al. 2003, 2005b). En outre, lorsque le pollen est stocké dans la ruche pour constituer du pain d'abeille, une série de processus chimiques et biochimiques peut se produire laquelle peut contribuer aux différences dans les niveaux de résidus entre les types de pollen.

Une autre source importante de variabilité provient directement des protocoles d'échantillonnage et des méthodes analytiques. Il est clair que ces derniers ne sont pas harmonisés, comme en témoigne précédemment le calcul des valeurs de l'HQ. Au début des années 1990 les techniques d'analyse n'étaient pas suffisamment améliorées pour mesurer le niveau de contamination de l'ordre des nanogrammes par gramme (ppb). LOD et LOQ étaient plus élevés qu'aujourd'hui de deux ordres de magnitude. La chromatographie était généralement couplée à un système de détection moins sensible que ceux utilisés actuellement (par exemple, UV/Vis spectroscopie par rapport à la spectrométrie de masse) et la mention ambiguë «nd» (non détecté) suggère (indûment) souvent l'absence de résidus. En outre, ce sont généralement les tiges et les feuilles qui ont été analysées, les fleurs dans une moindre mesure. Le nectar et le pollen ont été rarement analysés parce que les méthodes d'extraction et les méthodes de détection n'étaient pas efficaces ou insuffisamment sensibles pour ces matrices particulières. Des méthodes plus sensibles auraient dû être mises en place plus rapidement par les parties prenantes.

L'utilisation de méthodes d'extraction améliorées et de la chromatographie à haute performance couplée à la spectrométrie de masse ont permis, dans les années 2000, d'atteindre pour la LOQ la plage des 1 ng/g. Ces méthodes ont été entièrement validées pour les matrices d'intérêt, avec une limite de détection de quelques dixièmes de ppb (Schmuck et al. 2001 ; Laurent et Rathahao 2003 ; Bonmatin et al. 2003 ; Chauzat et al. 2006 ; Mullin et al. 2010 ; Wiest et al. 2011 ; Paradis et al. 2014). L'analyse peut être affinée en se concentrant sur un composé ou un nombre très limité de composés dans une classe de produits chimiques. Il en résulte une sensibilité significativement plus basse des LOD et LOQ par rapport aux méthodes habituelles de dépistage, lesquelles sont conçues pour de nombreux principes actifs. En outre, les rendements d'extraction peuvent être relativement faibles pour certains composés selon les méthodes de dépistage, et les résultats sont souvent sous-estimés parce que les données publiées ne sont généralement pas corrigées par rapport au rendement pour chaque composé. Aussi, les méthodes de dépistages généraux ne sont pas pertinentes pour l'évaluation des risques parce que cette stratégie vise à identifier et quantifier autant d'ingrédients actifs que possible, que les ingrédients actifs soient pertinents dans le cadre des pratiques agricoles ou non. Pour ces raisons, l'évaluation des risques doit toujours utiliser des méthodes de recherche spécifiques ciblées, alors que les méthodes de dépistage sont mieux appropriées pour obtenir les premières preuves de la contamination (par exemple, dans les études de suivi non spécifique). Récemment, des méthodes intermédiaires multi-résidus (analyse simultanée d'environ 10 à 100 matières actives) ont été publiées et présentent l'avantage d'être sensibles pour un assez large éventail de résidus dans des matrices telles que le nectar ou le miel (Wiest et al. 2011 ;

Paradis et al. 2014). Ces méthodes sont beaucoup mieux conçues pour détecter les multiples expositions des abeilles que pour l'évaluation des risques d'un pesticide et sont très utiles pour déterminer la présence de plusieurs pesticides dans la même classe de produits chimiques (par exemple, les néonicotinoïdes) ou entre différentes classes chimiques (néonicotinoïdes, phénylpyrazoles et les pyréthroïdes, par exemple). Cela présente un intérêt particulier au regard de la possibilité de toxicité additive ou, dans certains cas, de synergies potentielles.

Pour toutes les raisons énumérées ci-dessus, il n'est pas surprenant qu'une grande variabilité existe au niveau des ou concernant les mesures de résidus dans les matrices pertinentes, ce qui justifie le besoin pour les évaluations d'être fondées sur le pire des cas lorsque les données sont manquantes. Cependant, il existe maintenant pour le pollen/pain d'abeille et le nectar/miel un ensemble de données qui permet de définir des plages de contamination de ces matrices par les néonicotinoïdes et le fipronil. Parce que cette description n'est pas limitée aux abeilles, cette étude se concentre sur l'approvisionnement alimentaire commun qui peut induire une toxicité orale et par contact chez différents types de pollinisateurs.

Le pollen et le pain d'abeille. Les données communiquées par les dernières révisions scientifiques, la littérature scientifique, des Rapports de Projet d'Evaluation pertinents (DAR) et d'autres rapports pertinents, sont présentées dans le tableau 4 (Johnson et al. 2010 ; EFSA 2012a ; Thompson 2012 ; EFSA 2013a, c, e, Sanchez-Bayo et Goka 2014). Ces récentes révisions ont été entreprises pour évaluer les niveaux de résidus de pesticides dont les néonicotinoïdes et le fipronil. Pour éviter la répétition dans les données (par exemple, les données issues des citations en cascade), nous indiquons les sources originales dans les tableaux 4 et 5.

Selon une analyse globale par Sanchez-Bayo et Goka (2014), qui ne font pas de distinction entre les voies d'exposition, les espèces cultivées ou le mode d'application des insecticides, les taux des divers produits agrochimiques détectés dans le pollen/d'abeille sont les suivants : l'acétamipride à 24%, le thiaclopride à 18%, l'imidaclopride à 16%, le thiaméthoxame à 13%, la clothianidine à 11%, le fipronil à 3%, et dinotéfurane à 1% (bien que Dively et Kamel (2012) aient rapporté 100% pour le dinotéfurane). Alors que les principes actifs ne sont pas détectés ou quantifiés dans la plupart des échantillons analysés, les résultats montrent également que les mesures les plus anciennes présentent souvent un taux faible d'occurrence, confirmant l'influence de la sensibilité des techniques d'analyse de ce paramètre.

Fait intéressant, les limites maximales de résidus dans le tableau 4 sont pour le thiaclopride (1002 ng/g), l'imidaclopride (912 ng/g), le dinotéfurane (168 ng/g), l'acétamipride (134 ng/g), le thiaméthoxame (127 ng/g), la clothianidine (41 ng/g), et le fipronil (29 ng/g). Pour chacun de ces composés, ces valeurs doivent être interprétées par rapport aux données correspondantes pour la toxicité. Cependant, ces valeurs représentent les pires scénarios. Un examen plus approfondi des données d'exposition montre que les niveaux moyens dans le pollen/pain d'abeille sont inférieurs à ces plafonds, en

raison de certaines données issues de divers types de techniques d'application (traitement du sol, injection, pulvérisation, désinfection des semences, etc). Par exemple, il a été rapporté que des traitements aériens constituent une source de contamination considérablement plus élevée que le traitement des semences (Thompson 2012; AESA 2012a). C'est ce qui explique la haute variabilité des résultats lorsque les concentrations sont classées par décades. Toutefois, lorsque l'imidaclopride est utilisé en traitement de semences, les concentrations moyennes de résidus se situent surtout dans la gamme de 1 à 10 ng/g et la variabilité parmi les cultures n'est pas si élevée (tournesol, maïs, et colza), bien que la pulvérisation ou l'application au sol conduisent à des valeurs plus élevées d'un ordre de grandeur. Dans une moindre mesure, cela a été également observé pour la clothianidine et le thiaméthoxame. Par conséquent, les moyennes des données doivent également être prises en considération pour obtenir une meilleure idée de la contamination moyenne du pollen/pain d'abeille : le thiaclopride (75 ng/g), le dinotéfurane (45 ng/g), le thiaméthoxame (29 ng/g), l'imidaclopride (20 ng/g), la clothianidine (9 ng/g), l'acétamipride (3 ng/g) et le fipronil (1,6 ng/g) (Sanchez-Bayo et Goka 2014). En conséquence, ces dernières valeurs sont les plus pertinentes pour les études de toxicité concernant les espèces non cibles.

Le nectar et le miel. Les travaux menés par l'EFSA (2012b) ont signalé des concentrations généralement faibles de néonicotinoïdes autant dans le nectar que dans le pollen (voir aussi Goulson, 2013). Les données communiquées par les revues scientifiques, la littérature scientifique et certains DARs pertinents, sont présentés dans le tableau 5 (Thompson 2012 ; EFSA 2012a, 2013a, b, d, e, Sanchez-Bayo et Goka 2014). Des examens relativement récents ont été effectués dans le but d'évaluer les néonicotinoïdes et le fipronil. Selon une analyse globale par Sanchez-Bayo et Goka (2014), le thiaméthoxame a été détecté dans 65% des échantillons de nectar/miel, suivi par le thiaclopride à 64%, l'acétamipride à 51%, l'imidaclopride à 21%, la clothianidine à 17% et le fipronil à 6,5%. Notez que l'étude de Dively et Kamel (2012) a montré que le dinotéfurane a toujours été détecté (100%) dans les échantillons de nectar de citrouille en 2009. Contrairement au cas pollen/d'abeille, trois néonicotinoïdes ont été trouvés dans la plupart des nectar/miel provenant de cultures traitées (Sanchez-Bayo et Goka 2014). Cependant, la plus grande proportion de néonicotinoïdes dans le nectar/miel que dans le pollen/pain d'abeille pourrait être liée à la plus grande sensibilité des techniques analytiques utilisées. La validation des méthodes analytiques pour le nectar/miel conduit généralement à des valeurs de LOD et LOQ qui sont plus faibles que dans le cas du pollen/pain d'abeille (Mullin et al. 2010 ; Lambert et al. 2013 ; Thompson et al. 2013), le second cas étant une matrice difficile à analyser en raison de la nature encapsulée du pollen ainsi que d'autres interférences.

Les valeurs de Sanchez-Bayo et Goka (2014) pour les niveaux maximums de contaminations du nectar/miel sont pour le thiaclopride (209 ng/g), l'imidaclopride (73 ng/g), le dinotéfurane (22 ng/g), le thiaméthoxame (17 ng/g), l'acétamipride (13 ng/g) et la clothianidine (10 ng/g). D'après ces données, il semble que le nectar/miel soit beaucoup moins

contaminé que le pollen/pain d'abeille, d'un facteur 4 (clothianidine) à 12 (imidaclopride). Notez que très récemment, Paradis et al. (2014) ont rapporté un maximum de 112,8 ng/g dans le nectar pour l'acétamipride, Larson et al. (2013), 319 ng/g pour la clothianidine, Paine et al. (2011) 660 ng/g pour l'imidaclopride, et Pareja et al. (2011) 100 ng/g pour le fipronil. Le niveau maximum de fipronil dans le nectar/miel est trois fois plus élevé que dans le pollen/pain d'abeille, malgré le fait que le fipronil est moins soluble dans l'eau que les néonicotinoïdes. Manifestement, ces niveaux doivent être interprétés par rapport aux données correspondantes de toxicité pour chacun de ces composés. Une autre étude réalisée par Kasiotis et al. (2014) a mesuré une concentration maximale de résidus d'imidaclopride de 73,9 ng/g, cette valeur étant similaire à la valeur 95,2 ng/g détectée par Byrne et al. (2014). Le maximum d'imidaclopride s'est révélé être 41 273 ng/g trouvé par Kasiotis et al. (2014) ; toutefois, il convient de noter que certains échantillonnages ont été effectués directement par les apiculteurs après des incidents d'effondrement des colonies d'abeilles, de sorte qu'il est possible qu'une contamination externe ait eu lieu (données non incluses dans le tableau 5). Comme les niveaux de résidus dans le pollen et le pain d'abeille, ces valeurs représentent le pire des cas mais ne donnent pas une mesure générale de la contamination.

Le tableau 5 montre que les niveaux moyens de résidus dans le nectar/miel sont nettement inférieurs aux maximums ci-dessus, de nouveau en raison de données issues de différents types de techniques d'applications (par arrosage du sol, injection, pulvérisation, désinfection des semences, etc.). Encore une fois, les traitements aériens représentent une source de contamination significativement plus élevée dans le nectar/miel que lorsqu'il s'agit de traitement des semences (Thompson 2012 ; EFSA 2012a). C'est ce qui explique la grande variabilité des résultats lorsque les concentrations sont classées par décade, comme observé pour l'imidaclopride, par exemple. Comme dans le cas du pollen/pain d'abeille, l'imidaclopride utilisé en enrobage de semence a conduit à des niveaux se situant principalement dans la gamme de 1-10 ng/g (tournesol, coton et colza ; EFSA 2013c), mais l'application au sol sur l'eucalyptus a conduit à des valeurs plus élevées de 2 ordres de grandeur (Paine et al. 2011). C'est pourquoi des données moyennes sont également à prendre en considération : le dinotéfurane (13,7 ng/g), le thiaclopride (6,5 ng/g), le thiaméthoxame (6,4 ng/g), l'imidaclopride (6 ng/g), l'acétamipride (2,4 ng/g) et la clothianidine (1,9 ng/g). Comme avec les niveaux maximums, il semble que le nectar/miel soit moins contaminé que le pollen/pain d'abeille d'un facteur 1,2 (acétamipride) à 11,5 (thiaclopride). Cela confirme encore que la première matrice est moins contaminée par les néonicotinoïdes que la seconde. Dans le cas particulier de l'étude par Kasiotis et al. (2014) les concentrations moyennes trouvées ont été de 48,7 ng/g pour l'imidaclopride et 3285 ng/g pour la clothianidine. Il est difficile d'enquêter sur le cas particulier du fipronil, car les données sont encore insuffisantes et les données publiées sont plutôt hétérogènes. Les niveaux les plus élevés de fipronil ont été mesurés dans le nectar/miel et non dans le pollen/pain d'abeille.

Conclusions. Le pollen/pain d'abeille et le nectar/miel semblent être des voies très pertinentes d'exposition aux néonicotinoïdes et au fipronil en termes d'occurrences, de niveau moyen et de limite maximale de résidus. Les quelques études sur le fipronil montrent des résultats très hétérogènes. Le pollen/pain d'abeille a révélé des niveaux de résidus moyens entre 0,8 et 28,5 ng/g. Le nectar/miel a révélé des niveaux moyens de résidus entre 2,3 et 70 ng/g. Pour les néonicotinoïdes, les niveaux moyens de résidus de Sanchez-Bayo et Goka (2014) sont de l'ordre de 1,9 à 13,7 ng/g pour le nectar/miel, et de l'ordre de 3 à 75,1 ng/g pour le pollen/pain d'abeille. Cependant, des valeurs de concentrations, de résidus moyens plus élevés, ont été obtenues dans plusieurs études (tableaux 4 et 5). Les concentrations maximales de ces insecticides systémiques ont été trouvées dans la gamme de 10,1 à 208,8 ng/g pour le nectar/miel, et dans la gamme de 29-1002 ng/g pour le pollen/pain d'abeille (Sanchez-Bayo et Goka 2014). En termes de niveaux maximums, la variabilité montre clairement que la contamination du pollen et du nectar ne sont pas prévisibles ni contrôlées, et que des niveaux de résidus très élevés peuvent être trouvés à la fois dans le pollen et le nectar. Il est important de noter que les espèces non cibles sont exposées à plus d'un seul pesticide par le pollen ou le nectar. Cela a été récemment illustré par la détection de mélanges de trois ou quatre insecticides (à partir d'un bassin de 22 insecticides analysés) dans le nectar récolté par les abeilles, y compris l'acétamipride, le thiaclopride, le thiaméthoxame, le tau-fluvalinate, et la deltaméthine (Paradis et al. 2014). Notez que pour cette dernière étude, les utilisations agricoles du fipronil en France avaient été suspendues plusieurs années auparavant, ainsi que les utilisations de l'imidaclopride sur le tournesol et le maïs.

Enfin, les espèces non cibles sont très susceptibles d'être exposées à plusieurs pesticides (insecticides, herbicides et plusieurs fongicides) simultanément ou à différents moments dans le temps, et par des voies multiples, y compris le pollen et le nectar. Ceci est particulièrement pertinent pour les arbres fruitiers traités. Dans le cas des néonicotinoïdes et du fipronil, la variabilité des données d'exposition reste élevée, entre les études et au sein des études, à cause de la variabilité de : (1) l'application des pesticides, (2) des cultures considérées, (3) des échantillons analysés et (4) des méthodes de mesure. La variabilité restera difficile à améliorer et évaluer parce que les essais sur le terrain exigent des protocoles robustes qui sont difficiles à gérer et les techniques d'analyses sensibles nécessaires sont coûteuses à utiliser. Par conséquent, malgré les grands progrès méthodologiques qui ont été réalisés dans la dernière décennie, la question de l'exposition entraîne en soi des résultats hétérogènes et reste l'objet de discussion.

Malgré cette variabilité, ce qui n'implique pas l'inexactitude des mesures dans des situations réelles, des études ont démontré à travers le monde l'exposition des espèces non cibles à ces pesticides. Cette exposition, notamment par le biais du nectar et du pollen, s'est avérée nocive pour les abeilles et d'autres pollinisateurs (Pisa et al. 2014, ce numéro).

Le miellat

Le miellat, qui est composé d'un liquide sucré collant, est principalement produit par les pucerons (Aphididae), et d'autres insectes hétéroptères. Entre autres, les insectes comme les fourmis (Formicidae) se nourrissent directement de miellat tandis que les insectes tels que les abeilles (*Apis mellifera*) et les guêpes recueillent le miellat. On peut faire valoir que la production de miellat sur les cultures traitées est négligeable car les pucerons qui le produisent ne seraient pas présents sur ces cultures. Van der Sluijs et al. (2013) font valoir que compte tenu de la plus longue durée de vie des abeilles, les concentrations dans la sève des plantes qui sont trop faibles pour tuer les pucerons pourraient éventuellement s'avérer néfastes pour les abeilles par une exposition répétée. Cependant, il n'existe pas de données permettant de vérifier cette hypothèse. L'EFSA (2013d) conclut donc que miellat doit être pris en compte comme une voie d'exposition potentielle des abeilles communes dans le cas du fipronil.

Conclusion

Les propriétés chimiques des néonicotinoïdes et du fipronil impliquent que ces pesticides ont un potentiel d'accumulation dans l'environnement à des niveaux réalistes d'utilisation sur le terrain (Bonmatin et al. 2007). La combinaison de la rémanence et de la solubilité dans l'eau conduit à la contamination ainsi qu'au potentiel d'accumulation dans les sols et les sédiments (ppb ppm), les voies d'eau (eaux souterraines et de surface dans l'ordre des ppt- ppb), et la végétation traitée et non traitée (de l'ordre des ppb, ppm) (Goulson 2013).

Le dépistage de ces matrices pour les pesticides est très inégal, et même s'il a été mené, les métabolites toxiques sont souvent non inclus. Toutefois, lorsque les échantillons environnementaux ont été examinés, il se trouve souvent qu'ils contiennent des mélanges de néonicotinoïdes ou de fipronil, ainsi que de leurs métabolites toxiques et d'autres pesticides. En outre, les mesures réalisées à partir de l'eau dépassent les limites réglementaires éco-toxicologiques dans le monde entier (par exemple, Gonzalez Pradas et al. 2002 ; Kreuger et al. 2010 ; Starner et Goh 2012 ; Masiá et al. 2013 ; Van Dijk et al. 2013).

La présence de ces composés dans l'environnement indique que tous les types d'organismes non cibles sont exposés. Le cas des abeilles est exemplaire, car elles sont exposées à partir de la période des semis jusqu'à la floraison. Au printemps, l'utilisation d'insecticides en enrobage de semences pour les cultures pose un risque d'intoxication aiguë pour les abeilles (et d'autres pollinisateurs) par exposition directe des abeilles volantes aux poussières émises par les semoirs (Girolami et al. 2013). L'utilisation de la pulvérisation expose également les organismes non cibles lorsqu'ils fourragent sur les fleurs, en particulier sur les arbres fruitiers. Quel que soit le mode d'application, les abeilles apportent du pollen et du nectar contaminés, et probablement aussi de l'eau contaminée, à la ruche. L'analyse des résidus dans les aliments emmagasinés, dans des colonies d'abeilles du monde entier, révèle exactement ce que nous pourrions prédire sur la base des propriétés physiques et chimiques de ces composés. Ces aliments stockés contiennent habituellement des mélanges de

néonicotinoïdes et de fipronil, généralement de l'ordre 1-100 ppb, ce qui démontre l'exposition chronique des abeilles tout au long de leur vie (Sanchez-Bayo et Goka 2014). Une exposition similaire peut être attendue pour d'autres pollinisateurs et invertébrés moins étudiés. Une telle contamination généralisée a un impact sur les invertébrés aquatiques et terrestres (Pisa et al. 2014, ce numéro) et vertébrés (Gibbons et al. 2014, ce numéro) vivant dans ou à proximité de terres agricoles, ou dans les cours d'eau qui peuvent se trouver à proximité de zones d'élevages.

Cette contamination de l'environnement aura indubitablement des impacts sur le fonctionnement des divers écosystèmes et leurs services (Chagnon et al. 2014, cette question), sauf si des alternatives sont développées (Furlan et Kreuzweiser 2014, cette question ; Van der Sluijs et al 2014, ce numéro).

Traduction, Christian Pacteau
Relecture, Martine Prodhomme