

Pesticides, résidus et métabolites. L'exemple de l'eau du Doubs à Mouthe-Petit Sarrageois.

Gilles Sené, écologue, professeur agrégé

Les pesticides sont produits industriellement et utilisés depuis les années 50 avec le DDT, premier insecticide organochloré répandu massivement sur les cultures ou milieux naturels (démoustication) ou encore en santé humaine (anti-poux...). Ce DDT (Dichloro-Diphényl-Trichloroéthane) est actuellement interdit dans de nombreux pays dont la France (depuis 1972), du fait de ses effets mutagènes et cancérigènes, reprotoxiques, neurotoxiques y compris chez l'espèce humaine. Néanmoins, sa présence dans les eaux sauvages de Franche-Comté est avérée et constante, et elle s'accompagne de diverses molécules apparentées, tout aussi toxiques.

L'objet de ce travail est de présenter ces molécules en s'appuyant sur une analyse de l'eau du Doubs à Mouthe-Petit Sarrageois, datant du 2 avril 2016 et commandée par l'Agence de l'eau Rhône Méditerranée et Corse (www.naiades.eaufrance.fr/).



Quel niveau de pollution ? Rivière à truite en Franche-Comté (Photo J. P. Hérold)

Des molécules apparentées à plus d'un titre : dérivés et métabolites.

Une production industrielle de mélanges de molécules entre autres, les isomères, molécules jumelles.

La production industrielle ne réalise que rarement une production pure, ne contenant que le seul principe actif recherché : les pesticides épandus sont associés à d'autres molécules, restes inséparables au cours des processus industriels.

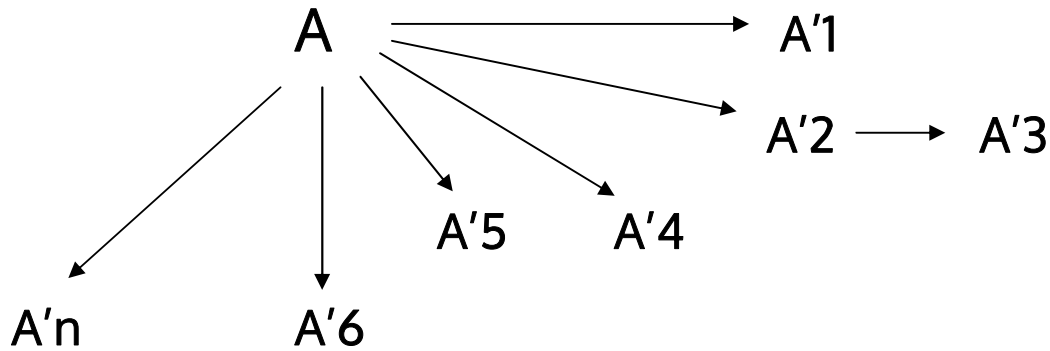
Si l'on reprend l'exemple du DDT, on trouve cette molécule sous deux formes dans les eaux du Doubs : le DDT 44', et le DDT 24'. Ces deux formes constituent le principe actif, celui recherché par l'industriel (le DDT 44') présent à 80 % dans le résultat de la synthèse. Le DDT 24' est une molécule isomère (mêmes atomes mais avec une géométrie, une organisation un peu différentes) présent à 15 % lors de la synthèse du pesticide. Ce résidu de la synthèse du DDT est recherché et retrouvé dans les mêmes analyses de l'eau. Un troisième isomère, produit en moindre quantité, complexifie encore cette synthèse industrielle (le DDT 22') mais n'est pas recherché par l'Agence de l'eau. Ces trois molécules jumelles ont des toxicités voisines, graves et avérées.

Le DDT 24', comme le DDT 44' se retrouvent quasiment dans toutes les analyses de l'eau, à l'état détecté, en Franche-Comté, c'est à dire à des concentrations comprises entre 0,0003 et 0,001 µg/L. Au-delà de 0,001 µg/L, ces molécules deviennent quantifiables. Ces concentrations peuvent sembler insignifiantes : mais, avec ces molécules issues de l'industrie chimique, inconnues du vivant, la règle de Paracelse (« Seule la dose fait le poison. ») ne s'applique plus. Par exemple, une seule ou quelques molécules pourraient dérégler le développement embryonnaire si précisément organisé en temps et lieu.

Au-delà du DDT, d'autres molécules accessoires, isomères ou autres, produites et épandues avec le principe actif constituent donc un surcroît de pollution, aux toxicités parfois différentes, mais certaines.

Une histoire complexe à partir de l'épandage à l'origine de nouvelles molécules.

Soit un pesticide A et ses dérivés, ses métabolites



Une fois épandue dans le milieu naturel, une molécule pesticide va subir les atteintes de son environnement ; plus ou moins, puisque près de 50 ans après son interdiction, le DDT est toujours présent dans les eaux du Doubs :

- paramètres physiques, la lumière, les UV, la chaleur, etc.,
- paramètres chimiques (oxydations, etc.)
- activités associés au vivant, en particulier le travail bactérien, dans les sols, l'eau ou films bactériens divers.

Ces molécules dérivées du principe actif constituent des métabolites (mot évoquant métamorphoses, transformations). Oxydations, hydroxylations et hydrolyses, pertes de certains atomes, réductions, réactions faisant intervenir d'autres molécules, radicaux ou atomes, les voies de transformations sont multiples.

Le DDT, par exemple, peut donner ainsi plus d'une douzaine de molécules, soit le double ou triple avec ses isomères respectifs.

Par contre, ces molécules présentent aussi des toxicités avérées ou potentiellement aussi fortes que celles du principe actif d'origine. Les métabolites, par leur existence et leur toxicité, amplifient donc la complexité du smog de pesticides et sa toxicité associée. Notons de plus qu'ils participent pleinement aux effets cocktails, absolument pas maîtrisables scientifiquement parlant.

L'Agence de l'eau recherche 2 métabolites du DDT (soit 2 x 2 isomères) en plus de 2 isomères initiaux. Ces 6 molécules sont quasiment systématiquement présentes dans les eaux sauvages de Franche-Comté.

Elles sont aussi quasiment toujours présentes dans les sédiments et les êtres vivants (gammare et poisson espèces inconnues) analysés (ailleurs qu'à Mouthe-Petit Sarrageois). L'imprégnation des écosystèmes par le DDT et ses métabolites (au sens large) est donc une réalité 50 ans après l'interdiction de son utilisation.

Autres exemples de pesticides et leurs métabolites détectés dans les eaux du Doubs (même analyse et ailleurs dans le Doubs et autres rivières) :

- le Lindane (HCH, Hexa Chloro Hexane), un puissant insecticide neurotoxique, cancérigène par ailleurs, recherché et détecté avec 4 isomères et 2 de ses métabolites, alors qu'il est interdit depuis 1998 ;
- la Chlordécone, insecticide massivement utilisé dans les Antilles sur les bananeraies, présente très souvent en concentration détectée, pour laquelle on a pu identifier 17 de ses métabolites (non recherchés) !
- l'atrazine, un herbicide interdit depuis 2003, est présente avec 6 de ses métabolites, quasiment toujours ;
- le glyphosate, souvent présent, et dont le métabolite le plus connu est l'AMPA, lui-même quasiment toujours présent.

Le nombre des pesticides recherchés par l'Agence de l'eau (code Sandre) est de plusieurs centaines ; celui des métabolites doit faire une centaine de molécules (99 codes Sandre).

On peut aussi noter que :

- certains métabolites sont parfois considérés comme pesticides ;
- certains métabolites sont communs à plusieurs pesticides apparentés ;
- les toxicités des métabolites peuvent être différentes, par rapport à celles de la molécule mère.

Pour conclure, le nombre de molécules toxiques réellement présentes dans les eaux sauvages, - y compris au plus près des sources - est très éloigné du nombre recherché, puisque un principe actif peut être à l'origine de plusieurs métabolites différents. La multiplicité du nombre de ces différentes molécules rend particulièrement inquiétant l'état des lieux en matière de pesticides concernant les eaux, mais aussi l'atmosphère et la biosphère. Ces grands nombres de molécules en présence est à rapprocher des effets cocktails, non maîtrisables scientifiquement parlant par leur trop grande complexité et démultipliant les toxicités.

Pesticides, dérivés industriels et métabolites dans les eaux du Doubs à Mouthe-Petit Sarrageois à la date du 2 avril 2016.

Nous avons choisi cette station car le lieu de prélèvement se situe à quelques Km de la source du Doubs, située à Mouthe, à 946 m d'altitude, au pied du massif du Risoux.

Il est situé en amont de la station d'épuration (gérant les eaux domestiques de 7 communes dont toutes celles en amont du pot de Petit Sarrageois). Seuls quelques assainissements individuels et les rejets du bétail sont susceptibles d'apporter directement des pesticides et métabolites. On aurait pu imaginer, même si nous sommes en domaine karstique, des eaux indemnes de tout polluant industriel ou peu polluées.

Or, dans l'eau du Doubs, à cette date, 955 micropolluants ont été détectés, jamais en concentration quantifiable. Médicaments et produits d'hygiène, hydrocarbures, PCB et molécules liées à l'industrie du plastique, pesticides constituent les grandes familles de ces molécules.

Aux imprécisions près, liées à la définition du statut de chaque molécule (principe actif ou dérivés ou métabolite, classes d'usage), nous avons réalisé un classement de ces molécules dites micropolluants.

Les pesticides, dérivés industriels et métabolites représentent en tout 596 molécules (plus de 600 doivent être recherchées), soit :

- 518 pesticides, principes actifs, sans métabolite recherché ou détecté,
- 29 pesticides pouvant être associés résidus industriels et/métabolites recherchés,
- 78 métabolites, soit 5 résidus industriels et 73 métabolites soit de 1 à 7 par pesticide étudié.

Les pesticides se classent par usage comme suit : 14 acaricides, 1 algicide, 109 fongicides, 217 herbicides et régulateurs de croissance, 170 insecticides et nématocides, 6 rodenticides et une molécule synergiste. Comme dans la plupart des analyses, les herbicides sont les plus nombreux.

Les métabolites et résidus industriels représentent donc 15 % du nombre des molécules pesticides et associées recherchées et en concentration détectée. Comme nous l'avons déjà écrit, ce nombre ne représente sans doute qu'une petite fraction des métabolites présents dans les écosystèmes et non recherchés. Mais la diversité des polluants s'en trouve augmentée d'autant.

Il est ensuite possible d'estimer la concentration cumulée de pesticides, en faisant la somme des valeurs de concentration quantifiée (LOQ) pour toutes les molécules et en la divisant par 2.

On obtient ainsi les estimations suivantes :

- pour la concentration cumulée en pesticides et métabolites : 7,49 µg/L,
- pour les pesticides au sens strict sans métabolites ou résidus : 6,23 µg/L,
- pour les métabolites et résidus industriels : 1,26 µg/L.

Les seuls métabolites et résidus recherchés dans cette analyse du Doubs représentent donc 16,8 % de la concentration totale en pesticides estimée. Ici aussi, cette valeur est sans doute très loin de représenter la réalité en matière de pollution et d'imprégnation des écosystèmes et organismes vivants.

Par exemple, nous avons connaissance de 6 pesticides à l'origine de 1 ou 2 métabolites chacun (Acétochlore, Alachlore, Diméthénamide, Flufécanet, Métazachlore et Métolachlore), soit 9 métabolites recherchés et souvent retrouvés à l'état détecté en Franche-Comté (analyses de l'Agence de l'eau). A l'inverse, le 1,2,4-triazole, métabolite de plusieurs fongicides azole ne semble pas recherché.

Pour mémoire, en France, une eau sauvage (dite brute) ne peut être potabilisée au-delà de 5 µg/L, mais actuellement, les molécules non quantifiées, seulement en concentration détectée ne sont pas retenues par les normes en vigueur : seules les molécules en concentration quantifiées participent à la définition des normes sanitaires.

Conclusions.

Cette courte étude permet de compléter les apports que les analyses de l'Agence de l'eau Rhône-Méditerranée et Corse nous ont permis en matière de connaissance de l'eau et des écosystèmes :

- elle permet de constater que l'utilisation massive depuis les années 50 de pesticides produits industriellement correspond à une pollution beaucoup plus étendue, que ce soit par les molécules jumelles (les isomères) comme résidus industriels que par les molécules issues de leurs transformations chimiques dans les sols, les eaux, l'air ou les organismes vivants, les métabolites. Molécules associées et métabolites pouvant présenter des toxicités similaires, voisines ou non, voire plus graves.

- elle confirme que même les eaux certes d'origine karstiques du Doubs à quelques Km de sa source sont déjà polluées de manière importante par des centaines de pesticides et molécules associées (15 % de la diversité moléculaire et 16,8 % de la concentration estimée en pesticides au sens large) : l'imprégnation par ces polluants est importante par le nombre des molécules présentes et détectées (et qui ne correspondent qu'à une forte proportion de celles recherchées, et alors que l'ensemble des métabolites est loin d'être recherché). Cette imprégnation est durable, du fait de molécules interdites en France et Europe depuis des décennies et présentes dans cette analyse. Enfin cette imprégnation est vraisemblablement en augmentation du fait de l'usage croissant des pesticides, année après année, ainsi que du fait de l'apparition de métabolites, qui participent pleinement à la diversité de ce smog de pesticides.

Néanmoins, un indice de pollution moindre dans ces eaux proches de la source du Doubs par rapport à d'autres lieux de prélèvement en Franche-Comté est l'absence de molécules en concentration quantifiée.

L'anthropocène, outre le réchauffement climatique et les GES, les matières plastiques très présentes indirectement dans les eaux sauvages (bisphénols, phtalates, très souvent détectés dans les analyses de l'Agence de l'eau), devra aussi être défini par ces polluants majeurs que sont les pesticides. Inconnus du vivant, leur biodégradabilité est très réduite mais pas absente, surtout lorsqu'ils sont liposolubles. Leur présence, démultipliée par leurs métabolites, doit se compter en décennies ou peut-être en siècles, avec des toxicités conservées : ils participent ainsi sûrement à l'érosion dramatique du vivant terrestre.

Bibliographie succincte

- Différentes fiches trouvées sur les sites de l'Inéris (<https://substances.ineris.fr/>), de l'Anses (<https://ephy.anses.fr/>) et le site canadien (<https://www.sagepesticides.qc.ca/>), relatives à différents néonicotinoïdes.
- Avis de l'Anses (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail) relatif à l'évaluation de la pertinence des métabolites de pesticides dans les eaux destinées à la consommation humaine. Saisine n° 2015-SA-0252 janvier 2019
- O. Della-Negra et P.L. Saaidi La chlordécone, un polluant en transformation. Pour la science n° 509, mars 2020