

Evaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement des limites et références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine

septembre 2004

Coordination éditoriale

Nathalie Arnich

Laurent Grimault

Michel Joyeux

Composition du groupe de travail

■ Président

Michel JOYEUX

■ Membres du groupe de travail

Membres du comité d'experts spécialisé « Eaux » :

M. Pierre-Jean CABILLIC

Mme Claude CASELLAS

M. Michel JOYEUX

M. Antoine MONTIEL

Mme Marie-Pierre SAUVANT

M. René SEUX

Membres du comité d'experts spécialisé « Résidus et contaminants chimiques et physiques » :

M. Alain BAERT

Autre expert :

M. Edmond CREPPY

■ Représentant du ministère chargé de la santé

Alban ROBIN

■ Agence française de sécurité sanitaire des aliments

Nathalie ARNICH

Sophie GALLOTTI

Laurent GRIMAUT

Georges POPOFF

■ Personnalités consultées par le groupe de travail

Jean CARRE

Ambroise MARTIN

Guy MILHAUD

■ Appui technique auprès du groupe de travail

Nawel BEMRAH

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| Introduction..... | 5 |
| Contexte et objectif | |
| 1. Cadre réglementaire fixé par le Code de la santé publique | 8 |
| 2 Objet de la saisine | 12 |
| 3 Etat de la situation des dépassements des limites et références de qualité | 12 |
| 3.1 Origine des substances présentes dans l'eau..... | 12 |
| 3.2 Données relatives à la qualité des eaux distribuées en France..... | 13 |
| 3.2.1. Organisation de l'alimentation en eau en France..... | 13 |
| 3.2.2. Nature des informations transmises dans le cadre de la saisine..... | 13 |
| 3.2.3.Traitement des données transmises | 14 |
| 3.2.4. Représentativité des données | 14 |
| 3.3 Interprétation des résultats analytiques..... | 15 |
| Evaluation des risques | |
| 1. Construction des valeurs guides pour les substances chimiques..... | 16 |
| 1.1 Effets toxiques à seuil..... | 16 |
| 1.1.1 Elaboration de la valeur toxicologique de référence | 16 |
| 1.1.2 Fixation de la valeur guide de l'OMS..... | 17 |
| 1.2 Effets toxiques sans seuil | 18 |
| 1.2.1 Elaboration de la valeur toxicologique de référence | 18 |
| 1.2.2 Fixation de la valeur guide de l'OMS..... | 19 |
| 1.3 Critères d'acceptabilité | 20 |
| 2. Présentation de la démarche adoptée..... | 21 |
| 2.1 Substances chimiques avec effet toxique à seuil..... | 21 |
| 2.1.1 Données de consommation d'eau | 22 |
| 2.1.2 Part relative de l'eau par rapport aux autres sources d'apports..... | 23 |
| 2.1.3 Plan de travail pour les substances possédant un seuil d'effet toxique | 24 |
| 2.2 Substances chimiques avec effets toxiques sans seuil | 25 |
| 2.3 Dépassement des limites de qualité pour plusieurs substances | 26 |
| 2.4 Cas particulier des pesticides..... | 26 |
| 2.5 Paramètres faisant l'objet de références de qualité | 27 |
| Conclusion et recommandations générales..... | 27 |
| Fiches individuelles | 31 |
| Références bibliographiques | 81 |
| Annexes..... | 91 |

Liste des abréviations

| | |
|-----------|---|
| ADI | Acceptable Daily Intake (= DJA) |
| ATSDR | Agency for Toxic Substance and Disease Registry |
| BMD | Benchmark Dose |
| CMA | Concentration Maximale Admissible |
| CR | excess lifetime Cancer Risk |
| CREDOC | Centre de recherche pour l'étude et l'observation des conditions de vie |
| DJA | Dose Journalière Admissible (= ADI) |
| DJT | Dose Journalière Tolérable (= TDI) |
| DMENO | Dose Minimale entraînant un Effet Nocif Observable (= LOAEL) |
| DMSENO | Dose Maximale Sans Effet Nocif Observable (= NOAEL) |
| HA | Health Advisories |
| ERI | Excès de Risque Individuel |
| ERU | Excès de Risque Unitaire |
| INCA | Enquête Individuelle et Nationale des Consommations Alimentaires |
| IPCS | International Program of Chemical Safety |
| IRIS | Integrated Risk Information System |
| JECFA | Joint Expert Committee on Food Additive |
| LOAEL | Lowest Observed Adverse Effect Level (= DMENO) |
| MCL | Maximum Contaminant Level |
| MRL | Minimal Risk Level |
| NOAEL | No Observed Adverse Effect Level (= DMSENO) |
| NOEL | No Observed Effect Level |
| OMS | Organisation Mondiale de la Santé (= WHO) |
| RfD | Reference Dose |
| RIVM | RijksInstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne |
| SCF | Scientific Committee on Food |
| SISE-Eaux | Système d'information en Santé-Environnement sur les Eaux |
| SF | Slope Factor |
| TC | Tumorigenic Concentration |
| TD | Tumorigenic Dose |
| TDI | Tolerable Daily Intake (= DJT) |
| UDI | Unité de distribution d'eau |
| US EPA | United States Environmental Protection Agency |
| VTR | Valeur Toxicologique de Référence |
| WHO | World Health Organization (= OMS) |

Introduction

L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments a été saisie le 17 avril 2003 par la Direction générale de la santé d'une demande d'évaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement des limites et références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine.

La question posée revient à déterminer pour certains paramètres physico-chimiques une concentration dans l'eau supérieure à la valeur réglementaire et qui ne présenterait aucun risque pour la santé d'une personne qui consommerait cette eau pendant une durée limitée.

- **Préambule :**

Les limites et références de qualité fixées par le code de la santé publique qui transpose la directive 98/83/CE correspondent pour la plupart aux valeurs guides établies par l'Organisation mondiale de la santé. Ces valeurs guides représentent "*la concentration d'un composant qui ne présente aucun risque pour la santé d'une personne qui consommerait l'eau en question pendant toute sa vie*". De plus, l'Organisation mondiale de la santé spécifie dans ses directives que "*des dépassements de courte durée des valeurs guides ne signifient pas nécessairement que l'eau est impropre à la consommation. L'ampleur et la durée des écarts qui peuvent être considérés comme sans effet sur la santé publique dépendent de la substance en cause.*"

Lorsque les limites et les références de qualité des eaux ne sont pas respectées, il convient de gérer ces situations afin de ne pas engendrer d'éventuels effets néfastes pour la santé des consommateurs. Il faut cependant rappeler que l'eau du réseau public de distribution est aussi destinée à d'autres usages que l'alimentation (boisson et cuisson des aliments), qui peuvent présenter un intérêt pour la santé des personnes et la sécurité publique :

- au niveau domestique et en collectivités : usages pour l'hygiène corporelle et domestique et l'évacuation des déchets ;
- en milieux hospitalier : usages pour la dialyse, les activités de soins, le nettoyage du matériel ;
- en milieux industriel et urbain : lutte contre les incendies ou systèmes de refroidissement de diverses installations.

L'interruption de la distribution d'eau peut, de ce fait, présenter des risques supérieurs à ceux liés à la consommation, pendant une durée limitée, d'une eau dépassant les limites ou références de qualité. Dans une telle situation, l'interruption de la distribution d'eau ne doit pas être envisagée de manière systématique, les conséquences possibles d'une telle mesure devant être évaluées au regard de chaque situation. Les conséquences éventuelles d'une interruption de la distribution de l'eau sont présentées en annexe I.

Des dispositions réglementaires sont prévues pour encadrer les situations de dépassement des limites et références de qualité. En dernier recours, pour les substances faisant l'objet de limites de qualité, une dérogation peut être octroyée pour une période maximale de 3 ans renouvelable si les conditions suivantes sont strictement respectées :

- il n'existe pas d'autres moyens raisonnables pour maintenir la distribution de l'eau ;
- l'ingestion de l'eau ne constitue pas un danger potentiel pour les santé des personnes ;

Dans le cadre d'une demande de dérogation, un plan d'action d'amélioration de la qualité de l'eau distribuée doit être établi par le responsable de la distribution d'eau.

Dans ce contexte, le groupe de travail a engagé une réflexion sous l'angle de la sécurité sanitaire liée à l'ingestion d'eau, selon deux axes. D'abord la recherche d'une démarche générale permettant de proposer une approche commune pour l'ensemble des substances chimiques. Ensuite, pour chaque substance, le recueil et l'analyse des données toxicologiques et d'exposition de la population afin d'aboutir à des recommandations qui pourront être utilisées par la Direction générale de la santé pour établir des seuils de gestion en cas de dépassement des limites ou références de qualité.

- Afin d'identifier une démarche générale, le groupe de travail s'est intéressé :
 - au mode de construction des valeurs guides ;
 - à l'estimation, pour les différentes substances, de la part des apports dus aux aliments solides, à l'eau et, le cas échéant, à d'autres voies d'exposition ;
 - aux démarches d'évaluation des risques sanitaires proposées par d'autres organismes en vue de déterminer des concentrations acceptables dans l'eau de boisson pour des durées limitées.

- Pour chaque substance, la réflexion a été organisée autour des points suivants :
 - Quel est le danger présenté par cette substance (données toxicologiques et épidémiologiques) ?
 - Quelles sont les valeurs toxicologiques de référence ?
 - Quelle est l'origine principale de cette substance dans les eaux ?
 - Quels sont les procédés de traitement pouvant être mis en œuvre pour remédier à la situation ?
 - Quelles sont les parts des apports par l'alimentation solide et l'eau d'une part et par les autres sources d'apport d'autre part ?
 - Existe-t-il une marge de sécurité ? Dans quelle mesure une concentration dans l'eau supérieure à la limite ou à la référence de qualité pendant une durée limitée, peut-elle permettre d'assurer la sécurité du consommateur ?

Les réponses à ces questions apportent des éléments d'appréciation nécessaires aux autorités sanitaires pour fixer des valeurs correspondant aux seuils d'action prévus par le code de la santé publique.

Enfin, il convient de souligner que le présent travail ne concerne que le cas particulier des dépassements des limites et références de qualité, limités dans le temps et encadrés par le code de la santé publique, en se fondant sur l'état actuel des connaissances scientifiques. **Il ne s'agit en aucun cas de remettre en cause l'évaluation des risques menée par l'Organisation mondiale de la santé, ni les limites et références de qualité fixées par les réglementations européenne et nationale qui en découlent.**

Contexte et objectifs

1. Cadre réglementaire fixé par le code de la santé publique

La directive 98/83/CE¹ relative à la qualité de l'eau a largement tenu compte des travaux publiés par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) en 1994 et 1998², pour fixer les nouvelles limites pour les eaux d'alimentation. Le code de la santé publique transpose ces exigences de qualité et les complète en fixant notamment des limites pour la microcystine-LR, le baryum, la turbidité et les chlorites.

Les eaux destinées à la consommation humaine doivent respecter ces exigences de qualité au robinet du consommateur, à savoir :

- ne pas contenir un nombre ou une concentration de micro-organismes, de parasites ou de toutes autres substances constituant un danger potentiel pour la santé des personnes ;
- être conformes aux **limites de qualité** fixées à l'annexe 13-1-I du code de la santé publique. Ces limites sont fixées pour des paramètres qui, lorsqu'ils sont présents dans l'eau, sont susceptibles de produire des effets immédiats ou à plus long terme sur la santé du consommateur. Elles sont généralement basées sur les recommandations en vigueur de l'Organisation mondiale de la santé (OMS).
- satisfaire à des **références de qualité** fixées à l'annexe 13-1-II du code de la santé publique. Ces références sont des valeurs indicatives établies à des fins de suivi des installations de production et de distribution d'eau et d'évaluation de risque pour la santé des personnes. Les paramètres concernés peuvent être indicateurs de la présence d'autre substances dans la ressource à des concentrations élevées et/ou un dysfonctionnement des installations de traitement. La présence de ces paramètres peut aussi être à l'origine d'inconfort ou de désagrément pour le consommateur.

Lorsque les limites et les références de qualité des eaux ne sont pas respectées, il convient de gérer ces situations afin de ne pas engendrer d'éventuels effets néfastes pour la santé des consommateurs.

Le code de la santé publique comprend des dispositions réglementaires précisant les modalités de gestion des situations de dépassement des limites ou références de qualité et en particulier le rôle des différents acteurs (précisé dans les figures 1 et 3).

Lorsque les mesures correctives ne permettent pas de remédier rapidement au dépassement de limites de qualité de l'eau, une dérogation peut alors être envisagée³. La procédure de dérogation est prévue par la directive 98/83/CE relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.

La dérogation répond à un double objectif :

- gérer les situations de non-conformité de la qualité de l'eau tout en ayant le souci de préserver la santé de l'usager,
- mettre en œuvre les mesures effectives nécessaires pour rétablir la qualité de l'eau distribuée.

¹ Directive 98/83/CE du conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, JOCE du 5.12.98

² Les directives de qualité pour l'eau de boisson sont en cours de révision par l'Organisation mondiale de la santé : http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines3rd/en/

³ Au titre de l'article R.1321-31 du code de la santé publique.

Une dérogation ne peut être octroyée que si les deux conditions suivantes sont strictement respectées :

- il n'existe pas d'autres moyens raisonnables pour maintenir la distribution de l'eau (traitement, changement de ressource, mise en œuvre d'interconnexions, arrêt d'un pompage, etc.) ;
- le dépassement de la limite de qualité durant la période dérogatoire n'engendre pas d'effets néfastes sur la santé des consommateurs ;

Dans le cadre d'une demande de dérogation, un plan d'action d'amélioration de la qualité de l'eau distribuée est établi par le responsable de la distribution d'eau.

La dérogation est temporaire : elle ne peut être octroyée, après autorisation des autorités sanitaires locales, que pour une durée de trois ans, renouvelable une fois. Une troisième dérogation peut être accordée dans des cas exceptionnels ; la décision est alors prise par la Commission européenne.

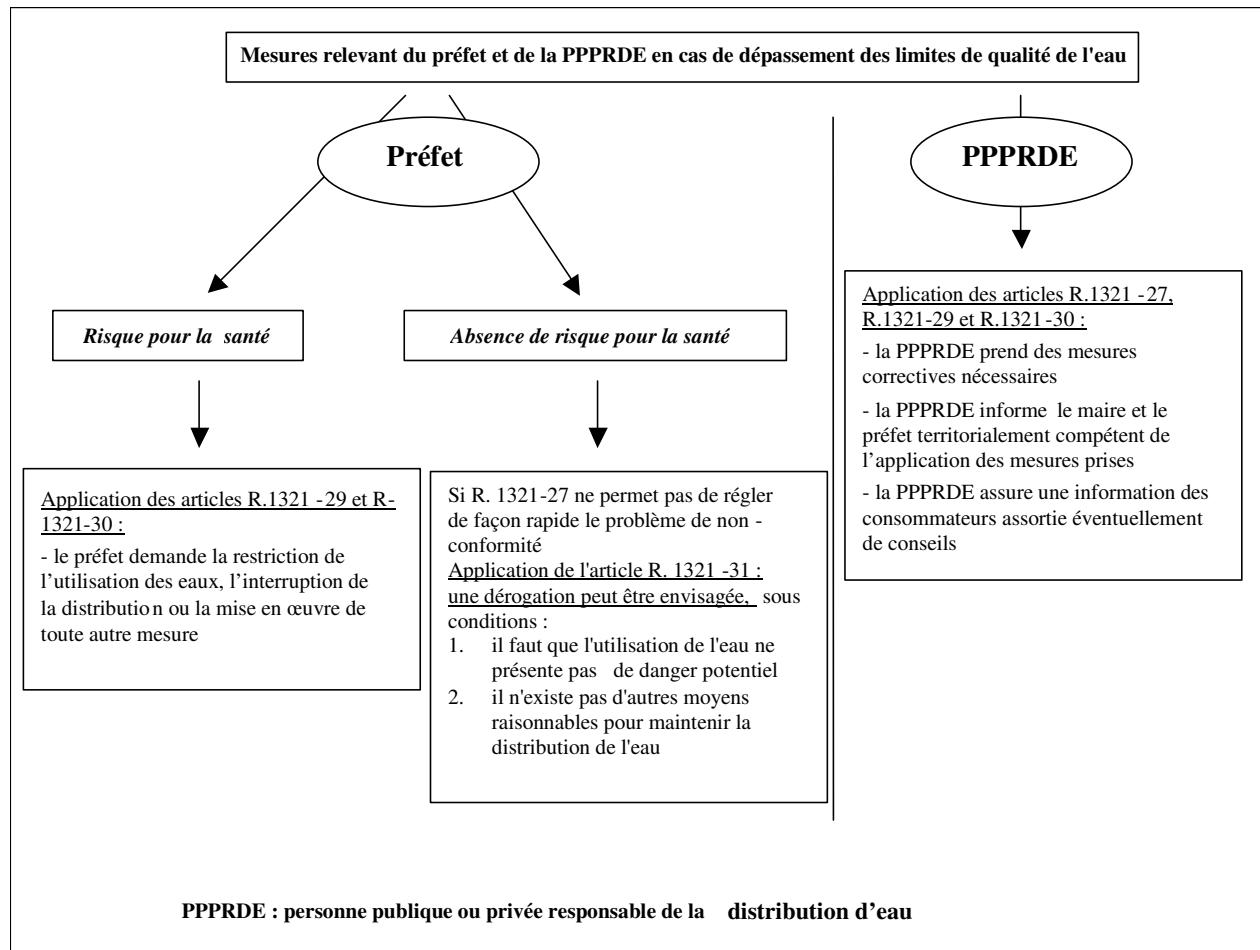


Figure 1 : Gestion des dépassements des limites de qualité de l'eau – Source : ministère chargé de la santé

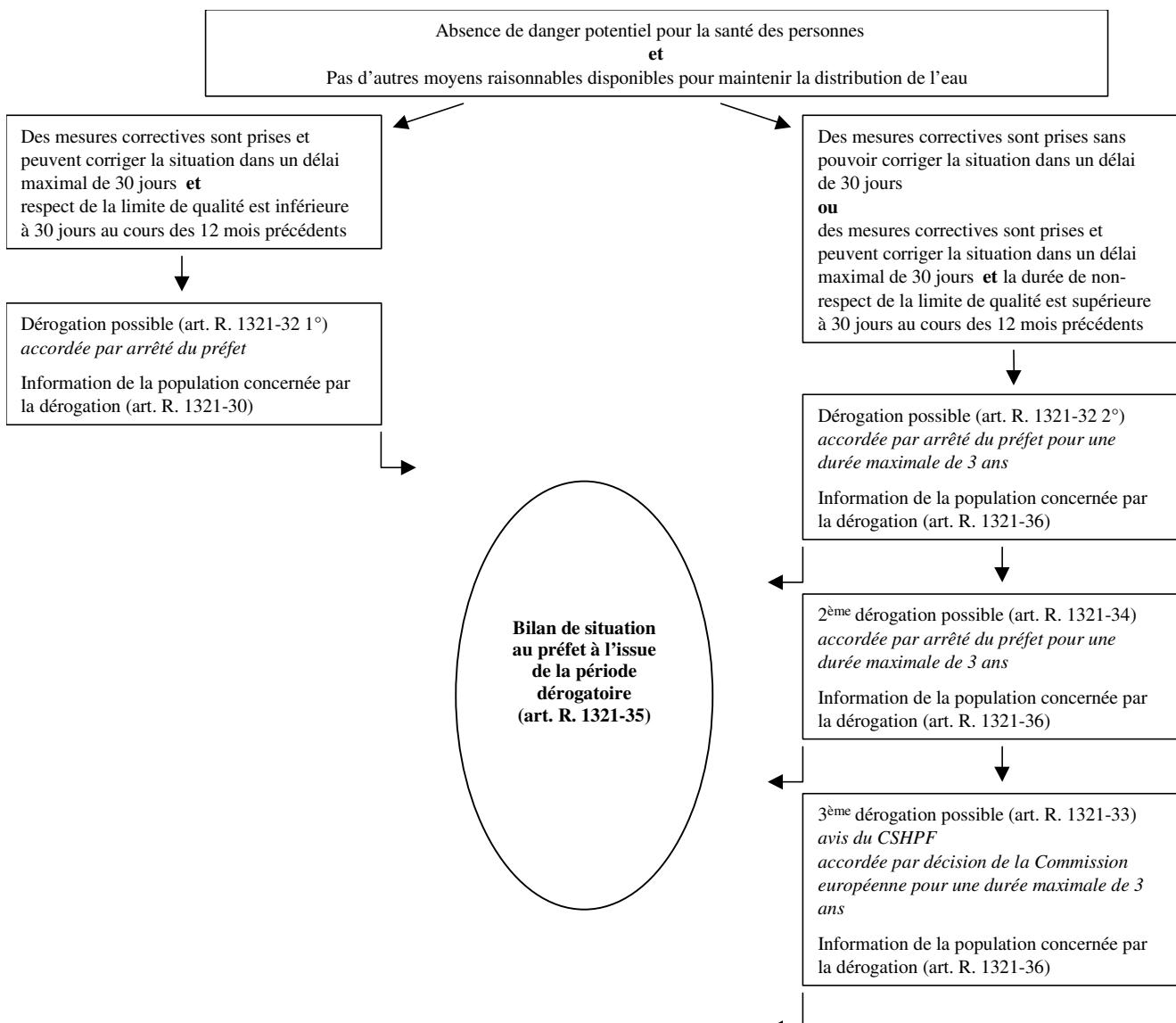
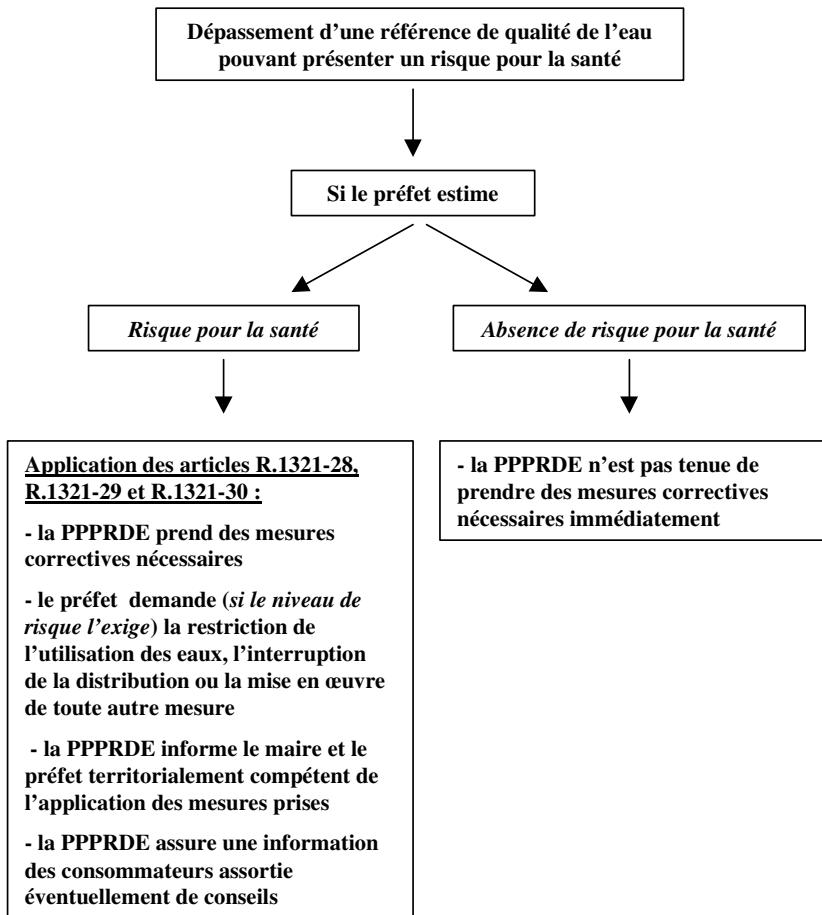


Figure 2 : Gestion des dérogations - Source : ministère chargé de la santé



PPPRDE : personne publique ou privée responsable de la distribution d'eau

Figure 3 : Gestion des dépassements de références de qualité pouvant présenter un risque pour la santé -
Source : ministère chargé de la santé

2 Objet de la saisine

L'Afssa a été saisie (Saisine n° 2003-SA-0164) par le ministère chargé de la santé, le 17 avril 2003 pour "évaluer les risques sanitaires liés aux situations de non-conformité de la qualité des eaux destinées à la consommation humaine". La lettre de saisine de la DGS est reproduite en annexe II.

Le ministère chargé de la santé souhaite que l'Afssa détermine les valeurs qui pourraient être retenues et les niveaux de risque associés pour les situations suivantes :

- pour les paramètres faisant l'objet de limites de qualité (annexe 13-1-I du code de la santé publique) :
 1. le seuil au-delà duquel une restriction de l'usage de l'eau, voire une interruption de sa distribution doit être mise en œuvre (art. R. 1321-29) ;
 2. le seuil en-dessous duquel une dérogation peut être octroyée pour une durée de moins de trente jours sur une année (art. R. 1321-32 1°) ;
 3. le seuil en-dessous duquel une dérogation peut être octroyée pour une période allant jusqu'à 3 ans (art. R. 1321-32 2°) éventuellement renouvelable.
- pour les paramètres faisant l'objet de références de qualité (annexe 13-1-II du code de la santé publique) :
 1. le seuil au-delà duquel la présence d'une substance dans l'eau de consommation humaine entraîne un risque pour la santé des consommateurs nécessitant la mise en œuvre de mesures correctives immédiates (modification du traitement, mélange d'eau...) (art. R. 1321-28) ;
 2. le seuil au-delà duquel une restriction de l'usage de l'eau, voire une interruption de sa distribution doit être mise en œuvre (art. R. 1321-29) .

Le ministère chargé de la santé précise dans la saisine (annexe II) 20 paramètres faisant l'objet d'une limite de qualité et 6 paramètres faisant l'objet d'une référence de qualité qui doivent être étudiés en priorité.

3 Etat de la situation des dépassements des limites et références de qualité

3.1 Origine des substances présentes dans l'eau

Différentes origines peuvent expliquer la présence dans l'eau de substances indésirables ou de substances à des teneurs inhabituelles :

- la nature géologique de la zone où se situent des ressources destinées à la production d'eau de boisson,
- certaines activités exercées sur le bassin versant (activités agricoles, activités industrielles, zones urbanisées...),
- certaines étapes de la chaîne de traitement des eaux destinées à la consommation humaine peuvent être à l'origine de la présence dans l'eau :
 - de substances utilisées lors des étapes de traitement physico-chimiques,
 - de sous-produits de désinfection,
- des interactions entre l'eau et les matériaux constitutifs du réseau de distribution,
- les situations exceptionnelles (météorologiques) ou accidentelles aux différentes étapes de la production de l'eau (de la ressource au point d'usage).

Un tableau reporté en annexe III présente les origines les plus probables des substances faisant l'objet de limites ou références de qualité dans le code de la santé publique.

Le code de la santé publique spécifie que le constat du dépassement des limites ou références de qualité doit conduire à la mise en place d'une enquête visant à identifier l'origine de la présence dans les eaux de cette substance et que des mesures correctives doivent être mises en œuvre le plus rapidement possible.

Les moyens de gestion pour remédier à la situation de dépassement seront adaptés en fonction de l'origine de la contamination, de la localisation (entre le point de captage et le point d'usage) et des procédés de traitement⁴ pouvant être mis en œuvre.

3.2 Données relatives à la qualité des eaux distribuées en France

Des informations relatives à la qualité des eaux distribuées en France ont été extraites de la base nationale de données SISE-Eaux (Système d'Information en Santé-Environnement sur les Eaux) du ministère chargé de la santé. Cette base rassemble les données du contrôle sanitaire des eaux d'alimentation effectué par chaque direction départementale des affaires sanitaires et sociales. Chaque année, plus de 300 000 prélèvements d'eau sont réalisés à ce titre, ce qui représente plus de quatre millions de résultats analytiques.

3.2.1. Organisation de l'alimentation en eau en France

La quasi-totalité de la population française est desservie par un réseau public de distribution. Ces réseaux sont alimentés par environ 29 300 captages dont près de 27 900 (95%) captages en eau souterraine et 1 400 prises d'eau superficielle. Toutefois, en quantité, les eaux souterraines ne représentent environ que 64 % de la production.

L'eau est distribuée par 26 845 « unités de distribution publique (UDI) ». Une unité de distribution correspond à un réseau géré et exploité par une même structure et délivrant une eau de même qualité. Le nombre d'unités de distribution varie d'un département à l'autre, de 7 UDI à 875 UDI. Plus de 60 % des unités de distribution desservent moins de 500 habitants alors qu'environ 2100 UDI desservant plus de 5000 habitants alimentent au total près de 70 % de la population française. (Source : ministère chargé de la santé, 2004)

3.2.2. Nature des informations transmises dans le cadre de la saisine

Les informations collectées ont été analysées avec l'objectif d'apporter au groupe de travail des éléments d'appréciation utiles et non pas d'établir un bilan exhaustif de la qualité de l'eau distribuée en France.

Les informations transmises par le ministère chargé de la santé concernent les analyses réalisées à la sortie des installations de production et au niveau des UDI pour les années 1999 à 2002. Pour chaque paramètre étudié et pour chaque UDI ont été répertoriés :

- la population desservie par l'UDI ;
- le nombre total d'analyses réalisées en distribution et / ou à la sortie des installations de production ;
- le nombre et le pourcentage d'analyses non-conformes ;
- la moyenne et le maximum des concentrations mesurées par UDI ;
- la moyenne des résultats d'analyses non-conformes (concentration supérieure à la limite de qualité) ;
- la valeur du 95^{ème} percentile et du 50^{ème} percentile de l'ensemble des analyses non-conformes.

⁴ l'article R* 1321-48 du Code de la santé publique précise que l'utilisation de produits et procédés de traitement est soumise à autorisation du ministre chargé de la santé.

3.2.3.Traitement des données transmises

L'exploitation des informations fournies par le ministère chargé de la santé ont permis :

- d'estimer le nombre d'UDI pour lesquelles des données étaient disponibles et une estimation de la population desservie par ces UDI ;
- d'estimer le nombre d'UDI pour lesquelles au moins un résultat non-conforme a été enregistré et la population concernée ;

Par ailleurs, un recensement des unités de distribution pour lesquelles un dépassement des limites ou références de qualité pour plusieurs substances a été observé et une identification des substances concernées sont en cours de réalisation au niveau de l'Afssa, à partir des données de la base SISE-Eaux.

3.2.4. Représentativité des données

Dorénavant, les modalités de réalisation du programme d'analyses effectué dans le cadre du contrôle sanitaire sont fixées par le code de la santé publique. Pour la période considérée (1999-2002), ces modalités étaient fixées par le décret n° 89-3 du 3 janvier 1989⁵ relatif à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Néanmoins la représentativité des données disponibles présentes des limites pour diverses raisons :

- Le programme d'analyses est fonction de l'importance de la population desservie, mais il peut être également adapté en fonction du contexte local. Ainsi, lorsque l'eau distribuée n'est pas conforme aux exigences de qualité, ce contrôle peut être renforcé. A l'inverse, pour certaines substances dont l'absence au niveau de la ressource garantit leur absence dans l'eau distribuée, la fréquence de contrôle au niveau de la distribution peut alors être diminuée.

Ainsi certains paramètres n'ont pas fait l'objet d'analyses dans certaines UDI au cours de la période considérée.

- Pour chaque UDI, les analyses réalisées en distribution et à la sortie des installations de production ont été prises en compte. Il est possible que pour certaines UDI, les résultats d'analyses ne soient pas exactement représentatifs de la qualité de l'eau réellement consommée compte tenu de la complexité des modes de distribution (mélange d'eau, interconnexion,...).

A titre d'exemple, cette situation peut se rencontrer dans le cas d'une UDI dont l'eau distribuée provient d'un mélange en réseau d'eaux produites par deux installations de traitement différentes, l'une produisant une eau conforme et l'autre délivrant une eau non conforme, le mélange d'eau étant conforme aux exigences de qualité. De ce fait l'UDI conforme, sera qualifiée de non conforme, ce qui tend à surestimer le nombre d'UDI non conformes.

- Les données de la base SISE-Eaux permettent d'apprécier la qualité de l'eau de distribution publique : les prélèvements sont réalisés soit en sortie d'unité de traitement, soit en un point du réseau public. Avant l'entrée en vigueur de la nouvelle réglementation, le contrôle sanitaire n'avait pas pour objectif de mettre en évidence les non-conformités liées à la dégradation de la qualité de l'eau dans les réseaux intérieurs. Ces éventuelles non-conformités ne sont donc pas enregistrées dans cette base. Dorénavant les analyses sont réalisées au point d'usage pour certains paramètres dont la présence est susceptible d'évoluer dans le réseau de distribution.

⁵ Décret n° 89-3 du 3 janvier 1989 relatif à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles, JORF du 04 janvier 1989

3.3 Interprétation des résultats analytiques

Les caractéristiques de performance (justesse, fidélité, limite de quantification et de détection⁶), que doivent respecter les méthodes d'analyse des échantillons d'eau pour les substances chimiques citées dans les annexes 13-1-I-B. et 13-1-II-A. et B. du code de la santé publique sont précisées dans l'arrêté du 17 septembre 2003⁷.

L'incertitude analytique (Cf. annexe IV) est liée :

- au niveau de concentration des éléments dans l'eau,
- à la méthode d'analyse mise en œuvre,
- à la nature de l'élément et à sa stabilité au cours du temps.

Pour chaque résultat analytique, se pose la question de la prise en compte de l'incertitude analytique, notamment celle de la valeur à partir de laquelle le dépassement peut être considéré comme effectif.

De plus, des fluctuations d'échantillonnage peuvent apparaître, liées à la stabilité du paramètre dans la masse d'eau et au cours du temps.

Les modalités de prise en compte de l'incertitude analytique et de l'incertitude liée aux fluctuations d'échantillonnage dans le cadre de la gestion des situations de non conformité des eaux ont été abordées par le groupe de travail et certaines propositions ont pu être discutées. Le traitement de cette problématique reste cependant relativement complexe à mettre en œuvre sur le terrain et nécessite une réflexion plus approfondie.

⁶ **Justesse** : la justesse mesure l'erreur systématique. Elle représente la différence entre la valeur moyenne d'un grand nombre de mesures répétées et la valeur exacte.

Fidélité : la fidélité mesure l'erreur aléatoire. Elle est exprimée en général à partir de l'écart type (à l'intérieur d'un lot et entre les lots) de l'éventail des résultats sur la moyenne. Une fidélité acceptable est égale à deux fois l'écart type relatif.

Limite de quantification : elle est la plus petite valeur à partir de laquelle il existe un résultat de mesure avec une fidélité suffisante. Elle doit être calculée selon le paragraphe 5.1.3.3 de la norme française XP T 90-210 de décembre 1999.

Limite de détection : elle est soit trois fois l'écart type à l'intérieur du lot d'un échantillon naturel contenant une concentration peu élevée du paramètre, soit cinq fois l'écart type à l'intérieur du lot d'un échantillon vierge.

⁷ Arrêté du 17 septembre 2003 relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance, NOR : SANP0323688A, JORF du 7 novembre 2003, p. 19027 à 19033

Évaluation des risques

Avant de présenter la démarche adoptée pour permettre de déterminer une concentration dans l'eau (supérieure à la valeur réglementaire) qui ne présenterait aucun risque pour la santé d'une personne qui consommerait cette eau pendant une durée limitée, il convient de rappeler le mode de construction des valeurs guide par l'Organisation mondiale de la santé.

1. Construction des valeurs guides pour les substances chimiques

L'approche diffère selon l'existence ou non d'un seuil d'apparition de l'effet indésirable induit par la substance considérée.

- On parle de composé à effet déterministe lorsqu'il est possible de définir une dose seuil en deçà de laquelle aucun effet biologique néfaste n'est observé. Au-delà de ce seuil, l'intensité de l'effet augmente en fonction de la dose administrée.
- En revanche, pour certains composés, on considère qu'il n'est pas possible, *a priori*, de définir un seuil sans effet. L'effet est alors dit probabiliste ou stochastique, ce qui est le cas pour les substances cancérogènes génotoxiques.

L'OMS définit la valeur guide (VG) comme une estimation de la concentration d'une substance dans l'eau de boisson qui ne présente aucun risque pour la santé d'une personne qui consommerait cette eau pendant toute sa vie. Elle est exprimée en mg/L.

Le point de départ de la fixation d'une valeur guide est la valeur toxicologique de référence du paramètre. Les indices toxicologiques ou valeurs toxicologiques de référence (VTR) proposés par différentes instances (OMS, US EPA, ATSDR, RIVM,...) sont généralement spécifiques d'un effet critique⁸ déterminé, d'une voie d'administration et d'une durée d'exposition.

Certaines valeurs guides sont définies sur la base d'autres considérations notamment selon des critères d'acceptabilité exposés dans le point 1.3.

1.1 Effets toxiques à seuil

1.1.1 Elaboration de la valeur toxicologique de référence

En cas d'exposition par voie orale, la valeur toxicologique de référence est définie comme étant l'estimation de la quantité de substance à laquelle un individu peut être théoriquement exposé pendant une durée déterminée sans qu'apparaissent des effets nuisibles sur sa santé. En fonction de l'instance considérée et bien qu'étant de nature similaire, différents termes sont utilisés pour les désigner :

- Reference doses (RfD) pour l'US EPA,
- Minimal risk levels (MRL) pour l'ATSDR,
- Tolerable Daily Intake (TDI) ou Dose Journalière Tolérable (DJT), pour l'OMS, le RIVM ou Santé Canada.

La VTR est exprimée en masse de substance par kilogramme de poids corporel et par jour (mg/kg p.c./j).

Généralement, cette VTR est obtenue à partir d'études à long terme chez l'animal (plus rarement à partir d'études épidémiologiques chez l'Homme), au cours desquelles on détermine la dose critique (DMSENO⁹, DMENO¹⁰, BMD¹¹). Cette valeur est ensuite divisée par des facteurs d'incertitude pour obtenir un niveau de sécurité acceptable pour l'Homme. Ces facteurs d'incertitude tiennent compte des variabilités entre les espèces, entre les individus, et des incertitudes liées aux protocoles expérimentaux.

⁸ *l'effet critique est le premier effet adverse qui survient lorsqu'on accroît la dose, et jugé pertinent chez l'Homme pour l'élaboration de la VTR (Invs, 2002)*

⁹ Dose Maximale Sans Effet Nocif Observable (ou NOAEL : No Observed Adverse Effect Level)

¹⁰ Dose Minimale entraînant un Effet Nocif Observable (ou LOAEL : Low Observed Adverse Effect Level)

¹¹ Benchmark dose

VTR = Dose critique / Facteurs d'incertitude

Il est important de souligner que cette VTR ne représente pas un seuil de toxicité mais un niveau d'exposition jugé admissible car ne conduisant pas à la manifestation d'un effet jugé indésirable.

L'évaluation de la « benchmark dose » (ou BMD)¹² est une méthode de construction alternative des VTR préconisée par l'US EPA qui permet de s'affranchir de la variabilité inhérente aux expérimentations animales lors de l'utilisation d'une NOAEL comme dose critique. Elle est moins dépendantes des doses expérimentales choisies et permet une meilleure prise en compte des petits effectifs. (Crump, 1984)

1.1.2 Fixation de la valeur guide de l'OMS

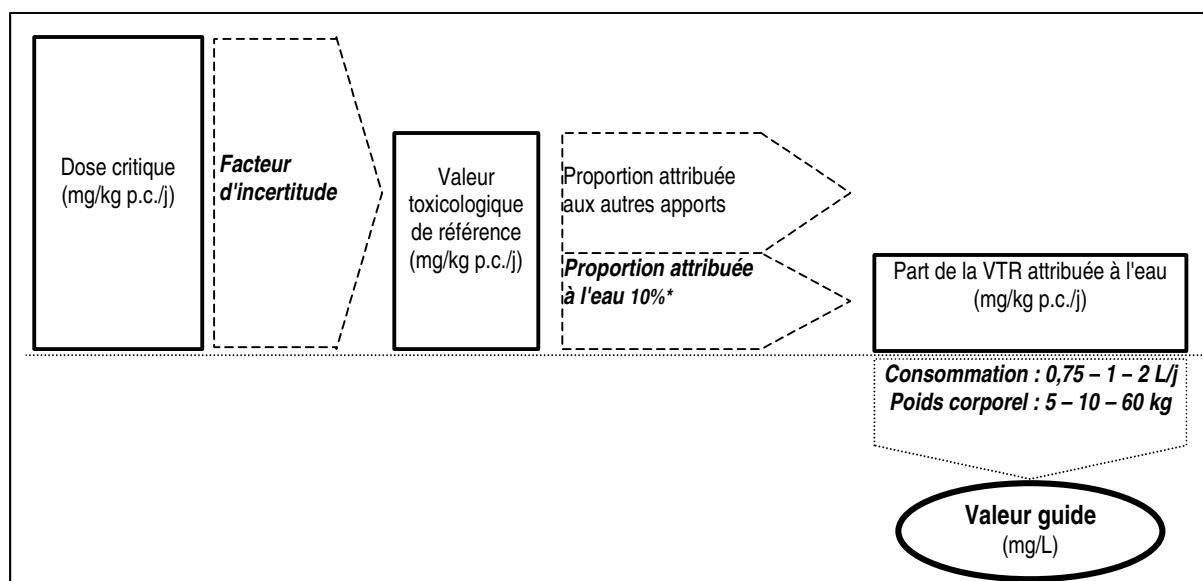
Pour les substances avec effets toxiques à seuil, la valeur guide pour l'eau est calculée en tenant compte du poids corporel et de la consommation en eau de la population cible :

$$VG = \frac{DJT \times p.c. \times P}{C}$$

où :

- « p.c. » est le poids corporel. Les valeurs de références retenues par l'OMS sont : 60 kg pour un adulte¹³, 10 kg pour un enfant, 5 kg pour un nourrisson,
- « C » est la consommation journalière d'eau de boisson. Les valeurs de références retenues par l'OMS sont : 2 litres pour un adulte¹⁴, 1 litre pour un enfant, 0,75 litre pour un nourrisson,
- « P » est la proportion de la DJT attribuée à l'eau de boisson, car celle-ci n'est pas habituellement la seule source d'exposition pour l'Homme, si bien que seule une part de la DJT, est attribuée aux apports hydriques.

Cette approche donne l'assurance que la somme de toutes les sources d'apport ne dépasse pas la DJT.



* une proportion par défaut de 10% a été attribuée par l'OMS, toutefois, elle peut varier en fonction des substances de 1 % (pour le DDT) à 100% (pour le chlore).

Figure 4 : Démarche de construction des valeurs guides suivie par l'OMS pour les substances ayant des effets toxiques à seuil.

¹² L'objectif de cette méthode est de déterminer, à partir d'un ajustement statistique de la totalité des données d'observation, la limite inférieure de l'intervalle de confiance à 95 % de la dose produisant un effet critique avec une augmentation de la fréquence fixée le plus souvent à 5 ou 10 %. C'est cette valeur qui sert de point de départ (dose critique) à l'application des facteurs de sécurité précédemment évoqués en vue de l'établissement de la VTR. (Crump, 1984)

¹³ certains organismes, tels que l'US-EPA, retiennent, pour l'adulte, un poids de référence de 70 kg.

¹⁴ certains organismes, tels que l'US-EPA ou Health Canada, retiennent, pour l'adulte, une consommation de 1,5 litres par jour.

L'OMS attribue généralement une proportion de 10 % de la DJT à l'eau de boisson, tout en précisant qu'"il est toutefois admis que l'importance relative des différentes voies d'exposition peut varier selon les circonstances locales. Il faut donc souligner que les valeurs guides établies ne s'appliquent qu'à un scénario d'exposition classique ou sont fondées sur des valeurs par défaut qui peuvent ne pas être applicables partout. Dans des régions où l'on dispose de données pertinentes sur l'exposition, les autorités sont invitées à établir des valeurs guides spécifiquement adaptées aux circonstances et aux conditions locales. Par exemple, dans les régions où l'on sait que l'ingestion de contaminants particuliers résulte beaucoup plus de la consommation d'eau que des autres sources d'exposition (comme l'air et les aliments), il peut être indiqué d'attribuer une plus grande proportion de la DJT à l'eau de boisson, de façon à obtenir une valeur guide qui reflète mieux les conditions locales. En outre, lorsque les valeurs guides sont dépassées, il faut s'efforcer d'évaluer et de réduire autant que possible la contribution des autres sources". (OMS, 1994)

Lors de l'élaboration des valeurs guides, l'OMS s'est généralement basée sur une consommation quotidienne de 2 litres pour une personne de 60 kg. Lorsque les données toxicologiques et/ou épidémiologiques mettent en avant une susceptibilité particulière des nourrissons et des jeunes enfants, les valeurs guides ont été établies en considérant un individu de 10 kg consommant un litre d'eau par jour ou un individu de 5 kg consommant 0,75 litre d'eau par jour (OMS, 1994).

1.2 Effets toxiques sans seuil

Les effets toxiques sans seuil correspondent aux effets génotoxiques, mutagènes et/ou cancérogènes¹⁵. "L'hypothèse majeure est qu'il n'y a pas de seuil de toxicité ; autrement dit, quelle que soit l'intensité de l'exposition, une probabilité de survenue de la pathologie y est toujours associée." (Invs, 2002)

Ceci se traduit par un excès de risque, c'est-à-dire une augmentation de la probabilité de survenue de l'effet comparativement à la situation, où il n'y aurait pas eu d'exposition à la substance.

1.2.1 Elaboration de la valeur toxicologique de référence

La valeur toxicologique de référence de ces substances peut être définie comme la dose correspondant à la probabilité supplémentaire, par rapport à un sujet non exposé, qu'un individu développe un cancer s'il est exposé pendant sa vie entière à une unité de dose de la substance cancérogène.

Pour les substances considérées comme n'ayant pas de seuil d'effet, la démarche utilisée est fondée sur :

- la détermination d'un équivalent de dose pour l'Homme,
- la modélisation des données expérimentales,
- l'extrapolation à de faibles doses des effets observés expérimentalement chez l'animal à doses élevées.

Au cours du temps, différents modèles statistiques ou mécanistiques ont été préconisés, tentant de prendre en compte au mieux les connaissances acquises sur la biologie de la cancérogenèse (Invs, 2002).

Concernant les modèles mécanistiques, développés à partir d'hypothèses sur le mécanisme d'action de la cancérogenèse :

- Jusqu'à une période récente, l'extrapolation vers les faibles doses d'exposition reposait sur l'utilisation d'un modèle multi-étapes linéarisé. Il tire son origine de la théorie multi-étapes de

¹⁵ L'évaluation de la cancérogénicité potentielle des substances chimiques se fonde généralement sur des études à long terme chez l'animal, ou parfois sur des données sur la cancérogénicité chez l'homme. Compte tenu des données disponibles, le CIRC classe les substances chimiques en quatre groupes selon le risque cancérogène qu'elles présentent (OMS, 1994). L'US-EPA propose aussi une classification des substances chimiques suivant leur potentiel cancérogène. Ces classifications sont récapitulées en annexe V (InVs, 2002).

Armitage et Doll qui mentionnent qu'une cellule doit passer séquentiellement par k étapes avant de devenir cancéreuse. Chaque étape peut être assimilée à une fonction linéaire de la dose, chacune étant indépendante de l'autre, mais nécessaire à l'expression de la tumeur.

- Depuis 1996, l'EPA recommande l'utilisation du modèle MVK (Moolgavkar-Venzon-Knudson) parfois appelé modèle d'expansion clonale à deux étapes en raison d'une meilleure adéquation aux connaissances actuelles des mécanismes de cancérogenèse et de l'intégration possible des données en fonction du temps (modèle « time-to-tumor ») (US EPA, 1999).

Une approche alternative est proposée par l'US EPA qui repose sur une extrapolation linéaire décrite initialement par Gaylor et Kodell (1980). (Gaylor et al., 1999)

Comme précédemment, en fonction de l'instance émettrice, différentes expressions de la VTR concernant les effets toxiques sans seuil peuvent être rencontrées :

- L'Oral slope factor (Sfo) élaboré par l'US EPA pour la voie orale,
- L'Excès de risque unitaire (ERU) utilisé par l'OMS,
- L'Excess lifetime Cancer Risk (CR) élaboré par le RIVM quelle que soit la voie d'exposition.

Pour ces trois organismes, cet indice est l'inverse d'une dose et s'exprime en $(\text{mg/kg p.c./j})^{-1}$

- La dose ou la concentration tumorigène (TD05 ou TC05) élaborée par Health Canada. Elle correspond à la dose totale (ou à la concentration) qui induit une augmentation de 5% de l'incidence des tumeurs attribuables à l'exposition à un composé génotoxique.

Dans le cas particulier de l'eau, l'US-EPA individualise également une VTR particulière dénommée "Drinking Water Unit Risk", exprimée comme l'inverse d'une concentration $(\mu\text{g/L})^{-1}$, qui permet un calcul direct du risque à partir de la concentration trouvée dans l'eau de boisson. Cette valeur est obtenue en multipliant "l'oral slope factor" par 70 kg (poids par défaut d'un adulte) et en divisant par 2 L (consommation d'eau par défaut). Elle ne peut donc être utilisée lors d'une évaluation des risques que si ces conditions sont respectées.

1.2.2 Fixation de la valeur guide de l'OMS

Dans le cas des substances considérées comme des toxiques avec effets sans seuil, la relation entre un niveau de risque préalablement fixé et la valeur guide correspondante repose sur une modélisation mathématique extrapolant les résultats épidémiologiques ou expérimentaux vers les faibles doses.

D'une manière générale ces valeurs guides sont présentées comme étant la concentration dans l'eau de boisson associée à un risque d'excès de cancer de 10^{-5} pour la vie entière¹⁶ (un cas de cancer supplémentaire pour une population de 100 000 personnes qui consommeraient pendant 70 ans une eau de boisson contenant la substance en question à une concentration égale à la valeur guide). Il convient de souligner que la directive 98/83/CE relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine retient, pour la plupart des substances, un risque d'excès de cancer de 10^{-6} .

Pour déterminer la valeur guide, l'OMS fait l'hypothèse d'une consommation quotidienne en eau de 2 litres. On peut noter que dans ce cas la détermination de la valeur guide ne tient pas compte d'éventuels autres apports.

¹⁶ Dans le cadre de la révision des directives de qualité pour l'eau de boisson par l'Organisation mondiale de la santé, cette instance propose une gamme de concentrations dans l'eau de boisson qui correspondent à un risque additionnel de cancer de 10^{-4} , 10^{-5} , et 10^{-6} (http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines3rd/en/)

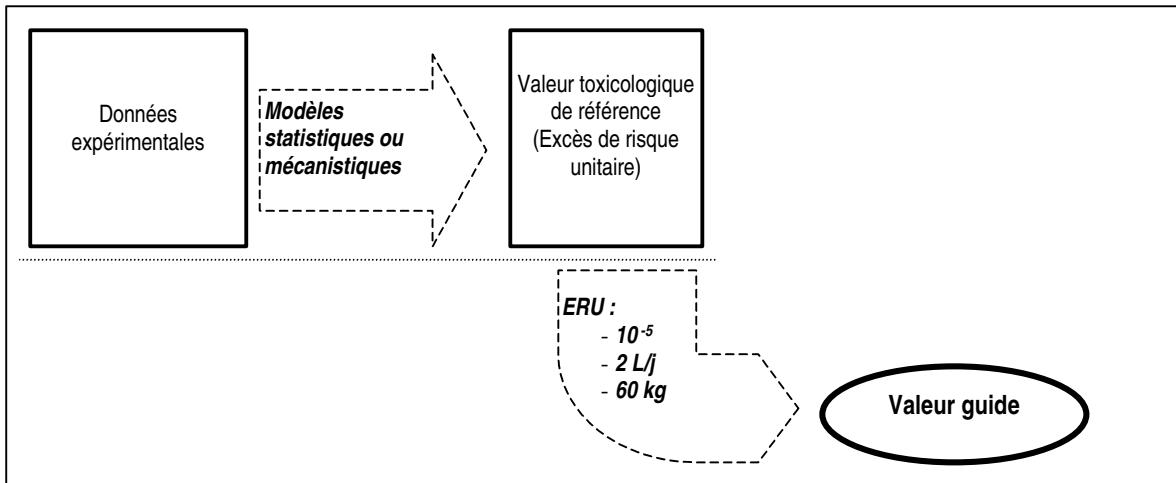


Figure 5 : Démarche de construction des valeurs guides suivie par l'OMS pour les substances ayant des effets toxiques sans seuil.

1.3 Critères d'acceptabilité

De nombreux critères influent sur l'acceptabilité de l'eau de boisson par le consommateur. Certaines substances pour lesquelles des valeurs guides ont été établies par l'OMS sur la base de données sanitaires peuvent modifier le goût et l'odeur de l'eau à des concentrations inférieures à cette valeur.

Ainsi, l'Organisation mondiale de la santé propose des valeurs guides spécifiques pour les substances qui influent sur l'acceptabilité de l'eau par les usagers sans pour autant avoir une incidence directe sur la santé. (OMS, 1994)

2. Présentation de la démarche adoptée

Tout d'abord, il convient que l'Organisation mondiale de la santé, dans ses directives relatives à la qualité de l'eau de boisson (OMS, 1994), spécifie que "des dépassements de courte durée des valeurs guides ne signifient pas nécessairement que l'eau est impropre à la consommation. L'ampleur et la durée des écarts qui peuvent être considérés comme sans effet sur la santé publique dépendent de la substance en cause."

La présente partie expose la méthodologie retenue par le groupe de travail pour établir des recommandations sur les niveaux de dépassement des limites ou références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine qui soient acceptables pendant des durées limitées.

Différentes approches sont successivement décrites en distinguant le cas :

- Des substances présentant un seuil d'effet toxique,
- Des substances potentiellement cancérogènes,
- Des mélanges de substances,
- Des pesticides,
- De certains paramètres faisant l'objet de références de qualité,

Ces approches sont appliquées aux substances chimiques qui font l'objet de références ou de limites de qualité dans le code de la santé publique¹⁷. Une fiche, suivie de recommandations, est établie pour chaque paramètre.

En outre, le groupe de travail s'est aussi intéressé aux démarches proposées par d'autres organismes pour définir des niveaux admissibles en cas de dépassement des valeurs paramétriques, notamment le programme "Health Advisory" de l'US EPA (Donohue J.M. et al., 2002 ; US-EPA, 1989 et 2002) et la démarche proposée par l'Allemagne.

La démarche retenue a été présentée aux Comités d'experts spécialisés "Eaux" et "Résidus et contaminants chimiques et physiques".

2.1 Substances chimiques avec effets toxiques à seuil

A partir du mode de calcul de la valeur guide,

$$VG = \frac{DJT \times p.c. \times P}{C}$$

tout en respectant le niveau retenu pour la valeur toxicologique de référence, il est possible de s'interroger, comme l'invite d'ailleurs l'OMS, sur les valeurs par défaut au regard de la situation française. En effet les valeurs guides étant établies par l'OMS sur la base d'un scénario d'exposition classique, il est intéressant de le comparer à un scénario d'exposition plus réaliste fondé sur les données nationales, lorsqu'elles existent, concernant :

- la consommation d'eau de boisson¹⁸,
- la part de la VTR attribuable à l'eau de boisson compte tenu notamment du niveau estimé des apports alimentaires (généralement 10% attribués à l'eau).

La démarche suivie vise donc à rechercher un éventuel "crédit toxicologique disponible" tout en respectant la valeur toxicologique de référence retenue par l'OMS.

¹⁷ La démarche proposée pour le dépassement des références de qualité pour les indicateurs de radioactivité sera présentée dans la fiche spécifique à ces substances.

¹⁸ Si les valeurs retenues par l'OMS sur-estiment les données de consommation d'eau nationales, une même proportion de crédit pourrait logiquement être appliquée pour chaque substance.

2.1.1 Données de consommation d'eau

Le groupe de travail s'est intéressé aux données de consommation d'eau du réseau public de distribution qui peut être ingérée sous différentes formes :

- eau froide (pour la boisson),
- eau chauffée (pour la préparation du café, du thé,...),
- eau incorporée aux aliments lors de la préparation et de la cuisson (du riz, des pâtes, des soupes...).

Les données de consommation ont été fournies par l'Observatoire des consommations alimentaires (Afssa, 2003). Ces données issues des enquêtes INCA 1999 et Sofres 1997 sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1: Récapitulatif des consommations d'eau du réseau public de distribution chauffée et non chauffée pour différentes classes d'âge Source : Enquêtes INCA 1999 et Sofres 1997 – Traitement OCA (Afssa, 2003)

| Population | Source | Ensemble de la population | | Taux de consommateurs (%) | Seuls consommateurs d'eau du réseau public | |
|-----------------------|-------------|---------------------------|--------------------------------|---------------------------|--|--------------------------------|
| | | Moyenne (ml/j) | 95 ^{ème} perc. (ml/j) | | Moyenne (ml/j) | 95 ^{ème} perc. (ml/j) |
| Adulte (> 15 ans) | INCA 1999 | 539.7 | 1371.4 | 96.3 | 560.2 | 1377.1 |
| Enfants de 3 à 14 ans | INCA 1999 | 278.9 | 761.4 | 84.2 | 331.3 | 807.1 |
| Enfants de 3 à 4 ans | INCA 1999 | 203.5 | 609.6 | 75.3 | 270.3 | 627.1 |
| Enfants de 9 à 11 ans | INCA 1999 | 284.8 | 718.6 | 87.0 | 327.5 | 727.1 |
| Nourrissons < 30 mois | SOFRES 1997 | 96.5 | 520.0 | 40.4 | 238.6 | 693.0 |

Guide de lecture : les adultes consomment en moyenne 539,7 ml d'eau du robinet par jour. Les 5% plus forts consommateurs consomment plus de 1371,4 ml/jour. Sur une semaine de consommation, 96,3 % de la population a consommé de l'eau du robinet : pour les seuls consommateurs, la consommation moyenne s'établit à 560,2 ml/jour.

- L'enquête INCA 1999¹⁹ (enquête individuelle et nationale sur les consommations alimentaires) a été réalisée auprès de 3003 sujets représentatifs de la population française.

Dans cette enquête, l'eau non chauffée est représentée par l'eau du robinet directement consommée, l'eau chauffée correspond à l'eau du robinet consommée sous forme de thé ou de café. L'eau incorporée aux aliments n'est pas prise en compte et cet apport peut représenter 170 à 280 ml par jour (Meyer et al., 1999)

- L'enquête réalisée par la Sofres en 1997²⁰ pour le compte du Syndicat Français des ALiments de l'enfance et de la diététique (SFAED), concerne 658 enfants âgés de 1 à 30 mois.

¹⁹ L'enquête INCA 1999 (enquête individuelle et nationale sur les consommations alimentaires) a été réalisée par le CREDOC en 1998-99 (CREDOC-AFSSA-DGAL, 2000). Les données de consommation alimentaire ont été obtenues à partir de carnets de consommation, renseignés sur une période de 7 jours consécutifs, l'identification des aliments et des portions étant facilitée par un cahier photographique. L'enquête a été réalisée auprès de 3003 sujets (1985 individus âgés de plus de 15 ans et 1018 enfants âgés de 3 à 14 ans) représentatifs de la population française. La représentativité nationale a été assurée par stratification (âge, sexe, catégories socio-professionnelles individuelles et taille de la famille).

²⁰ Dans l'enquête Sofres 1997, l'échantillon étudié est constitué de 658 enfants âgés de 1 à 30 mois. L'échantillon est représentatif des familles françaises métropolitaines ayant des enfants de même âge du point de vue de la région, de la taille de la commune et de la catégorie socio-professionnelle du chef de famille. L'enquête a été réalisée sur le terrain au premier semestre de 1997, par la Sofres et le CHU de Dijon pour le syndicat Alliance 7. Les parents de l'enfant étudié ont noté durant 3 jours consécutifs toutes les prises alimentaires de leur enfant.

Cette enquête fait mention "d'eau ordinaire", appellation qui selon le SFAED qualifierait l'eau du robinet. Les données concernant la consommation d'eau chauffée ne sont pas disponibles.

Les covariables majeures de la consommation d'eau du robinet sont la consommation d'autres boissons, le poids, l'âge et la région d'appartenance. (*Beaudeau et al, 2003*)

Les fluctuations de la qualité de l'eau distribuée localement sont susceptibles de modifier le comportement des usagers (*Meyer et al, 1999 ; Gofti-Laroche et al., 2001*) et d'importantes variations régionales dans la consommation d'eau du robinet sont constatées au terme de l'étude INCA 1999. Le tableau 2 présente les disparités pouvant exister entre les régions où une forte consommation en eau est constatée (Sud Ouest et Sud Est) et les régions où celle-ci est plus faible (*Beaudeau et al, 2003*.)

Tableau 2 : Disparités régionales de la consommation en eau du robinet

| Consommation en L/jour | 4 – 14 ans | | 40 – 64 ans ²¹ | |
|------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | Région faible consommation | Région forte consommation | Région faible consommation | Région forte consommation |
| Percentile 50 | 0,20 L/jour | 0,31 L/jour | 0,42 L/jour | 0,61 L/jour |
| Percentile 95 | 0,78 L/jour | 1,06 L/jour | 1,30 L/jour | 1,69 L/jour |
| Percentile 99 | 1,21 L/jour | 1,57 L/jour | 1,89 L/jour | 2,38 L/jour |

Les données des enquêtes récentes sur les habitudes de consommation d'eau de distribution par la population française indiquent que les valeurs de consommation en eau retenues par défaut par l'OMS, sont proches de celles qui sont observées chez les forts consommateurs.

Il apparaît souhaitable, de retenir quelle que soit la catégorie d'âge concernée, les données de consommation d'eau de référence de l'OMS,

2.1.2 Part relative de l'eau par rapport aux autres sources d'apports

La détermination de la part de la VTR attribuable à l'eau de boisson par rapport aux autres voies d'exposition (alimentaire en particulier) nécessite une démarche spécifique pour chaque composé. Ainsi, des données visant à estimer l'exposition de la population à différentes sources ont été recherchées, en particulier celles liées à l'alimentation, les autres voies étant, sauf cas spécifique, plus minoritaires.

Ces données sont issues :

- d'étude de type TDS (Total Diet Studies), le plus souvent issues de campagne de prélèvements d'échantillons des denrées les plus consommées (études dites du panier de la ménagère) ou du régime dupliqué (repas-types servis dans diverses collectivités) ;
- de données de contamination de substances dans certains aliments ou boissons (thé, bière, vin, boissons diverses à l'exclusion de l'eau).

Les résultats d'études d'exposition réalisées en France ou dans d'autres pays ont également été prises en compte.

Le groupe de travail a tenu compte des estimations des apports par d'autres voies d'exposition, lorsque ces données sont disponibles.

²¹ Cette classe d'âge représente les plus forts consommateurs d'eaux de distribution chauffée et non chauffée de la classe d'âge 15 à ≥ 65 ans

2.1.3 Plan de travail pour les substances possédant un seuil d'effet toxique

Pour chaque substance chimique possédant un seuil d'effet toxique, visée par les annexes du code de la santé publique, la réflexion suivante a été conduite :

1. faire un point sur les dangers présentés par chaque substance et identifier la valeur toxicologique de référence (VTR) la plus pertinente,
2. estimer, dans la limite des données disponibles, les apports quotidiens par voie alimentaire de la population française ou, à défaut, européenne,
3. cumuler les apports par les aliments solides et les apports par l'eau de boisson pour différentes concentrations de cette substance dans l'eau (dans l'objectif d'identifier la part d'exposition pouvant être attribuée à l'eau),
4. comparer l'estimation des apports par l'eau et les aliments et éventuellement les apports par l'air, avec l'apport journalier tolérable déterminé à partir de la VTR retenue et du poids corporel de référence d'un individu.

Le groupe de travail retient généralement les critères de l'OMS qui se base sur une consommation quotidienne de 2 litres pour un individu de 60 kg. Cependant lorsque des données toxicologiques et/ou épidémiologiques mettent en avant une susceptibilité particulière des nourrissons ou des enfants, cette consommation a été réduite à 1 litre pour un enfant de 10 kg et à 0,75 litre pour un nourrisson de 5 kg.

En considérant la borne supérieure des apports par les aliments solides, la démarche adoptée consiste à identifier la part d'exposition pouvant être attribuée à l'eau ; tout en respectant l'apport journalier tolérable.

La démarche se veut protectrice par le choix des valeurs hautes de consommation d'eau et d'estimation des apports alimentaires.

Il est évident qu'elle ne peut pas être conduite complètement sans disposer de données suffisantes sur les apports alimentaires quotidiens.

2.2 Substances chimiques avec effets toxiques sans seuil

Les substances cancérogènes génotoxiques sont considérées comme agissant sans seuil et des niveaux d'exposition même très faibles sont associés à un excès de cancer.

Les valeurs guides proposées par l'Union Européenne et reprises dans le code de la santé publique correspondent, pour la plupart²², à la concentration dans l'eau de boisson associée à un risque additionnel de cancer vie entière de 10^{-6} (1 cas en excès pour 1 000 000 personnes exposées).

Dans la mesure où la consommation d'une eau présentant une concentration Co (= Limite de Qualité du code de la santé publique) d'une substance avec effets toxiques sans seuil est associée à un risque additionnel de cancer, il est possible, en utilisant l'excès de risque unitaire (ERU) de cette dernière d'estimer le surplus de risque additionnel de cancer vie entière d'une exposition à une eau avec une concentration ($n \times Co$) pendant 3 ans, 6 ans ou 9 ans.

Afin de prendre en compte une éventuelle susceptibilité particulière des nouveaux nés et des jeunes enfants, l'US-EPA (US EPA, 2003) propose d'appliquer un facteur majorant de 10 pour la période de vie allant de la naissance à 2 ans et un facteur majorant de 3 pour la période de 2 à 15 ans

L'approche proposée permet de quantifier la part d'excès de risque de cancer associée à l'exposition pendant un temps donné à une concentration supérieure à la limite de qualité ($n \times Co$).

Le tableau 3 indique pour les substances cancérogènes génotoxiques le facteur multiplicatif de risque de cancer lié à une situation de non conformité durant 3, 6 et 9 ans par rapport au risque estimé lorsque la mise en conformité est immédiate. Les calculs sont réalisés en considérant le cas le plus défavorable d'une exposition dès le plus jeune âge et en appliquant les facteurs majorant proposés par l'US-EPA pour les nouveaux nés et les jeunes enfants.

Tableau 3 : Estimation du facteur multiplicatif de risque lié à un dépassement d'une limite de qualité dans l'eau pendant une période donnée.

| Niveau du dépassement de la valeur guide | Conformité après 3 ans | Conformité après 6 ans | Conformité après 9 ans |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|
| 1,5 x | 1,2 | 1,25 | 1,3 |
| 2 x | 1,4 | 1,50 | 1,6 |
| 2,5 x | 1,6 | 1,75 | 1,9 |
| 3 x | 1,8 | 2 | 2,2 |
| 4 x | 2,15 | 2,5 | 2,8 |
| 5 x | 2,55 | 3 | 3,4 |

Guide de lecture : si la concentration de l'eau est de 5 fois la valeur guide (par exemple 50 µg/L pour une valeur guide de 10 µg/L) et si la mise en conformité survient après 6 ans, l'excès de risque de cancer estimé sur la zone desservie par l'UDI est 3 fois plus important que celui attendu si la mise en conformité avait été immédiate.

²² Ce n'est pas le cas pour l'arsenic, le Benzo[a]pyrène et le Bromodichlorométhane.

2.3 Dépassement de la limite ou de la référence de qualité pour plusieurs substances

L'OMS dans ses directives (OMS, 1994) précise que "les contaminants des sources d'eau de boisson sont accompagnés de nombreux autres constituants inorganiques et organiques. Les valeurs guides ont été calculées séparément pour chaque substance présente, sans tenir compte spécialement des interactions possibles avec les autres substances présentes. Toutefois, la majorité des valeurs guides comportent une large marge de sécurité qui est jugée suffisante pour tenir compte de ces interactions potentielles." Cette organisation souligne en outre l'importance de décider des mesures à prendre en fonction des circonstances locales dans le cas où des contaminants ayant des effets toxicologiques voisins sont présents à des concentrations proches ou dépassant les valeurs guides.

Compte tenu des interactions potentielles entre certaines substances, il paraît donc opportun,

- de recenser les unités de distribution pour lesquelles des dépassements ont été observés pour plusieurs substances afin d'identifier ces paramètres et les problèmes qu'ils sont susceptibles de soulever.
- d'examiner avec une attention particulière les demandes de dérogation portant sur plusieurs substances pour une même unité de distribution.

2.4 Cas particulier des pesticides

Comme pour les autres substances chimiques, l'Organisation mondiale de la santé a proposé des valeurs guides pour les pesticides en appliquant une méthodologie générale fondée sur la nature des effets toxiques.

La directive 80/778/CEE du 15 juillet 1980 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine a fixé, pour les pesticides, une concentration maximale admissible de 0,1 µg/L par substance et une valeur de 0,5 µg/L pour le total des substances. La limite de qualité de 0,1 µg/L a été fixée dans un objectif de précaution en considérant que les pesticides n'étaient pas des constituants naturels des eaux et, qu'en conséquence, on ne devait pas les y retrouver. Cette valeur correspond aux seuils de détection des méthodes d'analyses disponibles au début des années 1970 pour les pesticides recherchés à l'époque. Elle n'est pas fondée sur une approche toxicologique et n'a donc pas de signification sanitaire.

A la fin des années 80, quand l'évolution des moyens d'analyse a permis d'améliorer les conditions de contrôle des pesticides dans les eaux d'alimentation, des teneurs en pesticides inférieures ou égales à 0,1 µg/L ont pu être détectées.

Cependant la directive 98/83/CE a reconduit les valeurs paramétriques de 0,1 µg/L²³ pour chaque pesticide, y compris les métabolites et les produits de dégradation et de réaction pertinents, et de 0,5 µg/L pour le total des substances. Le code de la santé publique transpose cette directive et a donc adopté une démarche similaire.

Par ailleurs, le code de la santé publique fixe des limites de qualité pour les eaux brutes utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine. Ainsi, leur teneurs en pesticides ne peuvent dépasser 2 µg/L d'eau par substance individualisée.

La démarche proposée développée dans la fiche relative aux pesticides se fonde sur ces considérations pour proposer une valeur limite pour l'ensemble des pesticides.

²³ à l'exception de l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore et l'heptachlorépoxyde pour lesquels une limite de qualité est fixée à 0,03 µg/L

2.5 Paramètres faisant l'objet de références de qualité

Les valeurs proposées pour les références de qualité dans le code de la santé publique sont des valeurs établies en considérant que les substances concernées peuvent être :

- des indicateurs d'un dysfonctionnement des installations de traitement,
- des indicateurs de la présence dans la ressource d'autres substances à un niveau élevé,
- à l'origine d'inconfort ou de désagrément pour l'usager.

Pour certaines substances chimiques, la référence de qualité peut être inférieure à la concentration qui pourrait être admise sur la base de données toxicologiques et/ou épidémiologiques.

Ainsi, pour ces substances, la détermination d'un niveau de dépassement des références de qualité, pourra faire appel à une démarche spécifique exposée dans les fiches récapitulatives de chaque substance concernée.

Conclusions et recommandations générales

CADRE REGLEMENTAIRE RELATIF A L'EAU DESTINEE A LA CONSOMMATION HUMAINE

Considérant les limites et références de qualité des annexes 13-1-I et 13-1-II du code de la santé publique pour les substances chimiques ;

Considérant les articles R 1321-26 à R 1321-36 du code de la santé publique concernant les mesures correctives, les restrictions d'utilisation, l'interruption de distribution, les dérogations, l'information et le conseil aux consommateurs ;

Considérant qu'une dérogation aux limites de qualité ne peut être accordée que sous respect des conditions suivantes :

- il n'existe pas d'autres moyens raisonnables pour maintenir la distribution de l'eau ;
- le dépassement de la limite de qualité durant la période dérogatoire n'engendre pas d'effets néfastes sur la santé des consommateurs ;

Considérant qu'un plan d'action d'amélioration de la qualité de l'eau distribuée doit être établi par le responsable de la distribution d'eau ;

Considérant que les limites et références de qualité du code de la santé publique sont, pour la plupart, issues des recommandations sur la qualité des eaux de boisson que l'Organisation mondiale de la santé a publié en 1994 et en 1998 ;

Considérant que les limites de qualité pour les pesticides sont basées sur des critères environnementaux dans un souci de conservation de la qualité des ressources en eau ;

Considérant que les substances faisant l'objet d'une référence de qualité peuvent être :

- des indicateurs d'un dysfonctionnement des installations de traitement,
- des indicateurs de la présence d'autres substances à un niveau élevé dans la ressource,
- à l'origine d'inconfort ou de désagrément pour l'usager

et qu'ainsi, pour certaines de ces substances, la référence de qualité peut être inférieure à la concentration qui pourrait être admise sur la base de données toxicologiques et/ou épidémiologiques ;

ORIGINE ET TRAITEMENT DES SUBSTANCES DANS L'EAU

Considérant que pour chaque substance faisant l'objet d'une limite ou référence de qualité l'origine la plus probable et, le cas échéant, les sources de contamination des eaux destinées à la consommation humaine, ont été identifiées ;

Considérant que pour chaque substance faisant l'objet d'une limite ou référence de qualité les possibilités de traitement permettant de réduire les teneurs dans l'eau, ont été identifiées ;

CONSTRUCTION DES VALEURS GUIDEES

Considérant les démarches adoptées par l'Organisation mondiale de la santé pour élaborer les valeurs guides applicables aux substances chimiques pouvant être présentes dans l'eau destinée à la consommation humaine ;

Considérant que l'Organisation mondiale de la santé spécifie dans ses directives que "*des dépassements de courte durée des valeurs guides ne signifient pas nécessairement que l'eau est impropre à la consommation et que l'ampleur et la durée des écarts qui peuvent être considérés comme sans effet sur la santé publique dépendent de la substance en cause*" ;

Considérant que les valeurs guides proposées par l'Organisation mondiale de la santé ont été calculées pour chaque substance prise individuellement, sans tenir compte des interactions possibles avec les autres substances présentes ;

DOMAINE D'APPLICATION DE LA DEMARCHE

Considérant que pour chaque substance faisant l'objet de limites ou références de qualité dans le code de la santé publique les démarches suivantes sont appliquées :

- pour les substances chimiques ayant des effets toxiques à seuil, la démarche proposée consiste à situer les apports totaux via l'eau, les aliments solides et l'air dès lors que des informations suffisantes sont disponibles et à les comparer à la valeur toxicologique de référence ;
- pour les substances chimiques ayant des effets toxiques sans seuil, la démarche consiste à quantifier la part d'excès de risque de cancer associée à l'exposition pendant un temps donné à une concentration supérieure à la limite ou référence de qualité ;

Considérant que pour les paramètres microcystine-LR et turbidité, et certaines substances chimiques faisant l'objet d'une référence de qualité, une démarche spécifique sera retenue ;

Considérant par conséquent qu'il s'avère nécessaire de réaliser, pour chaque substance, une fiche spécifique suivie de recommandations ;

Considérant que la démarche adoptée ne porte que sur l'eau utilisée pour l'alimentation et la boisson ;

EVALUATION DES RISQUES POUR LES SUBSTANCES CHIMIQUES

Considérant les dangers présentés par chacune des substances et les valeurs toxicologiques de référence proposées par les organismes internationaux ;

Considérant que les résultats des enquêtes récentes sur les habitudes de consommation alimentaires de la population française montrent que la consommation d'eau de 95% des seuls consommateurs d'eau français est :

- inférieure à 693 mL par jour, pour les nourrissons d'âge inférieur à 30 mois,
- inférieure à 1,06 L par jour, pour les enfants de 4 à 14 ans, dans les régions où une forte consommation en eau est constatée,
- inférieure à 1,69 L par jour, pour les adultes âgés de plus de 15 ans, dans les régions où une forte consommation en eau est constatée,

et que les valeurs par défaut de l'OMS (2 L/j pour les adultes, 1 L/j pour les enfants et 0,75 L/j pour les nourrissons), proches de ces valeurs, sont retenues dans le cadre de cette évaluation ;

Considérant l'ensemble des apports par l'eau, les aliments solides et l'air lorsque des données pertinentes sont disponibles ;

Considérant les informations relative à la qualité des eaux distribuées en France extraites de la base nationale de données SISE-Eaux (Système d'Information en Santé-Environnement sur les Eaux) du ministère chargé de la santé et plus spécifiquement le 95^{ème} percentile des résultats d'analyses non conformes enregistrés ;

Considérant les résultats des études d'exposition réalisées en France ou dans d'autres pays ;

L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments :

Recommande :

1. En cas de dépassement de la limite ou de la référence de qualité pour un paramètre, de fixer le ou les seuils de gestion en se basant sur l'évaluation présentée dans la fiche établie pour chaque paramètre²⁴,
2. Compte tenu des interactions potentielles entre plusieurs composés :
 - d'examiner avec une attention particulière les demandes de dérogation portant sur plusieurs paramètres sur une même unité de distribution,
 - d'effectuer d'ores et déjà un recensement des unités de distribution pour lesquelles des dépassements ont été observés pour plusieurs substances afin d'identifier ces paramètres et les problèmes qu'ils sont susceptibles de soulever.

Souligne :

- qu'il convient de mettre en œuvre les moyens permettant de ramener la concentration au niveau de la limite ou de la référence de qualité dans les meilleurs délais possibles,
- qu'il convient de prévoir, le cas échéant, des mesures spécifiques visant les activités pour lesquelles une dégradation de la qualité de l'eau pourrait avoir des conséquences sanitaires (centres d'hémodialyse, industries agroalimentaires...),
- qu'elle ne remet en aucun cas en cause les limites et références de qualité qui découlent de l'évaluation des risques menée par l'Organisation mondiale de la santé.

²⁴ Les fiches individuelles élaborées seront progressivement complétées pour l'ensemble des substances visées dans la saisine

Fiches individuelles

- Fiche 1 : Evaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la limite de qualité de l'antimoine dans les eaux destinées à la consommation humaine** p 32
- Fiche 2 : Evaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la référence de qualité des chlorites dans les eaux destinées à la consommation humaine** p 39
- Fiche 3 : Evaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la limite de qualité des fluorures dans les eaux destinées à la consommation humaine** p 44
- Fiche 4 : Evaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la limite de qualité du plomb dans les eaux destinées à la consommation humaine** p 54
- Fiche 5 : Evaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la limite de qualité de l'arsenic dans les eaux destinées à la consommation humaine** p 62
- Fiche 6 : Evaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la limite de qualité du sélénium dans les eaux destinées à la consommation humaine** p 70

Fiche 1 : Evaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la limite de qualité de l'antimoine dans les eaux destinées à la consommation humaine

Principales formes chimiques utilisées ou rencontrées dans l'environnement :

- antimoine (7440-36-0) (Sb)
- trioxyde d'antimoine (ATO) (1309-64-4) (Sb_2O_3)
- tartrate d'antimoine et de potassium (APT)(28300-74-5) ($\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$)
- tartrate d'antimoine et de sodium (AST) (34521-09-0) ($\text{NaSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$)

En milieu aqueux l'antimoine est présent sous forme d'ions ou de complexes solubles, la forme prédominante semble être celle d'un oxoanion pentavalent $\text{Sb}(\text{OH}_6)^-$ (Cotton et Wilkinson, 1999 ; Mohammad et al, 1990).

1 Origine et sources de contamination :

Au niveau de la ressource :

L'antimoine est très peu abondant dans l'écorce terrestre. Le minéral le plus abondant est la stibine (SbS_2) qui est associé autres minéraux sulfurés dont la galène et la pyrite dans les roches du socle et est aussi associé au quartz dans les veines hydrothermales. Il peut être présent dans les eaux souterraines des terrains riches minéraux sulfurés.

L'antimoine est employé avec d'autres métaux pour accroître leur dureté. Il est utilisé dans la fabrication de semi-conducteurs, dans les plastiques et les produits chimiques.

Au niveau des réseaux de distribution d'eau publique :

L'antimoine est présent dans certaines soudures sans plomb (Sb/Sn) des réseaux de distribution publique.

2 Traitements réduisant la teneur en antimoine dans les eaux

Conformément à l'article R* 1321-48 du code de la santé publique, l'utilisation de produits et procédés de traitement est soumise à autorisation du ministre chargé de la santé. La circulaire du 28 mars 2000²⁵, liste les produits et procédés autorisés à cette date.

Les informations collectées permettent d'identifier les traitements suivants pour diminuer les teneurs en antimoine, sans préjudice des dispositions régulant l'autorisation de ces traitements :

Coagulation – floculation – séparation

L'antimoine pentavalent (Sb V) réagit avec le fer ferrique et l'aluminium pour donner un antimonate de fer ou d'aluminium, co-précipitable pour l'hydroxyde de fer.

Les pH acides favorisent la réaction du fer avec l'antimoine.

L'antimoine trivalent (Sb III) n'est pas ou très peu éliminé ainsi, pour ce composé, une oxydation préalable est nécessaire.

Décarbonatation

La décarbonatation à la chaux ou à la soude s'effectue à un pH supérieur à 9.

La présence de magnésium améliore l'efficacité de ce traitement.

Adsorption sélective

Sur alumine : les fluorures gênent. Le pH doit être inférieur à 7,5. Seul l'antimoine V est éliminé.

Sur dioxyde de manganèse : le pH doit être inférieur à 8. L'antimoine III et V sont éliminés.

L'oxyhydroxyde de fer donne des résultats équivalents à MnO_2 .

Rétention membranaire

La nanofiltration - point de coupure bas (< 200 Daltons) - retient l'antimoine III et V, mais n'est pas un traitement spécifique à appliquer.

L'osmose inverse retient l'antimoine III et V.

²⁵ Circulaire DGS/VS 4 n° 2000-166 du 28 mars relative aux produits de procédés de traitement des eaux destinées à la consommation humaine, NOR : MESP003013C

3 Méthodes d'analyse

L'arrêté du 17 septembre 2003²⁶ relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance précise que, dans le cas de l'antimoine, la justesse, la fidélité et la limite de détection ne doivent pas dépasser 25 % de la valeur paramétrique (soit 1,25 µg/L) et que la limite de quantification ne doit pas être supérieure à 5 µg/L.

Celle-ci peut être atteinte par les méthodes d'analyse qui utilisent la spectrométrie d'absorption ou d'émission atomique (ICP, ICP-MS).

La norme NF EN ISO 11885 de Mars 1998, expose la méthode normalisée du dosage de 33 éléments, dont l'antimoine, par spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction.

Incertitude analytique

L'incertitude de la mesure peut être estimée à partir d'essais inter-laboratoire en déterminant le coefficient de variation de la reproductibilité (CVR%). (AGLAE, 2003)

Tableau 4 : Evolution de l'incertitude pour différentes gammes de concentration en antimoine dans l'eau à partir du CVR% estimé par AGLAE, à partir d'essais inter laboratoires, toutes méthodes analytiques confondues – Source : AGLAE, 2003

| Niveau de concentration dans l'eau (µg/L) | 5 µg/L | 10 µg/L | 16 µg/L | 20 µg/L | 25 µg/L | 30 µg/L |
|--|--------|------------|------------|------------|------------|---------|
| CVR % | | 17,3% | 15,8% | 14,8% | 13,8% | |
| Estimation de l'incertitude* | | ± 5,6 µg/L | ± 6,4 µg/L | ± 7,4 µg/L | ± 8,2 µg/L | |
| * Intervalle de confiance à 95 % (2 × CVR) | | | | | | |

L'incertitude au niveau de la valeur paramétrique n'est pas disponible actuellement mais elle se situe probablement à au moins 40%.

4 Evaluation de l'exposition

4.1 Voies d'exposition

Pour la population générale, l'apport alimentaire est prépondérant. L'importance de l'absorption par le tractus digestif dépend de la solubilité et de la forme chimique. L'absorption au niveau intestinal semble se situer, chez l'animal, entre 5 et 20 % de la dose ingérée. Pour l'Homme, de très rares données observées lors d'intoxication, sont en faveur d'une absorption de l'ordre de 5%.

Lors de l'exposition professionnelle (métallurgie, mines, industries chimiques ...), la voie respiratoire est le principal mode d'introduction de l'antimoine dans l'organisme, majoritairement sous la forme chimique de trioxyde d'antimoine.

4.2 Contamination des eaux distribuées

Le programme réglementaire de contrôle sanitaire défini par le décret 89-3 du 3 janvier 1989 ne prévoyait pas l'analyse de ce paramètre de façon systématique. De manière générale, ce paramètre est recherché en début d'exploitation d'un captage.

Une étude des données disponibles à partir de la base SISE-EAUX (Ministère de la santé – SISE-Eaux) pour une période de 4 ans (janvier 1999 à décembre 2002) montre que :

- des analyses²⁷ sont disponibles pour 7% des UDI (soit 2202 UDI desservant 9 800 000 personnes),
- au moins un résultat²⁷ non-conforme a été observé sur 3,9 % de ces unités de distribution d'eau desservant au maximum 214 000 personnes,
- Le 95^{ème} percentile des résultats des 137 analyses²⁷ (supérieures à la limite de qualité) est à 28 µg/L (le 50^{ème} percentile est à 10 µg/L).

²⁶ Arrêté du 17 septembre 2003 relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance, NOR : SANP0323688A, JORF du 7 novembre 2003, p. 19027 à 19033

²⁷ Analyses réalisées sur des prélèvements effectués soit en production, soit en distribution.

4.3 La part des sources d'expositions

Hors contexte professionnel particulier, la dose d'antimoine ingérée est significativement supérieure à la dose inhalée puisque celle-ci se situe pour une population urbaine entre 60 et 460 ng/jour (Slooff, 1992). Les apports totaux par les différentes sources environnementales (air, sol, aliments et eau) sont très inférieurs à une exposition professionnelle potentielle. Le tableau 5 reprend les principales données d'exposition retrouvées dans la littérature.

Tableau 5 : Estimation de la dose d'exposition à l'antimoine pour différents pays

| Source | Date étude | Pays | Type d'étude | Apport estimé | Référence |
|----------|------------|--------|--|--|------------------------------------|
| Aliments | 2000-2003 | France | Contamination x consommation | Adultes (> 15 ans) 1 µg/j ^a et 2 µg/j ^b Enfants (3 à 14 ans) 0,8 µg/j ^a et 1,6 µg/j ^b | Leblanc <i>et al.</i> , 2004 |
| Aliments | 2003 | France | Repas dupliqué – restauration collective | 3 µg/j | Noël <i>et al.</i> , 2003 |
| Aliments | 1999 | UK | Analyse du régime total Panier de la ménagère | 3 µg/j ^a et 4 µg/j ^b | Ysart <i>et al.</i> , 1999 |
| Aliments | 1986 | USA | Panier de la ménagère | 18 µg/j | Merz <i>et al.</i> in OMS, 1996 |
| Aliments | 1987 | USA | Analyse du régime total – panier de la ménagère | 4,6 µg/j | Iyengar <i>et al.</i> , 1987 |
| Air | 1992 | | | 0,060 à 0,460 µg/j | Slooff, 1992 |
| Air | 1988 | | | 0,04 µg/j | Santé Canada |

^a Consommation moyenne

^b Forts consommateurs d'aliments (97,5^{ème} percentile)

Evaluation des apports par les aliments solides :

une valeur maximale de 20 µg/j a été retenue, sur la base de l'étude américaine de Merz *et al.* (1996), qui majore par ailleurs les estimations françaises.

5 Effets sur la santé

5.1 Toxicité subchronique et chronique

Le potentiel toxique des formes pentavalentes de l'antimoine, qui sont les formes prédominantes dans l'eau, apparaît moins élevé que celui des formes trivalentes ; l'antimoine sous forme organique semble moins toxique que sous forme inorganique (Stemmer, 1976). Les sels solubles d'antimoine provoquent, après ingestion, des effets irritants au niveau gastro-intestinal se traduisant par des vomissements, des crampes abdominales et des diarrhées. De fortes doses (plusieurs centaines de milligrammes) peuvent entraîner une toxicité cardiaque (modification de la repolarisation).

Des expositions répétées et à doses importantes (médicaments à base d'antimoine) se sont parfois accompagnées d'une uvéite (inflammation non spécifique intra-oculaire), d'un œdème de la rétine voire d'une atteinte du nerf optique.

Les essais de toxicité réalisés par voie orale, avec l'oxyde d'antimoine ont toujours montré des signes toxiques à des teneurs plus importantes, notamment du fait de la plus faible solubilité de l'oxyde d'antimoine.

Il est possible que l'antimoine majore les effets toxiques de l'arsenic (Gebel, 1999).

5.2 Génotoxicité, mutagénicité et cancérogénicité

Des expositions professionnelles au trioxyde d'antimoine, par voie respiratoire, ont été associées à une augmentation de l'incidence de cancers du poumon, mais les études disponibles sont peu nombreuses et les données d'exposition fragmentaires. Par inhalation chez l'animal, l'exposition au trioxyde d'antimoine s'est accompagnée d'une augmentation des cancers du poumons.

Concernant la voie orale, quelques essais de mutagénèse et de génotoxicité, principalement *in vitro* se sont révélés positifs mais aucune des études de cancérogenèse réalisées par voie orale chez le rat ou la souris n'a donné de résultat positif.

Classement proposé par le CIRC (Centre international de recherche sur le cancer) :

- Le trioxyde d'antimoine (ATO) est classé comme "cancérogène possible" pour l'Homme (Groupe 2B)
- le trisulfure d'antimoine ne peut être classé quant à sa cancérogénicité pour l'Homme (Groupe 3)

Classification européenne des cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction : Le trioxide d'antimoine est classé comme cancérogène de catégorie 3 et la phrase de risque R40 : effet cancérogène suspecté – preuves insuffisantes, lui est associée.

6 Valeurs de référence

6.1 Valeurs toxicologiques de référence :

Différents organismes internationaux proposent des valeurs toxicologiques de référence (VTR) pour l'antimoine. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 6 et leur mode de construction est détaillé ci-après.

Tableau 6 : Récapitulatif des études prises en compte pour la construction des VTR

| Source | VTR | Valeur | Etude | Population | Effet |
|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|-------|------------|---------------------------|
| OMS (1994) | DJT dose journalière tolérable | 0,86 µg/kg p.c./j | 1970 | Rat | Baisse de longévité |
| OMS (2003) ¹ | DJT dose journalière tolérable | 6 µg/kg p.c./j | 1998 | Rat | Perte de poids |
| EPA (1991) | RfD reference dose | 0,4 µg/kg p.c./j | 1970 | Rat | Baisse de longévité |
| ATSDR (1992) | MRL minimal risk level | non définie ² | - | - | - |
| Santé Canada (1997) | DJT Dose journalière tolérable | 0,2 µg/kg p.c./j | 1998 | Rat | Changements histologiques |

¹ Non validée

² Aucun MRL n'a été défini pour l'antimoine en raison de l'absence de dose sans effet indésirable observé appropriée (ATSDR, 1992).

Critères de choix de l'étude par l'US-EPA en 1991 : étude sélectionnée, relativement ancienne, (*Schroeder et al., 1970*) d'intoxication chronique, chez le rat, par du tartrate d'antimoine et de potassium apporté par l'eau de boisson (5 mg/L), absence de dose sans effet mais une dose minimale avec effet observé de 0,35 mg/kg p.c./j. L'utilisation d'un facteur d'incertitude de 1000 a conduit l'EPA à établir une dose de référence de 0,4 µg/kg p.c./j.

Critères de choix de l'étude par l'OMS en 1994 : sur la base de la même étude de *Schroeder et al. (1970)*, une baisse de la longévité et des anomalies des niveaux de glycémie et de cholestérolémie furent constatées chez les animaux intoxiqués. Une dose sans effet a été déterminée à 0,43 mg/kg p.c./j, l'utilisation d'un facteur d'incertitude de 500 a conduit l'OMS à établir une dose journalière tolérable de 0,86 µg/kg p.c./j.

Critères de choix de l'étude par Santé Canada en 1997 : étude de *Poon et al. (1998)*, une dose sans effet à 0,5 mg/L est équivalente à un apport moyen de 0,06 mg/kg p.c./j, l'utilisation d'un facteur d'incertitude de 300 a conduit Santé Canada à établir une dose journalière tolérable de 0,2 µg/kg p.c./j.

Critères de choix de l'étude par l'OMS en 2003 : *Poon et al. (1998)* ont réalisé une étude subchronique (90 jours) en utilisant la même forme chimique et le même mode d'administration avec des doses croissantes de 0 à 500 mg Sb/L. Les animaux traités ont montré peu de signes cliniques, seule une

diminution réversible du poids a été observée dans le groupe traité à la plus forte dose (500 mg/L). Les auteurs retiennent une dose sans effet à 0,5 mg/L sur la base de légères modifications histopathologiques au niveau de la thyroïde (épaississement de l'épithélium et diminution de la taille des follicules thyroïdiens), du foie et de la rate. Ces travaux sont critiqués par Lynch *et al.* (1999) qui préfèrent considérer la perte de poids comme l'unique effet délétère, la dose sans effet devient alors 50 mg/L soit 6 mg/kg/j. C'est cette dernière approche qui a été retenue par l'OMS lors de la révision de 2003, en appliquant un facteur d'incertitude de 1000 (100 pour les variation intra et inter espèces et 10 pour l'utilisation d'une étude subchronique), la DJT se situe alors à 6 µg/kg/j. Cependant l'approche de Lynch *et al.* a été critiquée par Valli *et al.* (2000)

La valeur toxicologique de référence de 6 µg/kg pc/j proposée par l'OMS dans le cadre de la révision des directives pour la qualité de l'eau est retenue dans le cadre de cette étude. Cependant les critères de choix de la DJT sont encore discutés dans la communauté scientifique.

6.2 Valeurs de référence dans l'eau de boisson

Concernant l'eau de distribution, la limite de qualité est fixée à 5 µg/L par le Code de la santé publique.

Plusieurs recommandations et valeurs guides sont retrouvées dans la littérature. Ces valeurs sont récapitulées dans le tableau 7 et leur construction est détaillée dans le tableau 8. Dans le cadre de la révision des directives de qualité pour l'eau de boisson, l'OMS pourrait proposer une nouvelle valeur guide pour l'antimoine proche de 20 µg/L, sur la base d'une DJT de 6 µg/kg p.c./j, une consommation d'eau de 2 litres par jour et un poids corporel de 60 kg (OMS, 2003). (Tableau 8)

Tableau 7 : Les valeurs de référence proposées par différents organismes

| Valeur directive 98/83/CE Annexe IB | Valeur guide OMS 1994 | Valeur guide en projet OMS 2003 | Health Canada (1997 révision 2001) | US EPA (revision 2002) |
|---|---|------------------------------------|--|---------------------------|
| 5 µg/l | 5 µg/l (P ¹ , LD ²) | 18 µg/L | 6 µg/L (P ¹) (Limite de dosage) | 6 µg/L |

¹ Provisoire

² Limite de détection

Tableau 8 : Détail de la construction des valeurs de référence dans l'eau

| Organisme international | Nature Dose critique | Date de l'étude | Valeur Dose critique | FI | Type de valeur de référence | Valeur de référence | Proportion eau de boisson | Valeur obtenue |
|-------------------------|----------------------|-----------------|----------------------|------|-----------------------------|---------------------|---------------------------|-----------------------|
| OMS (1994) | DMENO | 1970 | 0,43 mg/kg/j | 500 | DJT | 0,86 µg/kg pc/j | 10% (60 kg/2L) | 2,6 µg/L ¹ |
| OMS (2003) | DMSENO | 1999 | 6 mg/kg/j | 1000 | DJT | 6 µg/kg pc/j | 10% (60 kg/2L) | 18 µg/L |
| Santé Canada (2001) | DMSENO | 1998 | 0,06 mg/kg/j | 300 | AQT | 0,2 µg/kg pc/j | 38% (70 kg/1,5L) | 4 µg/L |

¹ ramené à 5 µg/L pour des raisons analytiques

7 Comparaison des apports journaliers à l'apport journalier tolérable

Sur la base d'une dose journalière tolérable (DJT) de 6 µg/kg p.c./j, le tableau 9 présente la part de cette valeur toxicologique de référence apportée par la consommation d'une eau présentant différentes teneurs en antimoine.

Le calcul est réalisé pour des adultes sur la base d'une hypothèse de consommation d'eau par individu égale à 2 L/j, représentative de la consommation en eau des plus forts consommateurs.

L'apport journalier tolérable (AJT) de 360 µg/j est défini comme la DJT (exprimée en µg/kg p.c./j) proposée par l'OMS multipliée par le poids corporel de référence d'un adulte estimé à 60 kg.

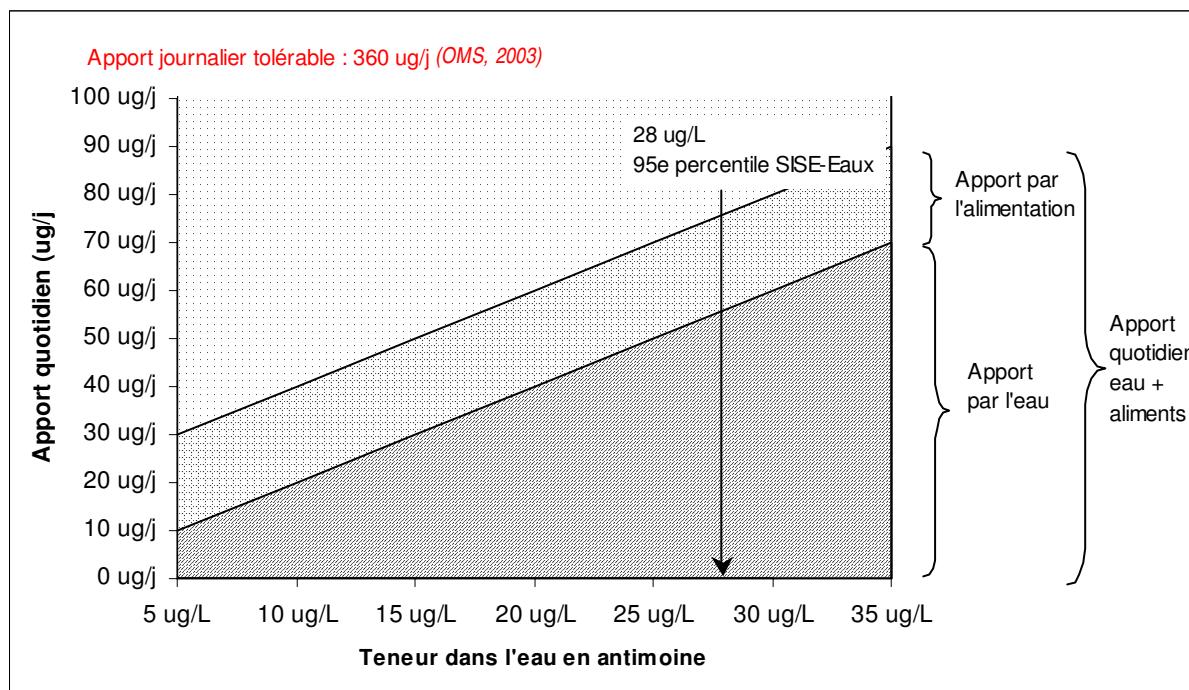
Tableau 9 : Part de l'AJT apportée par l'eau de boisson pour différentes concentrations d'antimoine dans l'eau de boisson

| Concentration dans l'eau | Quantité apportée par l'eau | Part de la AJT (OMS 2003) |
|--------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 5 µg/L | 10 µg/j | 2,8 % |
| 10 µg/L | 20 µg/j | 5,5 % |
| 20 µg/L | 40 µg/j | 11,1 % |
| 30 µg/L | 60 µg/j | 16,6 % |
| 35 µg/L | 70 µg/j | 19,4 % |

La somme des apports en aliments solides et des apports par une eau de boisson présentant des concentrations en antimoine croissantes est présentée sur le graphique 1.

Les hypothèses formulées sont les suivantes :

- les études disponibles dans la littérature, ont permis d'estimer que les apports en antimoine par l'alimentation pour les adultes sont inférieurs à 20 µg/j.
- le calcul des apports par l'eau de boisson est réalisé pour des adultes sur la base d'une hypothèse de consommation d'eau par individu égale à 2 L/j, représentative de la consommation en eau des plus forts consommateurs.



Graphique 1 : Apport en antimoine via l'eau et les aliments pour une concentration croissante dans l'eau de boisson - individu adulte consommant 2 L/j d'eau.

Ainsi, il apparaît qu'à la concentration de 28 µg/L en antimoine dans l'eau de boisson (percentile 95 des analyses non conformes enregistrées dans SISE-Eaux), les apports totaux eau et alimentation solide sont inférieurs à l'apport journalier tolérable de 360 µg/j pour un individu adulte.

8 Avis

Après consultation du Comité d'experts spécialisé « Eaux » les 4 mai et 8 juin 2004, l'Afssa rend l'avis suivant :

Considérant la limite de qualité de l'annexe 13-1-I-B. du code de la santé publique de 5 microgrammes par litre pour l'antimoine ;

Considérant les éléments suivants :

- que l'antimoine peut être présent naturellement dans la ressource en eau et qu'il peut être présent dans les soudures du réseau de distribution public ;
- que les composés hydrosolubles de l'antimoine sont des substances non génotoxiques possédant un seuil d'effet toxique ;
- qu'il est possible que l'antimoine majore les effets toxiques de l'arsenic ;
- que la valeur toxicologique de référence de 6 microgrammes par kilogramme de poids corporel et par jour proposée comme dose journalière tolérable par l'OMS dans le cadre de la révision des recommandations sur la qualité des eaux de boisson engagée au cours de l'année 2003 est estimée la plus adaptée pour mener cette évaluation ;
- que l'alimentation (aliments solides et eau de boisson) est la principale source d'exposition à l'antimoine, hors contexte professionnel particulier ;
- que les résultats des enquêtes disponibles dans la littérature permettent d'estimer que les apports alimentaires solides pour la population générale française sont inférieurs à 20 microgrammes par jour ;
- que les données de la base SISE-Eaux mettent en évidence que 95% des résultats d'analyses non-conformes enregistrées durant les années 1999 à 2002 sont inférieurs à la valeur de 30 microgrammes par litre ;
- que des procédés de traitement autorisés par le ministère chargé de la santé peuvent être mis en œuvre pour diminuer les teneurs en antimoine dans l'eau,

L'agence française de sécurité sanitaire des aliments :

Rappelle qu'il convient de mettre en œuvre les moyens permettant de ramener la concentration en antimoine au niveau de la limite de qualité dans les meilleurs délais possibles,

Constate que l'ingestion d'une eau dont la concentration en antimoine est proche de 30 microgrammes par litre (95^{ème} percentile des valeurs supérieures à la limite de qualité, enregistrées dans la base SISE-Eaux), n'expose pas un individu à une dose supérieure à la dose journalière tolérable proposée par l'OMS, en tenant compte des autres apports alimentaires,

Attire l'attention sur les potentiels effets synergiques de l'antimoine avec l'arsenic.

Fiche 2 : Evaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la référence de qualité des chlorites dans les eaux destinées à la consommation humaine

Cette substance fait l'objet, dans le Code de la santé publique, d'une référence de qualité égale à 200 µg/L. Il est spécifié en outre que la "valeur la plus faible doit être visée sans compromettre la désinfection". L'Organisation mondiale de la santé précise dans ses recommandations de 1994 que la valeur de 0,2 mg/L "est provisoire car l'utilisation de dioxyde de chlore comme désinfectant peut entraîner son dépassement mais cela ne doit jamais être une raison pour compromettre l'efficacité de la désinfection" (OMS, 1996). Cet avertissement est repris dans le projet de fiche OMS 2003 (OMS, 2003).

1 Origine de leur présence dans l'eau :

La présence de chlorites dans l'eau est liée à l'utilisation de dioxyde de chlore en phase de pré-oxydation ou de pré-désinfection et en phase de désinfection des eaux destinées à la consommation humaine.

Les principales réactions d'oxydo-réduction intervenant lors de la mise en œuvre du dioxyde de chlore ClO₂ conduisent d'une manière générale à la formation d'ions chlorites (50%), d'ions chlorures (40%) et d'ions chlorates (10%).

2 Méthodes d'analyse

L'arrêté du 17 septembre 2003²⁸ relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance précise que, dans le cas des chlorites, la limite de quantification ne doit pas être supérieure à 0,1 mg/L.

Méthode normalisée :

La norme NF EN ISO 10304-4 de juin 1999, (ISO 10304-4:1997 de décembre 1997) expose la méthode de dosage des anions dissous par chromatographie ionique en phase liquide et notamment dans sa partie 4 présente le dosage des ions chlorates, chlorures et chlorites dans des eaux faiblement contaminées.

3 Exposition :

La voie principale d'exposition est l'eau de boisson (OMS, 1994, 2003)

3.1 Contamination des eaux distribuées

La concentration en chlorites dans les eaux destinées à la consommation humaine est fonction du taux de dioxyde de chlore mis en œuvre lors de l'étape de préoxydation et/ou lors de l'étape de désinfection, et de certaines étapes de traitement intermédiaires (notamment l'étape d'ozonation)

La formation d'ions chlorites à partir du dioxyde de chlore s'opère en moyenne en 30 à 60 minutes. La proportion de chlorites formés se situe entre 50 et 70% du dioxyde ayant réagi. Pour les eaux riches en matières humiques, ce pourcentage peut atteindre 80% (Drouet N. et al., 2000).

Les pratiques usuelles en France d'utilisation du dioxyde de chlore sont présentées dans les tableaux 10 et 11.

²⁸ Arrêté du 17 septembre 2003 relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance, NOR : SANP0323688A, JORF du 7 novembre 2003, p. 19027 à 19033

Tableau 10 : Bilan des taux de dioxyde de chlore mis en œuvre en préoxydation pour un panel de 70 sites Source : Drout N. et al., 2000

| Taux de $\text{ClO}_2 \text{ mg/L}$ | Nombre de stations de traitement des eaux | Taux théorique de Chlorites (mg/L)* |
|-------------------------------------|---|--|
| 2 à 3 | 10 | 0,8 à 1,8 |
| 1 à 2 | 28 | 0,4 à 1,2 |
| 0,5 à 1 | 28 | 0,2 à 0,6 |
| 0,2 à 0,5 | 4 | 0,08 à 0,3 |

* en supposant que 40 à 60 % de dioxyde de chlore est transformé en chlorite

Tableau 11 : Bilan des taux de dioxyde de chlore mis en œuvre en désinfection pour un panel de 175 sites

Source : Drout N. et al., 2000

| Taux de $\text{ClO}_2 \text{ mg/L}$ | Nombre de stations de traitement des eaux | Taux théorique de Chlorites (mg/L)* |
|-------------------------------------|---|--|
| > 1 | 4 | > 0,4 - 0,6 |
| 0,4 à 1 | 91 | 0,16 à 0,6 |
| 0,1 à 0,4 | 80 | 0,04 à 0,24 |

* en supposant que 40 à 60 % de dioxyde de chlore est transformé en chlorite

Le programme réglementaire de contrôle sanitaire défini par le décret 89-3 du 3 janvier 1989 ne prévoyait pas d'analyse de ce paramètre de façon systématique. Ainsi les données sont actuellement inexistantes dans la base SISE-EAUX.

3.2 L'alimentation

Le dioxyde de chlore, les chlorites et les chlorates, peuvent être présents dans certaines denrées alimentaires dont la fabrication requiert de la farine. Ces substances sont utilisées dans certains procédés (OMS, 2003) :

- le dioxyde de chlore est utilisé dans la fabrication de certaines farines en tant qu'agent décolorant le carotène et d'autres pigments naturels ;
- le chlorite de sodium est utilisé comme agent décolorant dans les préparations alimentaires à base d'amidon modifié et comme additif dans la fabrication des papiers utilisés pour l'emballage des denrées ;
- le chlorate de sodium est utilisé comme défoliant, siccatif et fongicide en agriculture.

Actuellement, les recherches bibliographiques n'ont pas permis d'estimer quantitativement l'exposition de la population via l'alimentation.

4 Effets sur la santé

Les chlorites sont rapidement absorbés par le tractus gastro-intestinal, distribués dans tout le corps et éliminés de manière prédominante par excrétion urinaire. Il ne semble pas exister de bioconcentration vers un organe spécifique, une faible part reste sous forme inchangée mais l'essentiel se transforme en chlorures.

4.1 Toxicité subchronique et chronique

Le principal effet des chlorites se caractérise par la formation de méthémoglobinémie. Cet effet est observé chez le chat et le singe ainsi que chez l'homme exposé à de fortes doses (exposition accidentelle). (OMS, 2003)

Les études menées dans les zones où l'eau était désinfectée avec du dioxyde de chlore n'ont pas permis de mettre en évidence d'effets néfastes aussi bien chez l'adulte que chez le nouveau né (U.S. EPA, 2000). Certaines études évoquent une possible association entre l'exposition au dioxyde de chlore et aux chlorites et des effets néfastes sur le développement ou les fonctions reproductives mais elles sont discutées en raison de biais méthodologiques.

Un certain nombre d'effets chez l'animal identifiés dans la littérature sont synthétisés par l'US EPA. (U.S. EPA, 2000) :

- Plusieurs études chez l'animal ont montré des altérations du développement neuronal (poids du cerveau et changement comportemental). Des études de reproduction chez le rat ont montré un impact sur les spermatozoïdes (mortalité et modification de la mobilité). Cependant, ces effets semblent apparaître à des doses supérieures aux doses pour lesquelles des effets sur le développement apparaissent.
- Des retards de développement ont été observés chez les animaux suite à une exposition *in utero* et post natale par ingestion de dioxyde de chlore et de chlorites, ce qui suggère à l'US EPA que les nourrissons et les enfants seraient plus sensibles (U.S. EPA, 2000).

4.2 Mutagénicité et cancérogénicité

Des essais de cancérogenèse chez la souris et le rat n'ont pas montré d'augmentation significative du nombre de tumeurs dans les groupes traités. Le CIRC a classé les chlorites dans le groupe 3.

5 Valeurs de référence

5.1 Valeurs toxicologiques des référence

L'étude toxicologique sur deux générations de rats, menée par la Chemical Manufacturers Association (CMA) est l'étude pivot utilisée par l'EPA pour déterminer sa dose de référence (RfD) (Gill. Et Al., 2000). La CMA déduit de cette étude une DMSENO (Dose maximale sans effet nocif observé) pour la toxicité hématologique égale à 6 mg/kg p.c./j et une DMSEO pour la neurotoxicité égale à 28,6 mg/kg p.c./j de chlorites.

L'US EPA en retenant comme effet critique chez le rat des altérations auditives et une diminution du poids du cerveau retient une DMSENO à 2,9 mg/kg p.c./j et une DMENO (Dose minimale entraînant un effet nocif observé) égale à 5,9 mg/kg p.c./j. Un facteur d'incertitude de 100 (10 pour les variations inter et intra espèces) est appliqué à la DMSENO, la Dose journalière tolérable déterminée par l'US EPA est égale à 30 µg/kg p.c./j.

La valeur toxicologique retenue par l'OMS de 30 µg/kg p.c./j est déterminée à partir de cette même étude, selon une démarche similaire.

Le tableau 12 récapitule le mode de construction des valeurs toxicologiques de référence proposées par ces divers organismes.

Tableau 12 : Récapitulatif des valeurs toxicologiques de références proposées par différents organismes

| Source | Valeur de référence | Effet | Etude |
|--------------|---------------------|--|---|
| OMS, 1996 | DJT | 10 µg/kg p.c./j Réduction des concentrations de glutathion (rats) DMSENO de 1 mg/kg p.c./j Facteur de sécurité de 100 variations inter et intra espèces | Heffernan, 1979 in OMS, 1996 |
| US EPA, 2002 | RfD Reference Dose | 30 µg/ kg p.c./j Altération auditive et diminution du poids du cerveau (rats) DMSENO de 2,9 mg/kg p.c./j Facteur de sécurité de 100 variations inter et intra espèces | Gill. Et Al., 2000 CMA, 1996 in US-EPA, 2000 |
| OMS, 2003 | DJT | 30 µg/kg p.c./j Altération auditive et diminution du poids du cerveau (rats) DMSENO de 2,9 mg/ kg p.c./j Facteur de sécurité de 100 variations inter et intra espèces | Gill. Et Al., 2000 CMA, 1996 in OMS, 2003 |
| ATSDR, 2002 | MRL | 0,1 mg/kg p.c./j Effet sur le neurodéveloppement (rats) DMSENO de 2,9 mg/ kg p.c./j et une DMENO de 5,7 mg/ kg p.c./j Facteur de sécurité de 30 | Gill. Et Al., 2000 CMA, 1996 in ATSDR, 2002 |

DMSENO : Dose maximale sans effet nocif observé ; DMENO : Dose minimale entraînant un effet nocif observé ;
MRL : Minimal risk level

La valeur toxicologique de référence de 30 µg/kg pc/j proposée par l'OMS dans le cadre de la révision des directives pour la qualité de l'eau est retenue dans le cadre de cette étude.

5.2 Valeurs de référence dans l'eau

Concernant l'eau de distribution, la référence de qualité fixée par le code de la santé publique est de 200 µg/L.

Plusieurs recommandations et valeurs guides sont retrouvées dans la littérature. Ces valeurs sont récapitulées dans le tableau 13 et leur construction est détaillée dans le tableau 14. Dans le cadre de la révision des directives de qualité pour l'eau de boisson, l'OMS pourrait proposer une nouvelle valeur guide pour les chlorites égale à 700 µg/L, sur la base d'une DJT de 30 µg/kg p.c./j, une consommation d'eau de 2 litres par jour, un poids corporel de 60 kg et en considérant que 80% des apports en chlorites proviennent de l'eau (OMS, 2003).

Tableau 13 : Valeurs de référence proposées par différents organismes

| Valeur directive 98/83/CE Annexe IB | Valeur guide OMS 1994 | Valeur guide en projet OMS 2003 | Health Canada | US EPA (2000) |
|---|-----------------------------|------------------------------------|---------------|-------------------------------|
| / | 200 µg/L | 700 µg/L | / | 800 µg/L (Guide) 1000 µg/L |

Tableau 14 : Détail de la construction des valeurs de référence dans l'eau

| Organisme international | Nature Dose critique | Date de l'étude | Valeur Dose critique | FI | Type de valeur de référence | Valeur de référence | Proportion eau de boisson | Valeur obtenue |
|-------------------------|----------------------|-----------------|----------------------|-----|-----------------------------|---------------------|---------------------------|----------------|
| OMS (1994) | DMSENO | 1979 | 1 mg/kg/j | 100 | DJT | 10 µg/kg pc/j | 80% | 240 µg/j |
| OMS (2003) | DMSENO | 1996 | 2,9 mg/kg/j | 100 | DJT | 30 µg/kg pc/j | 80% | 720 µg/L |
| US-EPA | DMSENO | 1996 | 2,9 mg/kg/j | 100 | RfD | 30 µg/kg pc/j | 80% | 840 µg/L* |

* le poids d'un adulte est de 70 kg dans les calculs de l'US EPA

6 Comparaison des apports quotidiens à l'apport journalier tolérable

Les données disponibles ne permettent pas d'estimer les apport journaliers en chlorites via les aliments solides et l'eau.

7 Avis

Après consultation du Comité d'experts spécialisé « Eaux » les 4 mai et 8 juin 2004, l'Afssa rend l'avis suivant :

Considérant la référence de qualité de l'annexe 13-1 I. B. du code de la santé publique de 200 microgrammes par litre pour les chlorites ; que la valeur la plus faible doit être visée sans compromettre la désinfection de l'eau distribuée ;

Considérant les éléments suivants :

- que les résultats des enquêtes disponibles dans la littérature ne permettent pas d'estimer pour la population générale les apports journaliers en chlorite liés à l'alimentation ;
- que la voie principale d'exposition aux chlorites est l'ingestion d'eau ;
- que les chlorites possèdent un seuil d'effet toxique ;
- que la valeur toxicologique de référence de 30 microgrammes par kilogramme de poids corporel et par jour proposée comme dose journalière tolérable par l'OMS dans la cadre de la révision des recommandations sur la qualité des eaux de boisson engagée au cours de l'année 2003 est estimée la plus adaptée pour mener cette évaluation ;

L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments :

Rappelle qu'il convient de mettre en œuvre les moyens permettant de ramener la concentration en chlorites au niveau de la référence de qualité dans les meilleurs délais possibles,

Estime que sur la base des hypothèses formulées par l'Organisation mondiale de la santé, la consommation d'une eau présentant une concentration supérieure à la référence de qualité et inférieure ou égale à 700 microgrammes par litre n'expose pas un individu à une dose supérieure à la dose journalière tolérable,

Recommande la réalisation d'une synthèse des données nationales permettant d'estimer les niveaux et fréquences de dépassement de la référence de qualité pour ce paramètres.

Fiche 3 : Evaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la limite de qualité des fluorures dans les eaux destinées à la consommation humaine

Les formes chimiques dominantes dans l'eau sont :

- Fluorures de sodium (NaF), de potassium (KF), de calcium (CaF_2)
- Acide fluorhydrique (HF)

Les fluorures peuvent se présenter sous forme de complexes avec le silicium, le bore ou l'aluminium.

1 Origine et sources de contamination

Origines naturelles :

En dehors des eaux minérales dans lesquelles le fluor peut avoir une origine profonde (magmatique), les valeurs les plus élevées dans les eaux souterraines sont associées à la fluorite (CaF_2) et surtout à l'apatite ($(\text{Ca}_5 [\text{F}, \text{Cl}](\text{PO}_4)_3$). Le fluor peut être présent également en substitution dans les micas et les amphiboles. Dans le cas des roches sédimentaires il s'agit souvent de gisements secondaires issus du lessivage des roches ignées ou métamorphiques. Le fluor peut être aussi fixé sur les argiles. Les teneurs les plus fortes sont observées dans des eaux présentant de faibles teneurs en calcium.

Sources anthropiques :

Le fluor est utilisé dans la fabrication du verre, des céramiques, de l'émail, de la brique, de la poterie, du ciment, de l'aluminium, de l'acier, dans la fonderie, le traitement de surface, le soudage et le brasage des métaux mais aussi dans la production de substances chimiques fluorées. Le fluorure de sodium est utilisé dans la fabrication de divers pesticides et est présent comme impureté dans les engrains phosphatés.

2 Traitements réduisant la teneur en fluorures dans les eaux

Conformément à l'article R^{*} 1321-48 du code de la santé publique, l'utilisation de produits et procédés de traitement est soumise à autorisation du ministre chargé de la santé. La circulaire du 28 mars 2000²⁹, liste les produits et procédés autorisés à cette date.

Les informations collectées permettent d'identifier les traitements suivants pour diminuer les teneurs en fluorures, sans préjudice des dispositions régulant l'autorisation de ces traitements :

Adsorption sélective sur apatite ou alumine activée ; le pH joue un rôle important.

Décarbonatation

En présence de phosphates, formation de fluoroapatite.

Traitements membranaires

L'osmose inverse retient les fluorures.

En présence de calcium formation de CaF_2 pouvant être retenu par nanofiltration.

²⁹ Circulaire DGS/VS 4 n° 2000-166 du 28 mars relative aux produits de procédés de traitement des eaux destinées à la consommation humaine, NOR : MESP0030113C

3 Méthodes d'analyses

L'arrêté du 17 septembre 2003³⁰, relatif aux méthodes d'analyses des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance, précise que dans le cas des fluorures, la justesse et la fidélité ne doivent pas dépasser 10% de la valeur paramétrique, et la limite de détection ne doit pas dépasser 3% de la valeur paramétrique (soit 45 µg/L). De plus, la limite de quantification doit être de 200 µg/L.

Le prélèvement d'eau pour un dosage de fluorures doit être effectué dans un flacon en polyéthylène, compte tenu des risques de contamination de l'échantillon par les flaconnages en verre.

Les fluorures peuvent être recherchés dans les eaux par des méthodes spectrophotométriques mais surtout par des méthodes potentiométriques et par chromatographie ionique. Les méthodes normalisées pour le dosage des fluorures dans les eaux sont les suivantes :

- NF T90-004 (août 2002) : Qualité de l'eau – dosage de l'ion fluorure - Méthode potentiométrique.
- NF EN ISO 10304-1 (juin 1995) : Qualité de l'eau – Dosage des ions fluorure, chlorure, nitrite, orthophosphate, bromure, nitrate et sulfate dissous, par chromatographie des ions en phase liquide – Partie 1 : méthode applicable pour les eaux faiblement contaminées.
- ISO 10359-2 (octobre 1994) : Qualité de l'eau – Dosage des fluorures – Partie 2 : Dosage des fluorures totaux liés inorganiquement après digestion et distillation.

L'incertitude de mesure peut être estimée à partir d'essais inter laboratoire en déterminant le coefficient de variation de la reproductibilité (CVR%). (AGLAE, 2003)

Tableau 15 : Evolution de l'incertitude pour différentes concentrations en fluorures dans l'eau à partir du CVR% estimé par AGLAE, à partir d'essais inter laboratoires, toutes méthodes analytiques confondues –

Source : AGLAE, 2003

| Niveau de concentration dans l'eau (mg/L) | 0,4 mg/L | 0,5 mg/L | 0,6 mg/L | 0,7 mg/L | 0,8 mg/L | 0,9 mg/L |
|---|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| CVR % | 12,4% | 11,7% | 11,4% | 11,1% | 10,9% | 10,7% |
| Estimation de l'incertitude* (mg/L) | ± 0,1 mg/L | ± 0,12 mg/L | ± 0,14 mg/L | ± 0,16 mg/L | ± 0,18 mg/L | ± 0,2 mg/L |

* Intervalle de confiance à 95 % (2 × CVR)

4 Exposition

4.1 Voie d'exposition

L'exposition aux fluorures se fait principalement par voie orale. Les fluorures sont rapidement absorbés au niveau du tractus gastro-intestinal, principalement au niveau duodénal. L'absorption est conditionnée par le pH gastrique, la nature du sel fluoré ingéré, la présence de complexants potentiels (*Al, Ca, Mg et Cl diminuent l'absorption, alors que PO₄²⁻ et SO₄²⁻ l'augmentent*) et l'état physiologique des sujets. Les fluorures absorbés sont distribués par voie sanguine et amenés jusqu'aux organes de stockage (dents et tissus osseux essentiellement) ; le plasma ne contient qu'environ 10% du statut corporel total. Des études de cinétique ont souligné le fort potentiel de l'homéostasie sanguine ; la fluorémie ne reflète la dose absorbée qu'en cas d'ingestion prolongée d'eau renfermant plus de 6 mg F/L. (Cerklewski, 1997). Les fluorures sont éliminés principalement par voie urinaire (50-60% de la dose ingérée).

³⁰ Arrêté du 17 septembre 2003 relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance, NOR : SANP0323688A, JORF du 7 novembre 2003, p. 19027 à 19033

4.2 Contrôle et niveau de contamination des eaux

Le programme réglementaire de contrôle sanitaire défini par le décret 89-3 du 3 janvier 1989 prévoyait la réalisation d'analyses des fluorures au point de puisage pour les eaux superficielles (de 1 à 12 fois par an) et après traitement pour les eaux souterraines et superficielles (de 0 à 1 fois par an).

L'analyse des données de la base SISE-EAUX pour la période de 4 ans (janvier 1999 à décembre 2002) montre que :

- des analyses³¹ sont disponibles pour 40% des UDI (soit 12 101 UDI desservant 50,1 millions de personnes) ;
- au moins un résultat³¹ non-conforme a été observé sur 1% de ces unités de distribution d'eau, l'ensemble desservant au maximum 750 000 personnes ;
- le 95^{ème} percentile des résultats des 1106 analyses³¹ (supérieures à la limite de qualité) est égal à 2,6 mg/L (le 50^{ème} percentile est égal à 1,85 mg/L).

4.3 Sources d'exposition

Pour la population générale, les principales sources d'exposition aux fluorures sont les aliments (principalement, thé et poissons), l'eau et les produits d'hygiène dentaire, et dans une moindre mesure, l'air. Le thé constitue de loin l'aliment le plus riche en fluorures avec le poisson de mer, alors que la viande, le lait et les œufs apportent peu de fluorures. Certaines eaux minérales sont naturellement riches en fluorures (plusieurs milligrammes par litre). La contribution des légumes est faible, mais plus variable. La biodisponibilité des fluorures dépend de la matrice alimentaire dans laquelle ils se trouvent. De plus, en présence de calcium, la formation d'un complexe rend les fluorures très peu biodisponibles. Chez les sujets travaillant en milieu agricole (usage d'engrais) ou en milieu industriel, un apport supplémentaire peut provenir de l'air contaminé par des particules de fluor.

Selon les pays et la mise en place d'une politique de fluoration de l'eau de distribution, les apports en fluorures par l'eau de boisson varient entre 0,3 et 1,9 mg/j (Arnaud, 2001). Les tableaux 16 et 17 présentent des estimations des apports quotidiens en Fluorures respectivement pour différents pays et différentes tranches d'âges.

Tableau 16 : Estimation de la dose d'exposition aux fluorures pour différents pays

| Pays | Type d'étude | Apports total journalier | Remarque | Source |
|----------|---|---|--|--------------------|
| Pays-Bas | Dose apportée par aliments solides et eau inférieure pour les enfants MAIS avalent plus de pâte dentaire (>3,5 mg/j) | 1,4 - 6,0 mg/j | 80-85% par les aliments solides | OMS 2003 |
| UK | Contamination des denrées × consommation alimentaire Total Diet Study 1997 | 1,2 mg/j ^a 0,94 ^b à 2 ^c mg/j | 85 % apportés par la boisson (thé) | FSA COT UK 2000 |
| Canada | Apport quotidien : air, sol, aliments et pâte dentifrice (hors eau) | Enfants 7 mois à 4 ans (10kg) : 0,42 à 0,83 mg/j Adultes 20 ans et plus (60 kg) : 1,87 à 1,88 mg/j | | Santé Canada, 1997 |
| Monde | Tous apports confondus | 0,46 à 3,6-5,4 mg/j | Variations importantes en fonction des zones géographiques | OMS 1996 |

a Population générale

b Population adulte consommation moyenne

c Population adulte fort consommateur

³¹ Analyses réalisées sur des prélèvements effectués soit en production, soit en distribution.

Tableau 17 : Estimation de la dose d'exposition aux fluorures pour différentes tranches d'âges
 source : Committee on toxicity of chemicals in food, consumer products and the environment, 2000

| Groupe d'âge (ans) | Date de l'étude | Apport quotidien en mg/kg pc/j | |
|--------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | Moyenne | 97,5 ^{ème} percentile |
| 1 ½ à 4 ½ | 2000 | 0,023 (0,30 mg/j) | 0,053 (0,69 mg/j) |
| 4-6 | 1995 | 0,031 (0,84 mg/j) | 0,060 (1,62 mg/j) |
| 7-10 | 1995 | 0,024 (0,65 mg/j) | 0,047 (1,27 mg/j) |
| 11-14 | 1995 | 0,017 (0,97 mg/j) | 0,037 (2,1 mg/j) |
| 15-18 | 1995 | 0,015 (1,5 mg/j) | 0,034 (2,38 mg/j) |
| Adultes | 1990 | 0,016 (1,12 mg/j) | 0,033 (2,31 mg/j) |

Apport par le sel fluoré de cuisine : La quantité de sel réellement consommé par les ménages est estimée à 2 à 3 g/jour/personne et c'est sur cette base qu'a été déterminé l'apport de fluor par le sel. Le taux de pénétration de sel fluoré (à 250 mg/kg de fluorures sous forme de fluorures de potassium) étant d'environ 35% en France, on en déduit que la ration journalière maximum est de 0,75 mg/personne³².

La supplémentation en fluor chez l'enfant

La supplémentation chez les enfants peut se faire d'une part, par le sel de cuisine fluoré dont les apports réels ne sont pas connus et d'autre part, sous forme de médicaments fluorés ; les quantités préconisées étant de 0,25 mg/jour avant 2 ans, de 0,50 mg/jour de 2 à 4 ans, de 0,75 mg/jour de 4 à 6 ans et de 1 mg/jour au-delà de 6 ans. Les médicaments fluorés se présentent sous forme de comprimés ou de solutions buvables. Ils apportent du fluorure de calcium ou du fluorure de sodium (Afssaps, 2002).

La quantité totale de fluorures ingérés quotidiennement est difficile à évaluer avec précision. Une valeur entre 1 et 2 mg/jour est retenue dans cette étude.

5 Effets sur la santé

5.1 Besoins et apports conseillés

Le fluor n'a pas de rôle métabolique essentiel chez les animaux et les êtres humains ; mais il joue un rôle fondamental dans la formation de fluoroapatite au niveau des dents et des os (Arnaud, 2001)

L'émail dentaire, pour être de bonne qualité, doit contenir une certaine quantité de fluoroapatite. Le fluor doit être disponible en quantité suffisante lors de la minéralisation des bourgeons dentaires des dents définitives, dont certaines remplacent des dents de lait. L'action topique du fluor par adsorption à la surface de l'émail existe, mais son effet est limité. Selon l'OMS (2003), une concentration minimale dans l'eau de 0,5 mg/L est nécessaire pour voir apparaître l'effet protecteur. Malheureusement, la quantité de fluorures ingérés provoquant les premières lésions dentaires (effets esthétiques) est relativement proche de la quantité optimale pour la minéralisation de l'émail.

Le fluor se fixe également dans le squelette et contribue à sa solidité. Les effets néfastes n'apparaissent qu'à des doses nettement plus élevées que celles provoquant la fluorose dentaire.

La limite de sécurité correspond à l'ingestion quotidienne pendant toute une vie d'une quantité n'entraînant pas de conséquence néfaste pour la santé dans l'état actuel des connaissances.

En pratique, lorsque la quantité de fluorures contenue dans l'eau réellement ingérée (eau du robinet et/ou minérale) est faible (par exemple inférieure à 0,5 mg/L), il est recommandé d'effectuer une supplémentation en fluor chez l'enfant, sous forme de sel de cuisine fluoré ou de médicaments fluorés.

³² Afssa, avis en date du 10 juillet 2001 relatif à la proposition de fixation de valeurs limites pour certains constituants des eaux minérales naturelles embouteillées et complétant l'avis du 21 mars 2001 relatif à la proposition de fixation de valeurs limites pour certains constituants des eaux minérales naturelles embouteillées

Le fluor est un élément ambivalent, doté d'effets bénéfiques lors d'apports modérés et d'effets néfastes pour la santé humaine lors d'apports excessifs et prolongés.

Tableau 18 : Apports conseillés et limites de sécurité en fluor pour différentes classes d'âges Source : Arnaud, 2001.

| Age - Sexe | <i>Apport Nutritionnels Conseillé (ANC en mg/jour)</i> | <i>Limite de sécurité (mg/jour)</i> |
|------------------------------|--|---|
| Enfants 0 – 6 mois | 0,1 | 0,4 |
| Enfants 6 – 12 mois | 0,2 | 0,5 |
| Enfants 1 – 3 ans | 0,5 | 0,7 |
| Enfants 4 – 8 ans | 1 | 2,2 |
| Garçons et filles 9 – 13 ans | 1,5 | 4 |
| Adolescent(e)s 14 – 18 ans | 2 | 4 |
| Hommes adultes | 2,5 | 4 |
| Femmes adultes | 2 | 4 |
| Personnes âgées valides | 2 (femmes), 2,5 (hommes) | 4 |

5.2 Effets sur l'Homme

Toxicité aiguë

L'ingestion de doses critiques de fluorures peut entraîner des désordres digestifs (nausées, vomissements, douleurs abdominales, diarrhée), un état de fatigue avec somnolence, voire des convulsions, un coma ou un arrêt cardiaque. Du point de vue biologiques des troubles de la coagulation (par complexation du calcium et du fer) peuvent apparaître.

Chez l'adulte, la dose létale est de 2 à 4 grammes de fluorures. La dose minimale de 1mg/kg p.c. est identifiée comme dose minimale entraînant pas de signes aigus d'intoxication aux fluorures. (Santé Canada, 1997 ; Cerklewski, 1997 ; OMS, 1988-2003)

Toxicité chronique et cancérogénicité

Fluorose dentaire

L'ingestion de fluorures en excès peut avoir des effets sur l'émail dentaire (colorations brunâtres) et induire des lésions gingivales et alvéolaires ; elle peut provoquer l'apparition de fluorose dentaire. En général dans les régions tempérées, la fluorose dentaire apparaît à des concentrations de l'ordre de 1,5-2,0 mg F/L d'eau. (OMS, 2003)

Il semble improbable qu'un apport quotidien de fluorures inférieur ou égal à 122 µg/kg p.c./j pour les enfants de 22 à 26 mois (période de risque maximal) entraîne une fluorose dentaire des dents antérieures permanentes. (Santé Canada, 1997)

Lors d'une revue de la littérature portant sur 214 études, McDonagh *et al.* (2000) soulignent le rôle bénéfique de la fluoruration des eaux de boisson, mais constatent aussi une relation significative entre la teneur en fluorures des eaux de boisson et la prévalence de la fluorose dentaire. Pour une concentration de 1 mg de fluorures par litre, la prévalence de la fluorose dentaire est de 48 % (IC95= [40 ; 57]).

Fluoroses osseuses

Lors d'une revue de la littérature, Jones *et al.* (1999) soulignent que la fluoruration des eaux de distribution, telle qu'elle est actuellement pratiquée (1 mg de fluorures par litre), ne majore pas significativement le risque de fluorose osseuse ou de fracture spontanée.

Une fluorose osseuse est observée (modification de la structure et de la minéralisation osseuse) pour des concentrations dans l'eau allant de 3 à 6 mg/L. (OMS, 2003)

Des fluoroses squelettiques déformantes ont été décrites pour des concentrations dans l'eau de 10 mg/L. L'US EPA considère que 4 mg/L est une concentration dans l'eau qui permet d'être protecteur par rapport aux fluoroses osseuses paralysantes.

L'IPCS (2002), sur la base d'études menées en Chine et en Inde, indique que (i) pour une exposition à une dose de 14 mg/j, il existe un excès de risque avéré de fluorose osseuse (ii) il existe des preuves d'un excès de risque d'effet sur le squelette pour une exposition totale au fluor au dessus de 6 mg/j.

Toutefois, une augmentation significative de la prévalence des fractures osseuses est observée dans une population de 8266 sujets chinois consommant régulièrement des eaux contenant entre 4,3 et 7,9 mg F/L (Li *et al.*, 2001).

5.3 Sous-groupe de population sensible

Le taux le plus élevé de dépôt dans les tissus calcifiés (os, dents) a été observé chez les enfants, du fait de leur taux de croissance squelettique élevé (Santé Canada, 1997). L'impact critique du fluor sur la minéralisation des bourgeons dentaires des dents définitives fait des très jeunes enfants, une population particulièrement sensible à des niveaux de dépassements mêmes faibles. La part essentielle d'élimination du fluor se faisant par voie urinaire, une attention particulière doit être portée aux personnes souffrant d'insuffisance rénale.

6 Valeurs de référence

6.1 Valeurs toxicologiques de référence

Différents organismes internationaux proposent des valeurs toxicologiques de référence (VTR) pour les fluorures. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 19 et leur mode de construction est détaillé ci-après.

Tableau 19 : Valeurs toxicologiques de références proposées par différents organismes

| Source | Etude | VTR | Valeur de référence | Population | Effet |
|--------------------|--------------|--------------------|-----------------------------|----------------------|---|
| Santé canada | 1996 | | 122 µg/kg pc/j | 22 à 26 mois | Fluorose dentaire |
| US EPA (IRIS 2001) | 1950 | RfD | 60 µg/kg pc/j | Enfants | Fluorose dentaire |
| ATSDR 2001 | 1990 1994 | MRL | 60 µg/kg pc/j | Femmes ménopausées | Augmentation du nombre de fractures non vertébrales |
| Santé canada | LCPE 1993 | | 200 µg/kg pc/j (12 mg/j) | Adultes | Fluorose squelettique |
| Rapport ANC | 2001 | Limite de sécurité | 0,4 à 4 mg/j | Nourrisson à adultes | |
| OMS | IPCS 2002 | | 6 mg/j | Adultes | Fluorose squelettique |

Position de l'US EPA (IRIS, 2002) :

La dose de référence RfD (Reference Dose) par voie orale établie par l'US EPA est définie comme suit : **RfD = 60 µg/kg/day**

- Effet critique : fluorose dentaire (effet esthétique)
- Source : étude épidémiologique sur des enfants de 12-14 ans (1950). La dose minimale sans effet était de 1 mg/L de fluorures. En supposant qu'un enfant de poids corporel moyen de 20 kg consomme

1 L d'eau par jour et que l'alimentation apporte 0,01 mg/kg p.c./j, alors l'apport global de 0,06 mg/kg p.c./j est considéré comme sans effet néfaste, sans utiliser de facteur de sécurité car la population étudiée est la population cible.

Position de l'ATSDR (2001) :

La dose de référence MRL (*Minimal Risk Level*) par voie orale établie par l'ATSDR est définie comme suit : **MRL = 60 µg/kg/day**

- Effet critique : modifications de la densité osseuse entraînant une augmentation du taux de fractures non vertébrales.
- Source : étude clinique chez la femme ménopausée avec une ostéoporose, traitée par supplémentation fluorée (NaF) à 34 mg/j (0,56 mg F/kg/j) pendant 4-6 ans (1990). Une méta-analyse de l'ensemble des données cliniques disponibles a montré une corrélation positive entre l'exposition au fluor et le taux de fractures non vertébrales. Un facteur de sécurité de 10 a été appliqué, puisqu'il s'agit de la plus faible dose avec effet et non d'une dose sans effet.

D'après les recommandations de l'AFSSA³³ et le rapport "Apports Nutritionnels Conseillés pour la Population Française" (ANC, 2001), les limites de sécurité pour les enfants (nourrissons) et les adultes sont respectivement de 0,4 et 4 mg F/jour. La dose limite de sécurité proposée par le Conseil supérieur d'hygiène publique de France, pour les adultes, a été fixée à 4 mg/j dans le but de ne pas inciter à une supplémentation trop importante en fluor. C'est pourquoi, pour les adultes, la valeur de 6 mg/j proposée par l'OMS a été retenue dans le cadre de cette évaluation. Les enfants constituent une population sensible.

6.2 Valeurs de référence dans l'eau

Concernant l'eau de distribution, la limite de qualité du Code de la santé publique est fixée à 1,5 mg/L. Plusieurs recommandations et valeurs paramétriques sont retrouvées dans la littérature.

Plusieurs recommandations et valeurs guides sont retrouvées dans la littérature. Ces valeurs sont récapitulées dans le tableau 20 et leur construction est détaillée dans le tableau 21.

Dans ses recommandations de 1994 (OMS, 1996), l'Organisation mondiale de la santé propose une valeur guide de fluor de 1,5 mg/L pour une consommation de 2 litres d'eau par jour, considérant que "*rien ne permet de penser que la valeur guide établie en 1984 devrait être révisée. Des concentrations supérieures à cette valeur font courir un risque accru de fluorose dentaire et des concentrations beaucoup plus élevées entraînent une fluorose du squelette*". La révision récente (OMS, 2003) propose de confirmer cette valeur guide.

Tableau 20 : Valeurs de référence proposées par différents organismes

| Valeur directive 98/83/CE Annexe IB | Valeur guide OMS 1994 | Valeur guide en projet OMS 2003 | Health Canada 1996 | US EPA 2002 |
|---|-----------------------------|------------------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| 1,5 mg/L | 1,5 mg/L | 1,5 mg/L | 1,5 mg/L | 4 mg/L (MCL) 2 mg/L (SDWR) |

Tableau 21 : Détail de la construction des valeurs de référence dans l'eau

| Organisme international | Date de l'étude | Fl | Type de valeur de référence | Valeur de référence | Proportion eau de boisson | Poids corporel | Consommation d'eau | Valeur obtenue |
|-------------------------|-----------------|----|-----------------------------|---------------------|---------------------------|----------------|--------------------|----------------|
| Santé Canada1996 | 1996 | 1 | Dose journalière tolérable | 0,122 mg/kg pc/j | 50% | 13 kg | 0,8 L/j | 1 mg/L |
| OMS* | | | | | | | | 1,5 mg/L |

* mode de construction précisé dans le paragraphe précédent.

³³ Afssa, avis en date du 10 juillet 2001 relatif à la proposition de fixation de valeurs limites pour certains constituants des eaux minérales naturelles embouteillées et complétant l'avis du 21 mars 2001 relatif à la proposition de fixation de valeurs limites pour certains constituants des eaux minérales naturelles embouteillées

7 Comparaison des apports journaliers à l'apport journalier tolérable

Les risques de fluorose dentaire sont à priori liés à l'exposition globale de la population au fluorure, notamment via l'alimentation.

Une exposition courte, même inférieure à 3 mois, à un excès de fluor peut avoir un effet durable si elle a lieu pendant la période de minéralisation des bourgeons dentaires chez l'enfant.

7.1 Enfants et Nourrissons

- Sur la base d'une consommation d'eau de 0,75 L/j pour les nourrissons, l'ingestion d'eau présentant des teneurs en fluorures de 1,5 mg/L entraîne un dépassement de la limite de sécurité proposée pour les enfants de 1 à 3 ans (0,4 à 0,7 mg/j).
- Sur la base d'une limite de sécurité de 2,2 mg/j pour les enfants de 4 à 8 ans, le tableau 22 présente la part de cette limite de sécurité attribuable à l'exposition de la population via l'eau, avec différentes teneurs en fluorures.

Les calculs sont réalisés sur la base d'une hypothèse de consommation d'eau par individu de 1L/j, représentative de la consommation en eau des plus forts consommateurs.

Tableau 22 : Part de la limite de sécurité apportée par l'eau boisson pour différentes concentrations en fluorures – enfant de 4 à 8 ans

| Concentration dans l'eau | Quantité apportée par l'eau | Part de la Limite de sécurité enfants |
|--------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| 1,5 mg/L | 1,5 mg/j | 68% |
| 2 mg/L | 2 mg/j | 90% |
| 2,5 mg/L | 2,5 mg/j | 114% |

Ainsi, pour les enfants de moins de 8 ans, les doses apportées par une eau dont la teneur en fluorures est proche de la limite de qualité (1,5 mg/L) sont de l'ordre ou supérieures à la limite de sécurité proposée dans le rapport ANC (2001). A cet apport par l'eau s'ajoutent les apports par l'alimentation et la pâte dentaire.

7.2 Population adulte

Sur la base d'une recommandation de l'OMS de 6 mg/j, le tableau 23 présente la part de cet apport journalier tolérable attribuable à l'exposition de la population via l'eau, avec différentes teneurs en fluor.

Les calculs sont réalisés sur la base d'une hypothèse de consommation d'eau par individu de 2 L/j, représentative de la consommation en eau des plus forts consommateurs.

Tableau 23 : Part de la apport journalier tolérable apportée par l'eau boisson pour différentes concentrations

| Concentration dans l'eau | Quantité apportée par l'eau | Part de la AJT Adultes |
|--------------------------|-----------------------------|------------------------|
| 1,5 mg/L | 3 mg/j | 50% |
| 2 mg/L | 4 mg/j | 67% |
| 2,5 mg/L | 5 mg/j | 83% |
| 3 mg/L | 6 mg/j | 100% |

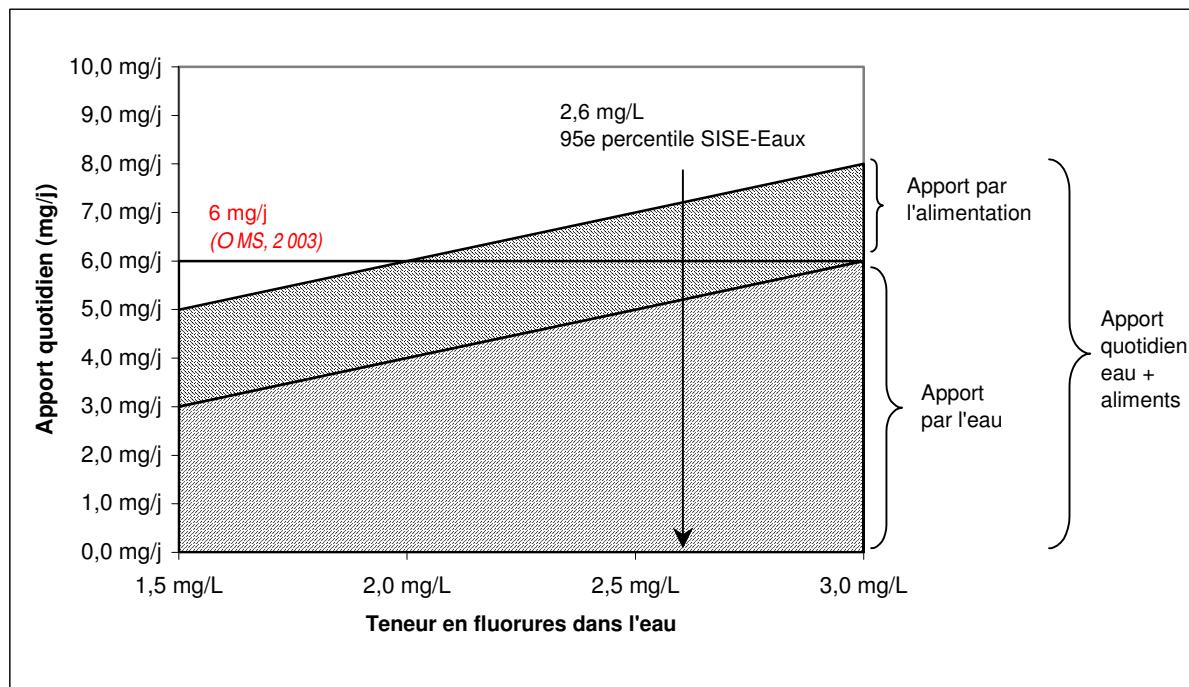
La somme des apports en aliments solides et des apports par une eau de boisson présentant des concentrations en fluorures croissantes est présentée sur le graphique 3.

Les hypothèses formulées sont les suivantes :

- les études disponibles dans la littérature, ont permis d'estimer que les apports en fluor par l'alimentation pour les adultes sont inférieurs à 2 mg/j.

- le calcul des apports par l'eau de boisson est réalisé pour des adultes sur la base d'une hypothèse de consommation d'eau par individu égale à 2 L/j, représentative de la consommation en eau des plus forts consommateurs.

Ainsi, il apparaît qu'à la concentration de 2 mg/L en fluorures dans l'eau de boisson, les apports totaux eau et alimentation solide sont équivalents à l'apport journalier tolérable de 6 mg/j pour un individu adulte.



Graphique 2 : Apport en fluorures via l'eau et les aliments pour une concentration croissante dans l'eau de boisson
- individu adulte consommant 2 L d'eau /j

8 Avis

Après consultation du Comité d'experts spécialisé « Eaux » les 4 mai et 8 juin 2004, l'Afssa rend l'avis suivant :

Considérant la limite de qualité de l'annexe 13-1 I. B. du code de la santé publique de 1,5 milligrammes par litre pour les fluorures ;

Considérant les avis de l'Afssa en date du 21 mars 2001 et du 10 juillet 2001 relatif à la proposition de fixation de valeurs limites pour certains constituants des eaux minérales naturelles embouteillées ;

Considérant les éléments suivants :

- que l'origine des fluorures présents dans les ressources en eau peut être naturelle ou liée aux activités anthropiques exercées sur le bassin versant ;
- que les données de la base SISE-Eaux mettent en évidence que 95% des résultats d'analyses non conformes enregistrés sont inférieurs à la valeur de 2,6 milligrammes par litre ;
- que les fluorures sont des substances possédant un seuil d'effet toxique ;
- que les limites de sécurité (Upper Intake Level) de 0,4 à 2,2 milligrammes par jour proposée par le Scientific Committee on Food de l'Union européenne pour les enfants de moins de 8 ans sont estimées les plus adaptées pour mener cette évaluation chez l'enfant ;
- que la valeur toxicologique de référence de 6 milligrammes par jour prenant en compte comme effet cible la fluorose osseuse, proposée pour l'adulte par l'OMS est estimée la plus adaptée pour mener cette évaluation chez l'adulte ;
- que les apports conseillés en fluor varient entre 0,1 milligramme par jour pour les enfants de 0 à 6 mois et 2,5 milligrammes par jour pour les personnes âgées valides de sexe masculin ;
- que l'alimentation constitue une des principales sources d'exposition aux fluorures et que ces apports peuvent être estimés proches de 1 à 2 milligrammes par jour ;
- que les données toxicologiques et épidémiologiques ont permis d'identifier les nourrissons et les enfants comme la population sensible ;
- que des procédés de traitement autorisés par le ministère chargé de la santé peuvent être mis en œuvre pour diminuer les teneurs en fluorures des eaux,

L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments :

Rappelle qu'il convient de mettre en œuvre les moyens permettant de ramener la concentration en fluorures au niveau de la limite de qualité dans les meilleurs délais possibles,

Constate que l'ingestion d'une eau contenant 2 milligrammes par litre de fluorures expose un individu adulte à une dose équivalente à l'apport journalier tolérable de 6 milligrammes par jour, en tenant compte des autres apports alimentaires,

Estime :

- que la consommation d'une eau présentant une concentration supérieure à la limite de qualité n'est pas acceptable pour l'alimentation en eau des nourrissons et des enfants,
- qu'en cas de dépassement de la limite de qualité, la population doit être informée de la nécessité de réduire les apports non hydriques en fluorures,

Précise qu'il ne remet en aucun cas en cause la limite de qualité qui découle de l'évaluation des risques menée par l'Organisation mondiale de la santé,

Fiche 4 : Evaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la limite de qualité du plomb dans les eaux destinées à la consommation humaine

L'évolution du plomb en milieu aqueux est déterminée par plusieurs facteurs : pH, température, titre alcalimétrique complet et durée de stagnation de l'eau dans les canalisations privées.

En milieu aqueux, le plomb est présent sous forme d'ions ou de complexes.

1 Origine et sources de contamination :

Au niveau de la ressource :

Le plomb constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est alors présent essentiellement sous forme de sulfure (galène). Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (cérusite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique. Les teneurs dans les eaux souterraines sont en conséquence très basses en dehors des zones minières où le pH de l'eau peut être très acide. Il est aussi immobilisé dans les sédiments.

Depuis la suppression du plomb dans l'essence, les teneurs présents dans les eaux pluviales issues des axes routiers ont beaucoup diminué. Les industries utilisant du plomb sont à l'origine des rejets les plus importants mais il s'agit en général de rejets de fines poussières à partir duquel le plomb n'est pas aisément solubilisé.

Au niveau des réseaux de distribution la dissolution du plomb est possible à partir des canalisations, de soudures ou de raccords au réseau

2 Traitements permettant de réduire les teneurs en plomb dans les eaux

Le respect de la limite de qualité de 25 µg/L puis 10 µg/L implique un remplacement systématique des conduites en plomb massif, voire de celles en matériaux connus pour relarguer du plomb, présentes dans le réseau privé. Compte tenu du coût et du temps nécessaire, il est indispensable de mettre en place des actions correctives, notamment un traitement centralisé de l'eau, afin de limiter son effet corrosif. Cela peut comprendre une élévation du pH et du titre alcalimétrique complet, voire l'utilisation de traitements aux orthophosphates^{34,35}.

3 Méthodes d'analyses :

L'arrêté du 17 septembre 2003³⁶ relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance précise que, dans le cas du plomb, la justesse, la fidélité et la limite de détection ne doivent pas dépasser 10 % de la valeur paramétrique (soit 1 µg/L) et que la limite de quantification ne doit pas être supérieure à 5 µg/L.

La norme NF EN ISO 11885 de Mars 1998, expose la méthode normalisée du dosage de 33 éléments par spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction, dont le plomb.

La norme française FD T90-112 de Juillet 1998, expose la méthode normalisée du dosage de huit éléments métalliques (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Pb) par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme.

³⁴ Avis du Conseil supérieur d'hygiène publique de France du 9 décembre 2003 relatif aux mesures correctives à mettre en oeuvre pour réduire la dissolution du plomb dans l'eau

³⁵ Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments du 10 décembre 20003 sur l'élaboration des lignes directrices pour l'autorisation d'utilisation des traitements aux orthophosphates pour les eaux destinées à la consommation humaine.

³⁶ Arrêté du 17 septembre 2003 relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance, NOR : SANP0323688A, JORF du 7 novembre 2003, p. 19027 à 19033

Incertitude analytique

L'incertitude de mesure peut être estimée à partir d'essais inter laboratoire en déterminant le coefficient de variation de la reproductibilité (CVR%). (AGLAE, 2003)

Tableau 24 : Evolution de l'incertitude pour différentes gammes de concentration en plomb dans l'eau à partir du CVR% estimé par AGLAE, à partir d'essais inter laboratoires, toutes méthodes analytiques confondues – Source : AGLAE, 2003

| Niveau de concentration dans l'eau ($\mu\text{g/L}$) | 10 $\mu\text{g/L}$ | 15 $\mu\text{g/L}$ | 20 $\mu\text{g/L}$ | 25 $\mu\text{g/L}$ |
|--|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|
| CVR % | 10,8% | 11,8% | 12,5% | 12,8% |
| Estimation de l'incertitude* | $\pm 2,2 \mu\text{g/L}$ | $\pm 3,4 \mu\text{g/L}$ | $\pm 5 \mu\text{g/L}$ | $\pm 6,4 \mu\text{g/L}$ |

* Intervalle de confiance à 95 % ($2 \times \text{CVR}$)

Dans le cas du plomb, la variabilité du prélèvement est largement supérieure à l'incertitude analytique.

4 Exposition :

4.1 Voies d'exposition :

L'ingestion est la principale voie d'exposition au plomb. L'inhalation et la voie cutanée sont négligeables pour la population générale adulte. L'inhalation prend une importance particulière en milieu professionnels où du plomb est manipulé.

Concernant les enfants, les poussières présentes dans un habitat ancien dégradé (< 1948) ou provenant de la contamination environnante industrielle peuvent devenir la voie majoritaire d'exposition au plomb et entraîner un dépassement de la valeur toxicologique de référence. On y associe l'exposition par les fruits et légumes contaminés par les dépôts de poussière riche en plomb, la consommation d'eau contaminée, et parfois la consommation d'écailles de peintures riches en plomb (phénomène de « pica »).

L'absorption par voie gastro-intestinale est estimée à 10 % de la quantité ingérée chez l'adulte, 30 à 50 % chez l'enfant. En cas de jeûne, l'absorption peut atteindre 60 à 80 %.

4.2 Contamination des eaux distribuées

Les ressources superficielles et souterraines utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine ont fait l'objet de 27 748 analyses de contrôle sanitaire sur 11 274 captages au cours de la période janvier 1999-octobre 2002. Les teneurs en plomb inférieures ou égales à 10 $\mu\text{g/L}$ représentent 98,5 % du nombre total des analyses effectuées au cours de cette période. Les concentrations en plomb comprises entre 10 et 25 $\mu\text{g/L}$ n'ont concerné que 1,1 % des analyses. Seulement 0,4 % des analyses étaient supérieures à 25 $\mu\text{g/L}$.

Depuis le 25 décembre 2003, la teneur de l'eau en plomb doit faire l'objet d'un contrôle au niveau des ressources superficielles (analyse de type RS) et au niveau de l'eau distribuée (analyse de type D2), à savoir au robinet du consommateur. L'arrêté du 31 décembre définit la méthode de prélèvement à adopter dans le cadre du contrôle sanitaire³⁷.

L'évaluation des teneurs de l'eau en plomb au robinet du consommateur a fait l'objet de plusieurs enquêtes spécifiques par le ministère chargé de la santé.

³⁷ Arrêté du 31 décembre 2003 relatif aux conditions d'échantillonnage à mettre en oeuvre pour mesurer le plomb, le cuivre et le nickel dans les eaux destinées à la consommation humaine pris en application de l'article R. 1321-20 du code de la santé publique NOR: SANP0420086A.

4.3 Part des sources d'expositions

Le tableau 25 met en évidence l'importance de la part attribuable à l'eau dans l'apport global de plomb pour le nourrisson (50 %), ce qui justifie la construction de la valeur guide par l'OMS.

Tableau 25 : Contribution des différentes sources aux apports de plomb en France (%), (Hartemann, 1995).

| Milieu | Concentration | Nourrisson (3 mois) | Enfant (2 ans) | Adulte (60 kg) |
|-----------|---------------|---------------------|----------------|----------------|
| Air | 0,1-1,0 µg/m³ | 1,6-6,9 | 1,8-8,2 | 2,6-11,3 |
| Eau | 10-25 µg/l | 49,0-51,9 | 22,4-25,6 | 26,4-28,4 |
| Aliments | variable | 32,5-37,9 | 44,8-48,8 | 56,7-66,1 |
| Poussière | 180-310 µg/g | 8,6-11,8 | 21,3-26,9 | 3,5-4,8 |

Pour les enfants et les adultes, l'alimentation représente la voie principale d'exposition au plomb, toutefois, il ne faut pas négliger les apports par inhalation ou ingestion de poussières dans des conditions d'exposition particulières : habitat ancien ou environnement industriel.

Tableau 26 : Récapitulatif de l'exposition alimentaire au plomb en France

| Date étude | Type d'étude | Apport estimé | Voie | Référence |
|------------|--|--|----------------|------------------------------|
| 2000-2003 | Contamination x consommation | Adultes (> 15 ans) 18,4 µg/j ^a et 30 µg/j ^b Enfants (3 à 14 ans) 12,8 µg/j ^a et 20,8 µg/j ^b | Aliments + eau | Leblanc <i>et al.</i> , 2004 |
| 1998-1999 | Repas dupliqué – restauration collective | 34 µg/j ^a | Aliments | Noël <i>et al.</i> , 2003 |
| 1998-1999 | Repas dupliqué – restauration collective | 52 µg/j dont 14 µg par l'eau ^b | Aliments + eau | Leblanc <i>et al.</i> , 2000 |
| | Repas dupliqué – restauration collective | 43 µg/j | Aliments | Biego, 1999 |
| 1990-1993 | Contamination x Consommation | 68 µg/j | Aliments | Decloître, 1998 |
| 1992 | Repas dupliqué – restauration collective | 73 µg/j | Aliments+eau | DGS, 1995 |

^a Consommateurs moyens

^b Fort consommateurs (95^{ème} percentile)

^c 2 verres = 7 µg Pb par repas principal (2/3 L)

L'apport quotidien en plomb par l'alimentation peut être estimé inférieur à 40 µg/j.

5 Effets sur la santé

Caractéristique toxicologique : **Toxique cumulatif** à effets généralisés.

Les effets chez les humains sont récapitulés ci-après.

Toxicité aiguë :

Les effets toxiques aiguës du plomb recensés dans la littérature sont les suivants, pour différentes cibles

- Troubles digestifs : coliques associées à des crampes abdominales (douleurs épigastriques) et des vomissements
- Troubles rénaux : tubulopathie proximale, exceptionnellement une insuffisance rénale oligo-anurique et chez l'enfant un syndrome de Fanconi
- Troubles hématologiques : anémie
- Troubles neurologiques : l'encéphalopathie saturnine précédée de céphalées, d'un ralentissement idéomoteur, de maladresse, d'ataxie, d'insomnie, d'irritabilité, de troubles mnésiques c'est une atteinte sévère associant troubles de la conscience jusqu'au coma, crises convulsives.

Toxicité chronique :

Les effets toxiques chroniques du plomb recensés dans la littérature sont les suivants :

- Troubles neurologiques (effet critique) : chez l'enfant (**population cible**) à partir de 100-300 µg/L de plomb sanguin : troubles comportementaux, stagnation ou régression du développement intellectuel ; chez l'adulte à partir de 400-700 µg/L de plomb sanguin : fatigue, maladresse, irritabilité, troubles mnésiques mais des atteintes neurologiques peuvent survenir pour des plombémies plus basses. Atteinte du système nerveux périphérique.
- Troubles rénaux : insuffisance rénale chronique
- Troubles cardiovasculaires : l'effet sur l'hypertension artérielle est suggéré mais non démontré
- Troubles hématologiques : inhibition de l'activité enzymatique de la synthèse de l'hème expliquant l'anémie en général peu sévère
- **Cancérogénicité** : Le plomb et ses dérivés inorganiques étaient classés par l'IARC (1987) dans le groupe 2B (potentiellement cancérogènes chez l'homme) et par l'EPA (1993) (groupe B2). Sa cancérogénicité a été démontrée chez l'animal mais insuffisamment démontrée chez l'homme.

Le potentiel cancérogène du plomb inorganique et des composés organiques a été réévalué. Le CIRC propose de revoir le classement comme suit (IARC, 2004) :

- Le plomb et ses dérivés inorganiques sont *probablement cancérogènes* pour l'homme (Groupe 2A),
- Les composés organiques du plomb *ne sont pas classables quant à leur cancérogénicité* pour l'homme (Groupe 3).

6 Valeurs de référence

6.1 Valeurs toxicologiques de référence

Différents organismes internationaux proposent des valeurs toxicologiques de référence (VTR) pour le plomb. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 27 et le mode de construction retenu par l'OMS est détaillé ci-après.

Critère OMS : **effet neurotoxique** (diminution du quotient intellectuel chez l'enfant). Le JECFA a établi en 1987 une dose hebdomadaire tolérable provisoire (DHTP) de 25 µg/kg p.c./j pour les nourrissons et les enfants en considérant que le plomb a des effets toxiques cumulatifs et qu'il faut éviter qu'il ne s'accumule dans l'organisme. Cette valeur est issue de divers travaux qui semblent montrer chez l'enfant qu'en deçà de 4 µg/kg/j, on ne note pas d'augmentation de la plombémie, qu'une augmentation peut intervenir à partir de 5 µg/kg/j (Ziegler *et al.*, 1978 ; Rye *et al.*, 1983). Initialement attribuée aux nourrissons et aux jeunes enfants (1987), cette valeur a depuis été appliquée à la population générale (1993), et maintenue lors de la dernière réévaluation de 1999 (IPCS, 2000).

Tableau 27 : Récapitulatif des valeurs toxicologiques de référence proposées par différents organismes

| Source | VTR | Valeur | Etude | Effet |
|---------------------|--|--------------------------|-------|----------------------------------|
| OMS, 1996 | DHTP dose hebdomadaire tolérable provisoire | 25 µg/kg p.c./sem | 1987 | Effet neurotoxique chez l'enfant |
| EPA | RfD reference dose | non définie ¹ | - | - |
| ATSDR | MRL minimal risk level | non définie ² | - | - |
| Santé Canada (1992) | AQA apport quotidien acceptable | 3,5 µg/kg p.c./j | OMS | |
| RIVM (2001) | MPR maximum permissible risk | 25 µg/kg p.c./sem | OMS | |

¹ Il semble que certains effets du plomb, notamment les changements dans les taux sanguins de certaines enzymes et les effets sur le développement neuro-comportemental des enfants, apparaissent à des plombémies très faibles, apparemment sans seuil. Le groupe de travail de l'EPA a étudié la possibilité de définir une RfD pour le plomb inorganique (et ses composés) lors de deux réunions (07/08/1985 et 07/22/1985) et a considéré qu'il n'était pas approprié de définir une RfD (IRIS EPA, 2003).

² Aucun MRL n'a été défini pour le plomb en raison de l'absence de seuil clairement identifié pour certains des effets les plus sensibles chez l'Homme (ATSDR, 1999).

6.2 Valeurs de référence dans l'eau

Concernant l'eau de distribution, la limite de qualité pour le plomb est fixée par le code de la santé publique à 25 µg/L jusqu'en 2013 puis à 10 µg/L ensuite.

Plusieurs recommandations et valeurs paramétriques sont retrouvées dans la littérature. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 28 et le détail de leur construction dans le tableau 29.

Dans le cadre de la révision des directives de qualité pour l'eau de boisson, l'OMS ne propose pas de nouvelle valeur guide pour cette substance.

Tableau 28 : valeurs de référence proposées par différents organismes

| Valeur directive 98/83/CE Annexe IB | Valeur guide OMS 1994 | Valeur guide OMS 1996 | Health Canada (1992) | US EPA (1991) |
|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------|
| 10 µg/L à partir de 2013 | 10 µg/L | 10 µg/L | 10 µg/L | 15 µg/L |
| 25 µg/L de 2003 à 2013 | | | CMA* | "Action Level" |

*CMA : concentration maximale admissible

Tableau 29 : détail de la construction de la valeur de référence proposée par l'OMS

| Nature Dose critique | Date de l'étude | Valeur de la dose critique | Facteur d'incertitude | Type de valeur de référence | Valeur de référence | Proportion eau de boisson | Valeur retenue |
|----------------------|-----------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------------|---------------------|---------------------------|----------------|
| DMSENO | 1987 | 4 µg/kg p.c./j | - | DHTP | 25 µg/kg p.c./sem | 50% nourrisson | 10 µg/L |

7 Comparaison des apports journaliers à la valeur de référence

Sur la base d'une DHTP de 25 µg/kg p.c./j, le tableau 30 présente la part de cette valeur toxicologique de référence attribuable à l'exposition de la population via la consommation d'eau, avec différentes teneurs en plomb.

Le calcul est réalisé pour des nourrissons sur la base des hypothèses suivantes :

- une consommation d'eau par individu égale à 0,75 L/j, représentative de la consommation en eau des plus forts consommateurs,
- Un poids corporel de référence pour le nourrisson de 5 kg.

Tableau 30 : part de la DHTP attribuable à l'eau selon la teneur en plomb, pour les nourrissons.

| Concentration dans l'eau | Quantité apportée par l'eau | Part de la DHTP |
|--------------------------|-----------------------------|-----------------|
| 10 µg/L | 10,5 µg/kg p.c/sem | 42 % |
| 15 µg/L | 15,8 µg/kg p.c/sem | 63 % |
| 20 µg/L | 21 µg/kg p.c/sem | 84 % |
| 25 µg/L | 26,2 µg/kg p.c/sem | 104 % |

Le tableau 30 montre que la consommation d'une eau à 25 µg/L entraîne un dépassement de la DHTP pour les nourrissons, sans tenir compte de l'apport alimentaire ni des autres sources potentielles (air, poussières).

8 Avis

Après consultation du Comité d'experts spécialisé « Eaux » les 4 mai et 8 juin 2004, l'Afssa rend l'avis suivant :

Considérant la limite de qualité de l'annexe 13-1-I-B. du code de la santé publique de 25 microgrammes par litre pour le plomb applicable jusqu'au 25 décembre 2013 ;

Considérant les éléments suivants :

- que le plomb peut être présent dans la ressource en eau et qu'il peut être présent dans les canalisations et certaines soudures des réseaux publics et privés de distribution ;
- que l'effet toxique du plomb est cumulatif ;
- que la dose hebdomadaire tolérable provisoire de 25 microgrammes par kilogramme de poids corporel proposée par l'OMS pour les nourrissons a depuis été appliquée à la population générale ;
- que les données toxicologiques et épidémiologiques ont permis d'identifier les nourrissons et les très jeunes enfants comme la population sensible ;
- que des mesures correctives autorisées par le ministère chargé de la santé peuvent être mises en œuvre pour limiter les teneurs en plomb dans l'eau,

L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments :

Rappelle qu'il convient de mettre en œuvre les moyens permettant de ramener la concentration en plomb au niveau de la limite de qualité dans les meilleurs délais possibles,

Estime

- que la consommation d'une eau présentant une concentration supérieure à la limite de qualité actuellement en vigueur (25 microgrammes par litre) est néfaste pour la santé des nourrissons et des très jeunes enfants,
- qu'en raison du caractère cumulatif du plomb et notamment compte tenu de la résorption du plomb osseux lors de la grossesse, la même réserve vaut pour la population adulte.

Fiche 5 : Evaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la limite de qualité de l'arsenic dans les eaux destinées à la consommation humaine

Dans l'eau la forme inorganique de l'arsenic est majoritaire (90%)

- dans les eaux bien oxygénées, la forme arseniate ($\text{As V} - \text{H}_2\text{AsO}_4^-$ et HAsO_3^-) prédomine.
- en milieu réducteur, la forme arsenite ($\text{As III} - \text{H}_3\text{AsO}_4^-$) prédomine.

Une augmentation du pH peut augmenter la teneur en arsenic dissout dans l'eau.

Des espèces méthylées MMAA (acide méthyl arsonique) et DMAA (acide diméthylarsinique) peuvent aussi être présentes dans l'eau.

1 Origine et sources de contamination :

Origines naturelles :

L'arsenic est présent dans plus de 200 minéraux, le mispickel (FeAsS), forme minérale la plus abondante, étant associé principalement aux filons de minéraux sulfurés. Présent dans les roches éruptives et métamorphiques, il est redistribué par les processus d'altération dans les terrains sédimentaires et peut être concentré dans les roches argileuses. Il serait piégé dans les alluvions par adsorption sur les oxydes et hydroxydes de fer et les micas mais aussi sous forme de carbonate. Dans les eaux souterraines, les teneurs sont faibles en dehors des terrains riches en sulfures ou dans certaines formations alluviales. Les conditions d'oxydo-réduction qui prévalent dans les aquifères influent de manière prépondérante sur sa disponibilité.

Sources anthropiques :

L'arsenic et ses composés trouvent de très nombreuses applications industrielles (fabrication d'alliages, fonderies de métaux non ferreux, microélectronique, textile) ou agricoles.

2 Traitements réduisant la teneur en arsenic dans les eaux

Conformément à l'article R 1321-48* du code de la santé publique, l'utilisation de produits et procédés de traitement est soumise à autorisation du ministre chargé de la santé. La circulaire du 28 mars 2000³⁸ liste les produits et procédés autorisés à cette date.

Les informations collectées permettent d'identifier les traitements suivants pour diminuer les teneurs en arsenic, sans préjudice des dispositions régulant l'autorisation de ces traitements :

Coagulation – flocculation – séparation

L'arsenic réagit avec le fer ferrique pour donner un arseniate de fer co-précipitable par l'hydroxyde ferrique.

Les ions OH^- interfèrent. Le pH joue un rôle important, il doit être inférieur à 7,5. Seul l'arsenic V est éliminé. Il faut une oxydation préalable pour l'arsenic III.

Décarbonatation

La décarbonatation à la chaux ou à la soude s'effectue à un pH de 9 ou supérieur à 9. En présence de magnésium, ce traitement est très efficace.

Adsorption sélective

Sur alumine activée : les fluorines interfèrent. Le pH doit être inférieur à 7,5. Seul l'arsenic V est éliminé.

Sur le dioxyde manganèse (MnO_2) : le pH doit être inférieur à 8. Les deux valences de l'arsenic sont éliminées.

Sur oxyhydroxyde de fer, le pH doit être inférieur à 8. Les deux valences de l'arsenic sont éliminées. L'arsenic III est cependant un peu moins retenu : deux fois moins que l'arsenic V.

Rétention membranaire

La nanofiltration doit avoir un point de coupure inférieur à 200 Daltons.

L'osmose inverse retient l'arsenic III et V mais ce n'est pas un traitement spécifique.

³⁸ Circulaire DGS/VS 4 n° 2000-166 du 28 mars relative aux produits de procédés de traitement des eaux destinées à la consommation humaine, NOR : MESP003013C

3 Méthodes d'analyses :

L'arrêté du 17 septembre 2003³⁹ relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performances précise que, dans le cas de l'arsenic, la justesse, la fidélité et la limite de détection ne doivent pas dépasser 10 % de la valeur paramétrique (soit 1 µg/L) et que la limite de quantification ne doit pas être supérieure à 10 µg/L.

Les méthodes exposées ci-dessous sont celles qui sont normalisées et qui ont une limite de quantification inférieure à 10 µg/L. (Thomas, 2002)

- Spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique avec modificateur de matrice Ni(NO₃)₂. La limite de détection est de 1 µg/L.
- Spectrométrie d'absorption atomique avec génération d'hydrure. La limite de détection est de 0,05 µg/L
- Spectrométrie de fluorescence atomique après génération d'hydrure. Cette méthode diffère de la précédente par le système de détection finale qui utilise un spectromètre de fluorescence atomique ; elle est moins sensible aux interférences. Limite de détection 0,05 µg/L. Elle est en cours de normalisation (inscrite au programme du groupe de travail CEN/TC 230/WGI).
- Spectrométrie d'émission atomique par plasma d'argon (ICP-AES). Cette méthode ne possède pas une bonne limite de détection (35 µg/L (EPA cité dans ATSDR 2000)) mais peut être améliorée en utilisant un générateur d'hydrure ; dans ce cas la limite de détection est abaissée à 0,2 µg/L.
- Spectrométrie de masse couplée à un plasma d'argon (ICP-MS). Limite de détection 0,4 µg/L (EPA cité dans ATSDR 2000)

Incertitude analytique

L'incertitude de mesure peut être estimée à partir d'essais inter-laboratoire en déterminant le coefficient de variation de la reproductibilité (CVR%). (AGLAE, 2003)

Tableau 31 : Evolution de l'incertitude pour différentes gammes de concentration en arsenic dans l'eau à partir du CVR% estimé par AGLAE, à partir d'essais inter laboratoires, toutes méthodes analytiques confondues
– Source : AGLAE, 2003

| Niveau de concentration dans l'eau (µg/L) | 5 µg/L | 10 µg/L | 15 µg/L | 20 µg/L | 25 µg/L | 30 µg/L |
|---|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| CVR % | 19,5% | 15,7% | 14,4% | 13,8% | 13,4% | 13,1% |
| Estimation de l'incertitude* (µg/L) | ± 2 | ± 3,2 | ± 4,4 | ± 5,6 | ± 6,6 | ± 7,8 |

* Intervalle de confiance à 95 % (2 × CVR)

4 Données d'exposition :

4.1 Voie d'exposition :

Pour la population générale, la principale voie d'exposition à l'arsenic est la voie orale via l'eau et les aliments.

L'exposition par l'air est généralement inférieure à 1 µg/j (OMS 2003)

4.2 Contamination des eaux distribuées

Le programme réglementaire du contrôle sanitaire défini par le décret n° 89-3 du 3 janvier 1989 prévoyait la réalisation d'analyses de ce paramètre au point de puisage avant traitement pour les eaux superficielles (de 2 à 12 fois par an) et après traitement pour les eaux d'origine superficielle et souterraine (de 1 fois par an à 1 fois tous les 5 ans). Pour les ressources et les installations de production dont le débit journalier était inférieur à 100m³/jour, aucune fréquence annuelle d'analyse n'était fixée.

³⁹ Arrêté du 17 septembre 2003 relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance, NOR : SANP0323688A, JORF du 7 novembre 2003, p. 19027 à 19033

Une étude des données disponibles à partir de la base SISE-EAUX (Ministère de la santé – SISE-Eaux) pour une période de 4 ans (janvier 1999 à décembre 2002) montre que :

- des analyses⁴⁰ sont disponibles pour 37% des UDI (soit 11 030 UDI desservant 46 710 000 personnes),
- au moins un résultat⁴⁰ non-conforme a été observé sur 3,9% de ces unités de distribution d'eau, l'ensemble desservant au maximum 960 000 personnes.
- le 95^{ème} percentile des résultats des 2069 analyses⁴⁰ (supérieures à la limite de qualité) enregistrées est égale à 69 µg/L (le 50^{ème} percentile est égale à 20µg/L)

4.3 Part des sources d'exposition

Pour la population générale, l'exposition totale à l'arsenic varie considérablement en fonction du régime alimentaire. La majorité des données disponibles le sont pour l'arsenic total et ne reflètent pas les possibles variations des doses d'exposition aux formes les plus toxiques d'arsenic qui sont principalement les formes inorganiques. Le tableau 32 présente les estimations des apports en arsenic par l'alimentation pour différents pays.

Tableau 32 : Estimation de la dose d'exposition à l'arsenic pour différents pays

| Pays | Type d'étude | Apport estimé | Source d'apport | Référence |
|---|--|--|-----------------|------------------------------|
| France | Analyse du régime total | Adultes (> 15 ans) 62,1 µg/j : apport moyen journalier 163 µg/j : exposition au 95 ^{ème} percentile Enfants (3 à 14 ans) 42,7 µg/j : apport moyen journalier 103 µg/j : exposition au 95 ^{ème} percentile | Aliments et eau | Leblanc <i>et al.</i> , 2004 |
| France | Repas dupliqué – restauration collective | 147 µg/j As total 15 µg/j As inorg | Aliments | Noël <i>et al.</i> , 2003 |
| France | Repas dupliqué – restauration collective | 109 µg/j As total | Aliments | Leblanc <i>et al.</i> , 2000 |
| Canada, Pologne, USA, Royaume Uni | | 16,7 à 129 µg/j (adulte) 1,26 à 15,5 µg/j (enfant) | Aliments | Santé Canada 1989 |
| UK Total Diet Study | Analyse du régime total | 65 µg/j ^a 120 µg/j ^b à 420 µg/j ^c | Aliments | Ysart <i>et al.</i> , 1999 |

^a population générale

^b consommation moyenne

^c forts consommateurs percentile 97,5

Les **produits de la mer** (coquillages et poissons) et la **viande** sont les principales sources d'exposition à l'arsenic via l'alimentation. Il est difficile de comparer l'apport d'arsenic provenant de la nourriture à celui provenant de l'eau de boisson car la forme et la disponibilité biologique de l'arsenic ne sont pas les mêmes dans ces matrices.

Par exemple, une proportion importante de l'arsenic organique chez le poisson se trouve sous des formes qui sont très peu toxiques comme l'arsénobétaïne et la triméthylarsine, et rapidement excrétées (ATSDR 2000, Santé Canada, 1992).

L'OMS indique qu'il existe des données limitées spécifiant que 25% de l'arsenic total serait sous forme inorganique dans les aliments. Les données de l'étude française (Noël *et al.* 2000) suggérerait une valeur de 10% pour les produits de la pêche. Toutefois, la valeur de 15 µg/j d'arsenic inorganique proposée par l'étude précitée est équivalente à la concentration proposée (12-14 µg/j) dans une étude nord américaine citée par l'OMS (Yost *et al.* 1998 in OMS 2003).

Evaluation des apports par les aliments solides :

Au vu des données de la littérature, une valeur maximale des apports par les aliments solides de 15 µg/j en arsenic inorganique a été retenue.

⁴⁰ Analyses réalisées sur des prélèvements effectués soit en production, soit en distribution.

5 Effets sur la santé

Les formes minérales de l'arsenic sont plus toxiques que les formes organiques. L'arsine (AsH_3) est considéré comme la forme la plus毒ique, suivie par les arsenites (As III), les arsénates (As V) puis les composés organiques. L'arsenic inorganique est métabolisé dans l'organisme, principalement dans le foie. Les formes métabolisées sont l'acide monomethylarsonique (MMA) et dimethylarsinique (DMA). Ces formes sont excrétées dans les urines. Toutefois, des intermédiaires réactifs peuvent être formés. L'As (V) absorbé est rapidement réduit dans le sang sous forme As(III), ce qui implique une augmentation de la toxicité. Il existe une différence nette dans la métabolisation de l'arsenic entre différentes espèces mammifères (Wang *et al.* 2002), groupes de populations ou entre individus (Loffredo *et al.* 2003). Les formes méthylés de l'AsIII (surtout MMA^{III}) induites par l'ingestion d'Arsenic inorganique pourraient contribuer à la toxicité observée ; ce point reste à élucider (Vahter, 2002).

De plus il est possible que l'antimoine majore les effets toxiques de l'arsenic (Gebel, 1999)

Toxicité chronique et cancérogénicité :

Les effets critiques les plus documentés sont certaines formes de cancers. Le Centre International de Recherche contre le Cancer (CIRC) a classé l'arsenic inorganique dans le groupe 1, sur la base d'indications de cancérogénicité suffisantes avec un risque accru de cancer de la vessie, du poumon et de la peau chez l'Homme (CIRC 2002).

Après une exposition prolongée à l'arsenic, par ingestion d'eau contaminée, les symptômes les plus courants sont des lésions dermiques (période minimale d'exposition de 5 ans). Le cancer de la peau survient plus tardivement et met généralement plus de 10 ans à apparaître. Des effets sur le système cardiovasculaire ont été constatés chez des enfants qui avaient consommé de l'eau contaminée par l'arsenic (concentration moyenne de 0,6 mg/L, durée moyenne 7 ans).

Les études d'exposition à l'arsenic ont fait état d'hypertension, de maladies cardio-vasculaires, de diabète mitillus et de malformations foetales. La symptomatologie provoquée par l'arsenic semble être différente selon les individus, les groupes de population et les zones géographiques. Ainsi la "maladie du pied noir" a été largement étudiée à Taïwan mais n'a pas été observée dans d'autres pays (IPCS, 2002). Des études faites dans plusieurs pays ont toutefois montré que l'arsenic provoquait d'autres formes moins graves de troubles vasculaires périphériques. Chez l'homme, l'arsenic inorganique ne semble pas traverser la barrière hémato-encéphalique ; par contre, on a signalé une migration placentaire (Gibson, Gage, 1982 dans OMS 2003).

6 Valeurs de référence

6.1 Valeurs toxicologiques de référence

Les organismes internationaux proposent différentes valeurs toxicologiques de références (INERIS, 2003) :

▪ Pour les effets cutanés non cancérigènes

L'US-EPA propose une Rfd de 0,3 $\mu\text{g}/\text{kg p.c./j}$ (1993). Cette VTR tient compte des deux sources principales d'exposition à l'arsenic inorganique pour la population générale : l'eau (boisson et préparation des aliments) et les aliments. Cette valeur a été établie à partir de deux études épidémiologiques prenant en compte la «maladie du pied noir» ainsi qu'une hyperpigmentation ou une kératose. De ces études a été déterminée un DSMENO de 9 $\mu\text{g}/\text{L}$, convertie en 0,8 $\mu\text{g}/\text{kg p.c./j}$ (Tseng, 1977, Tseng *et al.*, 1968 in ATSDR 2000). Le facteur d'incertitude de 3 prend en compte à la fois l'absence de données concernant la toxicologie de la reproduction et la variation intra-espèce.

L'ATSDR propose pour une exposition chronique par voie orale un MRL de 0,3 $\mu\text{g}/\text{kg/j}$ (2000). Cette valeur est établie à partir des mêmes études que la Rfd de l'US EPA (IRIS) (Tseng, 1977, Tseng *et al.*, 1968 in ATSDR 2000) en appliquant une facteur d'incertitude de 3 qui tient compte de la variabilité intra-espèce.

- **Pour les effets cancérigènes cutanés**

L'US-EPA a établi une VTR pour les cancers cutanés de type carcinomes (carcinomes baso-cellulaires, carcinomes spino-cellulaires, maladie de Bowen). La VTR s'exprime en ERU (Excès de risque unitaire) et est égale à $1,5 \cdot 10^{-3}$ ($\mu\text{g/kg}\cdot\text{j}$) $^{-1}$. Soit, pour une consommation d'eau de 2L/j, une unité de risque égale à $5 \cdot 10^{-5}$ ($\mu\text{g/L}$) $^{-1}$. Cette valeur a été établie à partir du rapport de synthèse réalisé par l'US EPA en 1988. Les études ayant fourni les valeurs pour l'établissement d'une relation dose-effet sont celles de Tseng *et al.* (1968 *in ATSDR 2000*) et Tseng (1977 *in ATSDR 2000*). Un modèle multi-étapes linéarisé basé sur la prédiction de l'apparition des cancers cutanés en fonction de la dose et de l'âge a été utilisé.

L'OMS propose une dose hebdomadaire provisoire (DHTP) par voie orale de 15 $\mu\text{g/kg}$ (OMS, 1996).

- **Pour les autres effets cancérigènes**

L'OMS dans ses nouvelles recommandations (OMS, 2003), précise qu'actuellement, d'importantes incertitudes subsistent sur les risques à de faibles concentrations. Selon le National Research Council (NRC, 2001) les données disponibles ne permettent pas de fournir une base biologique pour utiliser soit un modèle linéaire, soit un modèle non linéaire.

Le National Research Council et l'US EPA (OEHHA, 2004) ont considéré que l'évaluation des risques de cancers du poumon et de la vessie devaient être la base de l'élaboration des normes pour l'arsenic dans les eaux de boisson. L'analyse de différentes études effectuées au Chili, à Taiwan et en Argentine montre que les effets critiques en terme de cancer, associés à l'ingestion d'arsenic, à prendre en compte sont les cancers du poumon et de la vessie. La modélisation des données de ces études a permis d'estimer, pour la population américaine exposées à une eau avec une concentration de 10 $\mu\text{g/L}$ d'arsenic, que les excès de risque de survenue des cancers de la vessie et du poumon sont, respectivement 12 et 18 pour 10 000 dans la population féminine et 23 et 14 pour 10 000 dans la population masculine (InVS, 2002 ; OMS, 2003 ; NRC, 2001).

Il est important de noter que plusieurs niveaux d'incertitudes existent au niveau de ces évaluations. L'évaluation de l'exposition est principalement issue d'études effectuées sur une population de Taïwan où l'eau potable peut contenir d'autres substances ayant des effets synergiques avec l'arsenic (IRIS, 1998). L'extrapolation aux faibles doses de courbes dose-réponse à partir de modèles linéaires n'est probablement pas adaptée au cas de l'arsenic (IRIS, 1998). Une étude récente (Bates *et al.* 2004) montre l'absence de lien entre la consommation d'eau potable (pendant 40 ans) contenant de l'arsenic et l'apparition de cancer de la vessie en Argentine. Toutefois, malgré ces limites, l'US-EPA a maintenu sa position en établissant sa VTR pour les cancers cutanés.

Le tableau 33 récapitule les valeurs toxicologiques de référence proposées par divers organismes.

Tableau 33 : Récapitulatif des VTR proposées par les organismes internationaux

| Source | Date de l'étude | Voie d'expo | Valeur de référence | Effet critique |
|--------|-----------------|-------------|--|------------------------|
| US EPA | 1993 | Orale | RfD=0,3 $\mu\text{g/kg} / \text{j}$ Fl = 3 | "maladie du pied noir" |
| ATSDR | 2000 | Orale | MRL=0,3 $\mu\text{g/kg}/\text{j}$ Fl=3 | "maladie du pied noir" |
| JECFA | 1988 | Orale | DHTP* = 15 $\mu\text{g/kg}$ | Cancer cutané |
| US EPA | 1998 | Orale | Oral Slope Factor $1,5 (\text{mg/kg}/\text{j})^{-1}$ Drinking Water Unit $5 \cdot 10^{-5} (\mu\text{g/L})^{-1}$ | Cancer cutané |

* Valeur provisoire

6.2 Valeur de référence dans l'eau

Concernant l'eau de distribution, la limite de qualité est fixée à 10 µg/L par le code de la santé publique. Plusieurs recommandations et valeurs paramétriques, présentées dans le tableau 34, sont retrouvées dans la littérature.

L'OMS justifie la valeur guide de 10µg/L comme étant proche de la limite pratique de dosage et les moyens à mettre en œuvre pour diminuer la concentration dans l'eau en dessous de cette valeur sont complexes. Dans le cadre de la révision des directives de qualité pour l'eau de boisson, l'OMS ne propose pas une nouvelle valeur guide pour cette substance.

Tableau 34 : Valeurs de référence proposées par différents organismes

| Valeur directive 98/83/CE Annexe IB | Valeur guide OMS 1994 | Valeur guide proposée par l'OMS 2003 | Santé Canada (1989 révisé 1992) | US EPA (2001) |
|---|-----------------------------|--|------------------------------------|------------------|
| 10 µg/l | 10 µg/l | 10 µg/l (Limite dosage) | 25 µg/l (provisoire) | 10 µg/l MCL |

7 Evaluation du niveau de risque associé à un dépassement de la limite de qualité

En se basant sur l'unité de risque égale à $1,5 \cdot 10^{-3} (\mu\text{g}/\text{kg p.c./j})^{-1}$, proposée par l'US-EPA et reprise par l'OMS, pour les cancers cutanés, le niveau de risque associé à la consommation d'une eau de boisson dont la concentration en arsenic est de 10 µg/L, serait de l'ordre de $6 \cdot 10^{-4}$ pour une exposition vie entière (2L, 70kg, 70 ans).

En se basant sur une autre démarche proposée par l'US-EPA (*US-EPA, 2003*) qui prend en compte la susceptibilité des enfants et des nouveaux nés :

- le niveau de risque associé à la consommation d'une eau de boisson dont la concentration en arsenic est de 10 µg/L, serait de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$ pour une exposition vie entière.
- le tableau 35 présente l'excès de risque unitaire associé à une exposition pendant une durée déterminée à une concentration supérieure à la limite de qualité (10 µg/L) et une exposition à une concentration égale à la limite de qualité pendant le reste de la vie.

Tableau 35 : Estimation du risque lié à un dépassement de la limite de qualité de l'arsenic dans l'eau pendant une période donnée⁴¹.

| Temps Concentration | 3 ans | 6 ans | 9 ans |
|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 15 µg/L | $2,4 \cdot 10^{-3}$ | $2,5 \cdot 10^{-3}$ | $2,6 \cdot 10^{-3}$ |
| 20 µg/L | $2,8 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-3}$ | $3,2 \cdot 10^{-3}$ |
| 30 µg/L | $3,6 \cdot 10^{-3}$ | $4 \cdot 10^{-3}$ | $4,4 \cdot 10^{-3}$ |
| 40 µg/L | $4,4 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ | $5,6 \cdot 10^{-3}$ |
| 50 µg/L | $5,1 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-3}$ | $6,8 \cdot 10^{-3}$ |

⁴¹ Ces chiffres correspondent à une fourchette haute prenant en compte une susceptibilité éventuelle chez les nouveaux nés et les enfants

8 Avis

Après consultation du Comité d'experts spécialisé « Eaux » les 4 mai et 8 juin 2004, l'Afssa rend l'avis suivant :

Considérant la limite de qualité de l'annexe 13-1 I. B. du code de la santé publique de 10 microgrammes par litre pour l'arsenic ;

Considérant les éléments suivants :

- que les résultats des enquêtes disponibles dans la littérature permettent d'estimer pour la population générale les apports journaliers en arsenic liés à l'alimentation ;
- que la dose d'arsenic ingérée est significativement supérieure à la dose inhalée, hors contexte professionnel particulier ;
- que l'arsenic est une substance ne possédant pas de seuil d'effet toxique ;
- que le Centre International de Recherche contre le Cancer (CIRC) a classé l'arsenic inorganique dans le groupe 1, sur la base d'indications de cancérogénicité suffisantes avec un risque accru de cancer de la vessie, du poumon et de la peau chez l'homme ;
- que le niveau de risque associé à la limite de qualité de 10 microgrammes par litre est de l'ordre de 6.10^{-4} en se basant sur la valeur toxicologique de référence proposée par l'US Environmental protection agency pour les cancers cutanés et reprise par l'Organisation mondiale de la santé ;
- que les formes inorganiques de l'arsenic majoritairement présentes dans l'eau de boisson sont plus toxiques que les formes organiques présentes dans les aliments ;
- que les résultats de la plupart des enquêtes disponibles dans la littérature permettent d'estimer que les apports journaliers en arsenic inorganique via l'alimentation sont inférieurs à 15 microgrammes ;
- que, pour la population générale, les autres voies d'exposition sont négligeables ;
- que des procédés de traitement autorisés par le ministère chargé de la santé peuvent être mis en œuvre pour diminuer les teneurs en arsenic dans l'eau,

L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments :

Rappelle qu'il convient de mettre en œuvre les moyens permettant de ramener la concentration en arsenic au niveau le plus bas dans les meilleurs délais possibles,

Estime :

- que l'excès de risque de cancer associé à la limite de qualité de 10 microgrammes par litre est significatif, et qu'en conséquence, l'ingestion d'une eau présentant une concentration supérieure à cette dernière n'apparaît pas acceptable,
- qu'il appartient aux autorités sanitaires d'examiner les situations caractérisées par un faible dépassement de courte durée, en fonction du niveau de risque associé,

Attire l'attention sur les potentiels effets synergiques de l'antimoine avec l'arsenic.

Fiche 6 : Evaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la limite de qualité du sélénium dans les eaux destinées à la consommation humaine

Principales formes chimiques :

- Sélénium élémentaire (insoluble dans l'eau)
- Sélénure (Se^{2-})
- Séléniate (SeO_4^{2-})
- Sélénites (SeO_3^{-})

Habituellement présent dans l'eau sous forme de séléniate (SeO_4^{2-}) ou de sélénite (SeO_3^{-}).

1 Origine et sources de contamination :

Au niveau de la ressource :

Origines naturelles :

Très peu abondant dans la croûte terrestre, le sélénium est un constituant de très rares minéraux. Dans les roches du socle il accompagne les minéraux sulfurés et est associé aux minéraux formés par l'argent, le cuivre, le plomb et le nickel. Dans les terrains sédimentaires il est présent dans certaines formations riches en matière organique. Sa libération dans les eaux est déterminée par les variations de potentiel redox et s'observe le plus souvent dans les nappes captives car il est soluble en conditions oxydantes.

Sources anthropiques :

Le sélénium est utilisé dans l'industrie électronique (semi-conducteurs) et photographique, la chimie pour la production de catalyseurs, de caoutchouc, de pigments et d'additifs pour la métallurgie, de verrerie et dans les industries pharmaceutique et textile.

2 - Traitements réduisant la teneur en sélénium dans les eaux

Conformément à l'article R^{*} 1321-48 du code de la santé publique, l'utilisation de produits et procédés de traitement est soumise à autorisation du ministre chargé de la santé. La circulaire du 28 mars 2000⁴², donne la liste des produits et procédés autorisés à cette date.

Les traitements suivants permettent une diminution des teneurs en sélénium dans l'eau et il convient de s'assurer au cas par cas que ces traitements sont autorisés.

Coagulation – floculation – séparation

Le sélénium IV réagit avec le fer et permet sa co-précipitation.

Les sels d'aluminium pré-polymérisés sont inefficaces.

Les ions OH^- interfèrent et, dans cette réaction de co-précipitation, le pH qui joue un rôle important doit être inférieur à 7,5.

Pour l'élimination du sélénium VI, une étape de réduction préalable est nécessaire .

Décarbonatation

La décarbonatation à la chaux ou à la soude s'effectue à un pH supérieur à 9.

Pour le sélénium, la valence IV est bien éliminée (environ 90 %) alors que le rendement d'élimination de la valence VI est d'environ 20 %.

Adsorption sélective

Le dioxyde de manganèse, l'alumine activée et l'oxyhydroxyde de fer permettent une bonne rétention du sélénium. Comme les ions OH^- interfèrent, le pH joue un rôle important et doit être inférieur à 7,5. Le sélénium VI est dix fois moins retenu que le sélénium IV

⁴² Circulaire DGS/VS 4 n° 2000-166 du 28 mars relative aux produits de procédés de traitement des eaux destinées à la consommation humaine, NOR : MESP003013C

Résines échangeuses d'ions

Les résines anioniques retiennent les différentes formes anioniques du sélénium mais ce procédé n'est pas sélectif de cet élément et élimine également les anions majeurs de l'eau, l'échange se faisant préférentiellement par des chlorures.

Traitements membranaires

Pour la nanofiltration, il faut un point de coupure inférieur à 200 Daltons.

L'osmose inverse est efficace.

Ces procédés sont des procédés de déminéralisation.

3 Méthodes d'analyses :

L'arrêté du 17 septembre 2003⁴³ relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance précise que, dans le cas du sélénium, la justesse, la fidélité et la limite de détection ne doivent pas dépasser 10 % de la valeur paramétrique (soit 1 µg/L) et que la limite de quantification ne doit pas être supérieure à 5 µg/L.

Présentation des méthodes normalisées :

- NF EN ISO 11885, Mars 1998, Qualité de l'eau - Dosage de 33 éléments par spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction.
- ISO 9965 : 1993, Juillet 1993, Qualité de l'eau. Dosage du sélénium. Méthode par spectrométrie d'absorption atomique (technique hydrure).

Incertitude analytique

L'incertitude de mesure peut être estimée à partir d'essais inter laboratoire en déterminant le coefficient de variation de la reproductibilité (CVR%). (AGLAE, 2003)

Tableau 36 : Evolution de l'incertitude pour différentes gammes de concentration en sélénium dans l'eau à partir du CVR% estimé par AGLAE, à partir d'essais inter laboratoires, toutes méthodes analytiques confondues – Source : AGLAE, 2003

| Concentration dans l'eau (µg/L) | 5 µg/L | 10 µg/L | 15 µg/L | 20 µg/L | 25 µg/L | 30 µg/L | 35 µg/L | 40 µg/L |
|---|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| CVR % | 21,0% | 20,4% | 20,2% | 20,1% | 20,1% | 20,1% | 20,0% | 20,0% |
| Estimation de l'incertitude analytique* | ± 2 µg/L | ± 4 µg/L | ± 6 µg/L | ± 8 µg/L | ± 10 µg/L | ± 12 µg/L | ± 14 µg/L | ± 16 µg/L |

* Intervalle de confiance à 95 % (2 × CVR)

4 Evaluation de l'exposition

4.1 Eaux : données issues de la base SISE-Eaux (antérieures à 2004)

Le programme réglementaire de contrôle sanitaire défini par le décret 89-3 du 3 janvier 1989 prévoit la réalisation d'analyses de ce paramètre au point de puisage pour les eaux superficielles (de 1 à 12 fois par an) et après traitement pour les eaux souterraines et superficielles (au moins une fois tous les 5 ans). L'analyse des données disponibles à partir de la base SISE-EAUX (Ministère de la santé – SISE-Eaux), pour une période de 4 ans (janvier 1999 à décembre 2002) révèle que :

- les analyses⁴⁴ sont disponibles pour 28,5 % des UDI (soit 8584 UDI desservant 46,1 millions personnes) ;
- au moins un résultat⁴⁴ non-conforme a été observé sur 0,38 % de ces UDI, l'ensemble desservant au maximum 862 000 personnes ;

⁴³ Arrêté du 17 septembre 2003 relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance, NOR : SANP0323688A, JORF du 7 novembre 2003, p. 19027 à 19033

⁴⁴ Analyses réalisées sur des prélèvements effectués soit en production, soit en distribution.

- le 95^{ème} percentile des résultats des 1113 analyses⁴⁴ (supérieures à la limite de qualité) est de 31 µg/L (50^{ème} percentile = 15 µg/L).

4.2 Air

Les teneurs en sélénium dans l'air (souvent liées à des particules) varient de 0,1 à 10 ng/m³, dans les zones urbaines ; des concentrations plus élevées peuvent être enregistrées localement (OMS, 2003).

4.3 Aliments

Hormis l'exposition professionnelle où l'air et les contacts cutanés peuvent revêtir une importance particulière, l'alimentation est la voie principale d'exposition au sélénium (OMS, 2003). Les aliments représenteraient plus de 98 % des apports et l'eau ne serait qu'une source négligeable (Santé Canada, 1993).

L'exposition totale de la population française au sélénium est faible, les apports ne seraient pas optimaux pour l'ensemble de la population (Apports nutritionnels conseillés, 2001). Un certain nombre d'études menées dans les pays européens montrent que l'apport en sélénium est relativement faible par rapport à d'autres régions du monde (Tinggi, 2003).

Tableau 37 : Récapitulatif de l'exposition alimentaire au sélénium pour différents pays

| Pays | Type d'étude | Apport estimé | | | Référence |
|-------------------|---|------------------------------|--|--|--|
| | | Population | Apport moyen | Apport maximal ou percentile élevé | |
| France | Analyse du régime total | Adultes (> 15 ans) | 42 µg/j (avec eau) | 70 µg/j (97,5 ^{ème} percentile avec eau) | Leblanc <i>et al.</i> , 2004 |
| | | Enfants (3 à 14 ans) | 31 µg/j (97,5 ^{ème} percentile avec eau) 28 µg/j (97,5 ^{ème} percentile hors eau) | 55 µg/j (97,5 ^{ème} percentile avec eau) 50 µg/j (97,5 ^{ème} percentile hors eau) | à partir de Leblanc <i>et al.</i> , 2004 |
| | | Enfants (1 à 2,5 ans) | 26 µg/j (97,5 ^{ème} percentile hors eau) | 40 µg/j (97,5 ^{ème} percentile hors eau) | OCA(Afssa) à partir de Leblanc <i>et al.</i> , 2004 |
| France | Repas dupliqués – restauration collective | | 66 µg/j | | Noël <i>et al.</i> , 2003 |
| Allemagne | Repas dupliqués | Enfants 1,5 à 5,5 ans | Médiane : 19 µg/j Moyenne : 22,6 ± 18 µg/j | 40 µg/j (95 ^{ème} percentile hors eau) | Wilhelm <i>et al.</i> , 2003 |
| Irlande | Repas dupliqués | Pop° générale 18 à 64 ans | 50 µg/j | | Murphy <i>et al.</i> , 2002 |
| | | hommes | 44 µg/j | | |
| | | femmes | 60 µg/j | | |
| USA | Analyse du régime total | Enfants < 2 ans | 13-56 µg/j | | FDA Total Diet Study Egan <i>et al.</i> , 2002 |
| | | Enfants < 10 ans | 71-93 µg/j | | |
| | | Hommes | 110-126 µg/j | | |
| | | Femmes | 74-87 µg/j | | |
| UK | Analyse du régime total | | 37,8- 40,2 µg/j | | 2000 UK Total Diet Study - COT, 2003 |
| Espagne | | | 60 – 106 µg/j | | Torra <i>et al.</i> , 1997. in Barceloux, 1999 |
| UK | Analyse du régime total | Population générale | 39 µg/j | | 1997 UK Total Diet Study - Ysart <i>et al.</i> , 2000 |
| | | Adultes | 54 µg/j | 100 µg/j | |
| Grèce et Finlande | | | 95 – 110 µg/j 110 µg/j | | Anttolainen <i>et al.</i> , 1996 in Tinggi, 2003 Bratakos <i>et al.</i> , 1996 in Tinggi, 2003 |
| UK | Analyse du régime total | Population générale | 43 µg/j | | 1994 UK Total Diet Study Ysart <i>et al.</i> , 1999 |
| | | Adultes | 57 µg/j | 100 µg/j | |
| Belgique | Repas dupliqués | | 28,4 à 61,1 µg/j | | Robberecht <i>et al.</i> , 1994 |
| France | | | 40-50 µg/j | | Simonoff & Simonoff, 1991 dans Rapport ANC, 2001 |

Concernant les enfants, les estimations présentées dans une étude française récente (Leblanc *et al.*, 2004) montrent que les apports en sélénium sont inférieurs ou égaux à 50 µg/j pour 97,5 % des enfants de la tranche d'âge 3 à 15 ans. Le croisement des données de consommations issues de l'enquête réalisée par la Sofres en 1997 pour le compte du Syndicat Français des Aliments de l'Enfance et de la

Diététique (SFAED) avec les données sur la contamination des aliments de l'étude de Leblanc et *al.* montre que les apports en sélénium sont inférieurs ou égaux à 40 µg/j pour 97,5 % des enfants de la tranche d'âge 1 à 2,5 ans. Ces estimations sont cohérentes avec les résultats d'une étude allemande récente (Wilhelm et *al.*, 2003) qui montre que les apports en sélénium sont inférieurs ou égaux à 40 µg/j pour 95 % des enfants de la tranche d'âge 1 à 4 ans et sont en moyenne de $22,6 \pm 18$ µg/j pour les enfants âgés de moins de 7 ans.

Concernant les adultes, l'estimation de l'apport journalier en sélénium par l'alimentation dans les pays d'Europe varie de 28 à 110 µg/j selon les pays et la stratégie d'évaluation.

Evaluation des apports par les aliments solides :

Concernant les enfants, sur la base de l'étude française (Leblanc et *al.*, 2003) sont retenues une valeur de 40 µg/j pour les enfants de moins de 3 ans et une valeur de 50 µg/j pour les enfants de moins de 15 ans.

Concernant les adultes, une valeur maximale de 100 µg/j a été retenue, sur la base de l'étude anglaise de Ysart et *al.* (2000). Cette étude, de type Total Diet Study, majore les estimations françaises (40-50 µg/j, 66 µg/j et 70 µg/j).

5 Effets sur la santé

5.1 Besoins essentiels

Le sélénium est un élément indispensable qui peut, grâce à des systèmes enzymatiques complexes, se substituer au soufre dans les acides aminés soufrés pour former des composés analogues sélénierés, sélénométhionine et sélénocystéine, formes prédominantes du sélénium alimentaire.

Le sélénium joue différents rôles biologiques : il est nécessaire à l'activité de la glutathion peroxydase dans son action protectrice contre le stress oxydant (destruction du peroxyde d'hydrogène), il intervient dans le métabolisme des hormones thyroïdiennes (désiodase) et il interfère avec la toxicité de l'arsenic, du cadmium, du mercure et du plomb.

L'apport optimal est difficile à définir mais la dose de 1 µg/kg pc/j est recommandée (optimisation de la glutathion peroxydase plasmatique) (*Apports Nutritionnels Conseillés*, 2001). Le tableau 38 récapitule pour les enfants et adolescents les apports nutritionnels conseillés en fonction des classes d'âges.

Tableau 38 : Apports conseillés en sélénium pour les différentes classes d'âges

Source : *Apports Nutritionnels Conseillés*, 2001

| Age | Apport Nutritionnels Conseillé (ANC en µg/jour) |
|-------------|--|
| 0 – 6 mois | 15 |
| 7 – 12 mois | 20 |
| 1 – 3 ans | 20 |
| 4 – 6 ans | 30 |
| 7 – 9 ans | 30 |
| 10 – 13 ans | 40 |
| 14 – 18 ans | 50 |
| Adultes | 50 à 80 (1 µg/kg pc/j) |

5.2 Effets toxiques chez les humains

Mécanismes d'action toxique du sélénium : interférence avec les cycles oxydo-réducteurs dans la cellule, déplétion du glutathion, inhibition de la synthèse des protéines, déplétion de la S-adénosyl-méthionine, (SAM) indispensable à la méthylation de certains substrats et surtout de l'ADN.

Les formes les plus toxiques du sélénium sont les sélénites, séléniates et la sélénométhionine qui sont solubles et bien absorbées.

Intoxication chronique : le sélénium est un toxique cumulatif. Une sélénose (lésions des phanères et de la peau) peut se produire à partir de 0,9 mg/jour, suite à une exposition prolongée.

Des effets sur la reproduction ont été mis en évidence chez quelques espèces animales mais peu de données sont disponibles chez l'Homme (*Vinceti et al., 2000*)

Cancérogenèse :

A l'exception du sulfite de sélénium, qui ne se trouve pas dans l'eau, le sélénium et ses composés sont classés par l'IARC en groupe 3 « inclassables quant à leur cancérogénicité pour l'homme ».

6 Valeurs de référence

6.1 Bilan des valeurs toxicologiques de référence :

Il est difficile de fixer un seuil de toxicité pour le sélénium, car celui-ci dépend de la quantité et de la nature des protéines présentes dans la ration alimentaire, ainsi que de la présence de vitamine E. Les valeurs toxicologiques de référence proposées par différents organismes sont récapitulées dans le tableau 39.

Tableau 39 : Récapitulatif des valeurs toxicologiques de référence proposées par différents organismes

| Source | Valeur de référence | Population | Effet critique | Détail de construction | Etude | |
|---|------------------------------------|---|---|---|--|--|
| US EPA, 2002 in Golhaber, 2003 | RfD Reference Dose | 5 µg/kg p.c./j 300 µg/j | Adultes | Sélénose | DMSENO* de 0,85 mg/j Facteur de sécurité de 3 pour la variabilité individuelle Poids d'un individu chinois 55 kg | Yang <i>et al.</i> , 1989 |
| FSA 2003 Expert group on vitamins and minerals | SUL Safe upper level | 7,5 µg/kg p.c./j 450 µg/j | Adultes | Sélénose | DMSENO* de 0,91 mg/j Facteur de sécurité de 2 pour l'extrapolation à une DMENO | Yang <i>et al.</i> , 1989 |
| ATSDR 2001 | MRL Minimum Risk level | 5 µg/kg/j | Adultes | Sélénose | DMSENO* de 0,85 mg/j Facteur de sécurité de 3 | Yang <i>et al.</i> , 1989 |
| Institute of Medecine of US National Academies 2000 | UL Tolerable Upper intake Level | 45 µg/j 60 µg/j 90 µg/j 150 µg/j 280 µg/j 400 µg/j 400 µg/j | 0-6 mois 7-12 mois 1-3 ans 4-8 ans 9-13 ans 14-18 ans Adultes | Sélénose | DMSENO* de 0,80 mg/j Facteur de sécurité de 2 pour la variabilité individuelle | Yang <i>et al.</i> , 1989 Shearer et Hadjimarkos, 1975 et Brättner <i>et al.</i> , 1991 |
| SCF 2000 | UL Tolerable Upper intake level | 60 µg/j 90 µg/j 130 µg/j 200 µg/j 250 µg/j 300 µg/j | 1-3 ans 4-6 ans 7-10 ans 11-14 ans 15-17 ans adultes | Sélénose | DMSENO* de 0,85 mg/j Facteur de sécurité de 3 | Yang <i>et al.</i> , 1989 |
| OMS 1996 | DMSENO* | 4 µg/kg p.c./j 240 µg/j | Adultes | Augmentation du taux sérique d'alanine aminotransférase | | Longnecker <i>et al.</i> , 1991 |
| Martin 1996 | Dose limite de sécurité | 150 µg/j | Adultes | Sélénose | DMSENO* de 0,85 mg/j Facteur de sécurité de 10 pour la différence de régime alimentaire Chinois/Français | Yang <i>et al.</i> , 1989 |

*DMSENO : dose maximale sans effet nocif observé ; DMENO : dose minimale avec effet nocif observé

Présentation des études critiques :

- **Yang et al., 1989 : étude de sélénose clinique chez 349 sujets Chinois.**

L'apport individuel de sélénium a été calculé pour les habitants de régions présentant des niveaux de sélénium faibles, modérés ou élevés. Même si aucune corrélation n'a été mise en évidence entre le sélénium sanguin et l'apparition de signes cliniques d'une sélénose (changement morphologique des ongles), une sélénose chronique est apparue chez 5 sujets présentant des concentrations sanguines de sélénium élevées (1,054 à 1,854 mg/L). Les auteurs ont estimé que ces concentrations représentaient un apport de sélénium de 0,91 mg/j et ont considéré ce niveau comme indicatif d'une légère toxicité du sélénium.

Par ailleurs, le temps de prothrombine est augmenté significativement pour un apport en sélénium supérieur à 0,85 mg/j, mais il est possible que la valeur observée s'inscrive dans la variation naturelle de ce paramètre pour ces populations. Les auteurs suggèrent un niveau maximum de sécurité de 0,4 mg/j (en appliquant un facteur de sécurité de 2).

- **Longnecker et al., 1991 : suivi clinique de 142 sujets pendant 2 ans.**

Des habitants du Dakota et du Wyoming (USA) présentant un apport moyen de sélénium de 239 µg/j ont été suivis pendant 2 ans. Une association entre le taux sérique d'alanine aminotransférase et l'apport de sélénium a été observée, mais elle n'était pas statistiquement significative.

Certains organismes internationaux proposent des Limites de Sécurité détaillées suivant des classes d'âges : le terme "Tolerable Upper Intake Level" (ou Limite de Sécurité – LS) correspond à la dose journalière d'une substance qui, ingérée quotidiennement, par une classe d'âge, n'entraîne pas de conséquences néfastes pour la santé (*Apport nutritionnels conseillés, 2001*).

- **Scientific Committee on Food (UE) :**

Selon ce comité, les données disponibles ne permettent pas de déterminer une DMSENO pour l'effet critique "émail taché". Malgré l'absence de données sur la sensibilité particulière des enfants au sélénium, il a semblé approprié à cet organisme d'extrapoler la limite de sécurité proposée pour les adultes aux enfants sur la base d'un poids corporel de référence (*SCF, 2000*).

- **Institute of Medicine (USA) :**

Cet institut a déterminé des limites de sécurité pour les enfants pour différentes tranches d'âges bien qu'il n'y ait pas de preuve quant à la sensibilité plus importante des jeunes enfants au sélénium (*Institute of Medicine, 2000*). Les valeurs sont déterminées en se fondant sur les résultats obtenus par Shearer et Hadjimarkos (1975) et Brätter et al. (1991) issues de comparaisons entre les teneurs en sélénium dans le lait maternel et l'absence d'effet ou les teneurs sanguine en sélénium des nourrissons.

Conclusion :

Pour les adultes la dose limite de sécurité (150 µg/j) française proposée par le Conseil supérieur d'hygiène publique de France en 1995 est conservatrice. Cette dose a été fixée à partir de l'étude de Yang et al. (1989) en utilisant un facteur de sécurité de 10 (inter espèce), afin de ne pas inciter à une supplémentation trop importante en sélénium. En 2000, sur la base de la même étude (Yang et al., 1989), le Scientific Committee on Food a proposé une limite de sécurité (tolerable upper intake level) plus élevée (300 µg/j pour les adultes).

Pour la population adulte, la valeur toxicologique de référence proposée par l'OMS, du même ordre de grandeur (240 µg/j pour un adulte ou 4 µg/kg p.c./j) est retenue dans le cadre de notre étude. L'OMS estime que les sels de sélénium solubles dans l'eau sont plus toxiques que le sélénium organique présent dans les aliments.

Pour les enfants les limites de sécurité (tolerable upper intake level) proposées par le Scientific Committee on Food sont retenues dans le cadre de cette étude.

Valeurs de référence dans l'eau

Concernant l'eau du réseau public de distribution, la limite de qualité est fixée à 10 µg/L par le code de la santé publique. Plusieurs recommandations et valeurs paramétriques sont retrouvées dans la littérature. Ces valeurs sont récapitulées dans le tableau 40 et leur construction est détaillée dans le tableau 41.

Tableau 40 : Valeurs de référence proposées par différents organismes

| Valeur directive 98/83/CE Annexe IB | Valeur guide OMS 1994 | Health Canada (1986) | US EPA (1992) |
|---|-----------------------------|-------------------------|------------------|
| 10 µg/L | 10 µg/L | 10 µg/L | 50 µg/L |

Tableau 41 : Détail de la construction des valeurs de référence dans l'eau

| Organisme | Dose repère | Date de l'étude | Valeur toxicologique | Fl | Valeur de référence | Proportion eau de boisson | Poids corporel | Consommation d'eau | Valeur obtenue |
|-------------------|------------------------------------|-----------------|----------------------|----|---------------------|---------------------------|----------------|--------------------|----------------|
| OMS 1994 | DMSENO | 1991 | 0,24 mg/j | 1 | 4 µg/kg pc/j | 10% | 60 kg | 2 L | 12 µg/L* |
| Santé Canada 1986 | US Food and Nutrition Board (1980) | | 0,05 à 0,2 mg/j | | 10 à 25% | | 60 kg | 2 L | 10 µg/L |

* arrondie à 10 µg/L

7 Comparaison des apports journaliers à la valeur de référence

Différents organismes proposent des recommandations spécifiques pour les enfants en établissant les limites de sécurité pour différentes tranches d'âge. Bien que les études disponibles sur la susceptibilité particulière des enfants soient peu nombreuses, une évaluation est menée en considérant ces différentes classes d'âge.

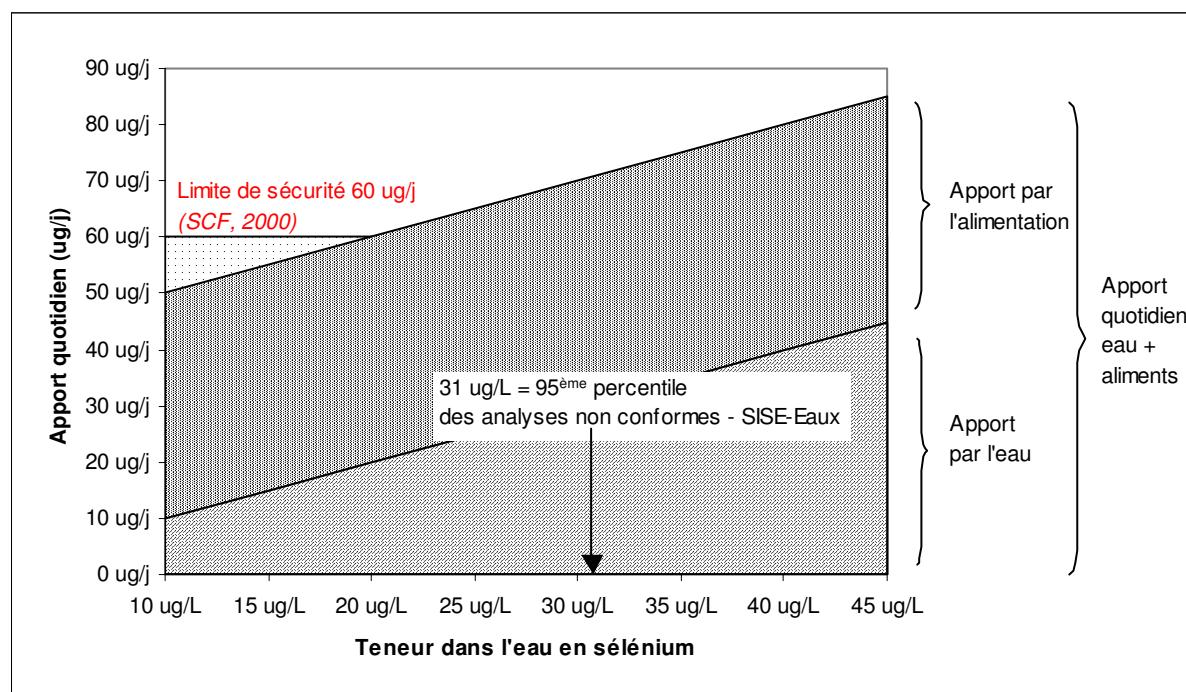
7.1 Enfants de moins de 4 ans

La somme des apports en aliments solides et des apports par une eau de boisson présentant des concentrations en sélénium croissantes est présentée sur le graphique 3.

Les hypothèses formulées sont les suivantes :

- les études disponibles dans la littérature, ont permis d'estimer que les apports en sélénium par l'alimentation pour les enfants de moins de 4 ans sont inférieurs à 40 µg/j, sur la base de l'estimation de l'Observatoire des consommations alimentaire de l'Afssa (Afssa, 2004).
- le calcul des apports par l'eau de boisson est réalisé pour des enfants sur la base d'une consommation d'eau par individu égale à 1 L/j, représentative de la consommation des plus forts consommateurs.

Les apports journaliers estimés sont comparés à la limite de sécurité (tolerable upper intake level) de 60 µg/j proposée par le Scientific Committee on Food pour les enfants de moins de 4 ans.



Graphique 3 : Apport en sélénium via l'eau et les aliments pour une concentration croissante dans l'eau de boisson - enfant de moins de 4 ans consommant 1 L/j d'eau.

Il apparaît qu'à la concentration de 20 µg/L en sélénium dans l'eau de boisson, les apports totaux en eau et aliments solides sont équivalents à la limite de sécurité de 60 µg/j proposées par le Scientific Committee on Food pour les enfants de moins de 4 ans.

7.2 Enfants de 4 à 7 ans

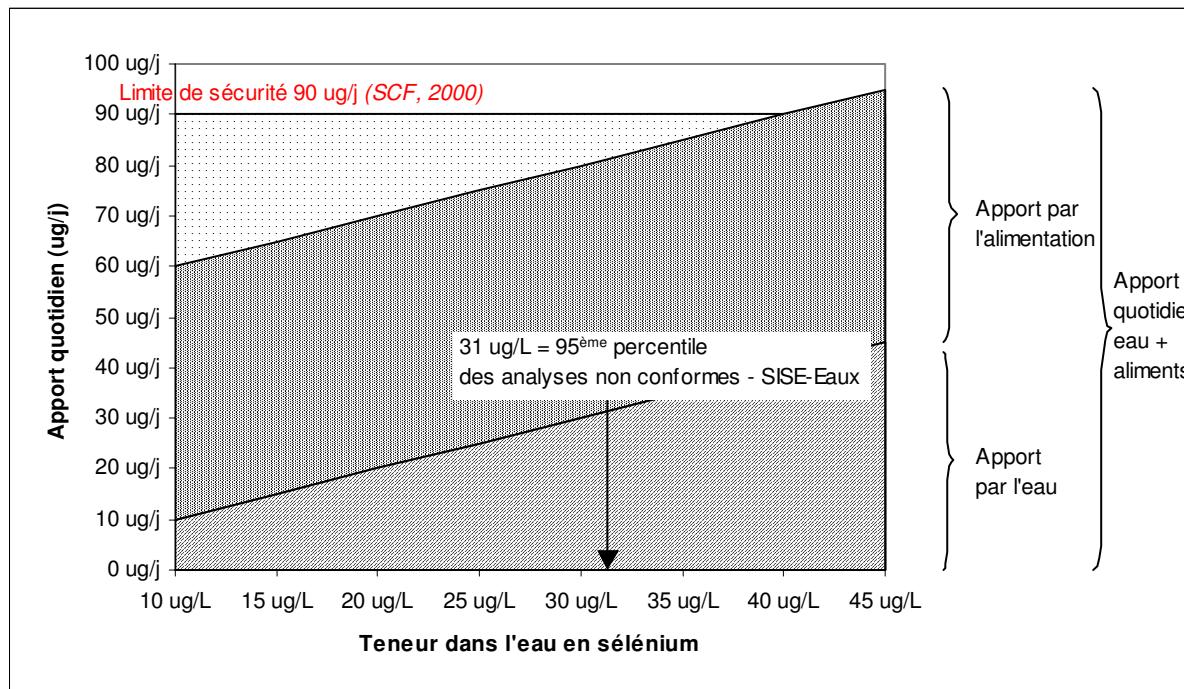
La somme des apports en aliments solides et des apports par une eau de boisson présentant des concentrations en sélénium croissantes est présentée sur le graphique 4.

Les hypothèses formulées sont les suivantes :

- les études disponibles dans la littérature, ont permis d'estimer que les apports en sélénium par l'alimentation pour les enfants de 3 à 15 ans sont inférieurs à 50 µg/j, sur la base de l'étude française (Leblanc *et al.*, 2003).
- le calcul des apports par l'eau de boisson est réalisé pour des enfants sur la base d'une consommation d'eau par individu égale à 1 L/j, représentative de la consommation des plus forts consommateurs.

Les apports journaliers estimés sont comparés à la limite de sécurité (tolerable upper intake level) de 90 µg/j proposée par le Scientific Committee on Food pour les enfants de plus de 4 ans et de moins de 7 ans.

Il apparaît qu'à la concentration de 40 µg/L en sélénium dans l'eau de boisson, les apports totaux en eau et aliments solides sont équivalents à la limite de sécurité de 90 µg/j proposées par Scientific Committee on Food pour les enfants de plus de 4 ans et de moins de 7 ans.



Graphique 4 : Apport en sélénium via l'eau et les aliments pour une concentration croissante dans l'eau de boisson - enfant de 4 à 7 ans consommant 1 L/j d'eau.

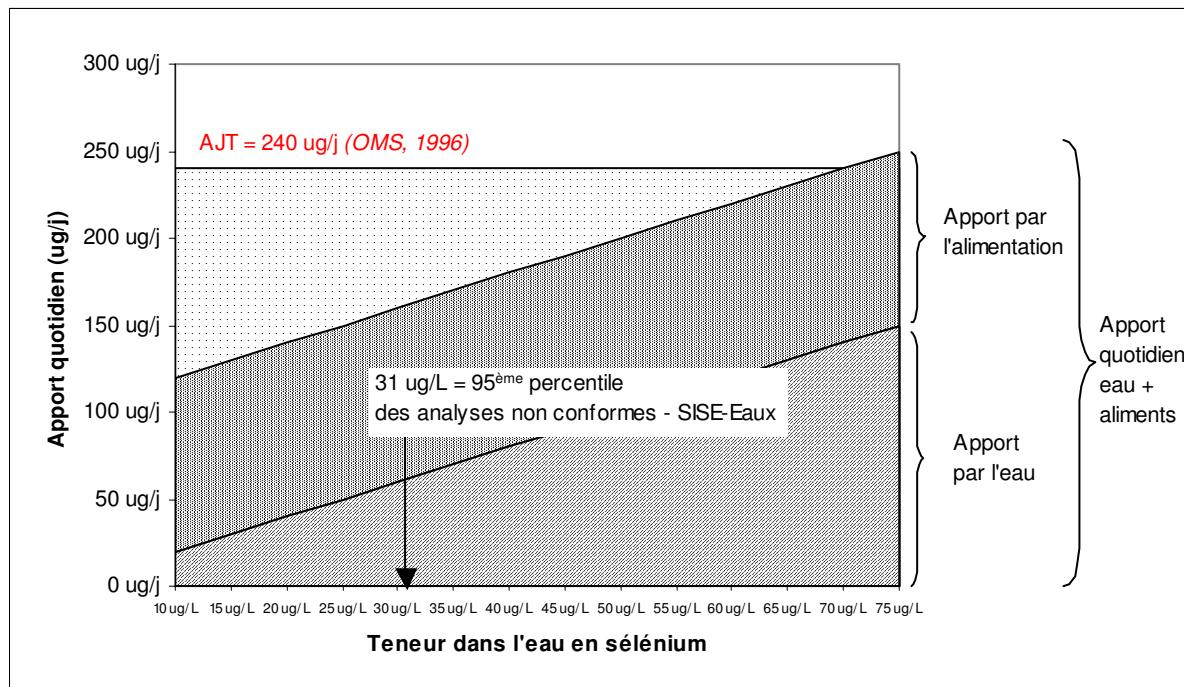
7.3 Enfants de plus de 7 ans et adultes

Les hypothèses formulées sont les suivantes :

- les études disponibles dans la littérature, ont permis d'estimer que les apports en sélénium par l'alimentation sont inférieurs à 50 µg/j pour les enfants de plus de 7 ans et à 100 µg/j pour les adultes ;
- le calcul des apports par l'eau de boisson est réalisé sur la base d'une consommation d'eau par individu égale à 1L/j pour les enfants de plus de 7 ans et à 2 L/j pour des adultes, représentatives de la consommation des plus forts consommateurs.

Pour les adultes, les apports journaliers estimés sont comparés à l'apport journalier tolérable de 240 µg/j, déterminé à partir de la DMSENO proposée par l'OMS et d'un poids corporel estimé à 60 kg. La somme des apports en aliments solides et des apports par une eau de boisson présentant des concentrations en sélénium croissantes est présentée sur le graphique 5.

Pour les enfants de plus de 7 ans, la limite de sécurité de 130 µg/j proposée par le Scientific Committee on Food est retenue.



Graphique 5 : Apport en sélénium via l'eau et les aliments pour une concentration croissante dans l'eau de boisson - individu adulte consommant 2 L/j d'eau.

Il apparaît que pour la tranche d'âge 7 à 15 ans et pour les adultes, lors de l'ingestion d'une eau dont la teneur en sélénium est de 40 µg/L, les apports totaux en eau et en aliments solides sont inférieurs à la limite de sécurité de 130 µg/j proposée par le Scientific Committee on Food pour les enfants de 7 à 15 ans et inférieurs, pour les adultes, à la DJT retenue par l'OMS (ces valeurs étant respectivement atteintes pour des concentrations de sélénium dans l'eau de 80 et 70 µg/L, hors supplémentation).

De plus, pour une concentration de 40 µg/L, les apports totaux en eau et aliments solides sont proches de la limite de sécurité de 150 µg/j proposée précédemment par le CSHPF.

8 Avis

Après consultation du Comité d'experts spécialisé "Eaux" les 4 mai et 7 septembre 2004, l'Afssa rend l'avis suivant :

Considérant la limite de qualité fixée à 10 microgrammes par litre pour le sélénium par l'annexe 13-1-I-B. du code de la santé publique;

Considérant que :

- le sélénium peut être présent naturellement dans les ressources en eau et qu'il peut également être lié aux activités anthropiques exercées sur le bassin versant ;
- la base de données sur l'eau du ministère chargé de la santé (SISE-eaux) met en évidence que 95 % des résultats d'analyses non conformes enregistrées sont inférieures à la valeur de 35 microgrammes par litre ;
- le sélénium est une substance non génotoxique possédant un seuil d'effet toxique ;
- la valeur toxicologique de référence de 4 microgrammes par kilogramme de poids corporel et par jour proposée comme dose journalière tolérable par l'OMS est estimée la plus adaptée pour mener cette évaluation chez l'adulte ;
- les limites de sécurité⁴⁵ (Tolerable Upper Intake Level) proposées par le Scientific Committee on Food de l'Union européenne pour les enfants sont estimées les plus adaptées pour mener cette évaluation chez l'enfant ;
- le sélénium est un élément indispensable et que les apports conseillés en sélénium varient entre 15 microgrammes par jour pour les nourrissons et 80 microgrammes par jour pour les adultes ;
- l'alimentation (aliments solides et eau de boisson) est la principale source d'exposition au sélénium, hors contexte professionnel particulier ;
- les résultats de la plupart des enquêtes européennes disponibles dans la littérature permettent d'estimer que les apports journaliers en sélénium via l'alimentation sont inférieurs à 100 microgrammes pour les adultes ;
- les résultats d'une étude française permettent d'estimer que les apports journaliers en sélénium via l'alimentation solide sont :
 - o proches de 40 microgrammes par jour pour les enfants de 0 à 2,5 ans forts consommateurs (97,5^{ème} percentile) ;
 - o proche de 50 microgrammes par jour pour les enfants de 3 à 15 ans forts consommateurs (97,5^{ème} percentile)
- des procédés de traitement autorisés par le ministère chargé de la santé peuvent être mis en œuvre pour diminuer les teneurs en sélénium des eaux ;

L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments :

- Rappelle qu'il convient de mettre en œuvre les moyens permettant de ramener la concentration en sélénium au niveau de la limite de qualité dans les meilleurs délais possibles,
- Constate :
 - que l'ingestion d'une eau contenant 20 microgrammes de sélénium par litre, expose un enfant de moins de 4 ans à une dose équivalente à la limite de sécurité⁴⁶, proposée par le SCF, de 60 microgrammes par jour, en prenant en compte les apports alimentaires,
 - que l'ingestion d'une eau contenant 40 microgrammes de sélénium par litre, expose :
 - les enfants de 4 à 7 ans à une dose équivalente à la limite de sécurité⁴⁶, proposée par le SCF, de 90 microgrammes par jour, en prenant en compte les apports alimentaires,

⁴⁵ le terme Limite de Sécurité correspond à la dose journalière d'une substance qui, ingérée quotidiennement, n'entraîne pas de conséquences néfastes pour la santé pour la classe d'âge considérée.

- les enfants de plus de 7 ans et les adultes à une dose inférieure aux limites de sécurité proposées par le SCF ou à la dose journalière tolérable proposée par l'OMS, en prenant en compte les apports alimentaires,
- le 95^{ème} percentile des valeurs supérieures à la limite de qualité enregistrées dans la base SISE-Eaux est proche de 35 microgrammes par litre,

3 - Précise :

- que dans le cadre de l'information des populations, il doit être fait mention que la consommation d'un complément alimentaire à base de sélénium est à reconsidérer en cas de dépassement de la limite de qualité,
- qu'il ne remet en aucun cas en cause la limite de qualité qui découle de l'évaluation des risques menée par l'Organisation mondiale de la santé.

Références bibliographiques

1. Contexte réglementaire et évaluation des risques

Agence française de sécurité sanitaire des aliments - Observatoire des consommations alimentaires, Note technique OCA/NB/2003-693
Données de consommation d'eau du robinet dans la population française

Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement (AGLAE). Estimation de l'incertitude de mesure grâce aux essais interlaboratoires – paramètres chimiques : métaux sur eau propre. Septembre 2003

Beaudeau P., Zeghnoun A., Ledranc M., Volatier J.L. Consommation d'eau du robinet pour la boisson en France métropolitaine : résultats tirés de l'enquête alimentaire INCA 1, Environnement, Risque & Santé – Vol. 2, n°3, mai-juin 2003

Code de la santé publique, Chapitre I^{er} du Titre II du Livre III relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles.

Donohue J.M., Lipscomb J.C. Health advisory values for drinking water contaminants and the methodology for determining acute exposure values. The Science of the Total Environment 288 (2002) 43-49

Gaylor DW, Kodell RL, Chen JJ, Krewski D, A unified approach to risk assessment for cancer and noncancer endpoints based on benchmark doses and uncertainty/safety factors, Regulatory Toxicology and Pharmacology, 29, 1999 : 151-157.

Goffi-Laroche L., Potelon J.L., Da Silva E., Zmirou D. Description de la consommation d'eau de boisson dans certaines communes françaises (étude E.MI.R.A.). Rev. Epidém. et Santé Pub., 2001 ; 49 ; 411-422

Health Canada Résumé des recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada *Préparé par le Comité fédéral-provincial-territorial sur l'eau potable du Comité fédéral-provincial-territorial de l'hygiène du milieu et du travail - Avril 2003* - <http://www.hc-sc.gc.ca/hecs-sesc/eau/index.htm>

Institut national de veille sanitaire - INVS, Valeur toxicologiques de référence : méthodes d'élaboration, Nathalie Bonvallot, Frédéric Dor, janvier 2002,

Meyer N., Helynck B., Ledranc M., Le Goaster C., Kintz P., Michel A. Evaluation de l'imprégnation biologique d'une population exposée à une concentration élevée en arsenic dans les eaux de distribution, Ferrette, 1997. Rev. Epidém. et Santé Pub., 1999 ; 47 ; 315-321

Organisation mondiale de la santé, Genève - Directives de qualité pour l'eau de boisson :-

Volume 1 : Recommandations, 1994

Volume 2 : Critères sanitaires et autres informations de confirmation, 1996,

Additif au volume 1 : recommandations, 1998

Actualisation des recommandations : http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines2/en/

Organisation mondiale de la santé, Genève - Current edition of the WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, 2003 - Draft third edition of the WHO Guidelines for Drinking-Water Quality http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines3rd/en/

United States Environmental Protection Agency Office of Drinking Water health advisories. Rev Environ Contam Toxicol. 1989 ; 107 : 1-184.

United States Environmental Protection Agency EPA, 1996, Proposed Guidelines for Carcinogen Risk Assessment, EPA/600/P-92/003C

United States Environmental Protection Agency EPA, 1999, Guidelines for carcinogen risk assessment, NCEA-F-0644

United States Environmental Protection Agency EPA, 2002 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories US EPA 822-R-02-038 Office of Water U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC - Summer 2002

United States Environmental Protection Agency EPA, 2003, Supplemental Guidance for Assessing Cancer Susceptibility from Early-Life Exposure to Carcinogens, EPA/630/R-03/003

2. Fiches individuelles

2.1 Antimoine

ATSDR Toxicological Profile Information Sheet, Antimony (mise à jour de la fiche : décembre 1992) ; <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp23.html>

Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement (AGLAE). Estimation de l'incertitude de mesure grâce aux essais interlaboratoires – paramètres chimiques : métaux sur eau propre. Septembre 2003

Cotton FA, Wilkinson G, Murillo AC and Bochman M. Advanced Inorganic Chemistry. 6th Edition. 1999. Wiley, New York.

Gebel T (1999) Metalle/Antimon. In: Umweltmedizinisches Handbuch, Wichmann-Schlipkötter-Fülgaff (eds.), 17. Ergänzungslieferung (11/99), ecomed, Landsberg

Integrated Risk Information System IRIS – US Environmental protection agency : Antimony (dernière mise à jour : 31 janvier 1987), <http://www.epa.gov/iris/subst/0006.htm>

Iyengar G.V., Tanner J.T., Wolf W.R., and Zeisler R. (1987) Préparation of a mixed human diet material for the determination of nutrient elements, selected toxic elements and organic nutrients : a preliminary report. The Science of the Total Environment, 61 (1987) 235-252.

Leblanc JC, Verger P, Guérin T, Volatier JL. Etude de l'alimentation totale française - Mycotoxine, minéraux et éléments traces. INRA – DGAL. Mai 2004

Lynch BS, Capen CC, Nestmann ER, Veenstra G and Deyo A (1999) Review of Subchronic/Chronic Toxicity of Antimony Potassium Tartrate. Reg. Toxicol. Pharmacol. 30: 9 – 17.

Mohammad B, Ure AM, Reglinsky J and Littlejohn D. (1990) Speciation of antimony in natural waters: The determination of antimony (III) and antimony (V) by continuous flow hydride generation-atomic absorption spectrometry. Chem Speciation Bioavailability. 2 (3): 117-122.

Noël L, Leblanc JC, Guérin T. Determination of several elements in duplicate meals from catering establishments using closed vessel microwave digestion with inductively coupled plasma mass spectrometry detection : estimation of daily dietary intake. *Food Additives and Contaminants* 20 (1) : 44-56, 2003.

OMS : Antimony in : *Guidelines for drinking-water quality*, 2nd ed. Vol. 2. *Health criteria and other supporting information*. Geneva, World Health Organization, 1996.

OMS ; Révision des recommandations pour la qualité de l'eau (2003) http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines2/en/

Poon R, Chu I, Lecavalier P, Valli VE, Foster W, Gupta S and Thomas B. (1998) Effects of antimony on rats following 90-day exposure via drinking water. Food and Chemical Toxicology 36 (1):21-35.

Santé Canada – Recommandations pour la qualité de l'eau potable; Antimoine (révision août 1999), <http://www.hc-sc.gc.ca/hecs-sesc/eau/rgep.htm>

Slooff W (1992) Exploratory report. Antimony and antimony compounds. Rijksinstituut voor de Volksgezondheid en Milieuhygiëne, Bilthoven, NL.

Schroeder HA, Mitchener M and Nason AP (1970) Zirconium niobium, antimony, vanadium and lead in rats: Life term studies. J. Nutr. 100 (1), 59 – 68.

Stemmer KL (1976), Pharmacology and toxicology of heavy metals : antimony. Pharmac. Ther. A., 1, 157-160.

Valli V.E., Poon R., Chu Ih, Gupta S and Thomas B. (2000) Comment Subchronic/Chronic toxicity of antimony potassium. Reg. Toxicol. Pharmacol. 32, 337 – 338 (2000).

Ysart G., Miller P., Crews H., Robb P., Baxter M., De L'Argy C., Lofthouse S., Sargent C. and Harrison N. (1999) Dietary exposure estimates of 30 elements from UK Total Diet Study. Food Additives and Contaminants, 1999, Vol. 16, N°9, 391-403.

2.2 Chlorites

Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR), "Draft for Public Comment" Toxicological Profile for Chlorine dioxide and chlorite, septembre 2002, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp160.html>

Drout N., Seailles J. P., Suty H. (2000). Le dioxyde de chlore utilisé en traitement des eaux potables. Aspect toxicologiques et réglementaires relatifs aux ions chlorite et chlorate. *14ème journées informations eaux, Poitiers, 13-15 septembre 2000*

Gill MW, Swanson MS, Murphy SR, Bailey GP (2000). Two-generation reproduction and developmental neurotoxicity study with sodium chlorite in the rat. J Appl Toxicol. 2000 Jul-Aug;20(4):291-303

Organisation mondiale de la santé (OMS); Révision des recommandations pour la qualité de l'eau (2003) http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines2/en/

OMS : Chlorite in : *Guidelines for drinking-water quality*, 2nd ed. Vol. 2. *Health criteria and other supporting information*. Geneva, World Health Organization, 1996.

United States Environmental Protection Agency EPA. Toxicological Review of Chlorine Dioxide and Chlorite, In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS), September 2000, EPA/636/R-00/007

2.3 Fluorures

Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé, Mise au point sur le fluor et la prévention de la carie dentaire, 31 juillet 2002, <http://agmed.sante.gouv.fr/htm/10/fluor>

Apports nutritionnels conseillés pour la population française 3^{ème} édition – Ambroise Martin, Technique et Documentation Edition, 605 p, 2001.

ARNAUD J. : Fluor – In : *Apports nutritionnels conseillés pour la population française*, MARTIN A. coord. – TecDoc Lavoisier, Paris, 2001, pp171-172.

Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement (AGLAE). Estimation de l'incertitude de mesure grâce aux essais interlaboratoires – paramètres chimiques : métaux sur eau propre. Septembre 2003

ATSDR : Toxicological Profile for Fluorides, Hydrogen Fluoride, and Fluorine, mise à jour 2001, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp11.html>

CERKLEWSKI F.L. : Fluorine – In : *Handbook of nutritionally essential mineral elements*, O'DELL B.L., SUNDE R.A. – Marcel Dekker eds, New York, 1997, pp583-602.

C.O.T. (COMMITTEE ON TOXICITY OF CHEMICALS IN FOOD, CONSUMER PRODUCTS AND THE ENVIRONMENT), Food Standards Agency : C.O.T. UK - 1997 Total Diet Study-Fluorine, Bromine and Iodine (Number 05/00) 2000, <http://www.foodstandards.gov.uk/science/surveillance/fcis-2000/5tds>

Integrated Risk Information System IRIS – US Environmental protection agency : Fluorine (soluble fluoride) (mise à jour : 2002), <http://www.epa.gov/iris/subst/0053.htm>,

International Programme on Chemical Safety IPCS (2002) Environmental Health Criteria Monographs (EHCs) N° 227. Fluorides. WHO, Geneva <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc227.htm>

JONES G., RILEY M., COUPER D., DWYER T. : Water fluoridation, bone mass and fracture : a quantitative overview of the literature – Aust. N.Z. J. Public Health, 1999, 23 : 34-40.

LI Y., LIANG C., SLEMENDA C.W., JI R., SUN S., COA J., EMSLEY C.L., MA F., WU Y., YING P., ZHANG Y., GAO S., ZHANG W., KATZ B.P., NIU S., CAO S., JOHNSTON C.C. : Effect of long-term exposure to fluoride in drinking water on risks of bone fracture – J. Bone Miner. Res., 2001, 16(5) : 932-939.

MCDONAGH M.S., WHITING P.F., WILSON P.M., SUTTON A.J., CHESTNUTT I., COOPER J., misso k., BRADLEY M., TREASURE E., KLEIJNEN J. : Systematic review of water fluoridation – B.M.J., 2000, 321 : 855-859.

OMS : Fluoride in : *Guidelines for drinking-water quality*, 2nd ed. Vol. 2. *Health criteria and other supporting information*. Geneva, World Health Organization, 1996.

OMS ; Révision des recommandations pour la qualité de l'eau (2003) http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines2/en/

Santé Canada : Documentation pour la qualité de l'eau potable au Canada-Documentation à l'appui- *Le fluorure*, 1996, révision février 1997, <http://www.hc-sc.gc.ca/hecs-sesc/eau/rqep.htm>

2.4 Plomb

Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement (AGLAE). Estimation de l'incertitude de mesure grâce aux essais interlaboratoires – paramètres chimiques : métaux sur eau propre. Septembre 2003

ATSDR - Toxicological Profile Information Sheet, Lead (révison 1999), <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.html>

Biego GHMA. *Estimation de l'apport en éléments minéraux des aliments et migration de micropolluants métalliques et organiques du fer-blanc vernis ou non : approches toxicologiques*. Thèse de doctorat en Biologie et Santé, Université Henri Poincaré, Nancy I, 1999.

Declouïtre F. La part des différents aliments dans l'exposition au plomb, au cadmium et au mercure, en France. *Cahiers de nutrition et de diététique* Vol 33 (3) : 167 – 175, 1998.

Direction Générale de la Santé : *La diagonale des métaux, études sur la teneur en métaux de l'alimentation*. Ministère de la Santé Publique et de l'Assurance Maladie, 1995.

Direction Générale de la Santé : Campagne nationale d'information sur le plomb et l'alimentation, version du 21 août 2003.

EPA – Consumer factsheet on lead (novembre 2002), http://www.epa.gov/safewater/contaminants/dw_contamfs/lead.html

Hartemann P. *Contribution à la réflexion sur la fixation d'une CMA pour le plomb dans l'eau de distribution publique*. Journée Italo-franco-suisse, Mulhouse mai 1995.

IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans : Inorganic and organic lead compounds (Vol. 87, 10-17 February 2004), <http://monographs.iarc.fr/htdocs/announcements/vol87.htm>

IPCS - INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY, *Safety evaluation of certain food additives and contaminants*, WHO food additives series 44, Prepared by the Fifty-third meeting of the Joint FAO/WHO, Expert Committee on Food Additives (JECFA), World Health Organization, Geneva, 2000, <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v44jec12.htm>

IRIS EPA - Lead and compounds (inorganic) (CASRN 7439-92-1) (revision 1991, mise à jour octobre 2003), <http://www.epa.gov/iris/subst/0277.htm>

Leblanc JC, Malmauret L, Guerin T, Bordet F, Boursier B, Verger P. Estimation of the dietary intake of pesticide residues, lead, cadmium, arsenic and radionuclides in France. *Food Addit Contam*. 17(11) : 925-32, 2000.

Leblanc JC, Verger P, Guérin T, Volatier JL. Etude de l'alimentation totale française - Mycotoxine, minéraux et éléments traces. INRA – DGAL . Mai 2004

Noel L, Leblanc JC, Guerin T. Determination of several elements in duplicate meals from catering establishments using closed vessel microwave digestion with inductively coupled plasma mass spectrometry detection: estimation of daily dietary intake. *Food Addit Contam.* 20(1) : 44-56, 2003.

OMS : Lead in : *Guidelines for drinking-water quality* , 2nd ed Vol. 2. *Health criteria and other supporting information*. Geneva, World Health Organization, 1996.

Santé Canada – Recommandations pour la qualité de l'eau potable : Le plomb (révision juillet 1992), <http://www.hc-sc.gc.ca/hecs-sesc/eau/pdf/ep/plomb.pdf>

RIVM - Rapport 711 701 025 Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels, 2001, <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/711701025.html>

Rye JE, Ziegler EE, Nelson SE, Fomon SJ. Dietary intake of lead and blood lead concentration in early infancy. *Am. J. Dis. Child.*, 137 : 886-891, 1983.

Ziegler EE, Edwards BB, Jensen RL, Mahaffey KR, Fomon SJ. Absorption and retention of lead by infants during infancy and early childhood: The need for a special approach. *Ped. Res.* 12 : 29-34, 1978.

2.5 Arsenic

Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement (AGLAE). Estimation de l'incertitude de mesure grâce aux essais interlaboratoires – paramètres chimiques : métaux sur eau propre. Septembre 2003

Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement (AGLAE). Estimation de l'incertitude de mesure grâce aux essais interlaboratoires – paramètres chimiques : métaux sur eau propre. Septembre 2003

Agency for Toxic Substances and Disease Registry - Toxicological Profile Information Sheet, Arsenic (mise à jour de la fiche : septembre 2000) ; <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.html>

Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) Monographies du CIRC sur l'évaluation des risques de cancérogénicité pour l'homme. Certains désinfectants et contaminants de l'eau de boisson incluant l'arsenic (Volume 84, 15–22 octobre 2002) <http://monographs.iarc.fr/htdocs/announcements/frvol84.htm>

Gebel T (1999) Metalle/Antimon. In: Umweltmedizinisches Handbuch, Wichmann-Schlipkötter-Fülgaff (eds.), 17. Ergänzungslieferung (11/99), ecomed, Landsberg

Institut national de l'environnement et des risques industriels, Arsenic et ses dérivés inorganiques Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimique, dernière mise à jour : novembre 2003,

Institut national de veille sanitaire. Exposition à l'arsenic hydrique et risque pour la santé : bilan des données épidémiologiques – évaluation quantitative des risques sanitaires en Auvergne, octobre 2002.

Integrated Risk Information System IRIS – US Environmental protection agency : Arsenic, inorganic (dernière mise à jour : 1998), <http://www.epa.gov/iris/subst/0278.htm>

International Programme on Chemical Safety IPCS (2002) Environmental Health Criteria Monographs (EHCs) N° 224. Arsenic and arsenic compounds. WHO, Geneva <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc224.htm>

Leblanc JC, Verger P, Guérin T, Volatier JL. Etude de l'alimentation totale française - Mycotoxine, minéraux et éléments traces. INRA – DGAL. Mai 2004

Leblanc JC, Malmauret L, Guerin T, Bordet F, Boursier B, Verger P. Estimation of the dietary intake of pesticide residues, lead, cadmium, arsenic and radionuclides in France. *Food Addit Contam.* 17(11) : 925-32, 2000.

Loffredo C. et al. 2003 Variability in human metabolism of arsenic, *Environmental research*; 92; 85-91

Michael N. Bates, Omar A. Rey, Mary L. Biggs, Claudia Hopenhayn, Lee E. Moore, David Kalman, Craig Steinmaus, and Allan H. Smith Case-Control Study of Bladder Cancer and Exposure to Arsenic in Argentina. *American Journal of Epidemiology* Vol. 159, No. 4, 2004

National Research Council. Arsenic in drinking water : 2001 Update. The National Academy of Sciences : <http://books.nap.edu/books/0309076293/html/>

Noel L, Leblanc JC, Guerin T. Determination of several elements in duplicate meals from catering establishments using closed vessel microwave digestion with inductively coupled plasma mass spectrometry detection: estimation of daily dietary intake. *Food Addit Contam.* 20(1) : 44-56, 2003.

Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA) California Environmental protection agency (EPA), 2004, Public Health Goal for Arsenic in Drinking Water.

OMS : Arsenic in : *Guidelines for drinking-water quality*, 2nd ed. Vol. 2. *Health criteria and other supporting information*. Geneva, World Health Organization, 1996.

OMS ; Révision des recommandations pour la qualité de l'eau (2003) http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines2/en/

Santé Canada, 1989 (révisé 1992) – Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada - Paramètres chimiques/physiques : arsenic, <http://www.hc-sc.gc.ca/hecs-sesc/eau/pdf/ep/arsenic.pdf>

Thomas P, Institut Pasteur de Lille et groupe de travail "Micropolluants minéraux des eaux de distribution publique", TSM Numéro 5 – mai 2002

United States Environmental Protection Agency EPA, 2003, Supplemental Guidance for Assessing Cancer Susceptibility from Early-Life Exposure to Carcinogens, EPA/630/R-03/003

Vahter M., 2002, Mechanisms of arsenic biotransformation, Toxicology, 181-182; 211-217

Wang J.P. et al. 2002, A review in animal models for the study of arsenic carcinogenesis, Toxicology letters, 133; 17-31

Ysart G., Miller P., Crews H., Robb P., Baxter M., De L'Argy C., Lofthouse S., Sargent C. and Harrison N. (1999) Dietary exposure estimates of 30 elements from UK Total Diet Study. Food Additives and Contaminants, 1999, Vol. 16, N°9, 391-403.

2.6 Sélénium

Agence française de sécurité sanitaire des aliments - Observatoire des consommations alimentaires, Note technique OCA/NB/2004-127 Evaluation de l'apport en sélénium chez les enfants de 1 à 2 ans et demi.

Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR) : Toxicological Profile for Selenium, mise à jour 2001, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp92.html>

Apports nutritionnels conseillés pour la population française 3^{ème} édition – Ambroise Martin, Technique et Documentation Edition, 605 p, 2001.

Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement (AGLAE). Estimation de l'incertitude de mesure grâce aux essais interlaboratoires – paramètres chimiques : métaux sur eau propre. Septembre 2003

Barceloux DG. Selenium ; J Toxicol Clin Toxicol. 1999;37(2):145-72.

FSA : Food Safety Agency, COT : Committee on Toxicity, report TOX/2003/39 <http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/TOX-2003-39.PDF>

Golhaber S. B. Trace element risk assessment : essentiality vs. toxicity, Regulatory Toxicology and Pharmacology 38 (2003) 232-242.

Institute of Medicine, Dietary Reference Intakes for Vitamin C, Vitamin E, Selenium, and Carotenoids (2000) <http://www.nap.edu/books/0309069351/html/>

Leblanc JC, Verger P, Guérin T, Volatier JL. Etude de l'alimentation totale française - Mycotoxine, minéraux et éléments traces. INRA – DGAL. Mai 2004

Longnecker M.P. et al. AM. J of Clinical Nutrition, 53 1288-1294, 1991.

Egan SK, Tao SS, Pennington JA, Bolger PM. US Food and Drug Administration's Total Diet Study: intake of nutritional and toxic elements, 1991-96. Food Addit Contam. 19(2):103-25, 2002.

Longnecker MP, Taylor PR, Levander OA, Howe M, Veillon C, McAdam PA, Patterson KY, Holden JM, Stampfer MJ, Morris JS, et al. Selenium in diet, blood, and toenails in relation to human health in a seleniferous area. Am J Clin Nutr. 53(5):1288-94, 1991.

Martin A. Sélénium in Rapport sur les limites de sécurité dans les consommations alimentaires des vitamines et minéraux, Edition DGCCRF, Paris, 172 p, 1996.

Murphy J, Hannon EM, Kiely M, Flynn A, Cashman KD. Selenium intakes in 18-64-y-old Irish adults. Eur J Clin Nutr. 56(5):402-8, 2002.

Noël L, Leblanc JC, Guérin T. Determination of several elements in duplicate meals from catering establishments using closed vessel microwave digestion with inductively coupled plasma mass spectrometry detection: estimation of daily dietary intake. Food Additives and Contaminants 20 (1) : 44-56, 2003.

OMS : Selenium in : Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. Geneva, World Health Organization, 1996.

OMS ; Révision des recommandations pour la qualité de l'eau (2003) http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines2/en/

OMS : WHO/FAO/IAEA. Report on trace elements in human nutrition and human health. Geneva World Health Organisation, pp. 163-167, 1996.

Robberecht HJ, Hendrix P, Van Cauwenbergh R, Deelstra HA. Actual daily dietary intake of selenium in Belgium, using duplicate portion sampling. Z Lebensm Unters Forsch. 199(4):251-4, 1994.

Santé Canada : Documentation pour la qualité de l'eau potable au Canada-Documentation à l'appui- Le Sélénium, révision septembre 1986, <http://www.hc-sc.gc.ca/hecs-sesc/eau/rqep.htm>

SCF : Scientific committee on Food. Opinion of the Scientific Committee on Food on the tolerable upper intake level of selenium. European Commission, report SCF/CS/NUT/UPPLEV/25 Final, 28 November 2000. http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out80_en.html

Tinggi U. Essentiality and toxicity of selenium and its status in Australia: a review. Toxicology Letters ; Volume 137, Issues 1-2 , 31 January 2003, Pages 103-110.

US EPA/IRIS: Selenium and Compounds, mise à jour 2002, <http://www.epa.gov/iris/subst/0472.htm>

- Vinceti M., Cann C.I., Calzolari E., Vivoli R., Garavelli L., Bergomi M. Reproductive outcomes in a population exposed long-term to inorganic selenium via drinking water. *The Science of Total Environment* 250 (2000) 1-7
- Wilhelm M, Wittsiepe J, Schrey P, Lajoie-Junge L, Busch V. Dietary intake of arsenic, mercury and selenium by children from a German North Sea island using duplicate portion sampling. *J Trace Elem Med Biol.* 17(2):123-32, 2003.
- Yang, G., Yin S., Zhou, R., Gu, L., Yan, B., Liu, Y., Liu. Studies of safe maximal daily selenium intake in a seleniferous area in China. II. Relation between selenium intake and the manifestation of clinical signs and certain biochemical alterations in blood and urine. *Journal of Trace Elements and Electrolytes in Health and Disease* 3, 123-130, 1989.
- Ysart G, Miller P, Crews H, Robb P, Baxter M, De L'Argy C, Lofthouse S, Sargent C, Harrison N. Dietary exposure estimates of 30 elements from the UK Total Diet Study. *Food Addit Contam.* 16(9):391-403, 1999.
- Ysart G, Miller P, Croasdale M, Crews H, Robb P, Baxter M, de L'Argy C, Harrison N. 1997 UK Total Diet Study--dietary exposures to aluminium, arsenic, cadmium, chromium, copper, lead, mercury, nickel, selenium, tin and zinc. *Food Addit Contam.* 17(9):775-86, 2000.

ANNEXE I : Conséquences possibles d'une interruption de la distribution d'eau

L'interruption de la distribution d'eau comme solution pour limiter l'exposition de la population peut présenter un certain nombre d'inconvénients brièvement énumérés ci-après. Techniquement, l'interruption de la distribution de l'eau est réalisée par l'arrêt de l'alimentation du réseau en sortie de captage ou d'usine ou de réservoir :

1. Cette interruption ne signifie pas nécessairement que l'eau potentiellement contaminée sera immédiatement mise hors d'atteinte de la population. En effet l'eau reste disponible dans les différentes parties du réseaux et dans les réservoirs jusqu'à leur vidange complète. Ainsi l'exposition de la population reste possible si les messages d'alerte ne sont pas diffusés à temps.
2. Par ailleurs, une fois la vidange réalisée, l'indisponibilité de l'eau pour certains usages (chasse d'eau sanitaire, refroidissement de certains dispositifs) peut être à l'origine de risques.
3. L'utilisation d'eaux de substitution n'est pas anodine et peut s'accompagner de risques sanitaires liés notamment à sa qualité et à son mode de distribution.
4. L'interruption et la vidange d'un réseau de distribution peuvent également entraîner une mobilisation inefficace des réserves destinées à la lutte contre les incendies.
5. Par ailleurs la remise en eau d'un réseau après vidange comporte des risques accrus de contamination notamment microbiologiques. Pendant le temps où le réseau est vidangé, il se comporte comme un drain pour les eaux du sous-sol environnant qui peuvent être contaminées. Les biofilms du réseau détachés lors du séchage peuvent être mobilisés par la remise en eau et entraîner des colmatages en aval avec une nouvelle interruption de la distribution. Enfin la vidange du réseau augmente les risques de retours d'eau provenant de réseaux privés, avec les problèmes de qualité d'eau associés.

Les conséquences sanitaires liées à l'interruption de la distribution des eaux peuvent donc être supérieures au risque initial. Ainsi, lorsque l'eau distribuée dépasse les limites et ou les références de qualité, il convient d'évaluer les principales options de gestion de la distribution d'eau pouvant être utilisées selon les cas :

- Arrêt de la distribution avec éventuellement purge des installations pour éliminer le plus rapidement l'eau contaminée,
- Rincage des installations par maintien de la distribution d'eau et purge des réseaux pour éliminer le plus rapidement l'eau contaminée sans vider le réseau avec, si nécessaire, restriction ou interdiction d'usage de l'eau,
- Confinement de l'eau dans une partie du réseau.
- Poursuite de la distribution de l'eau dans les conditions habituelles, comportant, si nécessaire, une restriction d'usage,

Lors d'un dépassement des limites et/ou références de qualité il convient d'évaluer la mesure la plus adaptée pour limiter l'exposition de la population à la substance identifiée. Les éventuelles conséquences de la mesure de gestion identifiées doivent être prises en compte.

ANNEXE II : Présentation de la saisine 2003-SA-0164

2003 - SA - 0164



| |
|--------------------|
| A.F.S.S.A. Reçu le |
| 23 AVR. 2003 |
| 433 |
| D.E.R.N.S. |

MINISTÈRE DE LA SANTÉ, DE LA FAMILLE
ET DES PERSONNES HANDICAPÉES

DIRECTION GÉNÉRALE DE LA SANTÉ
Sous-direction de la gestion des risques des milieux
DGS/SD7 A - N° 638
Bureau des Eaux

Personnes chargées du dossier : Alban ROBIN / Sophie HERAULT
Téléphone : 01 40 56 54 18 / 41 65
Télécopie : 01 40 56 50 56
e-mail : alban.robin@sante.gouv.fr
sophie.herault@sante.gouv.fr

Paris, le 17 AVR. 2003

Le directeur général de la santé

à

Monsieur le directeur général de
l'Agence française de sécurité sanitaire
des aliments
27/31, avenue du Général Leclerc
BP 19
94701 MAISONS-ALFORT Cedex
DERNS

| |
|--------------------|
| A.F.S.S.A. Reçu le |
| 25 AVR. 2003 |
| D.E.R.N.S. - UERRE |

| |
|---------------------|
| A.F.S.S.A. |
| 22 AVR. 2003 |
| MA-9438 |
| DIREC'TEL - GénéPAS |

OBJET : Evaluation des risques liés aux situations de non-conformité de la qualité des eaux destinées à la consommation humaine

Nref : Dossier n° 030030 (Numéro de dossier à rappeler dans toute correspondance)

P.J. : Document DGS relatif à la gestion des situations de non-respect des exigences de qualité des eaux destinées à la consommation humaine

Le décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles introduit de nouvelles dispositions concernant la gestion des situations de non-conformité aux limites de qualité et de dépassement des références de qualité fixées pour les eaux destinées à la consommation humaine.

L'enchaînement technique et organisationnel de gestion des situations précitées résulte de l'application par la personne publique ou privée responsable de la distribution d'eau et par les autorités d'une combinaison de plusieurs articles du décret en fonction des paramètres concernés et de l'appréciation par le préfet des risques sanitaires pour les consommateurs (articles 19 à 24).

En cas de non-conformité aux limites de qualité, des mesures correctives doivent être immédiatement mises en œuvre par la personne publique ou privée responsable de la distribution d'eau afin de rétablir la qualité de l'eau (article 20). Lorsque le préfet estime que ce non-respect des limites de qualité constitue un risque pour la santé des personnes, il peut recourir à une restriction dans l'utilisation des eaux destinées à la consommation humaine voire à une interruption de la distribution (article 22).

Par ailleurs, si l'application de l'article 20 du décret précité ne permet pas de régler de façon rapide le problème de dépassement de la limite de qualité de l'eau, une dérogation peut être envisagée au titre de l'article 24. Pour ce faire, l'utilisation de l'eau ne doit pas présenter de risque pour la santé des personnes et il ne doit pas exister d'autres moyens raisonnables pour maintenir la distribution de l'eau dans le secteur concerné. Le recours à cette disposition est envisageable uniquement pour les paramètres chimiques figurant à la partie B de l'annexe I-1 du décret n° 2001-1220. L'obtention d'une dérogation est conditionnée par la mise en place d'un programme d'amélioration de la qualité de l'eau distribuée. En outre, en cas de mise en place d'une dérogation, la population doit être informée et des conseils doivent être donnés aux groupes de population pour lesquels la dérogation pourrait présenter un risque.

Concernant les références de qualité, l'article 21 du décret prévoit que « lorsque les références de qualité ne sont pas satisfaites et que le préfet estime que la distribution présente un risque pour la santé des personnes, il demande à la personne publique ou privée responsable de la distribution d'eau de prendre des mesures correctives pour rétablir la qualité des eaux ». En outre, le préfet peut demander, si nécessaire, de restreindre l'usage dans l'utilisation des eaux destinées à la consommation humaine voire d'interrompre la distribution en cas de non-satisfaction des références de qualité.

Vous trouverez ci-joint un document présentant de manière schématique les actions à mener lors des situations de non-respect des exigences de qualité de l'eau distribuée.

Plusieurs services déconcentrés m'ont interrogé sur les modalités de gestion de cas de non-conformité de la qualité de l'eau liés à la présence de substances dans l'eau de consommation humaine, à des teneurs dépassant les seuils réglementaires. C'est pourquoi je vous ai déjà transmis ces dossiers ponctuels pour avis.

J'envisage à présent d'émettre des lignes directrices, en liaison avec le Conseil supérieur d'hygiène publique de France, à l'attention des services déconcentrés concernant la gestion des situations de non-respect des exigences de qualité de l'eau destinée à la consommation humaine. En effet, il m'apparaît nécessaire que les DDASS puissent disposer des informations suivantes dans les situations courantes :

- pour les paramètres listés en annexe I-1 du décret n° 2001-1220 :
 1. le seuil au-delà duquel une restriction de l'usage de l'eau, voire une interruption de sa distribution doit être mise en œuvre ;
 2. le seuil en dessous duquel une dérogation, telle que prévue à l'article 24-I-a) du décret n° 2001-1220 (disposition ne s'appliquant pas aux paramètres microbiologiques), peut être octroyée pour une durée de moins de trente jours sur une année ;
 3. le seuil en dessous duquel une dérogation, telle que prévue à l'article 24-I-b) du décret n° 2001-1220 (disposition ne s'appliquant pas aux paramètres microbiologiques), peut être octroyée pour une période allant jusqu'à 3 ans.
- pour les paramètres listés en annexe I-2 du décret n° 2001-1220 :
 1. le seuil au-delà duquel la présence d'une substance dans l'eau de consommation humaine entraîne un risque pour la santé des consommateurs, nécessitant la mise en œuvre de mesures correctives immédiates (modification du traitement, mélange d'eau...) ;
 2. le seuil au-delà duquel une restriction de l'usage de l'eau, voire une interruption de sa distribution doit être mise en œuvre .

Afin de me permettre de préciser ces seuils, je souhaiterais que vous déterminiez les valeurs qui pourraient être retenues pour les situations précitées et les niveaux de risque associés, en priorité pour les paramètres suivants :

- paramètres de l'annexe I-1 du décret n° 2001-1220 : Antimoine, Arsenic, Baryum, Benzène, Benzo[aj]pyrène, Bromates, Cuivre, 1,2-dichloroéthane, Fluorures, HAP, Nitrates et Nitrites, Nickel, Pesticides, Plomb, Sélénium, THM, Trichloroéthylène et Tétrachloroéthylène, Turbidité ;
- paramètres de l'annexe I-2 du décret n° 2001-1220 : Aluminium, Ammonium, Chlorites, Sodium, Sulfates, Tritium.

L'étude des paramètres précités est prioritaire en raison :

- des nouvelles limites ou références de qualité dont ils font l'objet ;
- du nombre de situations de non-conformité recensées au cours des années précédentes ;
- des effets qu'ils sont susceptibles d'engendrer sur la santé.

J'attire votre attention sur la particularité des paramètres plomb, cuivre et nickel dont la présence dans l'eau distribuée dépend principalement des caractéristiques des réseaux de distribution d'eau.

Compte tenu de la date à laquelle s'appliquent les limites et références de qualité fixées par le décret n° 2001-1220, je vous serais obligé de bien vouloir me faire part de votre avis dans les meilleurs délais.

Cette saisine n'exclut pas de continuer à vous soumettre, pour avis, des demandes ponctuelles sur les risques liés à la présence de certaines substances dans l'eau destinée à la consommation humaine. Par ailleurs, les travaux menés entreront dans le cadre des réflexions, auxquelles vous serez associé, pour l'octroi des demandes de renouvellement de dérogation vis-à-vis de la Commission Européenne.

L'adjoint au directeur général
de l'environnement



Pascal PÉNAUD

Annexe III : origine des substances présentes dans l'eau

| Liste des paramètres | Origines les plus probables des substances dans l'eau | | | | |
|--|---|-------------------------------|--------------|------------------------|---|
| | Ressource | Production | Distribution | | |
| Origine naturelle | Source anthropique | Traitements physico-chimiques | Désinfection | Réseau public ou privé | |
| Paramètres faisant l'objet d'une limite de qualité | | | | | |
| Acrylamide | | | x | | x |
| Antimoine | x | | | | x |
| Arsenic | x | | | | |
| Baryum | x | | | | |
| Benzène | | x | | | |
| Benzo[a]pyrène | | x | | | |
| Bore | x | x | | | |
| Bromates | | | | x | |
| Cadmium | | x | | | x |
| Chrome | x | | | | |
| Chlorure de vinyle | | | | | x |
| Cuivre | | | | | x |
| Cyanures | | x | | | |
| 1,2-dichloroéthane | | x | | | |
| Epichlorhydrine | | | x | | |
| Fluorures | x | | | | |
| HAP | | x | | | x |
| Mercure | x | | | | |
| Microcystine-LR | (x) | | | | |
| Nickel | | x | | | x |
| Nitrates NO ₃ ⁻ | | x | | | |
| Nitrites NO ₂ ⁻ | | x | | | x |
| Pesticides | | x | | | |
| Plomb | | | | | x |
| Sélénium | x | | | | |
| Trichloroéthylène | | x | | | |
| Tétrachloroéthylène | | x | | | |
| THMs | | | | x | |
| Turbidité | x | | x | | x |
| Paramètres faisant l'objet d'une référence de qualité | | | | | |
| Ammonium | x | x | | | |
| Aluminium | | | x | | |
| Chlorites | | | | x | |
| Chlorures | x | | | | |
| Fer | x | | | | x |
| Manganèse | x | | | | |
| Sodium | x | | | | |
| Sulfates | x | x | | | |
| Radioactivité | x | x | | | |

ANNEXE IV : Notion d'incertitude analytique

La norme NF X 07-001⁴⁶ définit l'incertitude de mesure comme un « Paramètre associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient être raisonnablement attribué au mesurande⁴⁷ ».

Celle-ci correspond plus simplement à la notion d'intervalle de confiance en statistique, sous l'hypothèse d'une distribution normale du paramètre.

D'importants travaux sur la maîtrise des incertitudes de mesure ont été menés dans le cadre de l'accréditation des laboratoires et de la mise en conformité avec la norme NF EN ISO/CEI 17025⁴⁸ (mai 2000). En particulier, la norme XP T 90-220⁴⁹ (Août. 03) décrit les différentes approches pour appréhender les incertitudes de mesures dans le domaine de l'analyse des eaux :

- **Une approche intra laboratoire**

- Basée sur l'exploitation du Contrôle Qualité Interne (CQI) : dans ce cas, l'incertitude intra laboratoire est estimée par la reproductibilité des mesures (exploitée en général sur cartes de contrôles) sur des matériaux de référence certifiés ou, à défaut, sur des échantillons synthétiques.
- Basée sur un plan d'expérience spécifique : cette approche plus contraignante suppose de disposer d'échantillons réels stables au cours du temps.
- Basée sur une approche statistique (Cf. NF ENV 13005⁵⁰ Août 99) : il s'agit d'une modélisation du processus analytique et d'une évaluation des différentes sources d'incertitudes. C'est la seule approche permettant la détermination de la contribution relative des différents facteurs d'influence.

- **Une approche inter laboratoire**

- Basée sur l'exploitation des Essais Inter Laboratoires (EIL), cette approche prend en compte tous les facteurs d'influences (effet laboratoire, effet méthode, effet opérateur...) et aboutit à une incertitude maximaliste (NF ISO 5725-2⁵¹, déc 94).

Grâce aux essais inter laboratoires destinés au contrôle externe de la qualité, il est possible d'accéder à une estimation de l'incertitude analytique exprimée à partir du coefficient de variation de la reproductibilité (CVR%).

Des données sont actuellement disponibles notamment auprès de l'association AGLAE (Association Générale des Laboratoires d'Analyses de l'Environnement) qui a réalisé une synthèse (couvrant près de 10 ans d'essais). (AGLAE, 2003)

⁴⁶ NF X 07-001 (Décembre 1994) Normes fondamentales - Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie

⁴⁷ Le mesurande est une entité physique, chimique ou biologique.

⁴⁸ NF EN ISO/CEI 17025 (Mai 2000) Prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais

⁴⁹ XP T 90-220 (Août 2003) Qualité de l'eau - Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes physico-chimiques

⁵⁰ NF ENV 13005 (Août 1999) Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure

⁵¹ NF ISO 5725-2 (Décembre 1994) Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - Partie 2 : méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée

ANNEXE V : Classification des substances cancérogènes

Critères de classification des substances cancérogènes par l'IARC (CIRC)
<http://www.iarc.fr>

| | |
|-----------|--|
| 1 | Cancérogène pour l'homme : données suffisantes |
| 2A | Probablement cancérogène pour l'homme : connaissances limitées chez l'homme mais suffisantes chez l'animal |
| 2B | Peut-être cancérogène pour l'homme : connaissances limitées chez l'homme ou suffisantes chez l'animal |
| 3 | Inclassable |
| 4 | Probablement pas cancérogène pour l'homme |

Critères de classification des substances cancérogènes par l'Union Européenne

| | |
|----------|---|
| 1 | Cancérogènes pour l'Homme |
| 2 | Substances devant être assimilées à des substances cancérogènes pour l'Homme |
| 3 | Substances préoccupantes pour l'Homme en raison des effets cancérogènes possibles |

○ Première catégorie :

Substances que l'on sait cancérogènes pour l'Homme. L'introduction de ces substances dans la catégorie 1 repose sur des données épidémiologiques qui prouvent l'existence d'une relation de cause à effet entre l'exposition de l'Homme à ces substances et l'apparition d'un cancer.

○ Deuxième catégorie :

Substances devant être assimilées à des substances cancérogènes pour l'Homme. La présomption que l'exposition de l'Homme à de telles substances peut provoquer un cancer, est forte. Cette présomption est en général fondée sur :

- les études appropriées à long terme sur l'animal
- d'autres informations appropriées : études métaboliques, biochimiques, relations structurelles avec d'autres substances cancérogènes, ou données d'études épidémiologiques

○ Troisième catégorie :

Substances préoccupantes pour l'Homme en raison des effets cancérogènes possibles. On peut les classer en deux sous-catégories :

- substances suffisamment étudiées, mais pour lesquelles il n'existe pas d'effet cancérogènes suffisants pour entraîner le classement dans la deuxième catégorie.
- substances insuffisamment étudiées ; les données disponibles sont inadéquates, mais sont préoccupantes pour l'homme. Cette classification est provisoire ; des expériences complémentaires sont nécessaires avant de prendre la décision finale.

Critère de classification des substances cancérogènes par l'US EPA
<http://www.epa.gov/ncea/cancer.htm>

| | |
|-----------|--|
| A | Cancérogène pour l'homme |
| B1 | Probablement cancérogène pour l'homme : données limités |
| B2 | Probablement cancérogène pour l'homme : données uniquement chez l'animal |
| C | Cancérogène possible pour l'homme |
| D | Non classable |
| E | Il existe des preuves de non cancérogénicité chez l'homme |

Critère de classification des substances cancérogènes par Health Canada
<http://www.hc-sc.gc.ca/hecs-sesc/dse/>

| | |
|------------|---|
| I | cancérogène pour l'homme |
| II | probablement cancérogène pour l'homme |
| III | susceptible d'être cancérogène pour l'homme |
| IV | peu susceptible d'être cancérogène pour l'homme |
| V | probablement non cancérogène pour l'homme |
| VI | inclassable : les données disponibles ne permettent pas un évaluation |

ANNEXE VI : Valeurs de référence dans l'eau

Le tableau suivant présente les valeurs de références proposées par différents organismes pour les substances faisant l'objet de limites ou références de qualité dans le code de la santé publique.

- Les valeurs guides proposées par l'Union européennes dans les annexes I-B et I-C de la directive 98/83/CE du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humain
- Les valeurs guide proposée par l'Organisation mondiale de la santé dans les directives de qualité de l'eau de boisson (*OMS, 1994 et OMS, 1996*), ainsi que les valeurs guides qui pourraient être proposées dans le cadre de la réévaluation de ces recommandations de l'OMS débutée au cours de l'année 2003 (*OMS, 2003*).
- Les concentrations maximales admissible (CMA) proposées par "Health Canda" (*Health Canada, 2003*)
- Les "Maximal Concentration Level" (MCL) proposées par 'US-EPA. (*US-EPA, 2002*)

| Liste des paramètres | Valeurs de références | | | | |
|-------------------------|---|---|---|----------------------|------------------------------|
| | Valeur guide directive 98/83/CE | Valeur guide OMS1994 | Valeur guide OMS 2003 (projet) | Health Canada CMA | US EPA MCL/ MCLG |
| Acrylamide | 0,1 µg/l | 0,5 µg/l 1994 | 0,5 µg/l | | 0 mg/L |
| Aluminium | 0,2 mg/l | 0,1 ou 0,2 mg/L suivant taille installation | 0,1 ou 0,2 mg/L suivant taille installation | | 0,05 à 0,2 mg/l |
| Antimoine | 5 µg/l | 5 µg/l (provisoire, LD) | 18 µg/l | 6 µg/l | 6 µg/l |
| Arsenic | 10 µg/l | 10 µg/l | 10 µg/l (Limite dosage) | | 10 µg/L |
| Baryum | pas de valeur | 0,7 mg/l | 0,7 mg/l | 1 mg/L | 2 mg/L |
| Benzène | 1 µg/l | 10 µg/l | 10 µg/l | 5 µg/L | 5 µg/l |
| Benzo[a]pyrène | 0,01 µg/l | 0,7 µg/l | 0,7 µg/l | 0,01 µg/l | 0,2 µg/l |
| Bore | 1 mg/l | 0,3 mg/l (1994) 0,5 mg/l (1998) | 0,5 mg/l | 5 mg/L provisoire | |
| Bromates | 10 µg/l (2009) 25 µg/l (2003 à 2009) | 25 µg/l (1994) | 10 µg/l | 10 µg/L | 10 µg/L |
| Cadmium | 5 µg/l | 3 µg/l | 3 µg/l | 5 µg/l | 5 µg/l |
| Chlorure | 250 mg/l | 250 mg/l | | 250 mg/l esthétique | |
| Chlorites | pas de valeur | 0,2 mg/l " valeur sanitaire " (1994) | 700 µg/l | – | 800 µg/l (1 mg/l) |
| Chrome (total) | 50 µg/l | 50 µg/l | 50 µg/l (Provisoire) | 50 µg/l | 100 µg/l |
| Chlorure de vinyle | 0,5 µg/l | 5 µg/l | 0,3 µg/l | 2 µg/L | 2 µg/l |
| Cuivre | 2 mg/l | 2 mg/l | 2000 µg/l | 1 mg/l | 1,3 mg/l |
| Cyanures | 50 µg/l | 70 µg/l | 70 µg/l | 200 µg/l | 200 µg/l |
| 1,2-dichloroéthane | 3 µg/l | 30 µg/l | 4 µg/l | 5 µg/l | 5 µg/l |
| Epichlorhydrine | 0,1 µg/l | 0,4 µg/l Provisoire | 0,4 µg/l Provisoire | / | 0 (restriction sur les MCDE) |
| Fer | 200 µg/l | 0,3 mg/l critère d'acceptabilité | – | 0,3 mg/l esthétique | 0,3 mg/l |
| Fluorures | 1,5 mg/l | 1,5 mg/l | 1,5 mg/l | 1,5 mg/l | 2 mg/l |
| Benzo[b]fluoranthène | 0,1 µg/l pour la somme des concentrations pour les 4 composés (HAP) | | | | |
| Benzo[k]fluoranthène | | | | | |
| Benzo(ghi)pérylène | | | | | |
| Indénol(1,2,3-cd)pyrène | | | | | |
| Manganèse | 50 µg/l | 0,1 mg/l critère d'acceptabilité | 0,05 mg/l acceptabilité 0,4 mg/L santé | 0,05 mg/l esthétique | |
| Mercure | 1 µg/l | 1 µg/l | 1 µg/l | 1 µg/l | 2 µg/l |

| Valeurs de références | | | | | |
|---------------------------------------|--|--|--|---------------------|------------------------|
| Liste des paramètres | Valeur guide directive 98/83/CE | Valeur guide OMS 1994 | Valeur guide OMS 2003 (projet) | Health Canada CMA | US EPA MCL ou MCLG |
| Microcystine-LR | pas de valeur | 1 µg/l | | 1,5 µg/l | |
| Nickel | 20 µg/l | 20 µg/l | 20 µg/l | — | — |
| Nitrates NO ₃ ⁻ | 50 mg/l (C nitrite/VG nitrite) + (C nitrate/VG nitrate) < 1 | 50 mg/l (1994) | 50 mg/l | 45 mg/l | 10 mg/l (N)MCL |
| Nitrites NO ₂ ⁻ | 0,5 mg/l 0,1 mg/l au départ des installations de traitement (C nitrite/VG nitrite) + (C nitrate/VG nitrate) < 1 | 3 mg/l (1994) 3 mg/l valeur guide aiguë 0,2 mg/l valeur guide chronique (C nitrite/VG nitrite) + (C nitrate/VG nitrate) < 1 (1998) | 3 mg/l valeur guide - exposition aiguë 0,2 mg/l valeur guide - exposition chronique | 3,2 mg/l | 1 mg/l (N)MCL |
| Plomb | 10 µg/l à partir de 2013 25 µg/l de 2003 à 2013 | 10 µg/l 1994 | 10 µg/l | 10 µg/l | 15 µg/l |
| Sélénium | 10 µg/l | 10 µg/l | 10 µg/l | 10 µg/l (1986) | 50 µg/l |
| Tétrachloroéthène | 10 µg/l pour la somme des 2 paramètres | 40 µg/l | 40 µg/l | 30 µg/L | 5 µg/L |
| Trichloroéthène | | 70 µg/l | 70 µg/l | 50 µg/L | 5 µg/L |
| Bromoformé | 100 µg/l (2003 à 2009) 150 µg/L (2009) somme des concentrations pour les 4 composés spécifiés | 100 µg/l (1994) | 100 µg/l | 100 µg/l | 80 µg/l |
| Chloroformé | | 200 µg/l (1994 et 1998) | 200 µg/l | 100 µg/l | 80 µg/l |
| Dibromochlorométhane | | 100 µg/l (1994) | 100 µg/l | 100 µg/l | 80 µg/l |
| Bromodichlorométhane | | 60 µg/l (1994) | 60 µg/l | | 80 µg/l |
| Turbidité | Acceptable pour les consommateurs et aucun changement anormal | 5 UTN | pas de valeur (recommandé < 1 UTN) | 1 NTU | |
| Ammonium | 0,50 mg/l | 1,5 mg/L seuil de détection olfactive 35 mg/L seuil de détection gustative critère d'acceptabilité (1994) | | — | — |
| Sodium | 200 mg/l | 200 mg/l critère d'acceptabilité (1994) | | 200 mg/l esthétique | |
| Sulfates | 250 mg/l | 250 mg/l critère d'acceptabilité (1994) | | 500 mg/l esthétique | 250 mg/l seuil de goût |