



AGENCE FRANÇAISE
DE SÉCURITÉ SANITAIRE
DES ALIMENTS

Maisons-Alfort, le 16 juin 2009

AVIS

de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à la détermination d'une valeur limite en polychlorobiphényles dans les eaux destinées à la consommation humaine

LA DIRECTRICE GÉNÉRALE

Rappel de la saisine

L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments (Afssa) a été saisie le 11 avril 2008 par la Direction générale de la santé d'une demande d'avis sur la détermination d'une valeur limite en polychlorobiphényles dans les eaux destinées à la consommation humaine.

Méthode d'expertise

Le Comité d'experts spécialisés « Eaux » a été consulté les 7 octobre 2008 et 3 février 2009 et le Comité d'experts spécialisés « Résidus et contaminants chimiques et physiques » les 27 octobre 2008 et 6 mars 2009.

Contexte

Considérant la contamination de certains cours d'eau français par les polychlorobiphényles (PCB) ;

Considérant l'avis de l'Afssa du 22 mars 2005 relatif à l'établissement d'une valeur maximale admissible de dioxines dans les eaux destinées à la consommation humaine ;

Considérant le rapport de l'Afssa de novembre 2005 relatif à l'évaluation de l'exposition de la population française aux dioxines, aux furanes et aux PCB de type dioxine (PCB-DL) ;

Considérant l'avis de l'Afssa du 23 octobre 2007 relatif à l'établissement de teneurs maximales pertinentes en PCB qui ne sont pas de type dioxine (PCB-NDL) dans divers aliments.

Argumentaire

Concernant la solubilité des PCB

Les PCB présentent des propriétés hydrophobes et lipophiles qui augmentent avec le niveau de chloration des congénères.

Concernant l'exposition aux PCB

Les aliments (en particulier les poissons, les viandes et les produits laitiers) constituent la principale source d'exposition aux PCB.

L'exposition aux PCB par l'eau de consommation peut être considérée comme négligeable.

L'évaluation de l'exposition réalisée par l'Afssa dans son avis du 23 octobre 2007 montre que, chez les enfants, la moyenne des apports alimentaires journaliers (hors eau) dépasse la valeur toxicologique de référence pour les 6 PCB-NDL¹ et ce dépassement est observé chez les adultes pour les plus forts consommateurs (95^{ème} percentile).

Concernant les procédés de traitement des eaux

En raison de leurs propriétés physico-chimiques, les PCB se retrouvent préférentiellement dans les sédiments et dans les matières en suspension des eaux de surface et se fixent, en cas d'infiltration, dans les horizons superficiels du sol.

Les étapes de traitement des eaux d'origine superficielle que sont la coagulation, la floculation, la décantation et la filtration, lorsqu'elles existent, permettent une réduction des matières en suspension et donc des PCB.

Le traitement des eaux souterraines par décarbonatation, lorsqu'il est appliqué, permet une réduction des matières en suspension et donc des PCB.

Les PCB sont très bien adsorbés sur les charbons actifs en poudre ou en grain.

Concernant les méthodes d'analyses

Les limites de quantification obtenues par les laboratoires sont très variables (le 5^{ème} percentile de la distribution est de 5 ng/L ; le 95^{ème} percentile est de 100 ng/L) et les incertitudes analytiques relatives au dosage des congénères de PCB dans l'eau varient de 60 à 80 % selon les données inter-laboratoires. Sachant que les PCB ne sauraient être retrouvés qu'à l'état de traces dans l'eau destinée à la consommation humaine, il faudrait cibler des concentrations de l'ordre du nanogramme par litre s'il était nécessaire de les quantifier.

Concernant les données de la base SISE-Eaux

Les congénères de PCB les plus recherchés dans les eaux durant la période comprise entre janvier 1997 et juin 2008 sont les PCB indicateurs² (PCB-28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180).

En sortie d'installation de traitement, le nombre de résultats dans la base SISE-Eaux supérieurs à 10 ng/L est très faible (0,2 ‰) et, parmi les PCB indicateurs, les congénères 28 et 52, bien que plus solubles dans l'eau, ne sont pas trouvés à des concentrations significativement plus élevées.

Au niveau du robinet du consommateur, aucune valeur supérieure aux limites de quantification pour le paramètre PCB n'a été décelée.

Concernant les valeurs toxicologiques de référence

Les PCB les plus solubles dans l'eau sont les plus faiblement chlorés, les plus rapidement métabolisables et les moins persistants dans l'organisme.

Le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) classe les PCB dans le groupe 2A (probablement cancérigène chez l'homme) ;

Les valeurs toxicologiques de référence pour les effets à seuil retenues par l'Afssa sont de 20 ng/kg p.c./j pour la somme des 209 congénères de PCB et de 10 ng/kg p.c./j pour la somme des six PCB-NDL. La part de la valeur toxicologique de référence des dioxines, polychlorodibenzofuranes et PCB-DL allouée aux seuls PCB-DL est de 1,33 pg TEQ_{OMS}/kg p.c./j.

L'approche classique de l'OMS³ appliquée à la dose journalière tolérable pour les PCB totaux de 20 ng/kg p.c./j conduirait à une valeur limite dans l'eau de 60 ng/L pour la population générale.

¹ Il s'agit des 6 PCB NDL indicateurs tels que définis dans l'avis de l'AESA du 8 novembre 2005 relatif à la présence de PCB autres que ceux de type dioxine dans l'alimentation humaine et dans l'alimentation pour animaux.

² Cette famille de PCB est indicatrice du niveau de contamination des matrices alimentaires hors eau.

³ La démarche retenue par l'OMS pour fixer les valeurs limites dans l'eau destinée à la consommation humaine consiste généralement à allouer 10 % de la dose journalière tolérable, à considérer une masse corporelle individuelle de 60 kg pour les adultes et une consommation d'eau de boisson de 2 L/j pour les adultes.

Conclusions et recommandations

L'Afssa :

- constate qu'au vu des résultats de la base de données SISE-Eaux, aucun résultat des contrôles effectués au robinet du consommateur n'est supérieur aux limites de quantification ;
- rappelle que les PCB présentent des propriétés hydrophobes et lipophiles conduisant à une affinité préférentielle aux sédiments et aux matières en suspension. L'étape de clarification des eaux permet de réduire la concentration en matières en suspension et donc, les teneurs en PCB ;
- estime en conséquence et au vu de la situation actuelle qu'il n'est pas pertinent de fixer une limite ou une référence de qualité pour les PCB dans les eaux destinées à la consommation humaine.

La Directrice générale de l'Agence française
de sécurité sanitaire des aliments

Pascale BRIAND

Mots-clés : polychlorobiphényles, PCB, eaux destinées à la consommation humaine.

Annexe**Détermination d'une valeur limite en polychlorobiphényles dans les eaux destinées à la consommation humaine****Sommaire**

1-	Rappel de la saisine et questions posées	2
2-	Historique et généralités	2
2.1-	PCB "dioxin like" (PCB-DL)	2
2.2-	PCB "non dioxin like" (PCB-NDL).....	3
2.3-	PCB «indicateurs» (PCBi)	3
3-	Effets sur la santé et valeurs toxicologiques de référence	3
4-	Caractérisation des risques hors apports hydriques	4
5-	Evaluation de la pertinence à fixer une valeur limite dans l'eau pour les PCB	5
5.1-	Solubilité des PCB.....	5
5.2-	Méthodes d'analyse.....	7
5.3-	Traitements permettant de réduire les teneurs en PCB dans l'eau de distribution	8
5.4-	Données de contamination de l'eau destinée à la consommation humaine	9
5.5-	Valeurs de référence dans l'eau	13
5.6-	Pertinence d'une valeur limite dans l'eau pour les PCB.....	14
	Références.....	15

1- Rappel de la saisine et questions posées

L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments (Afssa) a été saisie le 11 avril 2008 par la Direction Générale de la Santé (DGS) d'une demande d'avis sur la détermination d'une valeur limite en polychlorobiphényles (PCB) dans les eaux destinées à la consommation humaine.

Il est demandé à l'Agence de répondre aux trois points suivants :

- 1) Déterminer les congénères de PCB pertinents à analyser dans l'eau en fonction de leur toxicité d'une part et de leurs caractéristiques physico-chimiques (solubilité dans l'eau, lipophilie, etc...) d'autre part, en particulier pour les congénères de PCB quantifiés dans la base SISE-Eaux (Ministère de la Santé, DDASS, DRASS – SISE-Eaux).
- 2) Estimer la pertinence de fixer une limite ou une référence de qualité dans les eaux destinées à la consommation humaine.
- 3) Evaluer le cas échéant les risques sanitaires liés aux situations de dépassement de ces limites ou références dans les eaux destinées à la consommation humaine.

2- Historique et généralités

Par le terme PCB, on désigne les polychlorobiphényles qui sont des composés aromatiques chlorés appartenant à une famille de 209 composés ou congénères. Ces 209 congénères se retrouvaient de manière très variable dans les mélanges commerciaux utilisés⁴ pour leurs propriétés isolantes (transformateurs électriques), leur stabilité chimique et physique (huiles de coupe, encres, peintures) et leurs propriétés ignifuges. Ces utilisations ont tout d'abord été limitées aux systèmes clos (transformateurs, condensateurs) au cours des années 70, puis la production et l'utilisation des PCB ont été totalement interdites en France en 1987. Les PCB, stables chimiquement et peu biodégradables, font partie de la catégorie des polluants organiques persistants (POP). Par ailleurs, ce sont des substances lipophiles qui se concentrent dans les chaînes alimentaires et principalement dans les graisses animales. Les PCB ont également tendance à se concentrer dans le lait.

2.1- PCB "dioxin like" (PCB-DL)

La notion de PCB de type dioxine (PCB "dioxin-like", PCB-DL) est apparue en 1998, lorsque certains congénères de PCB ont été inclus dans l'évaluation des risques liés aux dioxines et aux furanes⁵ (PCDD/F). Il existe en effet une analogie dans la démarche d'évaluation des risques des PCB-DL et des 210 congénères des dioxines et furanes (PCDD/F) car le mode d'action toxique des dioxines et de certains congénères de PCB (les PCB-DL) reposerait sur la capacité de ces molécules à se lier au récepteur Ah (Aryl hydrocarbon), induisant des changements dans la transcription des ARNm qui codent des enzymes impliquées dans les réponses cellulaires.

Le concept de facteur d'équivalence toxique (TEF) a permis d'étendre l'application de la dose journalière tolérable (DJT) de la 2,3,7,8-TCDD (congénère de dioxine majoritaire lors de l'accident de Seveso de juillet 1976 qui sert de référence en terme de toxicité pour l'ensemble des dioxines et des furanes). Le TEF est un coefficient de pondération qui exprime la toxicité relative de chaque congénère considéré individuellement par rapport à la TCDD présentant la plus grande affinité pour le récepteur Ah. Des TEF ont donc aussi été attribués aux PCB-DL.

Ainsi, parmi les PCB-DL, seuls douze de ces congénères de PCB, considérés comme les plus toxiques, présents dans l'environnement et des organismes vivants, sont régulièrement dosés. Ces douze congénères de PCB-DL ont été retenus par l'OMS pour leur attribuer des facteurs

⁴ Mélanges commerciaux : produits commercialisés par le passé, composés de plusieurs congénères de PCB faisant l'objet de dénominations ou dépôts de marque (par exemple, Arochlor déposée par Monsanto (Etats-Unis), Pheno-chlor et Pyralène par Prodelec (France)). Dans la gamme des composés Arochlor (par exemple l'Arochlor 1254), les deux premiers chiffres désignent le nombre d'atomes de carbone présents dans la molécule (ici 12) et les deux derniers chiffres indiquent le pourcentage massique de chlore dans le mélange (ici 54 %)

⁵ Les polychloro-dibenzodioxines (PCDD) et les polychloro-dibenzofuranes (PCDF) forment un groupe de composés organiques polycycliques halogénés qu'il est convenu de désigner sous le terme générique de dioxines (PCDD/F). Pour plus d'information, consulter l'avis de l'Afssa du 9 janvier 2006 relatif à l'évaluation de l'exposition de la population française aux dioxines, furanes et PCB de type dioxine ainsi que le rapport joint de novembre 2005, disponibles sur www.afssa.fr

d'équivalence toxique (OMS, 1998, 2005). Le tableau 1 donne les facteurs d'équivalence toxique (TEF) des congénères de PCB-DL. Le produit « TEF x masse du constituant » permet de calculer pour chaque constituant un équivalent toxique (TEQ). Les équivalents toxiques de tous les constituants du mélange sont ensuite additionnés et définissent en TEQ, la toxicité relative du mélange.

Tableau 1 – Facteurs d'équivalence toxique (TEF) des congénères de PCB-DL (OMS, 1998, 2005 ; Van den Berg, 1998, 2006)

	TEF _{OMS} (1998)	TEF _{OMS} (2005)
Non-ortho PCB-DL		
PCB 77	0,0001	0,0001
PCB 81	0,0001	0,0003
PCB 126	0,1	0,1
PCB 169	0,01	0,03
Mono-ortho PCB-DL		
PCB 105	0,0001	0,00003
PCB 114	0,0005	0,00003
PCB 118	0,0001	0,00003
PCB 123	0,0001	0,00003
PCB 156	0,0005	0,00003
PCB 157	0,0005	0,00003
PCB 167	0,00001	0,00003
PCB 189	0,0001	0,00003

2.2- PCB "non dioxin like" (PCB-NDL)

Les congénères de PCB-NDL agissent par un mécanisme différent de celui de la dioxine de Seveso (2,3,7,8-TCDD).

2.3- PCB «indicateurs» (PCBi)

Certains congénères de PCB présents dans les mélanges commerciaux sont particulièrement rémanents et donc retrouvés de manière récurrente dans l'environnement (sédiments et poissons), ce qui conduit à les considérer comme des traceurs des PCB, indépendamment de leur appartenance au groupe des PCB-DL ou PCB-NDL. L'analyse des profils de contamination des matrices alimentaires a ainsi permis d'identifier sept congénères les plus fréquemment retrouvés (PCB-28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180). Ceux-ci représentent environ 50 % de l'ensemble des congénères de PCB présents dans les aliments d'origine animale et dans les tissus humains. Ils ont été regroupés sous le terme de PCB indicateurs ou PCBi. Cependant, la question de la pertinence de ces indicateurs pour évaluer la contamination de l'eau destinée à la consommation humaine se pose.

Dans son avis du 8 avril 2003, l'Afssa proposait de gérer la contamination des aliments par les PCB en considérant ces sept PCB indicateurs. En 2005, l'AESA recommande de suivre les six PCB NDL, suite au retrait du PCB-118 de la liste des PCBi. Dans son avis du 23 octobre 2007, l'Afssa estime que la prise en compte de ces 6 PCB-NDL (PCB-28, 52, 101, 138, 153, 180) est satisfaisante et suffisante pour la gestion de la contamination des denrées alimentaires par les PCB.

3- Effets sur la santé et valeurs toxicologiques de référence

Les principaux effets toxiques des PCB-DL et des PCB-NDL observés chez l'animal ont été largement décrits dans le rapport de l'Afssa de novembre 2005 et les avis du 23 octobre 2007 et du 28 mars 2008.

Concernant les PCB-DL, considérant que les dioxines et les PCB-DL ont des mécanismes d'action similaires du fait de leur capacité à se lier au récepteur Ah, une valeur toxicologique de référence (dose mensuelle tolérable provisoire, DMTP) de 70 pg TEQ_{OMS}/kg p.c./mois (soit **2,33 pg TEQ_{OMS}/kg p.c./jour**) a été fixée en 2001 par le JECFA pour l'ensemble « dioxines + PCB-DL ». Cette VTR est

fondée sur une altération de la maturation sexuelle observée chez de jeunes rats mâles exposés à la dioxine de Seveso (2,3,7,8-TCDD).

Concernant les PCB-NDL, parmi les effets les plus critiques rapportés chez l'animal adulte (rat sevré) avec des congénères individuels (PCB 28, 128 et 153), on observe des effets neurotoxiques, des effets sur la thyroïde et des effets hépatotoxiques. La dose sans effet hépatotoxique nocif observé (DSENO ou NOAEL en anglais) rapportée pour le PCB 153 dans une étude de 90 jours chez le rat est de 34 µg/kg p.c./jour (Chu *et al.*, 1996).

Les études toxicologiques menées chez le singe aux stades précoces de l'organogenèse avec des mélanges de congénères représentatifs des profils retrouvés dans l'environnement et dans le lait humain ont toutefois mis en évidence que des effets sur le développement cérébral des fœtus pouvaient être induits à des doses inférieures à celles observées chez l'animal adulte. Ces données ont donc été retenues comme étant les plus pertinentes pour la construction de la valeur toxicologique de référence (VTR) de **20 ng/kg p.c./jour** établie pour les 209 congénères de PCB (cf. valeur retenue par le RIVM (Pays-Bas) en 2001 ; proposée par l'OMS au cours du « 2nd PCB workshop » de Brno (République Tchèque, mai 2002), puis par l'Afssa en France en 2003).

Sachant par ailleurs que la somme de 6 ou 7 congénères de PCB les plus fréquemment retrouvés dans les matrices alimentaires (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180) représente environ 50 % de l'ensemble des congénères présents, une DJT de **10 ng/kg p.c./jour** a été retenue par l'Afssa pour ce groupe de 6 ou 7 congénères (cf. démarche du RIVM pour estimer le risque lié à l'exposition alimentaire aux PCB-NDL).

4- Caractérisation des risques hors apports hydriques

Dans son avis du 23 octobre 2007 relatif à l'établissement de teneurs maximales pertinentes en PCB qui ne sont pas de type dioxine (PCB-NDL) dans divers aliments, l'Afssa évalue l'exposition alimentaire⁶ de la population française aux 6 PCB-NDL et montre un dépassement de la DJT de 10 ng/kg p.c./j chez les enfants et les adultes forts consommateurs. Les résultats sont résumés par la figure 1.

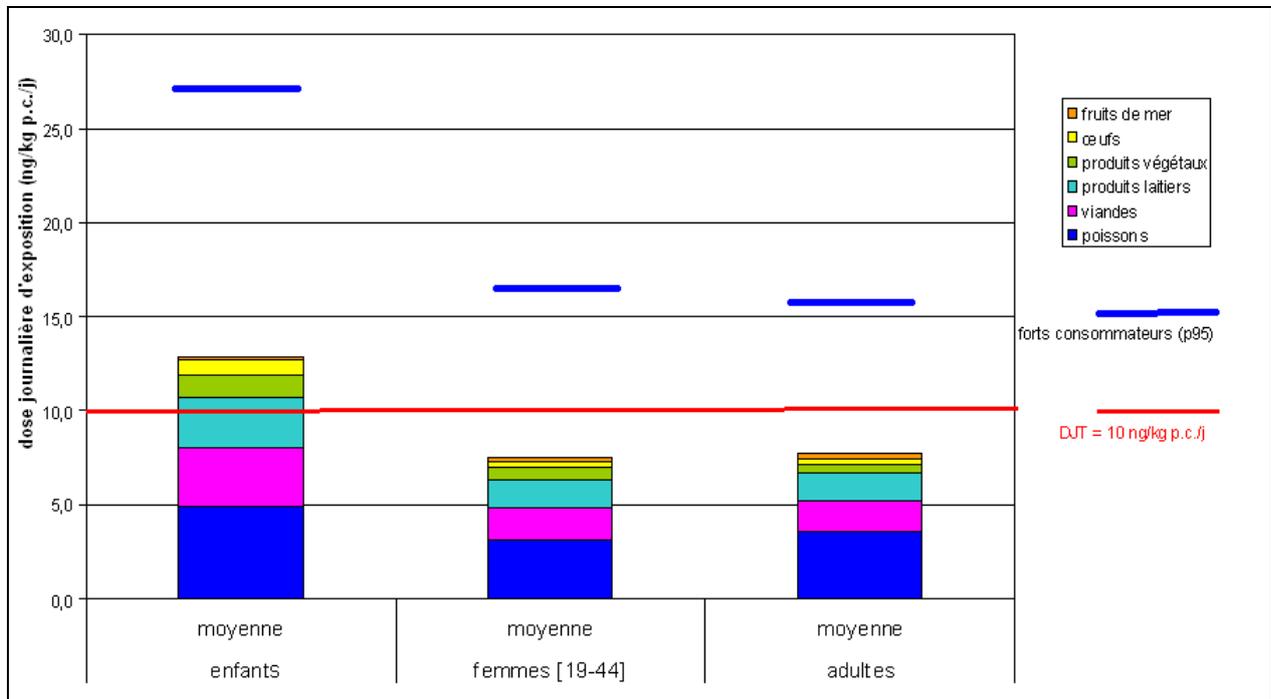


Figure 1 : Évaluation de l'exposition alimentaire aux 6 PCB-NDL (ng/kg p.c./j) par rapport à la DJT de 10 ng/kg p.c./j.

⁶ Exposition alimentaire aux 6 catégories suivantes : fruits de mer, œufs, produits végétaux, produits laitiers, viandes et poissons

Dans son rapport « Dioxines, furanes et PCB de type dioxine : Evaluation de l'exposition de la population française » de novembre 2005, l'Afssa évalue l'exposition alimentaire⁷ de la population française aux PCB-DL et a aussi montré un dépassement de la part de DJT allouée aux PCB-DL de 1,33 pg TEQ_{OMS}/kg p.c./j chez les enfants et les adultes forts consommateurs. Les résultats sont résumés par la figure 2.

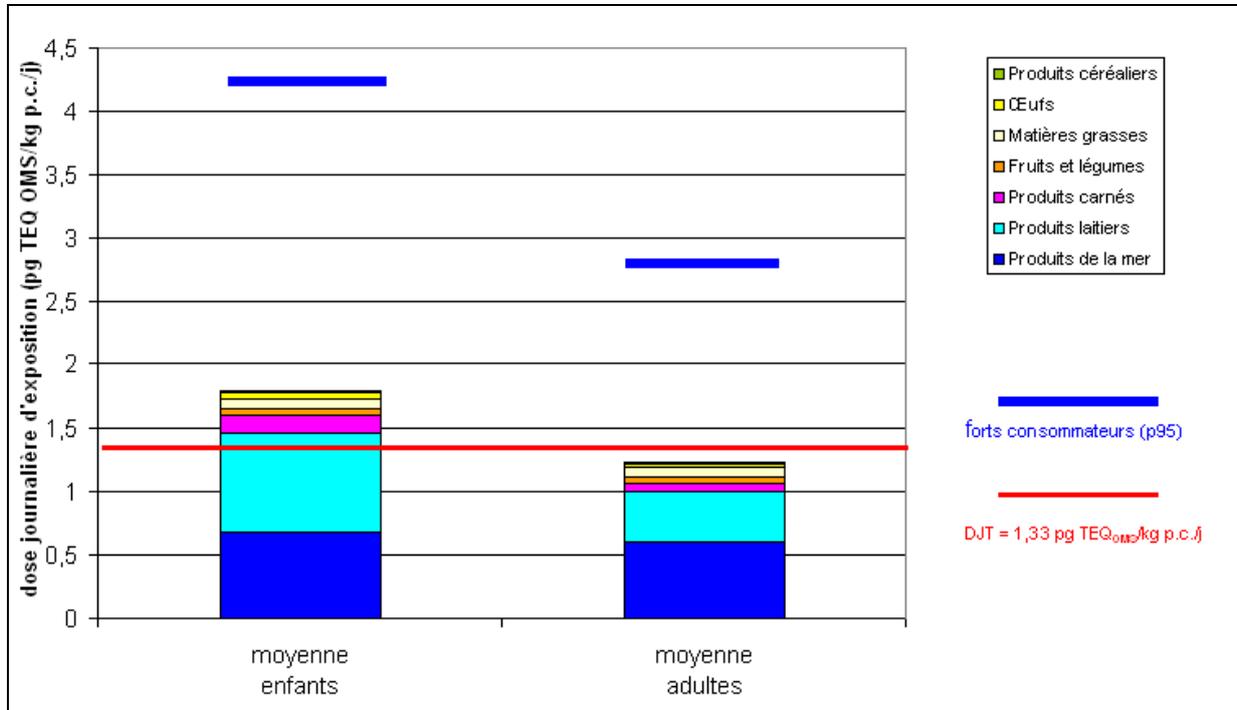


Figure 2 : Évaluation de l'exposition alimentaire aux PCB-DL (pg TEQ_{OMS}/kg p.c./j) par rapport à la part de la DJT allouée aux PCB-DL de 1,33 pg TEQ_{OMS}/kg p.c./j.

Les aliments (en particulier les poissons, les viandes et les produits laitiers) constituent la principale source d'exposition aux PCB.

5- Evaluation de la pertinence à fixer une valeur limite dans l'eau pour les PCB

5.1- Solubilité des PCB

Les PCB sont des molécules chimiquement stables sous l'action des acides, des bases ou d'autres agents chimiques et ils sont peu biodégradables.

Leur solubilité dans l'eau est d'autant plus faible que le nombre d'atome de chlore sur la molécule est important.

En revanche, les PCB ont une solubilité élevée dans les graisses et dans les milieux non-polaires. La lipophilie augmente avec le niveau de chloration des molécules de PCB (INSPQ, 2006).

Ces caractéristiques physico-chimiques favorisent leur accumulation dans les sédiments.

Huang *et al.* (2002) compilent leurs données sur la solubilité dans l'eau et le coefficient de partage octanol/eau ($\log(K_{OW})$) des PCB avec celles de Makay *et al.* (1992). Ces données sont illustrées par les figures 3 et 4 qui présentent la solubilité dans l'eau et le $\log(K_{OW})$ pour les différents congénères de PCB.

⁷ Exposition alimentaire aux 7 catégories suivantes : produits de la mer, produits laitiers, produits carnés, fruits et légumes, matières grasses, œufs et produits céréaliers)

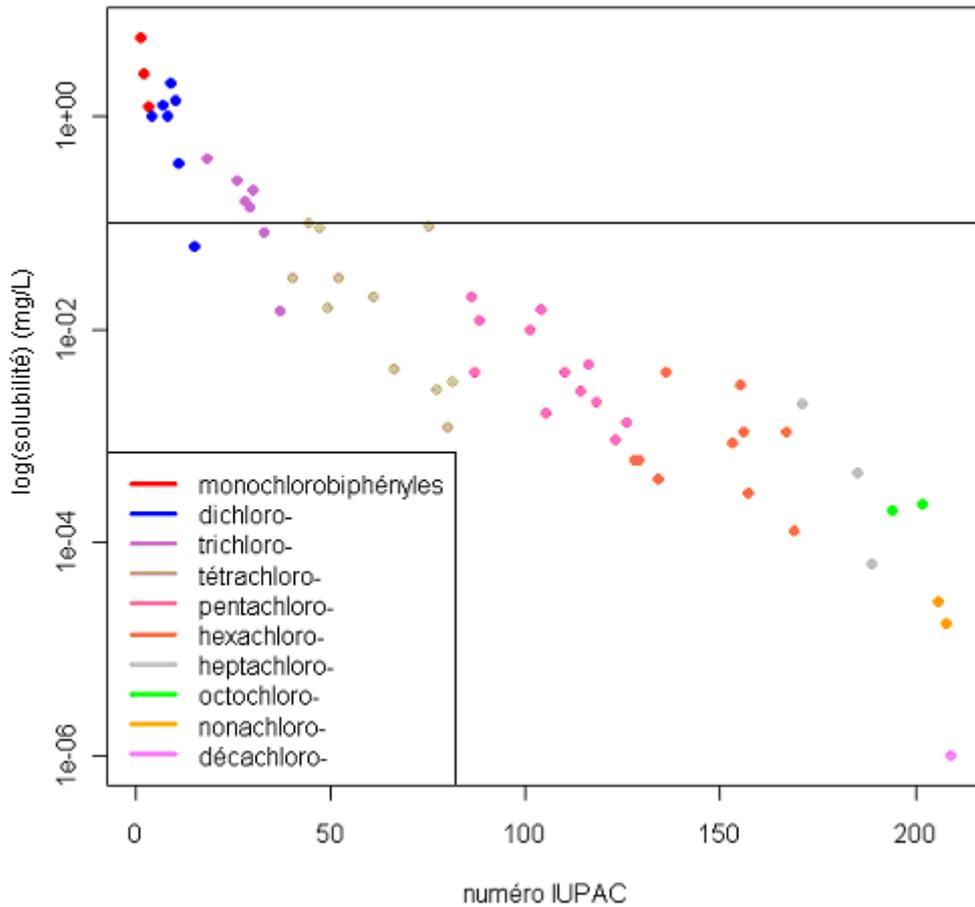


Figure 3 : Logarithme décimal de la solubilité dans l'eau en fonction du numéro IUPAC⁸ des congénères de PCB selon la classification de Ballschmiter et Zell (1980)

La plupart des congénères de PCB sont très faiblement solubles dans l'eau (solubilité inférieure à 0,1 mg/L). Les congénères faiblement chlorés (mono-, di-, et trichlorobiphényles) restent peu solubles dans l'eau.

Les PCB les plus recherchés dans les eaux (cf. figure 5), qui coïncident avec la liste des PCB_i, ne sont pas *a priori* les plus solubles dans l'eau, exceptés les congénères 28 et 52, respectivement tri et tétrachlorés avec une solubilité dans l'eau proche de 0,1 mg/L.

⁸ International Union of Pure and Applied Chemistry

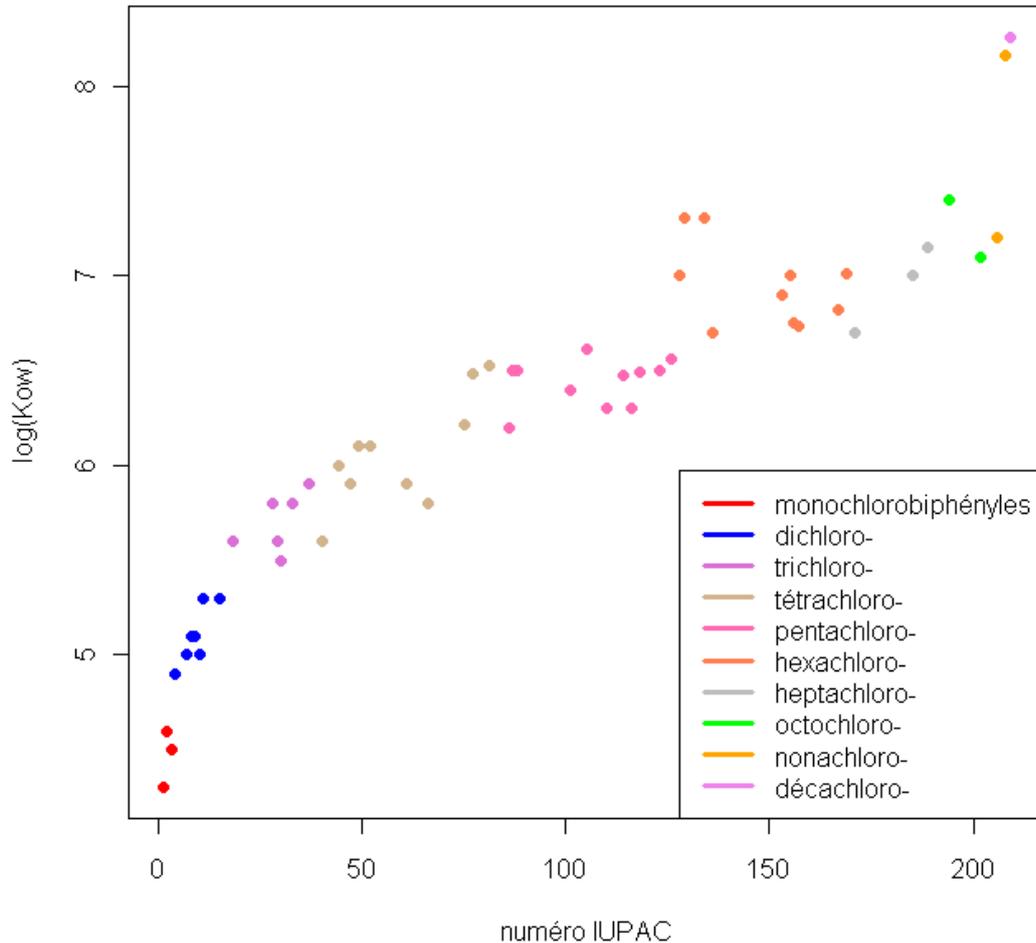


Figure 4 : Log(K_{OW}) en fonction du numéro IUPAC des congénères de PCB selon la classification de Ballschmiter et Zell (1990)

Lorsque le log(K_{OW}) est supérieur à 3,5, la quasi totalité de la quantité de PCB présent dans l'eau est retenue sur les matières en suspension. Ainsi, pour rendre compte du comportement de ces substances dans l'eau, il faut considérer simultanément la solubilité dans l'eau et le coefficient de partage octanol/eau.

6.2- Méthodes d'analyse

Les méthodes d'analyse des PCB dans les eaux comportent toutes une phase d'extraction de l'eau suivie d'une étape d'identification et de quantification.

- les méthodes d'extraction recourent à des procédés liquide / liquide ou liquide / solide (sur adsorbant sélectif) ;
- l'identification et la quantification font appel à la chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons ou par spectrométrie de masse (ou MS-MS).

Dans la pratique, la plupart des laboratoires se basent sur la norme NF EN ISO 6468.

NF EN ISO 6468 (février 1997) - Qualité de l'eau - Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphenyles et des chlorobenzènes - Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide

L'incertitude de mesure peut être estimée à partir d'essais inter-laboratoires en déterminant le coefficient de variation de la reproductibilité (CV_R). (AGLAE, 2007)

L'approche inter-laboratoire permet d'estimer l'incertitude de mesure et conduit à des valeurs *a priori* maximisées.

Tableau 2 : Evolution de l'incertitude pour différents congénères de PCB dans l'eau à partir du CV_R (%) estimé par AGLAE, à partir d'essais inter-laboratoires, toutes méthodes analytiques confondues (Source : AGLAE, 2007)

Congénères PCB	Concentration dans l'eau ($\mu\text{g/L}$)	CV_R (%)	Estimation de l'incertitude* ($\mu\text{g/L}$)
PCB 101	0,01	33,5	$\pm 0,007$
	0,05	26,7	$\pm 0,027$
	0,1	25,9	$\pm 0,052$
PCB 118	0,01	38,8	$\pm 0,008$
	0,05	27,5	$\pm 0,028$
	0,1	26,0	$\pm 0,052$
PCB 138	0,01	40,3	$\pm 0,008$
	0,05	28,9	$\pm 0,028$
	0,1	27,5	$\pm 0,056$
PCB 153	0,01	32,3	$\pm 0,006$
	0,05	29,6	$\pm 0,030$
	0,1	29,3	$\pm 0,058$
PCB 180	0,01	36,0	$\pm 0,008$
	0,05	32,3	$\pm 0,032$
	0,1	31,8	$\pm 0,064$
PCB 28	0,01	42,0	$\pm 0,008$
	0,05	26,4	$\pm 0,026$
	0,1	/	/
PCB 52	0,01	41,3	$\pm 0,008$
	0,05	28,2	$\pm 0,028$
	0,1	26,6	$\pm 0,054$

* incertitude élargie absolue selon une approche inter-laboratoire à une concentration donnée ($k=2$; $p=0,95$)

6.3- Traitements permettant de réduire les teneurs en PCB dans l'eau destinée à la consommation humaine

Les propriétés physico-chimiques des molécules de PCB (très faible solubilité dans l'eau et forte lipophilie) expliquent que les PCB se retrouvent préférentiellement dans les sédiments et les matières en suspension des eaux de surface, et se fixent, en cas d'infiltration, dans les horizons superficiels du sol. Par analogie avec l'avis de l'Afssa du 22 mars 2005 relatif à l'établissement d'une valeur maximale admissible de dioxines dans les eaux destinées à la consommation humaine, on peut considérer que les étapes de traitement des eaux d'origine superficielle que sont la coagulation, la floculation, la décantation et la filtration, lorsqu'elles existent, permettent une réduction des matières en suspension et donc des PCB. Pour les dioxines, Kim *et al.* (2002) mettent en évidence une efficacité du traitement par clarification de 93 % exprimée en concentration (pg/L) et 87 % exprimée en quantité d'équivalents toxiques ($\text{pg TEQ}_{\text{OMS}}/\text{L}$). Les rendements obtenus pour les PCB auraient le même ordre de grandeur.

Le traitement des eaux souterraines par décarbonatation, lorsqu'il existe, permet une réduction des matières en suspension, et donc des PCB.

Ces molécules sont très bien adsorbées sur les charbons actifs en poudre ou en grain.

Certains auteurs reportent des transformations de congénères de PCB en d'autres congénères plus fortement chlorés par action de la chloration, suite à des réactions d'addition (Aly et Badawy, 1986).

6.4- Données de contamination de l'eau destinée à la consommation humaine

Les données de la base SISE-Eaux (DDASS – DRASS – Ministère de la Santé) ont été exploitées pour les PCB sur la période janvier 1997- juin 2008.

Dans la base SISE-Eaux, les données de qualité des eaux pour les PCB sont surtout disponibles pour les PCB indicateurs, qui sont les plus recherchés, comme la figure 5 le démontre.

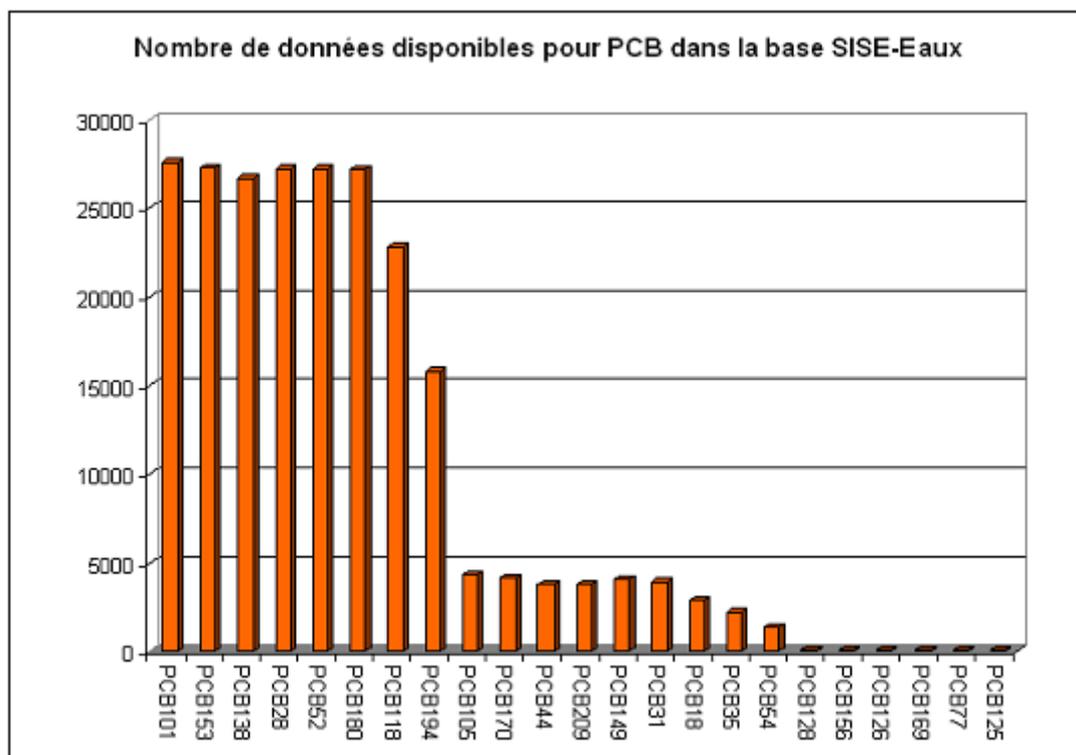


Figure 5 : nombre de données disponibles pour les PCB dans la base SISE-Eaux quelque soit le type d'installation (1997-2008)

Dans la grande majorité des cas, les résultats d'analyse sont inférieurs à la limite de quantification, celle-ci variant considérablement selon le laboratoire agréé.

- Valeurs inférieures à une limite de quantification

En unité de distribution, aucune valeur n'est quantifiée pour le paramètre PCB sur la période 1997-2008.

Les histogrammes des figures 6 et 7 montrent les effectifs cumulés des données relatives au paramètre PCB inférieures à une limite de quantification respectivement en sortie d'installation de traitement et au robinet du consommateur.

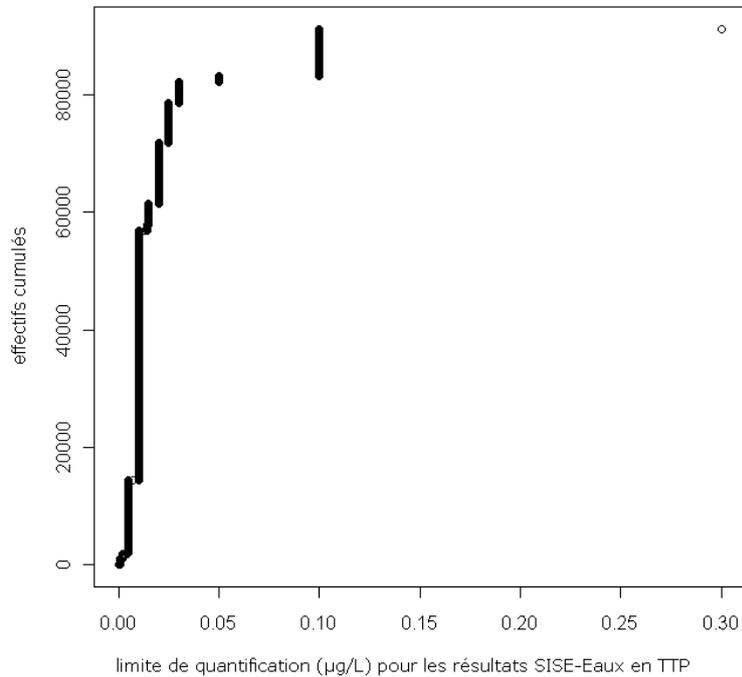


Figure 6 : Effectifs cumulés des données relatives au paramètre PCB en sortie d'installation de traitement et inférieures aux limites de quantification (µg/L) des laboratoires (base SISE-Eaux)

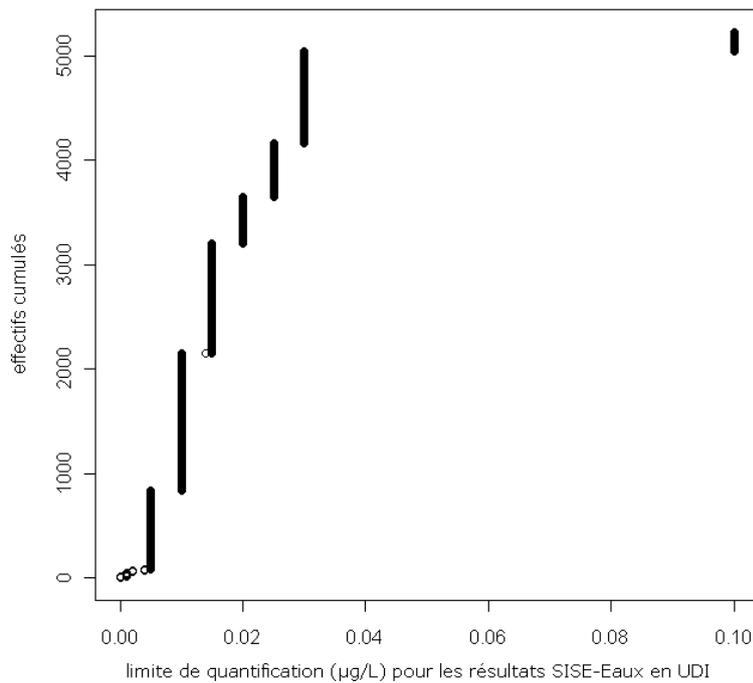


Figure 7 : Effectifs cumulés des données relatives au paramètre PCB au robinet du consommateur (UDI) et inférieures à une limite de quantification (µg/L) des laboratoires (base SISE-Eaux)

Les limites de quantification obtenues par les laboratoires sont très variables. Le tableau 3 renseigne quelques percentiles de la distribution des limites de quantification recensées dans la base de données SISE-Eaux pour les résultats en sortie d'installation de traitement (TTP) et au robinet du consommateur (UDI).

Tableau 3 : Percentiles de la distribution des limites de quantification renseignées dans la base SISE-Eaux pour les résultats en sortie d'installation de traitement (TTP) et au robinet du consommateur (UDI).

Percentiles de la distribution	Type d'installation TTP	Type d'installation UDI
5 %	5 ng/L	5 ng/L
25 %	10 ng/L	10 ng/L
50 %	10 ng/L	15 ng/L
75 %	20 ng/L	25 ng/L
95 %	100 ng/L	30 ng/L

- Valeurs supérieures à une limite de quantification

En sortie d'installation de traitement, les valeurs quantifiées ne concernent que 7 congénères de PCB. Leur nombre est négligeable devant celui relatif aux valeurs inférieures à une limite de quantification (51 valeurs quantifiées sur 91 339 valeurs observées relatives à la sortie d'installations de traitement).

Le tableau 4 détaille le pourcentage de résultats supérieurs à une limite de quantification en sortie d'installation de traitement par rapport au total des données disponibles sur ce type d'installation.

Tableau 4 : Pourcentage par congénères de PCB de valeurs supérieures à une limite de quantification au point de mise en distribution (TTP) par rapport au nombre total de données (n = 91339).

Congénère	Classe de concentration (µg/L)			
	[LoQ ; 0,005[[0,005 ; 0,01[[0,01 ; 0,1[≥ 0,1
28	0,08 ‰	0,03 ‰	0,02 ‰	0 ‰
52	0,03 ‰	0 ‰	0 ‰	0 ‰
101	0,08 ‰	0,03 ‰	0,02 ‰	0 ‰
138	0,01 ‰	0 ‰	0,01 ‰	0 ‰
149	0 ‰	0,01 ‰	0,03 ‰	0 ‰
153	0 ‰	0,01 ‰	0,08 ‰	0,01 ‰
180	0,07 ‰	0 ‰	0,01 ‰	0 ‰

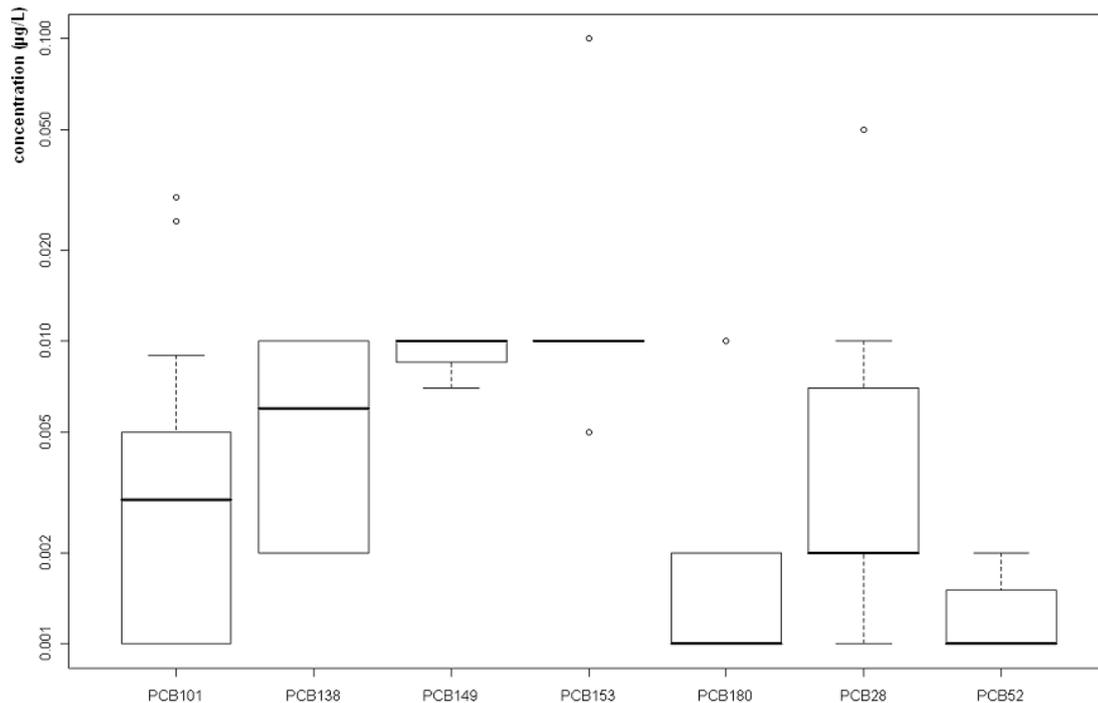


Figure 8 : Résultats des données quantifiées en PCB ($\mu\text{g/L}$) en eau traitée (sortie d'usine ; base SISE-Eaux)

Lorsqu'ils sont quantifiés, les congénères 28 et 52 ne sont pas significativement en concentration plus élevée que les autres résultats quantifiés parmi les congénères de PCB_i, bien qu'ils soient plus solubles dans l'eau et moins lipophiles.

Ces résultats sont conformes à ceux de la littérature.

Miyata *et al.* (1993) estiment que l'exposition aux PCB par l'eau de boisson serait inférieure à 0,01 % de l'exposition via l'alimentation.

Turio-Baldassarri *et al.* (2004) ont analysé 60 congénères de PCB dans les eaux de consommation de six puits privés dans la région de Brescia (nord de l'Italie) par CG-SM. Dans cette zone géographique, des PCB ont été produits jusqu'en 1984. Les limites de détection atteintes varient de 10 à 20 $\mu\text{g/L}$ pour les PCB faiblement chlorés, et vont jusqu'à 50 $\mu\text{g/L}$ pour les PCB les plus fortement chlorés. Les concentrations totales en PCB dans les eaux de consommation de six puits sont comprises entre 1,50 et 2,23 ng/L .

Dans son rapport d'octobre 2006, l'INSPQ rappelle que sur plus de 4000 échantillons d'eau de consommation prélevés dans la région des Grands lacs entre 1992 et 1994, aucun échantillon ne montrait de niveaux de PCB au dessus de la limite de détection (20 ng/L) (Santé Canada, 1994). Aucun des sept échantillons d'eau potable prélevés dans la ville de Toronto ne présentait de concentrations supérieures à la limite de détection de 0,003 ng/L . L'INSPQ réalise son évaluation de l'exposition de la population canadienne aux PCB via l'eau de consommation en se basant sur une contamination de l'eau variant de 0,003 à 0,3 ng/L . En prenant en compte un facteur d'absorption gastro-intestinal de 90 % pour la tranche 0-6 mois et de 80 % pour la tranche 6 mois et plus, l'INSPQ démontre que la part de l'exposition aux PCB via l'eau représente au plus moins de 0,1 % (population adulte, borne supérieure) des apports en PCB via l'alimentation.

Enfin, aucun des 4 985 échantillons d'eau de captage analysés en Californie entre 1984 et 2001, ne présentait de résultat supérieur à 50 ng/L (OEHHA, 2007).

Les données de la littérature et de la base SISE-Eaux montrent clairement que la part de l'exposition aux PCB liée à l'eau de consommation est négligeable.

6.5- Valeurs de référence dans l'eau

Il n'existe pas de limite ou de référence de qualité fixée par l'arrêté du 11 janvier 2007⁹ pour les PCB dans l'eau destinée à la consommation humaine.

Seule l'US EPA propose une valeur limite dans l'eau pour les PCB (Tableau 5).

Tableau 5 : Valeurs de référence proposées par l'US EPA

US EPA	MCL ⁽¹⁾ = 0,5 µg/L ⁽²⁾ MCLG ⁽³⁾ = 0 µg/L
--------	--

⁽¹⁾ Maximum Contaminant Level

⁽²⁾ concentration associée avec un excès de risque de cancer vie entière de 5×10^{-6}

⁽³⁾ Maximum Contaminant Level Goal

En 1996, l'US EPA propose des excès de risque unitaires (VTR pour des effets cancérigènes) pour les PCB en s'appuyant sur des résultats d'études toxicologiques chez l'animal.

Dans l'étude de Norback et Weltman (1985), des doses d'Arochlor 1260 allant de 0 à 100 ppm ont été administrées pendant 16 mois à des groupes de rats mâles et femelles Sprague-Dawley. Dans l'étude de Brunner *et al.* (1996), des doses de 25, 50 ou 100 ppm d'Arochlor 1260 ou 1254, de 50 ou 100 ppm d'Arochlor 1242 et de 50, 100 ou 200 ppm d'Arochlor 1016 ont été administrées pendant 104 semaines à des groupes de 50 rats mâles et femelles Sprague-Dawley, avec 100 témoins pour chaque sexe.

Pour extrapoler la relation dose-réponse des incidences d'adénomes ou carcinomes hépatocellulaires observée chez les animaux, l'US EPA procède à une correction des doses administrées chez l'animal pour obtenir des doses équivalentes chez l'homme puis utilise un modèle multiétape linéarisé simplifié à deux étapes.

Les ED₁₀ (dose estimée associée à 10 % d'augmentation de l'incidence de tumeur) et les LED₁₀ (borne inférieure de l'IC à 95 % de l'ED₁₀) sont calculés. Les résultats les plus conservateurs ont été observés chez les femelles et utilisés pour la modélisation (tableau 6).

Tableau 6 : ED₁₀, LED₁₀ et excès de risque unitaires extrêmes pour les incidences de tumeurs hépatiques chez la ratte Sprague-Dawley (US EPA, 1996)

Etude	Mélange	LED ₁₀	ERU
Norback <i>et al.</i> , 1985	Arochlor 1260	0,046	2,2
Brunner <i>et al.</i> , 1996	Arochlor 1254	0,067	1,5
Brunner <i>et al.</i> , 1996	Arochlor 1242	0,27	0,4
Brunner <i>et al.</i> , 1996	Arochlor 1016	1,4	0,07

A partir de ces valeurs, l'US EPA définit une approche à 3 niveaux (tableau 7) :

- **Niveau 1** : scénario basé sur les études relatives aux Arochlor 1260 et 1254 qui conduisent aux plus forts excès de risque de cancer.
- **Niveau 2** : scénario basé sur les études relatives à l'Arochlor 1242
- **Niveau 3** : scénario basé sur les études relatives à l'Arochlor 1016

⁹ Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique

Tableau 7 : Excès de risque unitaires des PCB proposés par l'US EPA (1996) en fonction des niveaux définis

	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
Critères du niveau	<ul style="list-style-type: none"> - exposition via l'alimentation - ingestion de sol ou de sédiments - inhalation de poussière ou d'aérosol - exposition cutanée si un facteur d'absorption a été appliqué pour réduire la dose externe - présence de PCB-DL, d'agents promoteurs de tumeurs ou de congénères persistants dans d'autres milieux - expositions à des âges précoces de la vie 	<ul style="list-style-type: none"> - ingestion de congénères solubles dans l'eau - inhalation de congénères volatils - exposition cutanée si aucun facteur d'absorption n'a été appliqué pour réduire la dose externe 	<ul style="list-style-type: none"> -analyses de congénères avec des résultats montrant que, dans la composition du mélange, les PCB tétrachlorés constituent moins de 0,5 % du total des PCB.
ERU	2 (mg/kg p.c./j) ⁻¹	0,4 (mg/kg p.c./j) ⁻¹	0,07 (mg/kg p.c./j) ⁻¹

Ainsi, dans le cadre d'une évaluation des risques sanitaires liés à l'eau pour les PCB, l'US EPA préconise l'utilisation des excès de risque unitaires définis au niveau 2, voire au niveau 1 si des PCB sont présents dans l'eau, adsorbés sur les sédiments.

In fine, un excès de risque unitaire de 0,4 (mg/kg p.c./j)⁻¹ est retenu par l'US EPA pour établir la valeur limite dans l'eau de 0,5 µg/L associée à un excès de risque individuel arrondi à 5 x 10⁻⁶.

Cette approche est reprise par l'OEHHA¹⁰ en 2007 pour proposer une valeur limite dans l'eau (public health goal) de 0,09 µg/L associée à un excès de risque individuel de 10⁻⁶.

6.6- Pertinence d'une valeur limite dans l'eau pour les PCB

L'approche classique de l'OMS¹¹, appliquée à la dose journalière tolérable pour les PCB totaux de 20 ng/kg p.c./j, conduirait à une valeur limite dans l'eau de 60 ng/L pour la population générale.

Or, presque aucune des quelques valeurs supérieures à la limite de quantification en sortie d'installation de traitement (51 valeurs observées parmi 91 339 valeurs renseignées en TTP) n'est supérieure à 60 ng/L. En effet, les procédés de traitement de l'eau destinée à la consommation humaine permettent de réduire la concentration en matières en suspension et donc, les teneurs en PCB.

De plus, ces valeurs limites se situent au voisinage des limites de quantification actuelles des méthodes analytiques et sont associées à une forte incertitude analytique.

En conséquence, il n'apparaît pas pertinent de fixer une limite ou référence de qualité pour les PCB dans les eaux destinées à la consommation humaine.

En cas de contamination avérée d'une ressource, les méthodes d'analyse mises en œuvre sur l'eau distribuée doivent permettre de cibler des concentrations de l'ordre du nanogramme par litre.

¹⁰ Office of Environmental Health Hazard Assessment

¹¹ La démarche retenue par l'OMS pour fixer les valeurs limites dans l'eau destinée à la consommation humaine consiste généralement à allouer 10 % de la dose journalière tolérable, à considérer une masse corporelle individuelle de 60 kg pour les adultes et une consommation d'eau de boisson de 2 L/j pour les adultes.

Références

- AESA – Autorité européenne de sécurité des aliments (2005). Opinion of the scientific panel on contaminants in the food chain on a request from the commission related to the presence of non-dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCB) in feed and food. The EFSA Journal 284, 1-137.
- Afssa – Agence française de sécurité sanitaire des aliments (2003). Avis du 8 avril 2003 sur l'existence éventuelle d'une corrélation significative entre les teneurs des différents congénères de PCB.
- Afssa – Agence française de sécurité sanitaire des aliments (2006). Avis du 9 janvier 2006 relatif à l'évaluation de l'exposition de la population française aux dioxines, furannes et PCB de type dioxine et le rapport cité dans l'avis intitulé « Dioxines, furannes et PCB de type dioxine : Evaluation de l'exposition de la population française, Novembre 2005 ».
- Afssa – Agence française de sécurité sanitaire des aliments (2007). Avis du 23 octobre 2007 relatif à l'établissement de teneurs maximales pertinentes en polychlorobiphényles qui ne sont pas de type dioxine (PCB « non dioxin-like », PCB-NDL) dans divers aliments.
- Afssa – Agence française de sécurité sanitaire des aliments (2008). Avis du 28 mars 2008 relatif à l'imprégnation corporelle en dioxines de forts consommateurs de produits animaux d'origine locale dans le cadre de l'étude InVS-Afssa de novembre 2006.
- Aly, O.A., Badawy, M.I. (1986). PCB removal by conventional water treatment : effect of chemical coagulation and chlorination. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 36, pp. 929-934.
- ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2000). Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs), 948 p.
- Baker J.E., Eisenreich S.J. (1990). Concentrations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of Lake Superior. Environ Sci Technol 24, pp. 342-352.
- Ballschmiter K., Zell M. (1980). Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography : Composition of technical Aroclor and Clophen-PCB mixtures. Fresenius Z Anal. Chem., 302, pp. 20-31.
- Brunner M.J., Sullivan T.M., Singer A.W. *et al.* (1996). An assessment of the chronic toxicity and oncogenicity of Aroclor 1016, Aroclor 1242, Aroclor 1254, and Aroclor 1260 administered in diet to rats. Battelle study no. SC920192, Columbus, OH.
- Huang Q., Hong C.S. (2002). Aqueous solubilities of non-ortho and mono-rotho PCBs at four temperatures. Water Research 36, pp. 3543-3552.
- Institut National de Santé Publique du Québec (2006). Réévaluation des risques toxicologiques des biphényles polychlorés. 668 p.
- Kim H.K., Masaki H., Matsumura T., Kamei T., Magara Y. (2002). Removal efficiency and homologue patterns of dioxins in drinking water treatment. Water Research 36, pp. 4861-4869.
- Mackay D., Bobra A.M., Shiu W.Y., Yalkowsky S.H. (1980). Relationships between aqueous solubility and octanol-water partition coefficient. Chemosphere 9, pp. 701-711.
- Miyata H., Aozasa O., Ohta S., *et al.* (1993). Estimated daily intakes of PCDDs, PCDFs and non-ortho coplanar PCBs via drinking water in Japan. Chemosphere 26(8), p. 1527-1536.
- Norback D.H., Weltman R.H. (1985). Polychlorinated biphenyl induction of hepatocellular carcinoma in the Sprague-Dawley rat. Environ. Health Perspect. 60, p. 97-105.
- OEHHA – Office of Environmental Health Hazard Assessment. (2007). Water soluble polychlorinated biphenyls expected to be found in drinking water. 74 p.
- OMS – Organisation Mondiale de la Santé. (1993). Polychlorinated biphenyls and terphenyls. Environmental Health Criteria, 140. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 48-52, pp. 444-479.
- OMS – Organisation Mondiale de la Santé. (1998). Executive summary – assessment of the health risks of dioxins : Re-evaluation of the Tolerable daily Intake (TDI). Geneva. Switzerland. WHO.
- RIVM, (2001), Baars A.J., Theelen R.M.C., Janseen P.J., Hesse J.M., van Apledoorn M.E., Meijerink M.C., Verdam L., Zeilmaker M.J. Re-evaluation of human toxicological maximum permissible risk levels. Report 711701025. 297 p.
- Santé Canada (1994). Canadian Environmental Protection act – Human health risk assessment for priority substances. Ottawa. Canada.
- Turrio-Baldassarri L., Abballe A., Casella M., Di Domenico A., Iacovella N., La Rocca C. (2005). Analysis of 60 PCB congeners in drinkable water samples at 10-50 pg/L level. Microchemical Journal 79. pp. 193-199.
- US EPA – United States Environmental Protection Agency (1996). PCBs : Cancer dose-response assessment and application to environmental mixtures. EPA/600/P-96/001F. National Center for Environmental Assessment. Office of Research and Development. US EPA. Washington, DC. 74 p.
- Van den Berg, M., Birbaum, L.S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., Peterson, R.E. (2006). The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. Toxicological Sciences, 93 (2), pp. 223-241.